**U**niversidade de **S**ão **P**aulo

**I**nstituto de **Q**uímica

# Síntese e propriedades de tensoativos zwitteriônicos: 3-acilamido – 1 – (N,N-dimetil) propanobetaínas

Ricardo Pedro

Dissertação de mestrado

Prof. D. Omar A. El Seoud

São Paulo

11 de Dezembro de 2001

# "Síntese e Propriedades de Tensoativos *Zwitteriônicos*: 3-Acilamido-1-(N,N-dimetil) Propanobetaínas, $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$"


**RICARDO PEDRO**


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

**Aprovado por:**

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

Profa. Dra. MARIA REGINA ALCÂNTARA
IQ - USP

Prof. Dr. FERGUS GESSNER
IQ SC – USP

SÃO PAULO
11 DE DEZEMBRO 2001.

**Agradecimentos**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela graça da vida, pela minha saúde e de meus familiares, amigos, orientador e colegas de trabalho. Agradeço pela paz de espírito e pela inquietação, pelo esforço, pela inteligência e pela ousadia para, ao mesmo tempo, questionar, procurar respostas, interpretá-las e inovar.

Agradeço à Oxiteno, empresa que me possibilitou a realização deste trabalho, particularmente ao pessoal do P&D e, mais especificamente, aos meus colegas de trabalho da GELAP I, Laércio, Cida, Gilvanice, Daisy, André, Lucilene, Sandra, Adriana, Maria da Graça e Wayne que "seguraram a barra" durante minha ausência para freqüentar as aulas e para realizar parte do trabalho experimental nos laboratórios do Instituto de Química da USP, além do auxílio direto na execução do mesmo. Além destes, não poderia deixar de agradecer aos amigos Mery, Marília, Roseli e Heliara por todo apoio nas análises dos produtos. Agradeço também ao amigo Uwe pelo apoio na definição do protocolo de purificação dos compostos preparados neste trabalho. Aos amigos Eduardo Palma e Bruno Concone agradeço pelo empenho em viabilizarem a realização de trabalhos como este na Oxiteno. Obrigado a amiga Mirna, ao amigo Gilberto e aos demais companheiros da planta piloto David, Dárcio, Sidney, Sérgio, Hilário, Wilson, Alaor, Júlio e Marcos, que muito me ajudaram com as sínteses. Aos amigos Saint-Claire, Marcos e Vera agradeço por apostarem em mim desde o primeiro contato, pela minha admissão na Oxiteno e pelo contínuo incentivo. Vocês têm grande participação não somente neste trabalho, mas em outras conquistas em minha vida. Agradeço a todos os diretores da Oxiteno, em especial a Pedro Wongtschowisk, João Benjamin Parolin e João Carlos de Oliveira Coimbra.

Ao meu orientador e amigo Prof. Dr. Omar, faço um agradecimento especial - aliás, eu refaço este agradecimento, pois já o externei em ocasião anterior: em especial, no momento que mais precisei, quando não gozava mais de perfeita disposição física e mental, sua mão estendida me deu forças para continuar. Obrigado!

Aos amigos do laboratório do Instituto de Química, Paulo, Reinaldo, Cézar, Susana e demais companheiros de laboratório, agradeço de coração todo o apoio dispensado, principalmente, por acharem um tempinho para mim, mesmo em meio à semelhante correria e afazeres que os acometiam. Ao Nelson digo o seguinte como forma de agradecimento: esta dissertação que está nas suas mãos não teria sido feita sem sua valiosa ajuda, meu

amigo.

À Cibele, Milton e demais companheiros da Secretaria de Pós-Gradução, obrigado pela paciência e apoio ao longo de todo o trabalho.

Agradecimento especial ao amigo Decio por toda ajuda na confeccção das figuras contidas neste trabalho e pela sua presença sempre marcante e constante em minha vida ao longo destes anos, o que estendo aos amigos Oswaldo, Edson, Malu, Flor, Ana e Nancy. Outros amigos que não poderia deixar de agradecer são Valéria e Cintia, Helena, Maurício, Paula, Rita, Daniela, Bianca, Beatriz e Tatiana. Não tenho palavras que descrevam o quanto eu os amo e como foram importantes nesta etapa de minha vida. Ao meu amigo Edson faço um agradecimento especial pelo companheirismo, pelas noitadas e pelos momentos de descontração e alegria. À Nancy também um obrigado muito especial pela amizade, carinho e dedicação incondicionais, por todas as leituras, releituras, correções e sugestões que enriqueceram sobremaneira este trabalho e pela pró-atividade que lhe é peculiar. E quando eu pensei que só faltava imprimir (nem precisa comentar todo o estresse que é imprimir as diversas cópias de uma tese), aí entrou a ajuda da amiga Andréa, a qual não poderia deixar de agradecer.

Agradeço a minha família por me dar apoio nos momentos de dificuldade e fraqueza. Obrigado meu querido pai, minha amada mãe, à Maria - a minha amada outra mãe, as minhas irmãs mais velhas, protetoras e amigas Ivone e Giseli, às amigas-irmãs Marcia e Claudia, aos maninhos mais novos Carol, Roberta, Fernanda, Flavia e Diogo pelos momentos de alegria e descontração, às orações da Mariinha e, finalmente, aos sobrinhos Lucas e Bruna pelo amor puro e desinteressado, que deram ao seu Tio Rica um motivo a mais ser feliz.

A minha psicóloga - na realidade prefiro tratá-la de amiga - Isabel, agradeço pela orientação de vida que tem me dado. Fosse seu trabalho somente profissional, os resultados viriam, eu tenho certeza, em mais longo prazo. O amparo que senti com sua ajuda foi um diferencial que me pôs tranqüilo para enfrentar a defesa em tão pouco tempo. Você Isabel sabe o trabalho que tenho te dado e agora quero que saiba a gratidão que tenho. Obrigado e que Deus te encha de felicidade e te ilumine para ajudar tantas outras pessoas.

Neste trabalho, ou melhor, nesta minha experiência de vida, entendi as palavras de Ruy Jungmann sobre uma das mais famosas obras de Richard Bach, Fernão Capelo

Gaivota, as quais transcrevo aqui com alguma adaptação: "As pessoas que fazem suas próprias regras quando sabem ter razão; as que sentem um prazer especial em fazer as coisas bem-feitas, mesmo que só para elas mesmas; as que sabem que a vida é muito mais do que os olhos podem ver... Todas são como Fernão Capelo Gaivota – vencedoras". Agradeço a minha estimada amiga Patricia, pela sua função de meu anjo da guarda e por ter me presenteado com este livro, ou melhor, que me presenteou com a atitude de Fernão Capelo Gaivota, o algo mais que faltava para eu entender que a conclusão deste trabalho era apenas um mero detalhe.

**Síntese e Propriedades de Tensoativos *Zwitteriônicos*:**
**3-Acilamido-1-(N,N-dimetil) propanobetaínas**

## Introdução

A cocoamidopropil betaína tem sido utilizada como tensoativo secundário em diversos produtos cosméticos, de cuidados pessoais e de higiene e limpeza, entre outros, devido, principalmente, as suas características toxicológicas e efeitos sinérgicos com os tensoativos primários, usualmente, alquil sulfatos ou alquiléter sulfatos de sódio[1]. Em geral, é usada para melhorar as propriedades do tensoativo principal e otimizar o desempenho do produto final, reduzindo a irritação à pele e membranas mucosas, além de levar a um sensorial agradável. As formulações são fáceis de espessar, possuem um ótimo desempenho de limpeza e desenvolvem uma espuma abundante, cremosa e estável.

O método mais antigo de preparação de acilamidobetaínas foi desenvolvido por Cowen[2] a partir do que se sabia da fabricação de alquilbetaínas[3]. Inúmeras foram as modificações propostas por Hamann[4], Bade[5] e Grüning[6] ao processo desenvolvido por Cowen, a maioria delas, realizadas para atender diferentes aplicações e mercados, maior segurança de manuseio de matérias-primas, questões ambientais, logística de produção e, principalmente, toxicologia humana, tratando-se de processos patenteados para a obtenção de produtos contendo misturas dos ácidos graxos de partida.

## Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste da obtenção de tensoativos *zwitteriônicos* puros (em relação à cadeia carbônica do ácido graxo), visando investigar o efeito de sua estrutura sobre as propriedades físico-químicas de suas soluções aquosas, destacando-se concentração micelar crítica, energia de Gibbs de micelização, área da molécula na interface ar/água, número de agregação e raio hidrodinâmico micelar. Os tensoativos estudados são de fórmula genérica representada a seguir, onde R representa a cadeia alquílica do ácido carboxílico precursor, octa-, deca-, dodeca-, tetradeca- e hexadecanóico:

$$RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$$

**Síntese**

A obtenção das acilamidobetaínas de interesse deste trabalho foi realizada por meio da técnica de planejamento e otimização de experimentos em duas etapas: (1) obtenção da amidoamina intermediária ($RCONH(CH_2)_3N(CH_3)_2$) por meio da reação dos ácidos graxos com 1-N,N-dimetilamino-3-propilamina, seguida de sua quaternização com monocloroacetato de sódio em meio aquoso e (2) purificação das acilamidobetaínas resultantes por meio de separação em coluna preparativa, extrações e cristalizações repetidas.

**Resultados**

A concentração micelar crítica (cmc) da série homóloga de acilamidobetaínas foi determinada a partir das respectivas curvas de tensão superficial em função da concentração do tensoativo. A Figura I mostra os resultados desta determinação para os tensoativos sintetizados. O gráfico mostra a habitual diminuição de cmc em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo, semelhante ao que é verificado na literatura para as demais classes de betaínas e tensoativos em geral[7-9].

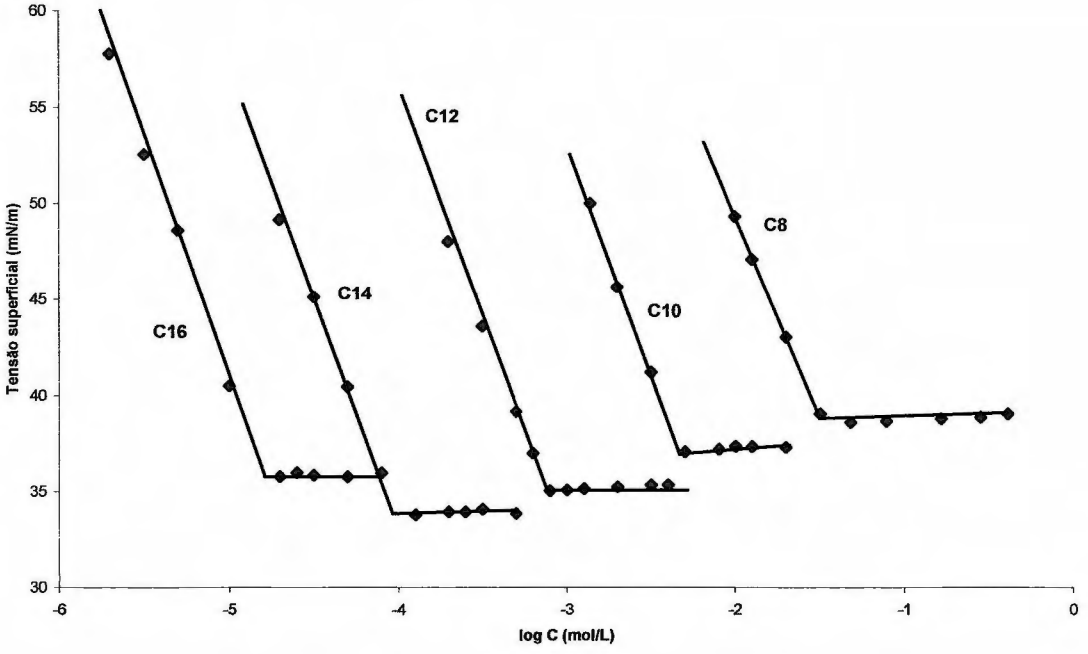



*Figura I - Curvas de tensão superficial em função da cadeia carbônica de acilamidobetaínas a 25,0±0,1°C*

Nota: as abreviaturas C8, C10, C12, C14 e C16 se referem a acilamidobetaínas de cadeias acílicas de 8, 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono, respectivamente.

O homólogo C16 é o que apresenta a menor cmc, sendo também o composto mais eficiente na redução da tensão superficial, uma vez que em comparação aos demais homólogos requer uma menor concentração para reduzir a tensão superficial de 20mN/m (esta concentração é denominada C20[10]). A partir dos valores de C20 é possível calcular a variação de energia livre de Gibbs para o processo de adsorção, $\Delta G_{ads}$, por meio da equação que segue[10]:

$$\Delta G_{ads} = 2{,}303\ RT \log C20 - 6{,}023 \times \pi A - 2{,}303\ RT \log w$$

onde $\pi$ = 20 mN/m (decréscimo da tensão superficial devido a C20), w é a concentração molar da água e A é área por grupo hidrofílico do tensoativo na interface ar/água em $Å^2$, calculada conforme reportado mais adiante.

A partir dos valores de cmc é possível calcular a variação na energia livre de Gibbs para micelização, $\Delta G_{mic}$, para os tensoativos pela equação[10]:

$$\Delta G_{mic} = 2{,}303\ RT \log cmc/w$$

A variação de $\Delta G_{mic}$ com o número de átomos de carbono (n) da cadeia acílica das amidobetaínas, é representada por uma reta cujo o coeficiente angular é o valor de $\Delta G_{mic}$ para cada incremento (grupo $-CH_2$) da cadeia carbônica do tensoativo, sendo igual a -2,36 kJ/mol. Este valor é similar ao reportado para as demais classes de betaínas e tensoativos em geral[10-12].

A área por grupo hidrofílico do tensoativo na interface ar/água, A, em $Å^2$, foi calculada pelas equações padrão[10]:

$$\Gamma_{máx.} = \frac{-1}{2{,}303} (\partial\gamma / \partial \log C)_T$$

$$A = 10^{20} / N\, \Gamma_{máx.}$$

onde $\gamma$ é a tensão superficial, $\Gamma_{máx.}$ é o valor de concentração máxima de excesso de superfície e N é o número de Avogadro.

A análise das Tabelas I e II permite verificar que os processos de adsorsão e de micelização são termodinamicamente favorecidos pelo aumento da cadeia graxa e da temperatura, sendo governados entropicamente.

Tabela I: Dados diversos sobre a termodinâmica do processo de adsorção de acilamidobetaínas $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ em função da temperatura (T)

| RCO- | T ± 0,1 (°C) | C20 (mol/L) | Área ($A^2$) | $\Delta G°_{ads}$ (kJ/mol) | $\Delta H°_{ads}$ (kJ/mol) | $T\Delta S°_{ads}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 25,0 | $7,41 \times 10^{-3}$ | 53,1 | -22,2 | | |
| C10 | 25,0 | $1,00 \times 10^{-3}$ | 44,3 | -27,1 | | |
| C12 | 15,0 | $1,35 \times 10^{-4}$ | 41,2 | -31,0 | +0,326 | +31,4 |
| | 25,0 | $1,32 \times 10^{-4}$ | 44,2 | -32,2 | | +32,5 |
| | 35,0 | $1,35 \times 10^{-4}$ | 48,2 | -33,2 | | +33,6 |
| C14 | 15,0 | $1,38 \times 10^{-5}$ | 40,2 | -36,5 | -1,20 | +35,2 |
| | 25,0 | $1,48 \times 10^{-5}$ | 43,6 | -37,6 | | +36,5 |
| | 35,0 | $1,45 \times 10^{-5}$ | 47,2 | -38,9 | | +37,7 |
| C16 | 25,0 | $3,39 \times 10^{-6}$ | 40,1 | -41,2 | | |

Tabela II: Dados diversos sobre a termodinâmica do processo de micelização de acilamidobetaínas $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ em função da temperatura (T)

| RCO- | T ± 0,1 (°C) | cmc (mol/L) | $\gamma_{cmc}$ (mN/m) | $\Delta G_{mic}$ (kJ/mol) | $\Delta H°_{mic}$ (kJ/mol) | $T\Delta S_{mic}$ (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 25,0 | $3,12 \times 10^{-2}$ | 38,0 | -18,5 | | |
| C10 | 25,0 | $4,90 \times 10^{-3}$ | 37,1 | -23,1 | | |
| C12 | 15,0 | $7,90 \times 10^{-4}$ | 35,3 | -26,7 | +2,89 | +29,6 |
| | 25,0 | $7,35 \times 10^{-4}$ | 35,0 | -27,8 | | +30,6 |
| | 35,0 | $7,30 \times 10^{-4}$ | 34,3 | -28,8 | | +31,7 |
| C14 | 15,0 | $1,03 \times 10^{-4}$ | 33,7 | -31,6 | +1,83 | +33,4 |
| | 25,0 | $9,87 \times 10^{-4}$ | 33,4 | -32,8 | | +34,6 |
| | 35,0 | $9,80 \times 10^{-4}$ | 32,8 | -33,9 | | +35,7 |
| C16 | 25,0 | $1,59 \times 10^{-6}$ | 35,8 | -37,3 | | |

Nota: as abreviaturas contidas nas Tabelas I e II têm seu significado usual

**Conclusões**

Foi possível otimizar as condições de síntese industrial, mediante escolha adequada de condições de pH e relação molar, definidas por meio de planejamento e otimização de experimentos do tipo fatorial completo. Em relação à literatura, foram realizadas otimizações de redução do teor de contaminantes residuais de síntese (N,N-dimetila-1,3-propanodiamina, ácidos graxos, acilamidoaminas e monocloroacetato de sódio), subproduto (cloreto de sódio), produto secundário (glicolato de sódio), economia de reagentes (menor relação molar possível entre os reagentes) e desgaste de equipamentos (pH mais adequado).

O modelo que descreve a reação de quaternização é quadrático, evidenciando ponto de mínimo no domínio estudado, representado pelo par ótimo de condições de síntese pH 8,7 e relação molar cloroacetato de sódio / acilamidoamina = 1,07. Tais condições permitiram obter produtos por um processo de potencial aplicação industrial, porém com pureza satisfatória.

Os métodos de purificação e análise desenvolvidos neste trabalho possibilitaram a obtenção de tensoativos *zwitteriônicos* de pureza superior a 99%, viabilizando o estudo de suas propriedades em solução aquosa. A pureza dos compostos foi evidenciada pelas curvas de tensão superficial que não mostraram "poços" de tensão superficial abaixo da cmc e pela análises cromatográficas e elementares.

Os dados pertinentes às propriedades físico-químicas das acilamidobetaínas em solução aquosa são similares aos apresentados na literatura para outras classes de betaínas, indicando que estes compostos podem ser agrupados em uma mesma classe de tensoativos.

A cmc da série homóloga de acilamidobetaínas foi determinada a partir das respectivas curvas de tensão superficial em função da concentração do tensoativo. Os resultados mostraram diminuição da cmc em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo precursor, semelhante ao que é verificado na literatura para as demais classes de betaínas e tensoativos em geral.

O tensoativo mais efetivo na redução da tensão superficial e no processo de adsorção é a acilamidobetaína C14. A efetividade de adsorção aumenta com o aumento do comprimento da cadeia graxa das acilamidobetaínas. A eficiência na adsorção aumenta com o aumento da cadeia carbônica, sendo a acilamidobetaína C16 o tensoativo mais eficiente.

Os processos de adsorção e de micelização são termodinamicamente favorecidos pelo aumento da cadeia graxa e da temperatura, sendo governados entropicamente. O processo de adsorção é favorecido frente à micelização ao aumentar-se a cadeia carbônica das

acilamidobetaínas. Foram calculadas as contribuições dos segmentos do tensoativo para as energias livres de adsorção e micelização. As contribuições por $-CH_2$ da cadeia carbônica da série sintetizada estão nas mesmas faixas calculadas para outros tensoativos *zwitteriônicos*, porque a transferência deste grupo para a interface e/ou a micela, respectivamente, não depende da natureza do grupo hidrofílico do tensoativo. A micelização do grupo cabeça da presente série é mais favorável que a micelização de betaínas simples, ou sulfobetaínas, provavelmente devido a ligações de H entre os grupos –CONH- dos monômeros na pseudo-fase micelar.

**Referências Bibliográficas**


1. Dominguez, J. G., Balaguer, F., Parra, J. L. e Pelejero, C. M., *Goldschmidt Informiert*, 55, 10 (1981)
2. Cowen, F., M. and Bellis, G., US 3366671
3. Schwartz, A., M., Perry, J., W., and Berch, J., *Surface Active Agents and Detergents*, vol. 2, Interscience, New York, 138-140 (1958)
4. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., DE 4340423
5. Bade, V., US 4832871
6. Grüning, B., Käseborn, D. and Leidreiter, H., I., *Cocamidopropyl Betaine: processing, product composition and properties, International Journal of Cosmetic Science*, 19, 239-254 (1997)
7. Tori, K. and Nakagawa, T., *Kolloid-Z. Polym.*, 187, 44 (1963), 188, 47 (1963), 189, 50 (1963), 191, 42 (1963) and 191, 48 (1963)
8. Swarbrick, J. and Daruwala, J., *J. Phys. Chem.*, 74, 1293 (1970)
9. Beckettt, A., H. and Woodward, R., J., *J. Pharm. Pharmacol.*, 15, 422 (1963)
10. Rosen, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena,* John Wiley & Sons, New York 2nd ed. (1989)
11. Meyers, D., Surfactant Science and Technology, 20th ed., VCH Publishers, Inc. New York (1988)
12. Lomax, E. G., Amphoteric Surfactants, 2nd edn., Marcel Dekker Inc., New York, 1996 (Surfactant Science Series, v. 59)

## Índice geral


1 Introdução 1

1.1 Tensoativos 1

1.1.1 Classificação 5

1.1.1.1 Tensoativos aniônicos 5

1.1.1.2 Tensoativos catiônicos 7

1.1.1.3 Tensoativos não-iônicos 8

1.1.1.4 Tensoativos anfóteros 10

1.1.2 Propriedades físico-químicas 12

1.1.2.1 Redução de tensão superficial 12

1.1.2.2 Formas de agregação 17

1.1.2.2.1 Micelas 21

1.1.2.3 Eficiência, efetividade e estrutura do tensoativos 38

1.1.2.4 Processo de adsorção 44

1.1.2.4.1 Estrutura do tensoativo e adsorção na interface ar/água 47

1.2 Acilamidobetaínas 48

1.2.1 Síntese de acilamidobetaínas 51

1.2.1.1 Reação de formação de amida 51

1.2.1.2 Reação de quaternização 54

1.2.2 Propriedades físico-químicas 63

1.2.2.1 Ponto de fusão 65

1.2.2.2 Redução da tensão superficial, concentração micelar crítica e propriedades micelares 66

1.3 Métodos experimentais utilizados na determinação das propriedades físico-químicas 69

1.3.1 Concentração micelar crítica 69

1.3.2 Área disponível na interface por grupo hidrofílico 71

2 Objetivos 74

3 Parte experimental 75

3.1 Síntese, purificação e caracterização de acilamidobetaínas 75

3.1.1 Obtenção das acilamidobetaínas 75

3.1.1.1 Obtenção das acilamidoaminas intermediárias 77

3.1.1.2 Obtenção das acilamidobetaínas 80

3.1.2 Purificação das acilamidobetaínas 82

3.1.2.1 Purificação das acilamidobetaínas por CCP 83

3.1.3 Caracterização das acilamidobetaínas 85

3.1.4 Determinação das propriedades físico-químicas dos tensoativos 86

3.1.4.1 Determinação da cmc por medida de tensão superficial 86

4 Resultados e discussão 87

4.1 Síntese, purificação e caracterização de acilamidobetaínas 87

4.1.1 Obtenção de acilamidoaminas pela rota via ácido 91

4.1.2 Obtenção de acilamidobetaínas 95

4.1.3 Purificação e caracterização de acilamidobetaínas 102

4.2 Propriedades físico-químicas 107

5 Conclusões 124

6 Referências bibliográficas 126

# 1 Introdução

A introdução deste trabalho foi dividida em três partes, sendo que a primeira parte traz informações gerais sobre compostos tensoativos, a segunda faz uma abordagem sobre uma classe específica de tensoativos anfóteros, as acilamidobetaínas, que constitui o interesse deste trabalho e, finalmente, a última parte faz referência aos métodos experimentais para a determinação de parâmetros de adsorção e parâmetros micelares.

## 1.1 Tensoativos[1, 2]

Os compostos tensoativos ou simplesmente tensoativos são substâncias anfifílicas, ou seja, possuem em sua estrutura molecular grupos com características antagônicas.

Em todas as moléculas tensoativas há uma parte da molécula que é carregada positiva ou negativamente ou polar e, portanto, possui afinidade por água (e, também por outros compostos polares), denominado grupo hidrofílico. Na mesma molécula há também o chamado grupo hidrofóbico, que por sua natureza apolar, não possui afinidade por água, mas possui por substâncias oleosas (ou, de uma maneira geral, substâncias apolares), sendo chamado muitas vezes de grupo lipofílico.

Todos os agentes tensoativos são constituídos, portanto, de moléculas que exibem duas porções estruturais distintas que manifestam tendências opostas de solubilidade. A porção hidrofóbica, também chamada de cauda apolar, é usualmente constituída de cadeias de hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, ou de ambos, ao passo que a porção hidrofílica (cabeça polar) é constituída de grupos carregados ou polares, tais como grupos carboxilato, sulfato, sulfonato, amônio quaternário, betaínicos ou cadeias polioxietilênicas, no caso dos tensoativos não-iônicos etoxilados.

A combinação das diferentes porções hidrofóbica e hidrofílica possíveis conduz a um enorme número de substâncias tensoativas. Assim, para uma mesma porção hidrofóbica, diversos agentes tensoativos podem ser obtidos variando-se a porção hidrofílica. Por outro lado, para uma mesma porção hidrofílica, diversos agentes tensoativos podem ser obtidos variando-se a porção hidrofóbica da molécula, conforme estudado neste trabalho.

Os agentes tensoativos podem ser classificados de acordo com sua utilização, sua

estrutura química ou com base nas suas propriedades físicas, sendo as duas primeiras formas de classificação as mais comuns.

Quanto à utilização ou função os tensoativos podem ser classificados como emulsionantes, detergentes, agentes espumantes ou antiespumantes, agentes condicionadores, antiestáticos, bactericidas, umectantes, emolientes, dispersantes, solubilizantes, entre outros. Vale salientar que um mesmo tensoativo pode possuir uma ou mais propriedades funcionais destacadas, podendo, com isso, ser classificado de maneiras diferentes nos diversos segmentos de mercado em que pode ser aplicado. Assim, se o tensoativo possuir a detergência como a propriedade de maior destaque, será classificado como detergente.

Outra classificação bastante usual dos agentes tensoativos, adotada pela maioria dos autores, baseia-se no caráter iônico de sua porção polar, ou seja, na sua porção hidrofílica, permitindo sua classificação em tensoativos aniônicos, catiônicos, anfotéricos e não-iônicos.

Os tensoativos são substâncias que modificam as tensões superficial e interfacial, sendo então utilizados e conhecidos, principalmente como agentes de superfície.

Os primeiros tensoativos sobre os quais se tem relatos são os sabões ou sais de ácidos graxos de cadeia longa, os quais eram objetos de comercialização do povo fenício a aproximadamente 600 a.C., sendo também utilizados pelos romanos, embora estes, tenham aprendido a sua manufatura, provavelmente, com os celtas ou com outro povo mediterrâneo. Acredita-se, no entanto, que os sabões têm sido usados há mais de 2300 anos.

Os primeiros produtores de sabões usavam a gordura animal e cinzas de madeira e outras plantas que continham carbonato de potássio para produzir o sal neutralizado. À medida que a mistura de gordura, cinzas e água era fervida a gordura era saponificada, dando origem aos ácidos graxos livres, neutralizados no meio reacional.

Os primeiros materiais sintéticos empregados especificamente por suas propriedades como agentes de superfície foram os óleos sulfatados e sulfonados[1]. O óleo de mamona sulfonado foi utilizado pela primeira vez no final do século XIX no processamento de corantes, sendo utilizado até os dias atuais no segmento têxtil.

Os primeiros tensoativos sintéticos de aplicação geral foram desenvolvidos na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial na tentativa de superar a falta de matérias-

primas naturais (óleos e gorduras animais e vegetais). Eram representados por alquilnaftaleno sulfonatos de sódio de cadeias curtas preparados pela reação de propanol ou butanol com naftaleno, seguida de sulfonação e neutralização. Os produtos não se mostravam bons detergentes, mas apresentavam bom poder umectante, sendo ainda utilizados atualmente para este fim.

No final da década de vinte e início da década de trinta a sulfonação de álcoois de cadeias longas se tornou comum e os produtos resultantes eram vendidos na forma salina. Ainda no começo dos anos trinta foram desenvolvidos nos Estados Unidos os alquilaril sulfonatos alcalinos de cadeias longas. Ambos os álcoois sulfatados e os alquilbenzeno sulfonatos eram usados como agentes de limpeza, mas causaram pequeno impacto no mercado de detergentes. Com o final da Segunda Guerra Mundial os alquilaril sulfonatos superaram quase que completamente os álcoois sulfatados como agentes de limpeza geral, mas os álcoois sulfatados eram empregados em formulações de xampus e outros produtos de higiene pessoal.

Os progressos na área de tensoativos àquela época acompanharam os desenvolvimentos na área química como um todo. A explosão de novos processos e matérias-primas levou ao desenvolvimento de uma grande variedade de novos compostos tensoativos e processos de fabricação. Em uma ou outra região, o fator limitante era quase sempre a disponibilidade de matérias-primas.

Paralelamente ao desenvolvimento dos alquilaril sulfonatos, as atividades nos Estados Unidos e Alemanha levaram ao desenvolvimento de derivados de taurinas (ácido-2-aminoetano-sulfônico) e alcano sulfatos, respectivamente. No Reino Unido os sulfatos de olefinas derivados de frações do petróleo eram produzidos em larga escala. Cada um destes produtos tinha suas vantagens e desvantagens específicas, mas para sua viabilidade o fabricante tinha que considerar a disponibilidade de matérias-primas, facilidade de processamento, a logística de produção e distribuição e o prazo de validade. Em relação a este conjunto de fatores, a classe de alquilbenzeno sulfonatos foi ganhando cada vez maior importância no mercado. Após a Segunda Guerra Mundial o tetrâmero de propileno (TP, $C_9H_{19}$ ramificado) copulado com benzeno tornou-se o material predominante. Assim, os TP-benzeno sulfonatos deslocaram rapidamente todos os outros materiais detergentes e durante o período de 1950 a 1965 constituíram-se de mais da metade de todos os detergentes usados no mundo.

Os TP-benzeno sulfonatos dominaram o mercado sem nenhuma ameaça até 1960. A esta época foi observado que os efluentes de esgotos estavam produzindo maiores quantidades de espumas em rios e lagos por todo o mundo. Além disso, as águas retiradas de poços próximos aos pontos de dejetos domésticos tendiam a espumar à medida que saiam das torneiras. Tal fenômeno indesejado, após muita investigação, foi atribuído à deficiência dos TP-benzeno sulfonatos (também referidos como alquilbenzeno sulfonatos, ABS) em serem completamente degradados por bactérias e por outros processos no tratamento de efluentes industriais. Foi verificado que era a cadeia alquílica ramificada que dificultava a ação dos microorganismos. Os álcoois e ácidos graxos sulfatados, por outro lado, possuíam alta biodegradabilidade, propriedade atribuída ao fato de serem produtos naturais de cadeias lineares. Os fabricantes de detergentes voluntariamente ou pela legislação mudaram dos TP-benzeno para os alquilbenzeno lineares (LAB) como matérias-primas básicas para a obtenção de moléculas detergentes, devido à maior biodegradabilidade e aceitabilidade ecológica destes últimos.

Foi verificado que as formulações usando alquilbenzeno sulfonatos (LABS) de cadeias lineares apresentavam resultados 10% melhores no desempenho de limpeza comparadas às formulações contendo TP-benzeno sulfonatos. As soluções de LABS tinham um ponto de turvação menor e formavam pastas de viscosidade também menor, facilitando seu processamento na fabricação de detergentes em pó. Entretanto, quando o LABS começou a ser vendido como detergente líquido ou pasta, a baixa viscosidade passou a ser vista como uma desvantagem de mercado, que deveria ser contornada.

Atualmente, apesar de muitas áreas de aplicação, tais como as indústrias de detergentes e produtos de limpeza serem consideradas como indústrias bem estabelecidas, as demandas ecológicas, o crescimento populacional, a moda, as fontes de matérias-primas e as necessidades de mercado continuam estimulando o desenvolvimento tecnológico e o crescimento da área de tensoativos, principalmente na área de higiene pessoal, fazendo este trabalho parte deste contexto.

### 1.1.1 Classificação[1, 2]

Uma maneira de classificar os tensoativos em categorias baseia-se em sua estrutura, mais especificamente na natureza do grupo polar. Neste sentido, os tensoativos podem ser classificados como tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfotéricos.

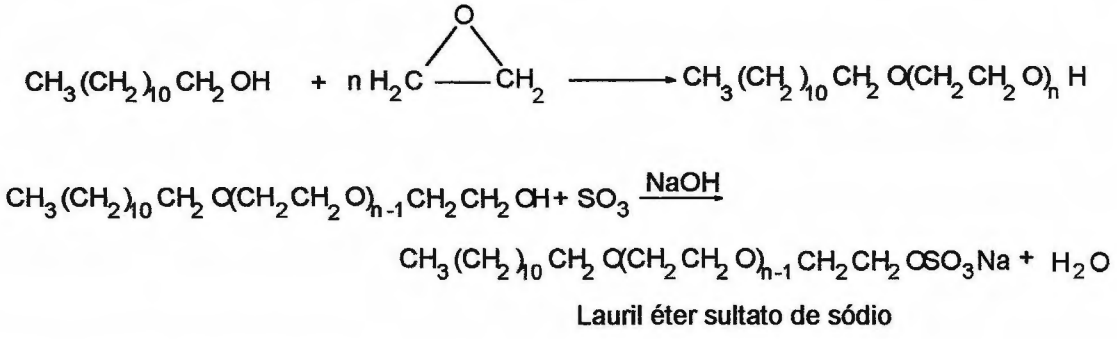
#### 1.1.1.1 Tensoativos aniônicos

Os tensoativos aniônicos quando em solução aquosa possuem carga negativa em sua porção hidrofílica. Os principais representantes desta classe são os sabões alcalinos de ácidos graxos, os alquil sulfatos, os alquil éter sulfatos e os alquil sulfossuccinatos, embora existam outros também importantes para aplicações específicas. São, via de regra, de altos poderes de espuma, detergência e umectância quando comparados às demais classes de tensoativos. São compatíveis entre si e também com tensoativos anfóteros e não iônicos.

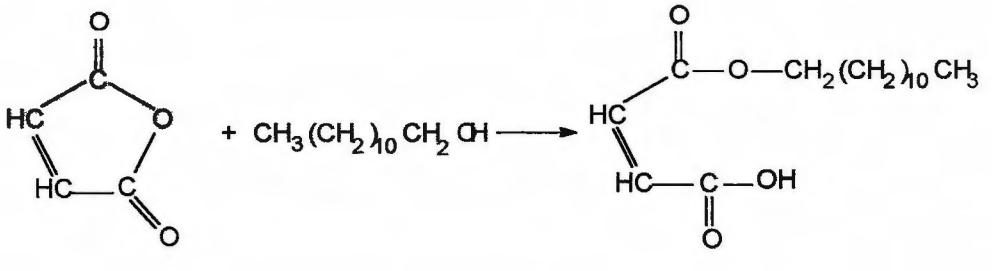
Os sabões alcalinos de ácidos graxos são amplamente utilizados na fabricação de sabonetes em barra, pois seu desempenho é satisfatório (poder detergente) e seu custo é baixo. São obtidos em geral da saponificação de óleos (ésteres de glicerol) naturais. Estes produtos são normalmente suscetíveis à dureza de água. A adição de agentes quelantes e seqüestrantes pode melhorar o desempenho destes produtos.

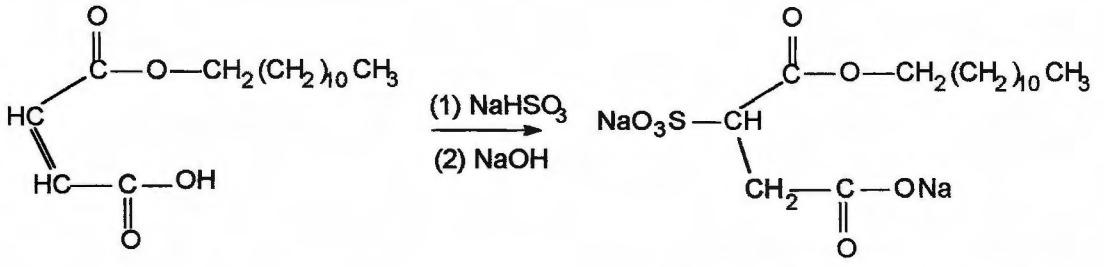
Os alquil sulfatos juntamente com os alquil éter sulfatos são os produtos mais utilizados como agentes tensoativos espumógenos em cosméticos capilares. Dentre os alquil sulfatos, os mais importantes são os lauril sulfatos que possuem ampla aplicação na indústria cosmética, sendo obtidos a partir da sulfonação do álcool laurílico (proveniente de fontes naturais) com agentes sulfonantes (ácido cloro-sulfônico ou trióxido de enxofre), seguida da neutralização com soda, trietanolamina, amônia ou monoetanolamina. As principais características dos alquil sulfatos são seu alto poder espumógeno, alta reserva de viscosidade, boa solubilidade em água, odor agradável e completa biodegradabilidade. Na classe de alquil éter sulfatos, os mais importantes são os lauril éter sulfatos por suas propriedades diferenciadas: são mais hidrofílicos (50%) que seus correspondentes não etoxilados, possuem baixa irritabilidade aos olhos e à pele, baixo ponto de turvação, fácil controle de viscosidade e maior resistência à dureza de água. O processo de obtenção consiste na etoxilação do álcool laurílico, seguida da sulfonação do álcool laurílico etoxilado,

gerando um ácido que é neutralizado por uma base tal como soda, trietanolamina, amônia ou monoetanolamina, produzindo o sal lauril éter sulfato correspondente, conforme representado no esquema que segue.




Ainda como tensoativos aniônicos, têm-se os alquil sulfossuccinatos, de excelente poder umectante, embora produzam pouca espuma e possuam baixo poder detergente. Os monoalquil sulfossuccinatos foram desenvolvidos recentemente. São pouco irritantes aos olhos e apresentam baixíssima toxicidade. Possuem baixa solubilidade em água, mas esta característica pode ser melhorada através da etoxilação de sua cadeia graxa. Os sulfossuccinatos são utilizados, preferencialmente, em xampus infantis, em geral, associados a um lauril éter sulfato para melhorar suas propriedades de espuma e detergência. A obtenção de sulfossuccinatos se dá pela condensação de anidrido maléico com o grupo hidroxila do álcool laurílico, originando o ácido monolauriléter maléico, que em seguida reage com sulfito de sódio, originando o monolauril sulfo-succinato de sódio, conforme reações a seguir.






Lauril sulfossuccinato de sódio

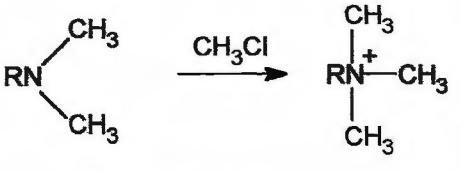
### 1.1.1.2 Tensoativos catiônicos

Os tensoativos catiônicos são caracterizados por possuírem um grupo hidrofílico carregado positivamente ligado à cadeia graxa hidrofóbica. Possuem menor aplicação em cosméticos, devido a algumas características indesejáveis, como incompatibilidade com tensoativos aniônicos, irritabilidade à pele e aos olhos e baixo poder detergente.

Algumas propriedades importantes destes tensoativos fazem com que sejam utilizados em preparações cosméticas como bactericidas e agentes antiestáticos em condicionadores capilares.

Os tensoativos catiônicos de maior utilização em preparações cosméticas são os sais de amônio quaternário e, dentre os quais, o mais usado no Brasil é o cloreto de cetiltrimetilamônio, com destaque também para os cloretos de dialquildimetilamônio.

Os sais quaternários de amônio podem ser obtidos pelo processo de alquilação (ou quaternização) de aminas graxas primárias com cloreto de metila, conforme exemplificado no esquema a seguir.




Sal de amônio quaternário

### 1.1.1.3 Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são caracterizados por possuírem grupos hidrofílicos sem cargas ligado à cadeia graxa. Possuem como características a compatibilidade com a maioria das matérias-primas utilizadas em cosméticos, baixa irritabilidade à pele e aos olhos, um alto poder de redução da tensão superficial e interfacial e baixos poderes de detergência e espuma. Estas características permitem que estes tensoativos sejam utilizados, em geral, como emulsionantes.

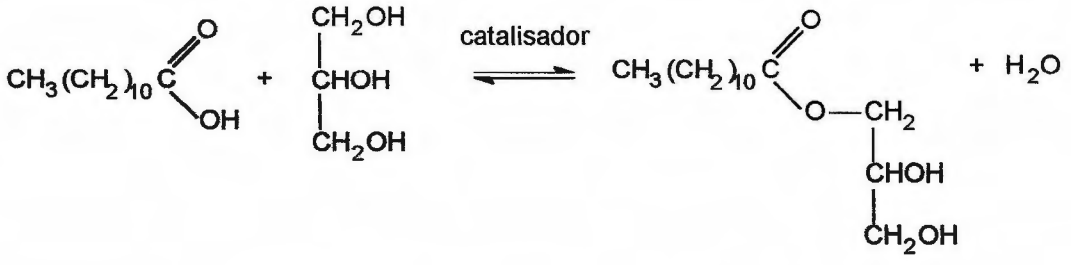
As alcanolamidas de ácidos graxos pertencem à classe de tensoativos não-iônicos. No mercado brasileiro a dietanolamida de ácido graxo de coco é a alcanolamida mais utilizada em produtos de higiene pessoal, devido ao baixo custo e disponibilidade local de matérias-primas e por dispensar aquecimento para seu uso. Alcanolamidas são obtidas pela reação da dietanolamina ou monoetanolamina com ácidos graxos de coco. São utilizadas como agentes sobreengordurantes, espessantes e solubilizantes de essências.

$$\underset{}{R\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH} + \underset{\text{em excesso}}{NH(CH_2CH_2OH)_2} \xrightleftharpoons{\text{catalisador}} R\overset{\overset{O}{\|}}{C}N(CH_2CH_2OH)_2 + H_2O$$

Alcanolamida

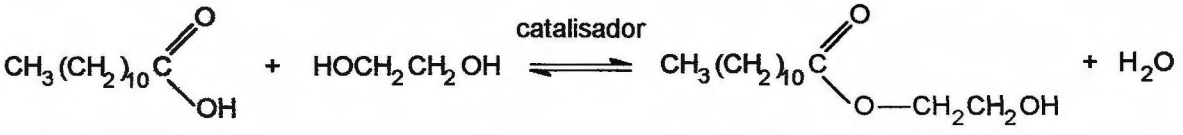
Dentre os tensoativos não-iônicos, as alcanolamidas graxas são as que possuem maior utilização em preparações espumógenas, principalmente em xampus, por apresentarem poder espessante pelo aumento da reserva de viscosidade, ou seja, por permitirem maior absorção de água e maior resistência a eletrólitos, estabilização de espuma, pela solubilização dos ésteres graxos, glicóis, álcoois, óleos essenciais, lanolina, efeito sobre-engordurante (recondicionamento). Devido à estrutura graxa e ao baixo poder de detergência, reduzem o efeito de ressecamento da pele e do cabelo causado pelos tensoativos aniônicos.

Outros componentes da classe de tensoativos não-iônicos são os derivados de polióis, como os ésteres de glicerol. Destes, o monoestearato de glicerila é o mais utilizado em loções, cremes e batons. É obtido pela reação direta do ácido esteárico com glicerol.




Éster de glicerol

Dentro da classe de polióis tem-se ainda os derivados de glicóis, dos quais os ésteres de glicóis são os componentes mais simples. São agentes emulsionantes com grupamento hidrofílico proveniente do glicol e lipofílico oriundo do ácido graxo, sendo utilizados normalmente como emulsionantes auxiliares, dispersantes, agentes de consistência, opacificantes e perolizantes.



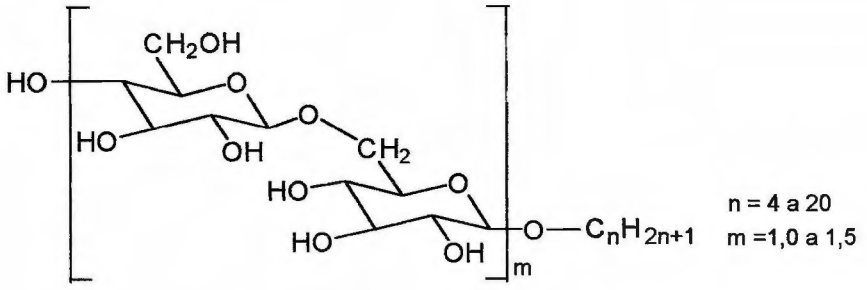

Éster de glicol

Muitos tensoativos não-iônicos são utilizados, também como emolientes, atuando na prevenção e alívio do ressecamento da pele, bem como na sua proteção, conferindo maciez e flexibilidade à mesma. Agem através da retenção de água no estrato córneo por meio da formação de uma emulsão de água em óleo. Os emolientes apresentam também como propriedades fácil espalhamento e fácil penetração na pele, auxiliam na dispersão de pigmentos, atuam como emulsionantes e co-solventes. Um exemplo de produto desta categoria é o álcool estearílico propoxilado, muito utilizado por não possuir poder comedogênico (causador de acnes).

Alguns tensoativos não-iônicos são utilizados como solubilizantes de essências, citando-se como exemplos, os derivados de álcool láurico etoxilado com dois ou três mols de óxido de eteno.

Tensoativos não-iônicos também podem ser utilizados como agentes de consistência, destacando-se o álcool cetoestearílico etoxilado, normalmente utilizado em conjunto com o material de partida de sua síntese (álcool cetoestearílico não etoxilado) em condicionadores capilares e cremes diversos.

Os alquilpoliglicosídeos, cuja molécula típica é representada a seguir, são uma família relativamente nova de tensoativos. São sintetizados reagindo-se glicose de amido de milho com um álcool graxo. A molécula resultante é um tensoativo não-iônico de boa solubilidade em água devido aos grupos hidroxila. Possui tolerância aos eletrólitos muito maior que os outros não-iônicos à base de óxido de eteno. Além disso, são também bons detergentes e têm grau muito elevado de biodegradabilidade. Os principais tensoativos desta classe são o decil e o laurilpoliglicosídeo com grau de polimerização (número médio de unidades de glicose por unidade de álcool) 1,4.




### 1.1.1.4 Tensoativos anfóteros

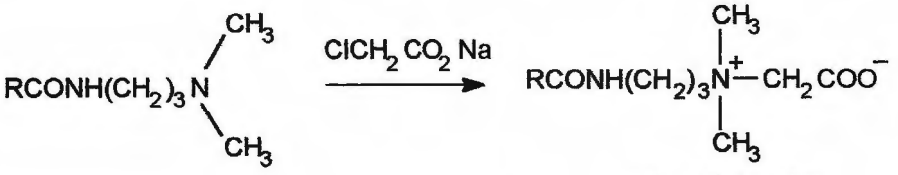
Os tensoativos anfóteros são caracterizados por apresentarem na mesma molécula grupamentos positivo e negativo. A carga positiva é, normalmente, representada por um grupo de nitrogênio quaternário e a negativa por um grupo carboxilato ou sulfonato.

Propriedades como solubilidade, detergência, poder espumante e poder umectante dos tensoativos desta classe estão condicionados, principalmente, ao pH do meio e ao comprimento da parte hidrofóbica que os constitui. Em geral, oberva-se que o grupo polar positivo é mais pronunciado em pH menor que 7 ao passo que o grupo polar negativo é mais pronunciado em pH maior que 7.

Os tensoativos anfóteros mais utilizados na indústria cosmética são os derivados de imidazolina e as betaínas. Os derivados de imidazolina são obtidos pela condensação de ácido graxo de coco com monoetiletanolamina, resultando na imidazolina graxa, que reagindo com o monocloroacetato de sódio (um ou dois mols) produz a imidazolina anfoterizada.

As betaínas são preparadas pela reação da cocodimetilamina com o monocloroacetato

de sódio para obter a cocobetaína ou pela condensação do ácido graxo de coco com N,N-dimetil-1,3-diaminopropano e posterior reação com monocloroacetato de sódio para obter a cocoamidopropil betaína.




acilamidobetaína

Na Tabela 1.1 são apresentados os principais tensoativos de uso cosmético e algumas de suas aplicações.

*Tabela 1.1 – Principais tensoativos de uso cosmético*

| Classe de tensoativos | Aplicação |
|---|---|
| **Aniônicos** | |
| Sabões de ácidos graxos | |
| Lauril sulfato de sódio (ou de TEA ou de amônia) | Sabonetes, loções de limpeza, sabonetes cremosos, sendo utilizados também para o amolecimento de comedões |
| Lauril éter sulfato de sódio (ou de TEA ou de amônia) | |
| Lauril éter sulfossuccinato de sódio | |
| **Catiônicos** | |
| Quaternários de amônio: cloreto ou brometo de cetil-trimetil amônio | Antimicrobianos, utilizados em desodorantes e em alguns xampus anticaspas e em condicionadores capilares |
| Sais de dialquildimetil amônio | |
| Cloreto de benzalcônio | |
| **Não-iônicos** | |
| Mono e diestearato de etilenoglicol | Agentes perolizantes e opacifiantes em xampus |
| Diestearato de polietilenoglicol | Espessante |
| Mono e diestearato de glicerila | Emulsificante |
| Monoetanolamida e dietanolamida de ácido graxo de coco | Xampus e sabonetes líquidos como sobreengordurante, estabilizador de espuma, espessante e perolizante |
| **Anfóteros** | |
| Betaína de coco | Cremes, loções cremosas, sabonetes líquidos, |
| Cocoamidopropil betaína | géis para banho, xampus mais suaves (infantis) e géis |
| Cococarboxianfoglicinato de sódio | higienizantes |

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

### 1.1.2 Propriedades físico-químicas

As propriedades dos agentes tensoativos e, portanto, sua aplicação, dependem basicamente da sua estrutura química. Todas as propriedades dos agentes tensoativos são relacionadas a fenômenos de superfície (ou interface), destacando-se a redução da tensão superficial ou interfacial, a detergência, a umectância ou molhabilidade, a formação, estabilização, quebra ou supressão de espuma, a emulsificação, entre outras. Em geral, a propriedade de caráter mais marcante dita a aplicação principal do agente tensoativo.

#### 1.1.2.1 Redução da tensão superficial ou interfacial

A tensão interfacial entre um líquido puro e seu vapor, ou entre dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, reflete as diferenças das forças de atração atuando nas moléculas da interface como um resultado das diferenças de densidade ou composições químicas das duas fases. A existência de fases condensadas, especialmente o estado líquido, é o resultante de forças de atração entre as moléculas. Por exemplo, considerando um líquido cujas moléculas são rodeadas por um campo de força uniforme, a força líquida atuando em cada molécula é nula. As moléculas localizadas na interface ou próximas dela, por outro lado, experimentam um campo distorcido resultando em uma atração preferencial das moléculas da superfície pela solução. A força de atração desbalanceada atuando nas moléculas da superfície causa uma contração espontânea para formar, na ausência de gravidade, uma gota esférica[1]. A Figura 1.1 mostra de maneira simplista a origem da tensão superficial.

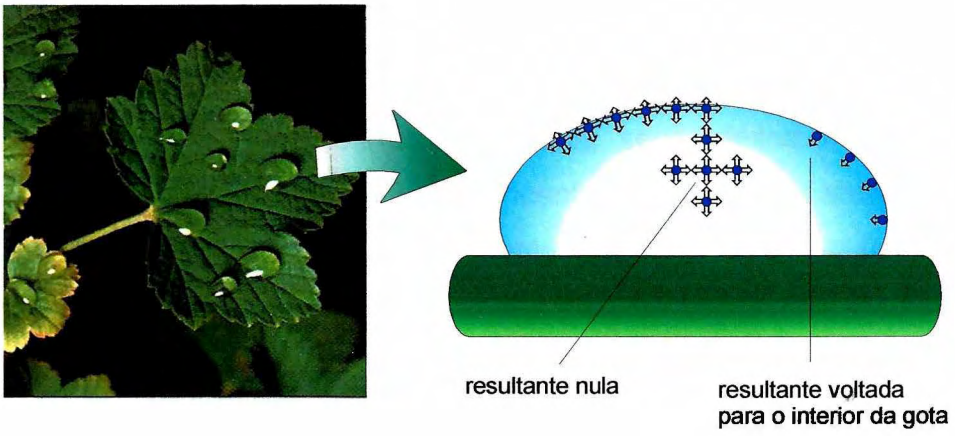



*Figura 1.1 – A origem da tensão superficial (adaptado da fonte: website Krüss GmbH - www.kruss.de)*

Uma definição termodinamicamente apropriada de tensão superficial e energia livre superficial é o trabalho requerido para aumentar a área de uma superfície reversível e isotermicamente por uma unidade de área.

$$\gamma = (\partial G/\partial A)_{T,P} \qquad \textit{Equação 1.1}$$

A interface entre dois líquidos imiscíveis pode ser vista de uma maneira similar, exceto que a presença de uma segunda fase líquida mais densa resulta em um menor desequilíbrio das forças atuantes nas moléculas do líquido da interface e, conseqüentemente, um menor valor para a tensão interfacial.

Tomando-se a água como exemplo, quando o segundo componente da mistura é um soluto, tal como um eletrólito inorgânico ou outros materiais que requerem significativa solvatação, verifica-se que a tensão superficial é muito variável e dependente da natureza da interação soluto-solvente. Em geral, a adição de um eletrólito inorgânico à água resulta em uma aumento da tensão superficial da solução, embora o efeito não seja drástico e requeira grandes concentrações de sal para tornar-se significativo.

A presença de um material orgânico em uma solução aquosa resulta em um decréscimo da tensão superficial do sistema. A extensão de tal redução depende de fatores como a miscibilidade relativa do sistema (solubilidade do soluto orgânico) e da tendência do material orgânico em se localizar preferencialmente na interface ar/água. Os líquidos, tais

como etanol ou ácido acético, provocam uma discreta e gradual redução da tensão superficial de suas soluções aquosas, enquanto que compostos orgânicos de cadeias maiores, tais como butanol, podem levar a efeitos mais pronunciados. Quando o soluto orgânico tem uma solubilidade em água limitada, seus efeitos na redução da tensão superficial aumentam à medida que sua concentração aumenta antes da saturação da superfície ou antes de alguma mudança de comportamento do soluto ocorrer (precipitação, formação de micela, etc.) e evitar mudanças adicionais na tensão superficial.

A tensão superficial da água a 20°C é aproximadamente 73 mN/m. A Tabela 1.2 traz a tensão superficial de algumas substâncias, incluindo-se alguns tensoativos pertencentes a diferentes classes.

*Tabela 1.2 - Tensão superficial de algumas substâncias*[1, 2]

| Substância | Tensão superficial a 20°C (mN/m) |
|---|---|
| Água | 72,8 |
| n-octano | 21,8 |
| Benzeno | 28,9 |
| n-octanol | 27,5 |
| Mercúrio | 485 |
| Laurilsulfato de sódio[a] | 25,8 |
| Coco betaína[a] | 33,4 |
| Dietanolamida de ácido graxo de coco[a] | 30,0 |
| Cloreto de cetiltrimetil amônio[a] | 42,4 |

[a] Solução aquosa a 0,1% (g/g)

A maioria dos líquidos exibem valores de tensão superficial situados no intervalo entre 10 e 80mN/m. Os metais líquidos e os materiais inorgânicos fundidos apresentam valores de tensão superficial muito maiores, devido a interações muito mais fortes e mais diversificadas quando comparados aos sistemas líquidos. Os hidrocarbonetos, em geral, possuem tensão superficial de magnitude próxima de vinte e a tensão interfacial resultante de seu contato com a água mostra-se intermediária entre a tensão superficial dos líquidos puros.

Em soluções aquosas a interface entre as fases líquida e vapor envolve interações entre moléculas de água, muito polares e densamente empacotadas, e gases, "rarefeitos" e não polares. O resultado é um desbalanceamento de forças atuando nas moléculas da

superfície e um alto valor de tensão superficial para a água. Se a fase vapor for substituída por uma fase condensada, como por exemplo n-octano, a energia interfacial resultante da tensão superficial será reduzida significativamente, diminuindo até 52mN/m. Se a interação molecular das fases puderem ser aumentadas pela introdução de grupos polares, como por exemplo n-octanol, a redução da energia interfacial será ainda maior, atingindo o valor de 8,5 mN/m. Claramente, então, é de se esperar que qualquer alteração na natureza das moléculas compondo a superfície líquida altere a tensão interfacial entre as fases adjacentes, o que explica a ação dos tensoativos na redução da tensão interfacial das soluções aquosas. Como as moléculas de tensoativos se adsorvem na superfície ar/água substituindo as moléculas de água, ocorre uma diminuição da tensão superficial da solução, porque as forças intermoleculares de atração entre uma molécula de água e um grupo não polar são muito menores que as interações água-água. Isto também explica porque muitos tensoativos não afetam a tensão superficial de líquidos orgânicos - a natureza molecular do líquido e do tensoativo não são suficientemente diferentes para tornar a adsorção na superfície particularmente favorável ou se a adsorção ocorre o ganho energético não é suficiente para levar a uma mudança mensurável na tensão superficial (tensoativos à base de flúor e silício são exceções).

Existem vários métodos experimentais para a determinação da tensão superficial. A escolha do mais adequado depende da precisão desejada, disponibilidade do equipamento e condições experimentais. Desta forma, algumas opções comuns são o método da altura do capilar, do volume ou peso da gota, do anel de Du Noüy, da pressão da bolha e da balança de Wilhelmy. O mais simples e o mais utilizado é o chamado método do anel, onde se mede a força necessária para desprender um anel de platina da superfície ou interface através do braço de uma balança ou torção provocada em um fio, que se constitui no tensiômetro de Du Noüy.

A medida da tensão superficial é possivelmente uma das formas mais importantes na caracterização dos tensoativos. Uma vez que a tensão de um líquido é determinada pela energia das moléculas na região da interface, o deslocamento destas moléculas por um soluto adsorvido nesta região irá afetar diretamente o valor medido. É a relação entre a estrutura química, a velocidade e o grau de adsorção na interface ou superfície sob determinadas condições, que diferencia os vários tipos de tensoativos e, com isso, determina sua utilização, onde a redução da tensão superficial é importante. Pode-se dizer que a maioria das propriedades dos tensoativos depende de sua eficiência na redução da

tensão superficial. Um tensoativo é considerado eficiente quando a 20°C e concentração de 0,1% diminui a tensão superficial da água para, aproximadamente, 35 mN/m[2].

A Figura 1.2 mostra um exemplo de aplicação dos tensoativos em formulações agroquímicas, nas quais os tensoativos são aditivos usados para a redução da tensão superficial, possibilitando um melhor espalhamento da formulação por toda a superfície da folha.

*Figura 1.2 – Diminuição da tensão superficial facilitando o espalhamento de uma formulação agroquímica à base de água (fonte: website Krüss GmbH: www.kruss.de)*

As funções básicas dos grupos funcionais de uma molécula de tensoativo são comentadas a seguir. O grupo hidrofílico confere à molécula tensoativa a sua solubilidade em água em uma faixa de concentração que a torna útil para determinado propósito. O grupo hidrofóbico de um tensoativo tem duas funções primordiais: (i) conduz a propriedades que favorecem a adsorção do tensoativo preferencialmente nas interfaces e (ii) altera a energia de interação entre a interface do líquido e as moléculas do gás ou segunda fase de contato. Cada uma destas funções são diretamente relacionadas à natureza química do grupo hidrofóbico e, em alguns caso, do grupo hidrofílico.

Quando tensoativos de cadeia hidrocarbônica são dissolvidos em um meio orgânico polar, tal como álcoois de cadeias curtas, nos quais possuem apreciável solubilidade, a redução na tensão superficial é pequena ou inexistente, uma vez que a natureza da interface não é mudada significativamente pela adsorção das moléculas tensoativas. Muitos líquidos orgânicos não polares também não são afetados pela presença dos tensoativos mais comuns, visto que (i) os tensoativos usualmente têm solubilidade muito limitada nestes solventes e (ii) o líquido orgânico puro tem usualmente uma energia interfacial mais baixa que àquela que se esperaria pela adsorção dos tensoativos. As exceções são os tensoativos

contendo flúor e silício, que são capazes de reduzir a tensão superficial em meios orgânicos.

#### 1.1.2.2 Formas de agregação

A maior parte das discussões referentes aos sistemas tensoativos está relacionada a baixas concentrações, de maneira que o sistema somente contenha espécies monoméricas ou agregados micelares de tensoativos. As micelas constituem apenas uma das diversas possibilidades nas quais o tensoativo pode existir em solução. Laughlin[3, 4], entre outros, demonstrou que um completo entendimento dos sistemas tensoativos, incluindo-se correlações entre estruturas químicas e propriedades de superfície, requer um conhecimento do espectro completo dos possíveis estados do tensoativo.

Na Figura 1.3 são ilustrados os possíveis ambientes para as moléculas de tensoativos na presença de água, por exemplo. A natureza das moléculas tensoativas é responsável por sua tendência de concentração em interfaces e, conseqüentemente, de redução da tensão interfacial (e, portanto, da energia livre) do sistema no qual interagem. O mecanismo primordial da redução de energia livre em muitos casos é a adsorção nas várias interfaces. Entretanto, quando todas as interfaces disponíveis estão saturadas, a redução geral da energia pode continuar por meio de outros mecanismos, que levam a diferentes estados de agregação, conforme ilustrados na Figura 1.3. Uma manifestação física do fenômeno é a cristalização ou precipitação do soluto da solução, ou seja, separação de fases. Uma alternativa é a formação de agregados moleculares, tais como as micelas, que permanecem em "solução" como espécies dispersas termodinamicamente estáveis com propriedades distintas da solução monomérica.

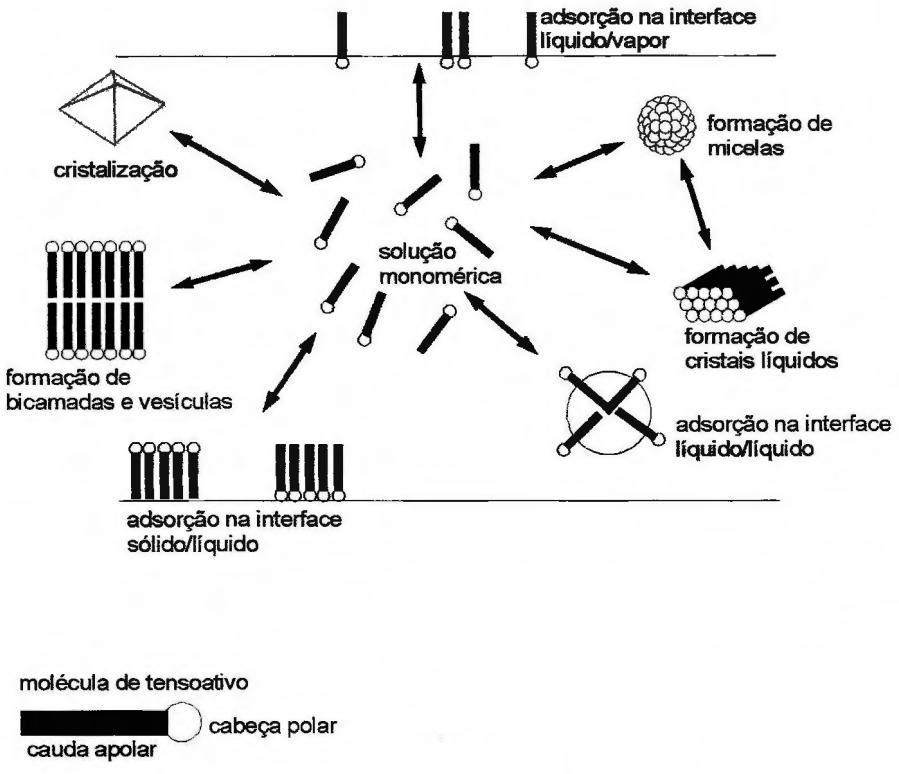



*Figura 1.3 – Maneiras de ação dos tensoativos para a redução das energias superficial e interfacial em água*[1]

As possibilidades de arranjos das moléculas tensoativas variam, então, desde fases cristalinas altamente ordenadas até soluções monoméricas diluídas, que, embora não sejam totalmente desestruturadas, possuem uma ordenação somente no nível de dimensões moleculares. Entre estes extremos está uma variedade de fases cuja natureza depende intimamente da estrutura química do tensoativo, da composição total da fase contínua e do "ambiente" do sistema (temperatura, pH, presença de co-solutos, entre outros fatores).

Enquanto muitos tensoativos têm uma apreciável solubilidade em água, tal característica pode mudar significativamente com mudanças no comprimento da cadeia hidrofóbica, com a natureza do grupo hidrofílico, com a valência do contra-íon e com o "ambiente" da sistema. Para muitas substâncias iônicas, por exemplo, tem-se verificado que a solubilidade total do material em água aumenta com o aumento da temperatura. Este efeito é resultante das características físicas da fase sólida, ou melhor, da energia do retículo cristalino e do calor de hidratação do material que está sendo dissolvido. No caso de

tensoativos iônicos, é freqüentemente observado que a solubilidade do material experimenta um aumento brusco e descontínuo a uma determinada temperatura, comumente referida como temperatura de Krafft, $T_K$. Abaixo desta temperatura a solubilidade do tensoativo é determinada pela energia cristalina e calor de hidratação do sistema, que limitam a concentração das espécies monoméricas em solução. Acima da temperatura de Krafft a solubilidade do monômero aumenta até o ponto no qual tem início o processo de micelização (ou formação de micelas) e as espécies agregadas passam a ser a forma termodinamicamente favorecida.

A micela pode ser vista como um arranjo estruturalmente semelhante a um cristal sólido ou hidrato cristalino, de maneira que a mudança de energia quando se passa do cristal para a micela é menor que a mudança para as espécies monoméricas em solução. Termodinamicamente, então, a formação de micelas favorece um incremento na solubilidade. A concentração dos tensoativos na forma monomérica pode aumentar ou decrescer muito gradualmente em concentrações incrementais e temperatura constante, mas as micelas são as formas predominantes do tensoativo acima de uma concentração específica de tensoativo. A solubilidade total do tensoativo depende, então, não somente da solubilidade do material monomérico, mas também da "solubilidade" das micelas.

A temperatura de Krafft varia em função da natureza dos grupos hidrofílico e hidrofóbico e do caráter das interações iônicas entre o tensoativo e seu contra-íon[1]. Os tensoativos não-iônicos, devido ao seu diferente mecanismo de solubilização, não apresentam uma temperatura de Krafft. Entretanto, os tensoativos não-iônicos têm uma relação de temperatura/solubilidade em água característica, na qual se tornam menos solúveis com o aumento da temperatura. Em alguns casos, a separação de fases é observada, produzindo uma névoa em suspensão. A temperatura na qual ocorre este fenômeno é denominada ponto de névoa do tensoativo.

Tensoativos secos e puros, como outros materiais, podem ser facilmente cristalizados. Devido a sua estrutura anfifílica, no entanto, as estruturas resultantes sempre parecem ser lamelares com arranjos cauda-cauda e cabeça-cabeça alternados[5]. A energia do cristal de tensoativo é primordialmente determinada pela estrutura química das moléculas. Os tensoativos n-alquil sulfatos substituídos em sua porção terminal, por exemplo, têm pontos de fusão maiores que os correspondentes ramificados ou substituídos internamente. Além disso, grupos pequenos e altamente polares aumentam a estabilidade do cristal em relação

à solução.

Quando tensoativos são cristalizados da água ou de outros solventes que podem estar extremamente associados à cabeça polar, é comum haver retenção de moléculas do solvente na fase de cristal. No caso da água, o material torna-se um hidrato. A presença de moléculas de solvente associadas ao grupo polar permite a existência de várias composições distintas estruturalmente, que, embora verdadeiramente cristalinas, são diferentes da estrutura do cristal anidro.

À medida que a água ou outro solvente é adicionada ao tensoativo cristalino, a estrutura do sistema conduz a uma transição de um estado cristalino altamente ordenado para um de maior desordem, usualmente referido como cristal líquido ou mesofase, na qual a estrutura é mantida em uma região molecular do sistema, enquanto uma fase líquida é desenvolvida na outra. Tais fases, as quais podem teoricamente contabilizar de dezoito a vinte[6], são caracterizadas por terem algumas propriedades físicas tanto de estruturas fluidas como cristalinas.

O empacotamento das cadeias hidrocarbônicas em um arranjo cristalino é muito difícil devido às diversas variações de configurações possíveis para as unidades de cadeia. Esta dificuldade é refletida nos pontos de fusão relativamente baixos, além da baixa cristalinidade da maioria dos hidrocarbonetos. Quando membros de uma série homóloga ou isômeros estruturais estão presentes como uma mistura, a dificuldade de formação de cristal é aumentada.

As duas classes gerais de estruturas líquido-cristalinas ou mesofases de tensoativos são os cristais líquidos termotrópicos, nos quais a estrutura e propriedades são determinadas pela temperatura do sistema, e os cristais líquidos liotrópicos, onde a estrutura é determinada pelas interações específicas das moléculas do tensoativo com as moléculas do solvente.

As três fases líquido-cristalinas associadas a tensoativos são as fases lamelar, hexagonal e cúbica. Estas têm sido encontradas em sistemas simples de dois componentes (tensoativo e água), o mesmo ocorrendo para sistemas de três componentes (tensoativo, óleo e água).

Em um diagrama de fases de um dado tensoativo, as fases líquido-cristalinas podem

varrer uma ampla região de composições, que na totalidade constituem a maior fração de todas as possíveis composições do sistema. Com a adição gradual de água ou outro solvente o sistema passa pelas várias regiões de mesofases até chegar nas regiões constituídas de soluções isotrópicas. O estado líquido é a condição mais altamente randomizada da matéria condensada, sendo, às vezes, difícil detectar características estruturais.

A agregação de tensoativos em micelas é decorrente da termodinâmica de soluções diluídas. As fases compreendidas entre estruturas micelares e cristais verdadeiros são uma conseqüência natural da remoção de água do sistema micelar, mas não constituem estados termodinamicamente distintos[3, 11].

A adição de um terceiro componente, tal como um óleo imiscível com água, um eletrólito, ou um soluto não tensoativo, a uma solução aquosa de tensoativo pode levar à formação de novas fases com propriedades distintas. Este novo componente altera o balanço termodinâmico do sistema e, como resultado, altera a natureza das espécies agregadas presentes. A magnitude deste efeito varia com a concentração, características estruturais e interações específicas. Entretanto, sob condições adequadas conduz a novas estruturas importantes e fases não encontradas em sistemas binários simples. Os fatores que controlam a natureza do sistema não são somente relativos ao soluto e solvente, mas também referentes a novos tipos de interações complexas, presentes em sistemas denominados microemulsões e emulsões, tanto que a termodinâmica de agregação dos tensoativos nestes sistemas não é o fator primordial na sua formação.

#### 1.1.2.2.1 Micelas[1]

O número de publicações relacionadas a estruturas micelares e à termodinâmica de formação de micelas é enorme, revelando o interesse das áreas mais diversas da química e tecnologia, tais como química orgânica, físico-química, bioquímica, polímeros, produtos farmacêuticos, extração de petróleo, processamento de minerais, cosméticos, detergentes, alimentos, entre muitas outras. Entretanto, mesmo com a vasta gama de publicações de estudos referentes aos sistemas micelares, não há um modelo ou teoria que explique todos os fenômenos e evidências experimentais observados.

No começo do século XX, foi verificado que as soluções aquosas contendo tensoativos não se comportavam de acordo com o padrão esperado para a maioria das soluções quando a concentração do soluto era aumentada. Em 1914, McBain[12] sugeriu que o comportamento incomum dos tensoativos fosse atribuído a arranjos de moléculas individuais em agregados em solução, acima de uma concentração bem definida. Embora as idéias um tanto quanto radicais de McBain tenham recebido críticas negativas da comunidade científica, os conceitos de agregação molecular em solução começaram a se desenvolver significativamente. As micelas atualmente têm sido estudadas por muitas técnicas da ciência moderna, tais como difração de raios-X, ressonância magnética nuclear (NMR), ressonância de *spin* eletrônico (ESR), espalhamento de nêutrons a baixo ângulo (SANS), espalhamento de luz, fluorescência, calorimetria, tensão superficial e interfacial, entre muitas outras.

É geralmente aceito que a maioria das moléculas tensoativas em solução aquosa podem se agregar em estruturas contendo de trinta a duzentos monômeros, nas quais as porções hidrofóbicas das moléculas são associadas e mutuamente protegidas do contato extensivo com a fase aquosa. Não tão universalmente aceitas são as teorias pertinentes às formas das micelas, à natureza de seu interior, à "topografia" de sua superfície, aos seus sítios de adsorção e à distribuição de tamanhos na solução.

**Manifestações da formação de micelas[1]**

No início dos estudos das propriedades das soluções de tensoativos, tornou-se evidente o fato de que pequenas mudanças de concentração poderiam causar variações muito significativas nas características destes sistemas. A medida da condutividade elétrica de soluções de tensoativos mostra, por exemplo, uma mudança muito abrupta à medida que a concentração de tensoativo é aumentada, indicando alguma mudança na solução; a curva de condutividade equivalente sugere um aumento de massa por unidade de carga das espécies condutoras. Para o espalhamento de luz, a mudança na turbidez da solução indica o aparecimento de espécies espalhantes significativamente maiores que a observada para as formas monoméricas. Estas e outras propriedades servem como uma evidência da formação de agregados ou micelas nas soluções de tensoativos em concentrações bem definidas, conforme é mostrado na Figura 1.4.

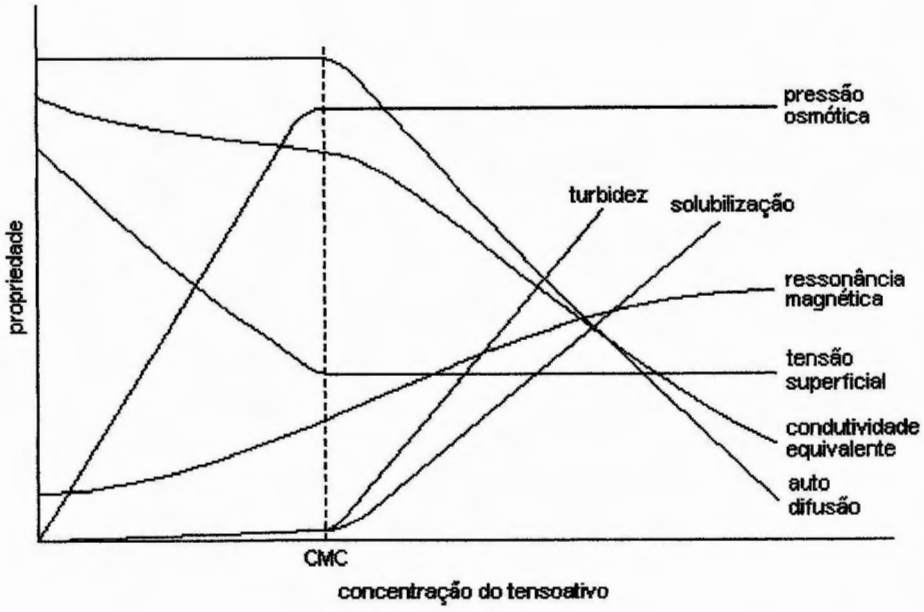



*Figura 1.4 – Efeitos representativos da formação de micelas nas propriedades físico-químicas das soluções de tensoativos*[1]

Em 1920 McBain[13] reportou que a atividade osmótica das soluções de estearato de potássio indicavam a presença de um considerável grau de associação e sugeriu que as espécies agregadas fossem denominadas micelas. Para explicar as mudanças de condutividade e atividade osmótica, McBain sugeriu a formação de dois tipos distintos de micelas: espécies esféricas compostas de moléculas iônicas de sais e agregados não-iônicos de estrutura lamelar. Subseqüentemente, Hartley[14] interpretou os resultados de tais estudos em termos de um único tipo de estrutura. No modelo de Hartley as micelas são essencialmente esféricas e com diâmetro aproximadamente igual ao dobro do comprimento da cadeia hidrocarbônica. Hartley sugeriu que a estrutura fosse composta de 50 a 100 moléculas e que a associação ocorresse em uma estreita faixa de concentração. O interior da micela foi descrito como sendo essencialmente hidrocarbônico, enquanto que a superfície consistia de grupos hidrofílicos. Devido à proximidade, uma determinada fração dos grupos hidrofílicos seria fortemente ligada a contra-íons, reduzindo a repulsão entre moléculas vizinhas e reduzindo a mobilidade das espécies agregadas na presença de um campo elétrico. A micela clássica de Hartley descrevia com sucesso as características de muitos, senão da maioria, dos sistemas de tensoativos e obteve lugar de destaque no campo de estudo dos fenômenos coloidais e de superfície. Outras estruturas propostas incluíam a

micela em forma de bastonete ou cilíndrica de Debye[15], o modelo lamelar de Phillippoff[16] e o modelo de disco ou cilindro de Harkins[17].

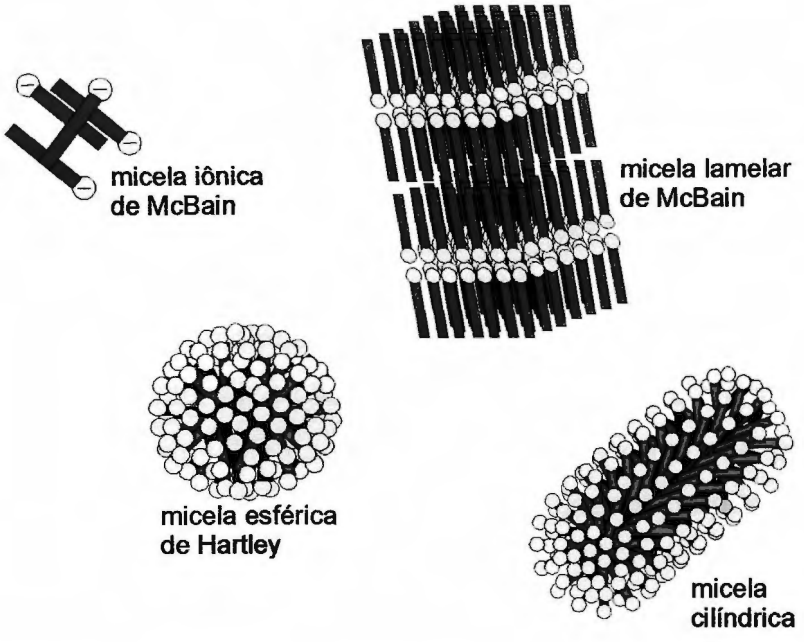



*Figura 1.5 – Algumas estruturas clássicas para agregados micelares simples*[1]

A água possui uma força de coesão muito grande, que resulta em muitas de suas propriedades incomuns. Quando uma molécula contendo tanto um grupo hidrofílico como um grupo hidrofóbico é introduzida na água, ocorre uma distorção da estrutura da água para acomodar as moléculas de soluto, resultando no acréscimo da energia livre do sistema. O resultado físico deste aumento de energia é a tendência do soluto para adsorver-se na interface da solução onde orientações moleculares preferidas podem reduzir a energia livre da solução, ou a formação de agregados moleculares com suas porções hidrofóbicas voltadas diretamente para o interior da micela. A micelização, portanto, é um mecanismo alternativo para a redução da energia livre da solução para minimizar a distorção da estrutura da água. Embora a remoção do hidrófobo em contato com a água resulte em um decréscimo de energia, os hidrófobos adsorvidos ou agregados experimentam uma "perda de liberdade" (diminuição de entropia) que favoreceria termodinamicamente o processo.

Deve ser também lembrado que a molécula de tensoativo possui um grupo hidrofílico, cuja presença em água pode decrescer a energia livre do sistema e, portanto, sua remoção da solução por meio da adsorção ou formação de micelas pode resultar em um aumento de energia livre. Além disso, o grupo hidrofílico pode possuir uma carga eletrostática de maneira que o processo de adsorção ou micelização possa levar ao surgimento de forças de repulsão, contrárias à remoção da molécula da solução. A situação, então, se torna um balanço entre considerações energéticas opostas. A ocorrência de micelização em um dado sistema tensoativo e a concentração na qual ocorre a formação de micelas são determinadas pelo balanço relativo das forças que favorecem e desfavorecem o processo de agregação molecular. Uma vez que a magnitude das forças opostas são determinadas pelas composições químicas das moléculas do soluto, onde todos os outros aspectos (temperatura, pressão solvente, etc.) são mantidos constantes, é a constituição química das moléculas tensoativas que, em última análise, controla o fenômeno. É possível, então, fazer generalizações razoáveis sobre as características do processo de micelização do tensoativo e sua estrutura química.

**Teorias clássicas[1]**

Na literatura clássica, a formação de micelas têm sido explicada por duas aproximações: o modelo de ação das massas, no qual as micelas e as espécies monoméricas estão em equilíbrio químico, e o modelo de separação de fases, no qual as micelas constituem uma nova fase formada no sistema acima de uma determinada concentração de tensoativo, conhecida como concentração micelar crítica (cmc). Em cada caso, aproximações termodinâmicas clássicas são usadas para descrever o processo de micelização[20].

No modelo de ação das massas assume-se que exista um equilíbrio entre as formas monoméricas e as micelas. Para o caso de tensoativos não iônicos (ou não ionizados) o equilíbrio entre monômero (S) e micela (M) pode ser descrito por:

$$nS(\text{monômeros}) \rightarrow M(\text{micela}) \qquad \textit{Equação 1.2}$$

com uma constante de equilíbrio, $K_{mic}$, dada por:

$$K_{mic} = [M] / [S]^n \qquad \textit{Equação 1.3}$$

onde os colchetes indicam concentrações e **n** é o número de monômeros na micela, denominado número de agregação. Em tal sistema a atividade do tensoativo pode aumentar com a concentração total acima da cmc, embora tal acréscimo possa ser pequeno[14 e 20]. A Equação 1.3 emprega concentrações em vez de atividade, o que é justificado pelo fato de que a cmc ocorre em concentrações baixas, de maneira que os coeficientes de atividade são assumidos como unitários. Se **c** denota a concentração do tensoativo em solução, **x** a fração das unidades monoméricas no estado agregado e **n** o número de agregação definido acima, a Equação 1.3 pode ser rescrita como

$$K_{mic} = (cx/n) / [c(1-x)]^n \qquad \textit{Equação 1.3a}$$

A energia livre padrão da formação de micelas por molécula de tensoativo é dada por

$$\Delta G_{mic} = (RT / n) \{n \ln [S] - \ln [M]\} \qquad \textit{Equação 1.4}$$

A situação é mais complexa no caso de tensoativos ionizados, uma vez que deve ser levada em consideração a presença de contra-íons e do seu grau de associação com o monômero e com a micela. Para um tensoativo iônico a equação de ação das massas é

$$nS^{-(+)} + (n-m)C^{+(-)} \rightarrow M^{m(- \text{ ou } +)} \qquad \textit{Equação 1.5a}$$

onde **m** é a concentração dos contra-íons livres, **C** a concentração dos contra-íons ligados à micela. O grau de dissociação das moléculas de tensoativos na micela, **a**, ou a carga micelar, é dado por a = m/n. Assim sendo, a Equação 1.3 poderia ser escrita como

$$K_{mic} = [M] / [S^{-(+)}]^n [C^{+(-)}]^{n-m} \qquad \textit{Equação 1.3b}$$

e a energia livre padrão de formação da micela por

$$\Delta G_{mic} = (RT / n)\{n \ln[S^{-(+)}] + (n-m) \ln [C^{+(-)}] - \ln [M]\} \qquad \textit{Equação 1.6}$$

Na cmc, $[S^{-(+)}] = [C^{+(-)}]$ = cmc para um tensoativo completamente ionizado e a Equação 1.6 pode ser aproximada para

$$\Delta G_{mic} = [RT / (1+m / n)] \ln \text{cmc} \qquad \textit{Equação 1.7}$$

No modelo de separação de fases ou pseudo-fases, assume-se que a micela seja uma fase separada, porém solúvel, formada a partir de concentrações iguais ou superiores à cmc. A cmc, portanto, pode ser vista como o limite de solubilidade ou concentração de

saturação das espécies monoméricas. Assim, a concentração de moléculas individuais de tensoativo não deveria aumentar além da cmc. No modelo de separação de fases, supõe-se que a atividade das espécies monoméricas seja constante acima da cmc, o que é embasado pelo fato de que a tensão superficial da solução normalmente permanece constante acima desta concentração[21]. A equação de Gibbs relacionada à mudança da tensão superficial $\gamma$ de uma solução em relação ao excesso de superfície $\Gamma_2$ de um tensoativo (a concentração do tensoativo na interface em excesso àquela da solução) e a concentração de tensoativo [S] é:

$$-d\gamma = \Gamma_2 RT \, d \ln [S] \qquad \textit{Equação 1.8}$$

Quando $d\gamma = 0$, ou seja, a tensão superficial é constante, pode ser inferido que [S] atingiu um valor constante em concentrações iguais ou acima da cmc.

Para calcular os parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas a partir do modelo de separação de fases, é necessário definir os estados padrão para as espécies consideradas. Para a molécula de tensoativo em água, o estado padrão é usualmente definido como um monômero solvatado na unidade de fração molar. No estado micelar do modelo de separação de fases, a micela é considerada o estado padrão. Se o potencial químico do tensoativo em solução e na micela são definidos como $\mu_s$ e $\mu_m$, respectivamente, então no equilíbrio

$$\mu_s = \mu_m \qquad \textit{Equação 1.9}$$

Para um tensoativo não-iônico,

$$\mu_s = \mu_s^\circ + RT \ln a_s \qquad \textit{Equação 1.10}$$

onde, $\mu_s^\circ$ é o potencial químico no estado padrão e $\mathbf{a_s}$ é a atividade do monômero de tensoativo. Em baixas concentrações de monômero livre, assume-se que $\mathbf{a_s}$ possa ser substituído pela fração molar $\mathbf{x_s}$, e a energia livre de micelização dada por

$$\Delta G_m = RT \ln x_s \qquad \textit{Equação 1.11}$$

Uma vez que o número de mols de tensoativo livre em uma solução aquosa é pequeno comparado ao número de mols de água presente, a fração molar $\mathbf{x_s}$ pode ser aproximada para:

$$x_s = n_s / n_w \qquad \textit{Equação 1.12}$$

onde, $\mathbf{n_s}$ e $\mathbf{n_w}$ são os números de mols do tensoativo e água na solução, respectivamente. Em termos de unidades de concentração molar, a Equação 1.11 pode ser escrita como:

$$\Delta G_m = RT\ (\ln cmc - \ln w) \qquad \textit{Equação 1.13}$$

onde **w** é a concentração molar da água (55,4 mol/L a 20°C).

De acordo com a equação de Gibbs-Helmholtz, o calor de formação da micela é dado por:

$$\Delta H_m = -RT^2\ (d \ln x_{cmc} / dT) \qquad \textit{Equação 1.14}$$

e a entropia padrão de formação por:

$$\Delta S_m = (\Delta H_m - \Delta G_m) / T \qquad \textit{Equação 1.15}$$

Na presença de altas concentrações de eletrólitos neutros, assume-se que a fase micelar consiste de moléculas completas de tensoativos, ou seja, um equivalente número de moléculas anfifílicas e contra-íons, caso no qual as Equações 1.16 e 1.17 são válidas:

$$\Delta G_m = 2RT \ln x_{cmc} \qquad \textit{Equação 1.16}$$

e

$$\Delta G_m = 2RT\ (\ln cmc - \ln w) \qquad \textit{Equação 1.17}$$

A crítica ao modelo de pseudo-fases para a formação de micelas é que ele prevê que a atividade das espécies monoméricas de tensoativos permanece constante acima da cmc. Muitos sistemas tensoativos têm mostrado que a atividade do monômero aumenta acima da cmc[22].

No modelo de separação de fases para tensoativos iônicos, considera-se que a micela se forma a partir de **n** íons de tensoativos e **p** (n-m) contra-íons ligados, **C**,

$$nS^{-(+)} + pC^{+(-)} \rightarrow M^{-(+)} \qquad \textit{Equação 1.18}$$

de maneira que a constante de equilíbrio em frações molares é:

$$K_m = x_m / (x_s^n\ x_c^p) \qquad \textit{Equação 1.19}$$

A energia molar livre padrão de micelização é:

$$\Delta G_m = (RT / n) \ln K_m = (RT / n) [\ln (x_s)^n + \ln (x_c)^p - \ln x_m] \quad \textit{Equação 1.20}$$

Quando **n** é grande, na região da cmc a Equação 1.20 pode ser simplificada a:

$$\Delta G_m = [2 - (p / n)] RT \ln x_{cmc} \quad \textit{Equação 1.21}$$

No modelo de pseudo-fases o número total de mols presente na cmc 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.

Mais recentemente aproximações mais rigorosas dos fenômenos físicos envolvidos têm sido apresentadas[23 e 24]. Tanford[21] e Israelachvili[25] tentam reconhecer a importância da geometria molecular na definição das características do sistema agregado. Tais aproximações parecem ser especialmente úteis para aplicações nas quais a estrutura química do tensoativos seja de importância primordial.

**Geometria[1]**

Uma vez que os modelos de micelas têm assumido na maior parte dos casos a forma esférica, é razoável iniciar a discussão a partir deste ponto. A esfera representa a forma mais compacta de agregado para uma dada área superficial por molécula e, portanto, o menor número de agregação para uma determinada estrutura. Um esfera, então, representa o "caminho" mais favorecido termodinamicamente, mesmo que todas as considerações energéticas sejam ignoradas. Se efeitos de curvatura e efeitos eletrostáticos são incluídos na análise, a esfera é ainda mais favorecida na maioria dos casos.

Como mencionado anteriormente, as micelas são vistas como agregados de monômeros de tensoativos, dispostos de maneira que o centro da micela é constituído essencialmente de hidrocarbonetos envoltos uma camada de grupos hidrofílicos com os respectivos contra-íons e água de hidratação. Usualmente assume-se que não há água no centro da micela, uma vez que a força motriz para a formação da micela é a redução do contato água-hidrocarboneto. A água está, então, intimamente associada à interface da micela. Como resultado, algum contato entre a água e o interior da micela deve ocorrer na fronteira entre as duas regiões. A magnitude do contato água-hidrocarboneto é determinada

pela área superficial da camada externa da micela ocupada por cada cabeça polar e pelo raio da micela. Análises de raios-X indicam que o volume molecular dos tensoativos na micela é essencialmente igual ao volume da molécula unitária.

Israelachvili[21] considerou em detalhes muitas das restrições geométricas que governam os tamanhos, as formas e a distribuição de tamanhos das micelas. Sua análise dos fatores termodinâmicos e geométricos permitem predizer muitos aspectos do processo de agregação, tais como cmc, número médio de agregação, polidispersividade de tamanho de micelas e, ainda, a forma das espécies agregadas (por exemplo, elipsoidal, esférica, discóide ou micelas na forma de bastonetes, vesículas ou bicamadas estendidas).

## Observações experimentais[1]

### Concentração micelar crítica e parâmetros que influenciam no processo de micelização

Existe um grande número de técnicas utilizadas para a determinação da cmc. Mukerjee e Mysels[26] listam setenta e uma possibilidades, por exemplo, além de uma discussão crítica de cada uma delas. A escolha apropriada do método, entretanto, depende da disponibilidade das várias técnicas, da relação entre a técnica e a aplicação, e as preferências pessoais do pesquisador.

Devido a incertezas na termodinâmica e na natureza das espécies micelares, cada procedimento para a determinação da concentração micelar crítica conduz à necessidade de tomar decisões um tanto arbitrárias quanto ao valor de cmc a ser reportado. O valor escolhido depende da maneira com a qual os dados foram plotados e linhas extrapoladas, as características da medida, a técnica específica, a precisão e o cuidado no controle da variáveis experimentais, o julgamento do pesquisador, etc. Medidas de espalhamento de luz, por exemplo, podem ser usadas para determinar a concentração micelar crítica e produzir um valor relacionado ao peso molecular médio ou tamanho de partícula das espécies espalhantes (micelas). Uma técnica tal como a solubilização de corante, por outro lado, produz um valor médio que sempre é menor que o peso correspondente para um sistema polidisperso. Além disso, alguns procedimentos, como o uso de corantes, introduzem materiais estranhos que podem alterar a termodinâmica do sistema por meio de interações

moleculares com o tensoativo, de maneira que mesmo a escolha do corante pode influenciar os resultados. Mesmo técnicas que medem alguma propriedade física da solução, tais como tensão superficial ou condutividade, freqüentemente produzem resultados que diferem em valor numérico e, em alguns casos, em ordem de grandeza. Portanto, os valores de concentração micelar crítica devem ser reportados de maneira que reflitam certos fatores respeitantes aos procedimentos empregados na sua determinação.

**Grupo hidrofóbico**

O comprimento da cadeia hidrofóbica do tensoativo é tido como o principal fator determinante da cmc[21]. É sabido que a cmc decresce logaritmicamente à medida que o número de átomos de carbono na cadeia hidrofóbica de uma série homóloga $\mathbf{n_c}$ de tensoativos aumenta. Observa-se uma redução à metade do valor prévio com a adição de cada grupo metilênico para tensoativos iônicos de cadeia linear. Para tensoativos não-iônicos, o efeito pode ser muito maior, com um decréscimo no fator de 10 seguindo-se a adição de dois átomos de carbono na cadeia[27]. A inserção, por exemplo, de um grupo fenila, ramificação do grupo alquila e a presença de um grupo substituinte polar na cadeia, podem produzir diferentes efeitos na cmc. Com respeito ao efeito de aumento da cadeia alquílica, matematicamente, a relação entre o comprimento da cadeia hidrocarbônica $\mathbf{n_c}$ e a cmc foi proposta por Klevens[28] como:

$$\log cmc = A - Bn_c \qquad \textit{Equação 1.22}$$

onde **A** e **B** são constantes específicas à série homóloga sob condições constantes de temperatura e pressão. Verifica-se que em geral, o valor de **A** é praticamente constante para um grupo iônico, enquanto **B** é constante e aproximadamente igual a log 2 para todos os sais de cadeias de parafina com um único grupo polar. O valor de **B** muda, entretanto, nos sistemas que possuem dois grupamentos polares ou para sistemas não-iônicos.

Relações empíricas entre valores de cmc e comprimento de cadeia hidrofóbica consistentes com relação da Equação 1.22 foram desenvolvidas por Hobbs[29], Shinoda[30] e Molyneux[31]. O princípio fundamental nas derivações é o fato de que a cmc é relacionada como a variação de energia livre no processo de micelização.

$$\ln cmc = \Delta G / RT + \ln 55{,}4 \qquad \textit{Equação 1.23}$$

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Convertendo para $\log_{10}$ tem-se

$$\log cmc = \Delta G / 2{,}3\ RT + \log 55{,}4 \qquad \textit{Equação 1.24}$$

Devido ao processo de micelização representar um balanço de forças a favor e contrárias à agregação, o termo de energia livre pode ser dividido nos seus componentes como:

$$\Delta G_m = \Delta G_m^h + \Delta G_m^w \qquad \textit{Equação 1.25}$$

onde os termos **h** e **w** indicam as forças hidrofóbicas que conduzem à agregação e o trabalho requerido para trazer os grupos hidrofílicos à proximidade da superfície micelar, respectivamente. Dados de solubilidade de hidrocarbonetos em água indicam que a contribuição de $\Delta G_m^h$ de cada grupo metilênico ($-CH_2-$) é uma constante. Além disso, a contribuição do grupo metila terminal ($-CH_3$) difere somente pela adição de uma constante **K**, de modo que

$$\log cmc = \Delta G_m^w / 2{,}3\ RT - n_c(\Delta G_m^h / 2{,}3\ RT) + K' \qquad \textit{Equação 1.26}$$

onde

$$K' = \log_{10} 55{,}4 + K / 2{,}3\ RT \qquad \textit{Equação 1.27}$$

e $n_c$ é o número de átomos de carbono na cadeia hidrofóbica. Se a contribuição do grupo polar $\Delta G_m^w$ é assumida como independente de $n_c$, então para uma série homóloga de tensoativos a Equação 1.26 pode ser abreviada para

$$A = \Delta G_m^w / 2{,}3\ RT + K' \qquad \textit{Equação 1.26a}$$

e

$$B = -\Delta G_m^h / 2{,}3\ RT \qquad \textit{Equação 1.26b}$$

Tal análise descreve qualitativamente as observações empíricas relacionadas ao fato de que a constante **A** é relativamente invariável para um dado grupo polar e **B** mostra apenas pequenas mudanças nas diferentes séries homólogas de tensoativos iônicos. Para tensoativos não-iônicos, na ausência de contribuições elétricas ao processo de micelização, a importância relativa dos grupos hidrofóbico e hidrofílico muda. Hsiao *et al*[32]

desenvolveram relações empíricas entre a cmc e o número de grupos oxietilênicos em várias séries de tensoativos não-iônicos sob a forma

$$\ln cmc = A' + B'y \qquad \textit{Equação 1.28}$$

onde **A'** e **B'** são constantes relacionadas a um dado grupo hidrofóbico. Em todos os casos estudados, não é surpreendente que a cmc decresça à medida que a hidrofobicidade da molécula aumenta.

**Grupo Hidrofílico**

O efeito do grupo hidrofílico na concentração micelar crítica de uma série de tensoativos de mesma cadeia hidrofóbica pode também variar consideravelmente, dependendo da natureza da carga. Em solução aquosa, por exemplo, a concentração micelar crítica para uma cadeia hidrofóbica com 12 átomos de carbono com um grupo iônico é próxima de 0,001 mol/L, enquanto que para um não-iônico de mesma cadeia hidrofóbica está na faixa de 0,0001 mol/L. Tal resultado não é surpreendente tendo em vista que o fator principal que favorece à formação de micelas é o ganho de energia oriundo da redução das interações água-hidrófobo, enquanto que o efeito do hidrófilo, além de seu impacto na solubilidade em água, é trabalhar contra o processo de agregação. Para todos os tensoativos iônicos do tipo 1:1 que são completamente ionizados, a contribuição elétrica à dissolução e à formação de micelas é relativamente constante, pois as diferenças nos raios iônicos, nos graus de hidratação e em outras contribuições não elétricas resultam em pequenas diferenças entre os vários grupos.

Para os tensoativos iônicos mais comuns, a ordem do decréscimo dos valores de concentração micelar crítica para uma dada cadeia hidrocarbônica é: carboxilatos > sulfonatos > sulfatos[26].

**Contra-íons**

A energia livre de micelização para tensoativos iônicos contém um termo relacionado às interações do solvente, na maioria dos casos água, com o grupo iônico da cabeça polar. O grau de dissociação do grupo iônico, em termos de força de ligação, pareamento iônico ou

completa dissociação, influencia a magnitude de $\Delta G_m^w$ e, conseqüentemente, a concentração micelar crítica e o número de agregação do sistema. Uma vez que interações eletrostáticas entre grupos iônicos são tanto maiores quanto maior a dissociação, é de se esperar que a concentração micelar crítica de tensoativos em solução aquosa decresça à medida que o grau de ligação iônica aumente.

**Aditivos**

A maioria, se não todas, as aplicações industriais de tensoativos envolvem a presença de co-solutos e outros aditivos em solução aquosa de tensoativos. Estes co-solutos podem afetar o processo de micelização através de interações específicas com as moléculas de tensoativos (alterando, assim, a eficiência do tensoativo em solução) ou pela mudança da termodinâmica do processo de micelização por meio de interações com o solvente ou alteração de sua natureza. Exemplos de interações específicas entre moléculas de tensoativos e co-solutos são comuns quando o sistema contém materiais poliméricos.

**Eletrólitos**

Em solução aquosa a presença de eletrólitos causa um decréscimo na concentração micelar crítica da maioria dos tensoativos, com o maior efeito sendo encontrado para materiais iônicos. Soluções aquosas de tensoativos não-iônicos e anfotéricos mostram-se muito menos afetadas pela presença de eletrólitos.

O decréscimo observado para a concentração micelar crítica é devido à redução da repulsão eletrostática entre os grupos iônicos e, conseqüentemente, a uma menor contribuição destes no termo de energia livre oposto à micelização ($\Delta G_m^w$). Para tensoativos não-iônicos e anfotéricos o efeito do eletrólito é muito pequeno e a explicação geralmente mais aceita é baseada nas mudanças das propriedades de solvência da solução aquosa em relação ao grupo hidrofóbico. A solubilidade de muitos materiais em água pode ser significativamente alterada pela adição de eletrólitos neutros, denominada *salting out* quando há uma diminuição de solubilidade e *salting in* quando há um aumento. O efeito específico depende da natureza do eletrólito adicionado.

Mukerjee[33] e Ray[34 e 35] sugerem que as mudanças na concentração micelar crítica para tensoativos não-iônicos com a adição de eletrólitos estão relacionadas à quantidade de trabalho requerida para a ruptura da estrutura do solvente aquoso pela inserção da molécula tensoativa. Se o eletrólito adicionado age no sentido de aumentar o grau de estruturação, isto é, se aumenta a organização das moléculas de água, a introdução da molécula monomérica de tensoativo irá requerer uma quantidade de trabalho adicional para vencer o acréscimo de energia estrutural. O resultado líquido será um *salting out* do tensoativo e um decréscimo de concentração micelar crítica. Se, por outro lado, o eletrólito adicionado atua de modo a desorganizar o estrutura do solvente, então, o trabalho requerido é menor, o tensoativo sofre um efeito de *salting in* e a concentração micelar crítica aumentará.

A conclusão de que o efeito do eletrólito na concentração micelar crítica de tensoativos não-iônicos e anfotéricos é relacionada ao grupo hidrofóbico ao invés do grupo hidrofílico foi feita da seguinte maneira: embora o grupo hidrofílico, assim como o hidrofóbico, possua requerimentos energéticos para sua inserção na estrutura da água, tal requerimento energético é essencialmente invariável quer a molécula esteja presente no estado monomérico ou no estado agregado. Sua contribuição geral à energia livre de micelização, portanto, é pequena. O requerimento energético para o hidrófobo, entretanto, é significativamente diferente na micela em relação ao monômero, tanto que a força motriz para a micelização provém destes requerimentos energéticos.

A efetividade de um dado íon alterar o processo de micelização pode ser quantitativamente relacionada ao raio de hidratação dos íons adicionados, com a contribuição dos cátions e ânions sendo aproximadamente aditiva. Em geral, quanto menor o raio de hidratação do íon, maior é o seu efeito na concentração micelar crítica.

**Materiais Orgânicos**

Materiais orgânicos que têm baixa solubilidade em água podem ser solubilizados em micelas para produzir sistemas com teor orgânico substancial onde nenhuma solubilidade ocorre na ausência do tensoativo.

No processo de solubilização de compostos orgânicos imiscíveis com água em micelas, o tamanho do agregado e, portanto, a curvatura de sua superfície, pode mudar

significativamente. Tal mudança pode afetar a interação entre as porções dos tensoativos na micela, especialmente os grupos hidrofílicos na superfície da mesma. Mudanças nas interações hidrofóbicas entre as cadeias hidrocarbônicas, devido à inserção das moléculas de aditivos no centro da micela, também podem ocorrer. O efeito da presença do material solubilizado é usualmente produzir um decréscimo na concentração micelar crítica, sendo, entretanto, muito menor que o observado para a adição de um eletrólito forte ou mudanças devido a modificações estruturais na molécula de tensoativo.

Dos aditivos orgânicos de grande miscibilidade com água, tais como álcoois de cadeias curtas, dioxana, acetona, glicol e tetraidrofurano, não se espera uma partição no interior da micela quando presente em pequenas quantidades. Os efeitos de tais materiais na cmc são, portanto, pequenos[67]. À medida que os grupos alquílicos adquirem comprimento de cadeia superior a três átomos de carbono a atividade superficial inerente do álcool passa a ser significativa. Em altas concentrações, onde o aditivo pode ser considerado um co-solvente, os efeitos principais na cmc tornam-se evidentes. Tais efeitos são o resultado de mudanças nas propriedades solventes do sistema. A energia para trazer um grupo hidrófobo até a solução pode decrescer, levando a um aumento na cmc. De maneira inversa, o material aditivado resulta em uma redução na constante dielétrica da mistura solvente, o que tende a decrescer a cmc de tensoativos iônicos, devido a sua menor solubilidade e repulsão reduzida entre grupos hidrofílicos adjacentes na superfície micelar. O efeito líquido na concentração micelar crítica depende das magnitudes relativas destas tendências opostas. De qualquer forma, os efeitos são usualmente sem importância até que grandes concentrações de aditivos são alcançadas.

As propriedades de uma solução tensoativa mudam mais rapidamente com a introdução de pequenas quantidades de álcoois de cadeias longas. O estudo de tais efeitos é importante porque a maioria dos materiais tensoativos trazem impurezas oriundas do processo de preparação. A maioria dos efeitos observados pode ser atribuída à atividade superficial inerente aos álcoois de cadeias mais longas – preferencial adsorção nas interfaces e uma alta tendência à formação de micelas mistas.

## pH

Uma vez que os tensoativos mais modernos e mais importantes industrialmente são sais de ácidos fortes, é esperado que mudanças no pH da solução tenham um efeito relativamente pequeno, ou até nenhum, na concentração micelar crítica. Em soluções de sais de sulfato ou sulfonato, onde a concentração de ácido ou base excede significativamente à concentração de tensoativo, o excesso atua como um eletrólito neutro.

Diferente dos sais de ácidos fortes, os sabões de ácidos graxos exibem uma sensibilidade significativa ao pH. Uma vez que o grupo carboxilato não é completamente ionizado em pH próximo ou abaixo do $pk_a$, as interações eletrostáticas entre os grupos polares contrárias à formação da micela variam com o pH da solução, resultando em mudanças na concentração micelar crítica. Um resultado similar é observado para sais de alquilamônio em pH próximo ou acima do $pk_b$, resultando em um decréscimo da concentração micelar crítica. Quando está na forma ionizada, o ácido ou a base em excesso atuam como eletrólitos neutros.

É esperado que o pH não tenha efeito na concentração micelar crítica dos tensoativos não-iônicos. Entretanto, em valores muito baixos de pH é possível que a protonação do átomo de oxigênio da ligação éter possa ocorrer, o que, sem dúvidas, alteraria as características do sistema.

Os sistemas de tensoativos anfotéricos mostram sensibilidade ao pH dependente dos valores de $pk_a$ e $pk_b$ dos grupos substituintes. Em baixos valores de pH, materiais contendo grupos carboxílicos e grupos amino atuam como tensoativos catiônicos, enquanto que em altos valores de pH atuam como tensoativos aniônicos, de maneira análoga aos aminoácidos. Se o cátion é um sal de amônio quaternário, nenhuma sensibilidade ao pH é esperada, como no caso de grupos aniônicos de ácidos fortes. A sensibilidade ao pH dos tensoativos anfotéricos, portanto, varia de acordo com a estrutura específica considerada.

## Temperatura

Tem-se observado que a concentração micelar crítica da maioria dos tensoativos iônicos passa por um mínimo à medida que a temperatura é variada de 0 a 60-70°C[36]. O comportamento de materiais não-iônicos e anfotéricos não é tão previsível, embora tenha

sido verificado que alguns não-iônicos atinjam um valor de concentração micelar crítica mínimo por volta de 50°C[37].

Quando se considera as razões possíveis para os efeitos observados da temperatura sobre a concentração micelar crítica, parece claro que um dos pontos-chave é o grau de hidratação do grupo hidrofílico, uma vez que a estruturação das moléculas de água é muito sensível às mudanças de temperatura. À medida que a temperatura do sistema é aumentada o grau de hidratação diminui. O resultado líquido é uma perda dos fatores energéticos favorecendo a solução e um aumento na tendência à formação da micela. Entretanto, os eventos que reduzem a hidratação do grupo hidrofílico em temperaturas mais altas também reduzem as interações entre moléculas de água isoladas. O resultado é uma redução da magnitude do componente de energia livre atribuído ao efeito hidrofóbico, o que leva a um aumento na "solubilidade" da cadeia hidrofóbica na água, um resultado que é contrário à formação da micela. Uma vez que os dois efeitos de temperatura atuam em direções opostas, o resultado líquido de aumento ou diminuição da cmc depende das magnitudes relativas de ambos os efeitos.

#### 1.1.2.3 Eficiência, efetividade e estrutura do tensoativo

Quando se discute o desempenho de um tensoativo em diminuir a tensão superficial de uma solução é necessário levar em consideração dois aspectos envolvidos no fenômeno: (i) a concentração do tensoativo na fase contínua requerida para produzir uma dada redução na tensão superficial e (ii) a máxima redução na tensão superficial que pode ser obtida, não importando a concentração do tensoativo presente. Rosen[38] definiu a "eficiência" do tensoativo como sendo a concentração necessária para reduzir a tensão superficial de um valor pré-determinado, comumente 20mN/m, e "efetividade" como a máxima redução na tensão superficial que pode ser obtida pela adição de determinado tensoativo.

Uma vez que a redução da tensão superficial da solução depende da substituição das moléculas de solvente por moléculas de tensoativo na interface, a concentração relativa de tensoativo na fase contínua e interface serve como um indicador da eficiência de adsorção de um dado tensoativo e, portanto, é uma medida quantitativa da atividade do material. Para uma dada série homóloga de tensoativos de cadeia linear, como por exemplo, ($CH_3(CH_2)_nS$, onde **S** representa o grupo hidrofílico e **n** é o número de grupos metilênicos na cadeia) em

água uma análise da termodinâmica de transferência da molécula do tensoativo da fase contínua para a interface leva à conclusão de que a eficiência de adsorção depende diretamente do comprimento da cadeia hidrofóbica. Se a energia de transferência puder ser dividida em componentes relacionados aos grupos metila terminais em uma molécula de cadeia estreita ($\Delta\Gamma_t^m$-$CH_3$), aos grupos metilênicos subseqüentes ($\Delta\Gamma_{tr}^n$-$CH_2$-), ao grupo hidrofílico ($\Delta\Gamma_{tr}^s$-S), e, conforme sugerido por Rosen[38], uma redução padrão de 20mN/m for escolhida, a eficiência do tensoativo pode ser definida como o logaritmo negativo da concentração requerida para produzir uma redução de 20mN/m na tensão superficial, de maneira que:

$$-\log C_{20} = pC_{20} = n(-\Delta\Gamma_{tr}^n / 2{,}3RT) + (-\Delta\Gamma_{tr}^s / 2{,}3RT) + K \qquad \textit{Equação 1.29}$$

onde $K = -\Delta\Gamma_{tr}^m$.

Para um dado grupo polar **S** sob condições constantes de temperatura e composição de solvente, a equação de eficiência mostra uma dependência direta do comprimento da cadeia hidrocarbônica.

Uma vez que a eficiência está diretamente relacionada à termodinâmica de transferência da cadeia da fase contínua para a interface, é razoável esperar que modificações na cadeia hidrofóbica que alterem tais características, isto é, mudanças no caráter hidrofóbico do tensoativo, produzam mudanças no valor de $C_{20}$.

A natureza da carga em um tensoativo iônico, dentro de limites, parece ter apenas um pequeno efeito na eficiência de adsorção do tensoativo, sendo, novamente a natureza do grupo hidrofóbico que predomina. Algum efeito é observado, no entanto, se o contra-íon da carga primária possui com este um "íntimo" pareamento iônico, isto é, não possui grande solvatação no sistema, uma vez que, com isso, confere uma carga elétrica líquida menor às moléculas adsorvidas na interface. A adição de um eletrólito neutro a uma solução de tensoativo produz um resultado similar no aumento da adsorção de um dado tensoativo.

Até o momento foi visto que a eficiência de adsorção do tensoativo na interface solução/vapor e a concentração requerida para a redução da tensão superficial dependem basicamente da natureza de seu grupamento hidrofóbico, sendo pouco afetadas pela natureza do grupo hidrofílico.

A escolha de 20 mN/m como um valor padrão para a redução da tensão superficial

para a definição do parâmetro eficiência parece bastante conveniente embora arbitrária. Quando se discute a efetividade de adsorção definida em termos da máxima redução de tensão superficial independentemente da concentração do tensoativo, o valor de $\gamma_{min}$ determinado depende somente do sistema em si e representa um ponto mais acertado para referência da efetividade. O valor de $\gamma_{min}$ para um dado tensoativo depende de um dos dois fatores: (i) o limite de solubilidade ou temperatura de Krafft ($T_K$) do composto e (ii) a cmc.

Se os tensoativos são usados abaixo de sua temperatura de Krafft sua atividade não pode atingir o nível máximo como determinado pela termodinâmica de agregação, sendo incapazes de atingir o grau máximo de adsorção na interface solução/vapor. É importante, portanto, saber o valor de $T_K$ para um dado tensoativo antes de considerar a sua aplicação. Muitos tensoativos, entretanto, são usados em temperaturas muito acima do ponto de Krafft, de maneira que o fator que controla sua efetividade é a cmc.

Quando se examina a forma da curva de tensão superficial, verifica-se que esta se aproxima da linearidade em concentrações próximas da cmc. É possível mostrar que a efetividade de adsorção de um tensoativo, $\Delta\gamma_{cmc}$, pode ser quantitativamente relacionada à concentração do tensoativo na qual a equação de Gibbs torna-se linear, $\mathbf{C_1}$, à tensão superficial relativa a $\mathbf{C_1}$, $\gamma_1$ e à cmc, pela seguinte fórmula geral

$$-\Delta\gamma_{cmc} = (\gamma_0 - \gamma_1) + 2{,}3\Omega RT\Gamma_m \log(C_{cmc}/C_1) \qquad \textit{Equação 1.30}$$

onde $\gamma_0$ é a tensão superficial do solvente puro e $\Gamma_m$ é o excesso de superfície máximo de tensoativo adsorvido na interface. O fator $\Omega$ é relativo ao número de moléculas ou unidades atômicas que se adsorvem na interface com a adsorção de cada molécula de tensoativo; para tensoativos não-iônicos ou materiais iônicos na presença de um excesso de eletrólito neutro o valor de $\Omega$ é 1; para tensoativos iônicos $\Omega$=2, uma vez que um contra-íon deve ser adsorvido para cada molécula de tensoativo resultando em um total de duas espécies.

Da Equação 1.30, verifica-se que a efetividade de um tensoativo na redução da tensão superficial de uma solução é relacionada a três fatores principais: (i) a concentração micelar crítica do tensoativo, (ii) a concentração de tensoativo requerida para atingir a tensão superficial na qual a equação de Gibbs começa a ser linear, $\mathbf{C_1}$, e (iii) a concentração máxima de excesso de superfície do tensoativo $\Gamma_m$ na saturação da superfície. Rosen[38] sugere que a efetividade de um tensoativo pode ser convenientemente quantificada pelo uso

de um valor de $C_1$ no qual a tensão superficial seja reduzida de 20 mN/m, assumindo $\Gamma_{20} \cong \Gamma_m$. A aplicação da Equação 1.30 permite o cálculo de uma quantidade padrão, cmc/$C_{20}$, que serve como uma medida geral útil da efetividade do tensoativo.

Freqüentemente, observa-se que a eficiência e a efetividade de tensoativos na redução da tensão superficial de uma solução não "caminham no mesmo sentido". Materiais que produzem uma redução significativa na tensão superficial em baixas concentrações (isto é, mais eficientes) são menos efetivos (ou seja, têm valores pequenos de $\Gamma_m$), do que decorre uma relação complexa entre adsorção na interface e formação de micelas na solução.

Em uma aproximação molecular, os fatores conflitantes podem ser vistos conceitualmente como decorrentes dos diferentes papéis da estrutura molecular no processo de adsorção. A eficiência do tensoativo está relacionada à extensão de adsorção na interface, como uma função da concentração do tensoativo no seio da solução (a concentração necessária para produzir uma tensão superficial de 20 mN/m, $C_{20}$, ou excesso de superfície, $\Gamma_{20}$ naquele ponto). A uma concentração muito abaixo daquela na qual se tem a formação de micelas, a eficiência pode ser estruturalmente relacionada à hidrofobicidade da cauda do tensoativo e à natureza do grupo hidrofílico. Para uma dada série homóloga de tensoativos, a eficiência é função da termodinâmica de transferência da cadeia hidrofóbica do tensoativo do seio da solução para a interface ou superfície. A Figura 1.6 ilustra graficamente o efeito da adição de grupamentos metilênicos na cadeia hidrofóbica de um tensoativo na tensão superficial.

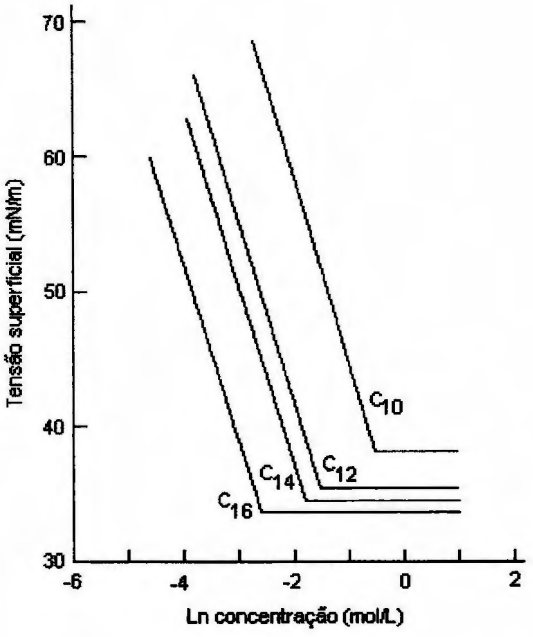



*Figura 1.6 – Representação esquemática dos efeitos do comprimento da cadeia hidrofóbica na concentração micelar crítica do tensoativo e no mínimo de tensão superficial*[1]

Enquanto o papel da estrutura molecular na determinação da eficiência do tensoativo é primordialmente termodinâmico, seu papel na efetividade é mais diretamente relacionado ao tamanho das porções hidrofóbica e hidrofílica das moléculas adsorventes. Quando se considera a adsorção de moléculas na interface, verifica-se que o número máximo de moléculas que podem ser acomodadas em uma dada área depende da área ocupada por cada molécula. Esta área, em uma boa aproximação, é determinada pela área seccional da cadeia hidrofóbica ou pela área requerida para o arranjo dos grupos polares no melhor empacotamento possível, predominando o efeito de maior magnitude.

Para um tensoativo iônico de cadeia linear do tipo 1:1, verifica-se que o efeito do grupo polar predomina de tal maneira que, para uma dada série homóloga, o mínimo de tensão superficial obtido cai gradativamente com o comprimento da cadeia hidrocarbônica.

Uma vez que o decréscimo da tensão superficial está diretamente relacionado à adsorção do excesso de superfície do tensoativo pela equação de Gibbs, uma redução na quantidade de material que pode ser adsorvido em uma dada área superficial reduz o valor mínimo da tensão superficial.

A tensão superficial depende da orientação das moléculas adsorvidas na interface, com o máximo de redução de tensão superficial resultante de uma orientação essencialmente perpendicular entre o hidrófobo e a interface. Para monocamadas solúveis, tais como as consideradas nesta discussão, tal orientação é afetada diretamente pela proximidade das moléculas vizinhas. Assim, fatores que causam um aumento na separação molecular também permitem às moléculas adsorvidas inclinarem-se mais em relação à superfície, produzindo uma redução na tensão superficial menos efetiva, conforme se poder verificar na Figura 1.7.

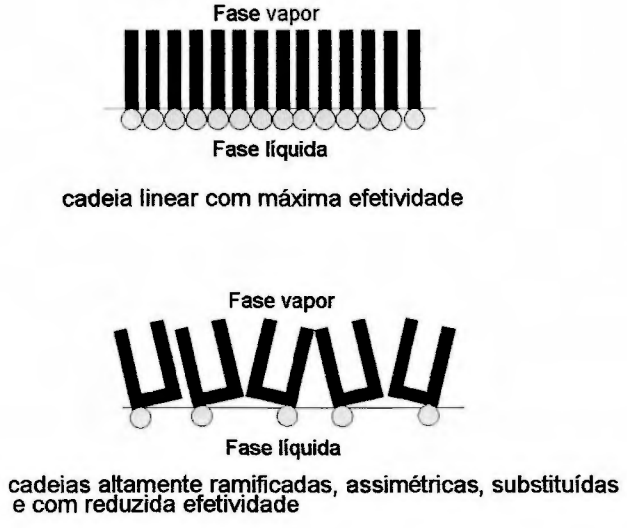



*Figura 1.7 – O papel da estrutura do tensoativo e seu empacotamento na superfície na determinação da máxima eficiência de adsorção*[1]

Em geral, enquanto um aumento da cadeia carbônica em uma série de oito a vinte átomos de carbono tem um efeito muito pequeno na efetividade de um tensoativo, a introdução de grupos polares, tais como insaturação etilênica, ligações éter, éster ou amida ou grupos hidroxila localizados muito distantes da cabeça polar do tensoativo, usualmente resultam em um abaixamento significativo de ambas a eficiência e efetividade do tensoativo, comparado ao material similar com nenhum grupamento polar secundário. Tal resultado é atribuído a mudanças na orientação da molécula adsorvida em relação à superfície devido a interações entre o grupo polar secundário e água. Se o grupo polar estiver muito próximo da

cabeça hidrofílica o efeito devido a sua orientação será muito menor, embora ainda possa ser significativo na cmc do material.

### 1.1.2.4 Processo de adsorção[1]

A região do espaço compreendida entre a vizinhança de duas fases imiscíveis é geralmente referida como interface e representa a região de transição, na qual as características físicas e químicas do seio da solução mostram uma mudança abrupta (em uma escala macroscópica) em relação às demais regiões do sistema. Em uma escala microscópica, no entanto, tais mudanças devem ocorrer ao longo de uma distância em escala molecular. Para tratar quantitativamente o fenômeno relacionado à atividade superficial é necessário definir matematicamente a localização da linha divisória ou superfície, na qual, presumidamente as mudanças ocorrem. Por conveniência assume-se que uma superfície divisória pode ser definida, conforme mostra a Figura 1.8, onde um plano ideal (S-S) separa as fases 1 e 2. Na realidade, especialmente na adsorção na interface, tal modelo ideal é irreal. O filme interfacial possui não apenas um espessura finita relacionada ao tamanho da molécula adsorvente, mas também altera a natureza das moléculas das fases 1 e 2 localizadas próximas à interface, resultando em uma região interfacial na qual a composição muda mais ou menos continuamente ao longo da distância.

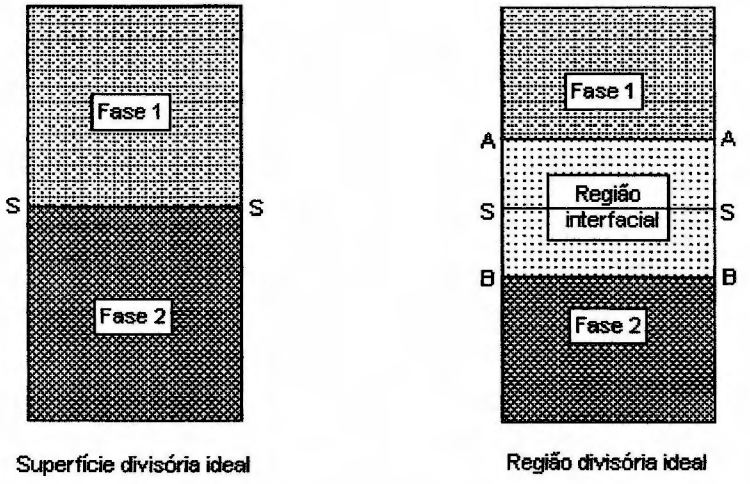



*Figura 1.8 – Superfícies divisórias entre interfaces fluidas[1]*

Vale a pena reiterar que o termo geral interface se refere à vizinhança existente entre duas fases quaisquer – sólido/sólido (S/S), sólido/líquido (S/L), sólido/vapor (S/V), líquido/líquido (L/L) ou líquido/vapor (L/V). É usual, entretanto, adotar o termo superfície com referência aos sistemas nos quais uma das fases é gasosa. Assim, no contexto deste trabalho, o termo interface é usado para os mais diversos tipos de "fronteiras" entre substâncias imiscíveis distintas e o termo superfície aplica-se aos sistemas sólido/vapor e líquido/vapor.

Quando se discute o processo de adsorção há dois aspectos que devem ser considerados: (i) o efeito das espécies adsorvidas no equilíbrio interfacial energético do sistema e (ii) a cinética do processo de adsorção.

Se o conceito idealizado do plano matemático dividindo duas fases é empregado para representar a interface, a adsorção de um componente nesta região pode ser convenientemente figurada como a existência de uma concentração do material adsorvido $n_i^s$ que difere de sua concentração em uma ou outra fase da solução $n_i^b$, onde **s** denota a fase-superfície e **b** a solução (do inglês *bulk*). A quantidade do componente **i** na fase-superfície em excesso àquela que estaria presente se cada fase se estendesse até o plano S-S sem mudar a sua composição é referida como concentração de excesso de superfície de **i**, $\Gamma_i$.

$$\Gamma_i = n_i^s / A \qquad \textit{Equação 1.31}$$

onde **A** é a área interfacial. Em princípio, $\Gamma_i$ pode ser tanto positivo quanto negativo, pois seu valor é determinado pela escolha arbitrária da localização da superfície divisória S-S.

Quando a adsorção na interface ocorre, sua energia é alterada. Para entender e predizer o papel dos tensoativos no processo de adsorção é necessário conhecer a quantidade de material adsorvido na interface de interesse. A equação de Gibss, que correlaciona as mudanças na energia interfacial e a composição da solução, é a base para entender a termodinâmica do processo de adsorção. Sob condições de pressão e temperatura constantes a equação básica é dada por

$$d\gamma_i = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \Gamma_3 d\mu_3 - \ldots \qquad \textit{Equação 1.32}$$

onde $\gamma_i$ é a energia interfacial, $\Gamma_i$ é o excesso de superfície do componente **i** na interface e $\mu_i$ seu potencial químico na solução.

A mudança na energia livre **G** do sistema pode ser dada por

$$dG = -SdT + VdP + \gamma dA + \Sigma\mu_i dn_i \qquad \textit{Equação 1.33}$$

onde **G**, **S**, **P**, **V** e **T** têm seus significados termodinâmicos clássicos e **A** e $\mathbf{n_i}$ são definidos como anteriormente. No equilíbrio e sob condições constantes de **T**, **P** e $\mathbf{n_i}$ a Equação 1.33 se reduz a

$$dG = \gamma dA \qquad \textit{Equação 1.34}$$

Se o excesso de superfície do componente **i** varia na adsorção, então

$$d\gamma_i = -\Sigma\,(n_i^s / A)\, d\mu_i = -\Sigma\,\Gamma_i\,\mu_i \qquad \textit{Equação 1.35}$$

Conforme mencionado anteriormente, o valor de $\Gamma_i$ é definido pela escolha da localização da superfície divisória. Para simplificar a matemática é conveniente definir S-S de modo que o excesso de superfície de um componente, usualmente uma das fases do sistema, seja nula. Para um sistema simples de dois componentes (componente 2 dissolvido no componente 1, por exemplo) a Equação 1.35 se reduz a

$$d\gamma = -\Sigma\,\Gamma_2\, d\mu_2 \qquad \textit{Equação 1.36}$$

O potencial químico ($\mu$) de uma espécie é relacionado a sua atividade por

$$\mu_2 = \mu_o + RT \ln a_2 \qquad \textit{Equação 1.37}$$

de modo que

$$d\mu_2 = RT\, d\ln a_2 \qquad \textit{Equação 1.38}$$

e

$$d\gamma = -\Gamma_2 RT\, d\ln a_2 \qquad \textit{Equação 1.39}$$

Para soluções diluídas onde o coeficiente de atividade do soluto é aproximadamente a unidade, a atividade pode ser substituída pela concentração, $\mathbf{c_2}$. A equação de Gibbs é então escrita na sua forma mais comumente encontrada

$$\Gamma_2 = -1 / RT\, (d\gamma / d\ln c_2) \qquad \textit{Equação 1.40}$$

Nos sistemas onde a energia interfacial pode ser determinada diretamente (em

sistemas líquido/líquido e líquido/vapor, por exemplo) a Equação 1.40 pode ser usada para determinar a concentração do excesso de superfície das espécies adsorvidas e, em princípio, relacioná-la à estrutura da molécula. É, portanto, uma ferramenta útil para a caracterização de uma espécie tensoativa no nível molecular e auxilia na interpretação dos fenômenos de superfície onde a energia interfacial não pode ser medida diretamente (sistemas envolvendo uma superfície sólida, por exemplo), mas somente a concentração superficial.

#### 1.1.2.4.1 Estrutura do tensoativo e adsorção na interface ar/água

O efeito de um aumento no comprimento da cadeia hidrofóbica no processo de adsorção depende grandemente da orientação das moléculas adsorvidas na superfície. Se a adsorção é perpendicular à superfície do substrato, em um arranjo empacotado, um aumento no comprimento de uma cadeia carbônica linear resulta em uma mudança significativa no número de mols de tensoativo adsorvido por unidade de área superficial na saturação[42]. Uma vez que a área seccional de uma molécula de cadeia linear adsorvida perpendicularmente não muda muito com o aumento do comprimento de cadeia, praticamente não há mudanças no processo de adsorção. Além disso, muitos, se não a maioria, dos grupos hidrofílicos têm uma área seccional na adsorção maior que os grupos de hidrofóbicos lineares e são, portanto, um fator limitante na determinação do número de moléculas de tensoativos que podem ser adsorvidas por uma unidade de área da superfície.

Se o modo de adsorção é essencialmente perpendicular, mas não altamente empacotado, ou se as moléculas são levemente inclinadas, deve haver algum aumento na eficiência do processo à medida que o comprimento da cadeia alquílica é aumentado. Novamente, tal efeito não é surpreendente quando se considera que um grupo alquílico maior pode levar a interações laterais entre moléculas de tensoativos devido à forças de atração, tornando possível uma maior densidade de empacotamento para as cadeias mais longas[43].

Se a orientação dos hidrófobos é paralela à superfície (em "trens", por exemplo), como ocorre com materiais que têm dois grupos hidrofílicos em uma das extremidades do tensoativo ou grupos aromáticos que podem ser polarizados, então a eficiência da adsorção diminui à medida que o comprimento da cadeia aumenta[44]. Em uma orientação paralela um

maior comprimento de cadeia obviamente aumenta a área por molécula requerida à adsorção e uma completa cobertura da superfície é atingida pela adsorção de poucos mols de tensoativo[45].

Mudanças significativas nos parâmetros de adsorção podem ocorrer com mudanças do pH da solução, uma vez que a variação de pH pode converter o tensoativo de uma espécie iônica a uma espécie não carregada ou ainda de carga oposta.

## 1.2 Acilamidobetaínas

O termo tensoativo anfótero foi utilizado pela primeira vez por Mannheimer[46] em 1940 e é, até hoje, muito adequado para descrever a funcionabilidade dos derivados de imidazolinas, uma vez que estes compostos se comportam como tensoativos catiônicos ou aniônicos em função do pH do meio.

Outra citação sobre a nomenclatura e classificação dos tensoativos anfóteros é feita por Moore[47], que relata como verdadeiros tensoativos anfóteros aqueles cujos grupos catiônico e aniônico estão ionizados em uma mesma extensão na região de seu ponto isoelétrico, ou seja, não há tamponamento e a formação de sal interno é máxima nesta região.

$$A^{-}\ R_1\overset{+}{N}H_2(CH_2)_nCOOH \xrightleftharpoons{HA} R_1\overset{+}{N}H_2(CH_2)_nCOO^{-} \xrightleftharpoons{MOH} R_1NH(CH_2)_nCO\overset{-}{O}M^{+} \qquad (48)$$

As acilamidobetaínas estudadas neste trabalho pertencem à classe dos tensoativos anfóteros, referenciadas muitas vezes como betaínas, simplesmente.

A betaína ou acetato de trimetilamônio é um produto natural que de acordo com Krüger[49] foi isolado pela primeira vez por Scheiber a partir da beterraba (*Beta vulgaris*). Brühl[50] propôs o termo betaínas para denominar os compostos cuja estrutura fosse similar ao produto natural acetato de trimetilamônio.

A nomenclatura destes compostos pode ser feita de acordo com os aminoácidos dos quais são considerados como derivados. Assim, a N-dodecil-N,N-dimetil-N-carboximetilamônio betaína é tratada por alguns autores como N-dodecil-N,N-dimetilglicina.

A nomenclatura recomendada[51 e 52] para este composto (e seus similares) o refere como acetato de dodecildimetilamônio, sendo o termo betaína omitido.

O primeiro método de preparação de acilamidobetaínas foi desenvolvido a partir do que se sabia da fabricação de carboxibetaínas[53 a 55] por Cowen e Bellis[56]. Inúmeras foram as modificações propostas ao processo desenvolvido por estes pesquisadores, muitas delas, para atender diferentes tipos de aplicações e mercados, maior segurança de manuseio de matérias-primas, questões ambientais, toxicológicas e de logística de produção, para citar alguns exemplos.

A literatura não traz informações muito relevantes a respeito dos vários tipos possíveis de acilamidobetaínas e, por isso, a cocoamidopropil betaína é adotada como referência. A literatura, também, não cita muitos trabalhos referentes à cocoamidopropil betaína senão pertinentes à aplicação cosmética. Não há na literatura nenhum estudo similar ao que é proposto neste trabalho e, por isso, o tema é bastante interessante e vasto no que diz respeito aos assuntos que podem ser explorados. Muito se sabe sobre as aplicações da cocoamidopropil betaína, sobre seus efeitos como co-tensoativo em formulações diversas e sobre seus efeitos toxicológicos[57], porém pouco se dispõe sobre como estes efeitos são produzidos.

A cocoamidopropil betaína tem sido utilizada como tensoativo secundário (tensoativo usado em conjunto com o tensoativo primário, em maior proporção na formulação) em diversos produtos cosméticos, de cuidados pessoais e de higiene e limpeza, entre outros, devido, principalmente, as suas características toxicológicas e efeitos sinérgicos com os tensoativos primários, usualmente, alquil ou alquiléter sulfatos de sódio, muito amplamente utilizados nestes produtos[58].

Em geral, tensoativos secundários são usados para melhorar as propriedades da base tensoativa e otimizar o desempenho do produto final. Atualmente, o tensoativo secundário mais utilizado é sem dúvida a cocoamidopropil betaína. Sua introdução no mercado se deu em 1960. Nos Estados Unidos o mercado total de tensoativos anfóteros foi de 24500t (100% de ativo) em 1997, sendo que deste volume 20000t dizem respeito à soma cocobetaína e cocoamidopropil betaína, com a última certamente predominando. Os dados de mercado para a Europa Ocidental, também para o ano de 1997, embasam esta última afirmação, já que das 50.500t (100% de ativo) 43.000t representam cocoamidopropil betaína, 5000t os

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA

derivados de imidazolina e apenas 2000 cocobetaína. Estes dados mostram, de fato, que a cocoamidopropil betaína é o produto mais importante pertencente à classe dos anfóteros.

A combinação de cocoamidopropil betaína com lauril sulfato de sódio reduz a irritação à pele e membranas mucosas[59 a 62] e leva a um sensorial muito agradável. Além disso, as formulações são fáceis de espessar e desenvolvem uma espuma abundante, cremosa e estável.

A cocoamidopropil betaína tem como propriedades aclamadas a atribuição de um melhor desempenho de limpeza[63] e condicionamento às formulações de que faz parte[64, 65]. O uso de cocoamidopropil betaína é tão freqüente e seguro que encontra aplicação em produtos de higiene oral[66, 67], devido as suas excelentes propriedades toxicológicas.

A produção mundial de cocoamidopropil betaína tem atingido valores bastante expressivos, possibilitando seu uso em segmentos bastante competitivos cuja característica é a eficiência de performance a custos bastante reduzidos, como é o exemplo do segmento de detergentes líquidos para lavagem de roupas e louças. As betaínas são disponíveis no mercado na forma de soluções contendo 30% de ativos e 5 a 6% de cloreto de sódio[68-72], subproduto de sua preparação. Alguns tipos de betaínas, referidas como especiais, são disponíveis com menores teores de sal[68-72], maiores teores de ativos[73-95] e até mesmo na forma sólida[68-72, 96-99].

As pesquisas mais aprofundadas a respeito de betaínas são pertinentes a estudos de toxicidade destes produtos voltadas a atender os interesses do mercado, já que o apelo comercial das formulações que as contêm é a baixa irritabilidade à pele e aos olhos.

Diversas rotas de preparação têm sido propostas para a obtenção das betaínas de interesse comercial, sendo que as condições de processo variam de acordo com o produto específico que se deseja obter e, com isso, com as matérias-primas empregadas e especificação requerida para o produto final. As pesquisas pertinentes à preparação de betaínas têm se concentrado principalmente na melhoria dos processos de produção, com o objetivo de obter produtos cada vez mais inócuos e mais concentrados para a redução de custos logísticos.

### 1.2.1 Síntese de acilamidobetaínas

A preparação de acilamidobetaínas é realizada em duas etapas: obtenção da acilamidoamina intermediária por meio da reação de uma ácido graxo ou derivado com uma diamina adequada e sua quaternização com monocloroacetato de sódio ou similar.

As matérias-primas e as rotas de preparação de acilamidobetaínas variam de acordo com o produto específico que se deseja obter e sua especificação.

Durante os últimos dez anos, as pesquisas pertinentes à preparação de betaínas têm se concentrado principalmente na melhoria dos processos de produção. Os esforços têm objetivado predominantemente a fabricação de produtos cada vez mais puros, isto é, reduzindo-se a concentração dos residuais de matérias-primas e de produtos secundários, visto estarem relacionados às propriedades toxicológicas do produto. Outros trabalhos reportam estudos que levam à obtenção de soluções concentradas de betaínas, inclusive as betaínas sólidas. Todos os estudos reportados são pertinentes à etapa de quaternização.

A seguir são apresentados alguns estudos pertinentes às otimizações de síntese que têm levado à obtenção de betaínas cada vez mais puras e, em alguns casos isentas de seus contaminantes de síntese, cocoamidopropilamina, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, mono e dicloroacetato de sódio, aos quais se tem normalmente atribuído as causas de reações adversas.

#### 1.2.1.1 Reação de formação de amida

As condições de síntese reportadas na literatura pesquisada variam muito pouco de fabricante para fabricante. As diferenciações de processo são, em geral, função dos diferentes materiais de partida empregados na preparação da acilamidoamina. Como reagentes são utilizados, geralmente, triglicerídeos, ácidos graxos e/ou seus ésteres metílicos, e uma diamina adequada, na maioria dos casos, N,N-dimetil-1,3-diaminopropano ou N,N-dimetil-1,3-diaminoetano[100]. Fatores que afetam a escolha das matérias-primas de partida são a disponibilidade, o custo, a toxicidade e a aplicação desejada para a betaína.

O tipo de material graxo utilizado, usualmente óleo de coco hidrogenado ou ocasionalmente óleo de palmiste hidrogenado, determina a cadeia graxa da betaína,

conforme composição usual apresentada na tabela a seguir.

*Tabela 1.3 – Distribuição de cadeia graxa típica para cocoamidopropil betaína*

| Distribuição graxa | Composição (%p) |
|---|---|
| C8 | 7 |
| C10 | 6 |
| C12 | 49 |
| C14 | 19 |
| C16 | 9 |
| C18 | 10 |

Quando a reação é realizada a partir de um óleo (triglicerídeo), forma-se glicerol como co-produto. Este não tem influência negativa na maioria das aplicações, sendo muitas vezes até desejável na composição do produto, podendo permanecer no produto final, atingindo níveis de 2 a 3% em peso. Entanto, em algumas aplicações, parte do glicerol é removido por meio de separação de fases, que leva à obtenção do produto final contendo no máximo de 1% em peso de glicerol[68].

As acilamidobetaínas preparadas a partir de ácidos graxos são consideradas produtos mais nobres devido às etapas adicionais envolvidas na sua preparação (hidrólise, hidrogenação e remoção de glicerol dos óleos correspondentes), tanto que produtos de diversas composições graxas podem ser obtidos para aplicações específicas.

**Obtenção das acilamidoaminas intermediárias**

$$\underset{\text{ácido graxo}}{RCOOH} + \underset{\text{N,N-dimetil-1,3-diaminopropano}}{H_2NCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2} \xrightarrow[T]{} \underset{\text{sal de amônio}}{[RCOO^-H_3N^+CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2]}$$

$$\underset{\text{sal de amônio}}{[RCOO^-H_3N^+CH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2]} \xrightarrow[T]{} \underset{\text{acilamidoaminas}}{RCONHCH_2CH_2CH_2N(CH_3)_2} + H_2O$$

onde: R é o grupo alquílico do ácido graxo de partida

Na reação de formação de amida[83 a 89], geralmente, um excesso de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano é utilizado visando aumento da velocidade e do rendimento da reação. Ao

final da reação, o excesso de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano pode ser reduzido a concentrações próximas de 0,3%[83 a 89], por meio de destilação à pressão reduzida. Quando a preparação da acilamidobetaína é feita a partir de ácido graxo, o excesso de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano utilizado é usualmente maior, pois perdas por arraste pela água devem ser compensadas.

Um exemplo padrão da preparação da amidoamina intermediária é descrito por Hamann[83-89]. No processo descrito por Hamann, são reagidos sob refluxo óleo de coco e N,N-dimetil-1,3-diaminopropano em atmosfera de nitrogênio a 150-160°C. O término da reação de formação de amida é evidenciado por um índice de éster (indica o teor de óleo livre) inferior a 10 mgKOH/g. Nesta etapa, o excesso de N,N-dimetil-1,3-diaminopropano é destilado à pressão reduzida à mesma temperatura até sua isenção do produto (em geral, 10 ppm no máximo). A atmosfera inerte de nitrogênio minimiza a formação de produtos secundários decorrentes da degradação tanto dos materiais de partida quanto do produto final. Estes produtos, geralmente, conferem odor e aspecto indesejáveis às betaínas resultantes. Conforme se pode notar no exemplo, a temperatura adotada para a reação é superior ao ponto de ebulição da amina de partida e, com isso, torna-se necessário realizar a reação em condições de refluxo total para evitar as perdas deste reagente por destilação e arraste por nitrogênio. Em geral, um excesso de amina é utilizado para, além de compensar as perdas, deslocar o equilíbrio reacional no sentido de formação dos produtos, uma vez que o glicerol permanece no meio e dificulta a reação. Ao término da reação a amina em excesso é destilada à pressão reduzida até obtenção do produto nas especificações requeridas. A publicação de Hamann descreve, também, quais itens de análise são utilizados como parâmetros de processo.

Outro exemplo de obtenção de acilamidoaminas intermediárias na preparação de acilamidobetaínas é descrito nos trabalhos de O'Lenick[101 e 102], que adota condições de reações muito similares as de Hamann. Entretanto, O'Lenick, descreve a preparação de acilamidobetaínas diferenciadas em relação ao padrão de mercado. As acilamidoaminas descritas neste trabalho são obtidas a partir de óleos superiores (com mais de vinte átomos de carbono) ou seus derivados (ácidos carboxílicos ou ésteres metílicos), N,N-dimetil-1,3-diaminopropano e N,N-dietil-1,3-diaminopropano. Tais acilamidoaminas permitem obter produtos finais de propriedades muito diferenciadas. A temperatura de reação adotada situa-se na faixa de 180 a 200°C.

#### 1.2.1.2 Reação de quaternização

As diversas rotas de preparação propostas para a reação de quaternização na preparação de betaínas variam de acordo com a betaína específica que se deseja obter e, com isso, com as matérias-primas empregadas e a especificação requerida para o produto final. A maioria dos estudos reportados na literatura quanto à obtenção de acilamidobetaínas, no entanto, pode ser enquadrada em dois tópicos principais, conforme citado anteriormente: métodos de preparação visando obter soluções de betaína (i) isentas de contaminantes irritantes à pele, que em geral, são os residuais dos materiais de partida, tais como ácido mono e dicloroacético ou seus sais, acilamidoamina e N,N-dimetil-1,3-diaminopropano, etc. e em (ii) maior teor de ativo quanto possível[73-95], este último tópico totalizando a maior parte dos trabalhos.

Bade[73-77] em suas publicações faz referência à patente alemã DE 1062392 que descreve a preparação de xampus germicidas obtidos da reação de um ácido graxo com N,N-dimetil-1,3-diaminopropano para formar uma amida de ácido graxo, que é então quaternizada com um ácido halocarboxílico. As acilamidobetaínas obtidas desta forma são agentes tensoativos e podem ser utilizadas como detergentes. Elas são empregadas, principalmente, no segmento cosmético, por exemplo em xampus, destacando-se por possuírem excelentes propriedades de detergência e espuma, além de atividade germicida, extremamente desejada em formulações cosméticas.

As betaínas são utilizadas em larga escala pela indústria cosmética. Entretanto, tem-se verificado, ocasionalmente, que indivíduos com uma pele bastante sensível desenvolvem irritações atribuídas a impurezas inevitáveis contidas nas betaínas como um resultado do processo de fabricação[102-105]. Diversos estudos têm levado à conclusão de que o residual de acilamidoamina que não foi quaternizada na reação e o monocloroacetato de sódio residual são os responsáveis pela irritação da pele[102-105]. As betaínas disponíveis no mercado contêm aproximadamente de 0,3 a 3% em acilamidoamina livre.

A síntese de acilamidobetaínas é descrita em diversas publicações, das quais a patente americana US 3225074 é citada como referência, como, por exemplo, em alguns dos trabalhos de Bade[188, 202]. Em geral, a acilamidoamina terciária reage com o sal alcalino de um ácido halocarboxílico, usualmente, ácido cloroacético. A reação é conduzida em meio aquoso básico e o cloreto alcalino formado é deixado na solução da betaína. Tais betaínas

são, portanto, disponíveis no mercado a uma concentração de 30% de matéria ativa na forma de solução aquosa salina, embora existam também processos que contemplem a isenção completa dos sais, levando à obtenção de betaínas de aplicações específicas.

**Obtenção das acilamidobetaínas**

**Reação principal**

$$\underset{\text{acilamidoaminas}}{RCONH(CH_2)_3N(CH_3)_2} + \underset{\text{monocloroacetato de sódio}}{ClCH_2COONa} \xrightarrow[T]{} \underset{\text{acilamidobetaínas}}{RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-} + NaCl$$

**Reação secundária: hidrólise do monocloroacetato de sódio**

$$\underset{\text{sal sódio do ácido halocarboxílico}}{ClCH_2COONa^+} + H_2O \xrightarrow[NaOH\ e\ T]{} \underset{\text{sal sódio do ácido halocarboxílico}}{HOCH_2COONa} + NaCl$$

onde: R é o grupo alquílico do ácido graxo de partida

Sabe-se[104, 105] que a reação de quaternização com ácido halocarboxílico não é quantitativa e se processa, em geral, a até 90% da conversão teórica, mesmo com um excesso do ácido halocarboxílico. Os produtos de reação apresentam, tipicamente, entre 0,1 e 3% em peso de substâncias de partida não reagidas[104, 105]. Para a obtenção de produtos adequados quanto ao odor, cor e que sejam toxicologicamente inofensivos é necessário diminuir o teor de aminas livres e do agente de alquilação não reagidos a um nível tão baixo quanto possível, o que pode ser conseguido pela escolha de condições de reação adequadas ou pós-tratamentos dos produtos de reação[106].

Muitas tentativas têm sido feitas no intuito de remover a amina não quaternizada da mistura reacional ou convertê-la em um composto não irritante à pele. Bade[104 e 105] cita a patente alemã DE 2063422, como exemplo, a qual propõe a conversão da acilamidoamina não reagida no correspondente óxido de amida pela reação com peróxido de hidrogênio. A mistura assim obtida consiste de óxido de amida e betaína. Devido ao uso de grande quantidade de peróxido de hidrogênio requerida, Bade condena este procedimento por ser oneroso e requerer uma etapa adicional de processo. Outra desvantagem citada é o fato da reação entre a amina e o peróxido de hidrogênio não se processar de forma quantitativa e, com isso, ser necessária a decomposição do excesso de peróxido de hidrogênio, uma vez

que este também pode conduzir a processos irritativos, bem como incompatibilidade com determinados tipos de corantes, essências e demais componentes presentes em formulações diversas. Bade também afirma, referindo-se especificamente à patente alemã DE 2063422, que os produtos resultantes do pós-tratamento podem ser indesejáveis enquanto impurezas na solução tensoativa. A mesma observação é feita por Grüning[78], entretanto, referindo-se especificamente ao estudo publicado por Uphues *et al*[107 a 109]. Bade condena a linha dos pós-tratamentos como alternativa à diminuição do teor de agentes quaternizantes residuais nas soluções de betaínas, relatando que melhor que a "purificação" é a sua obtenção livre de impurezas. Entretanto, inúmeros trabalhos na linha do pós-tratamento têm sido publicados ultimamente[106-112, 116].

A característica essencial do processo proposto por Bade é que o pH durante toda a reação e, principalmente, ao final desta, deve permanecer na faixa de 7,5 a 10,5, medido a 98°C. Os processos até então conhecidos levavam à reação em solução neutra. A patente alemã DE 2063422, por exemplo, indica que as condições ideais de reação são baixa temperatura e pH próximo à neutralidade, provavelmente para evitar a decomposição parcial do agente quaternizante por meio de sua hidrólise. Sob estas condições, entretanto, o grau de conversão não passa de 90%. A alcalinidade é alta no início do processo, porém cai ao longo da reação abaixo da neutralidade devido ao consumo da acilamidoamina. Exemplos empregando o procedimento desenvolvido por Bade são descritos a seguir.

*Exemplo 1: preparação de cocoamidopropil betaína*[104, 105]

A um balão de três bocas equipado com agitador e condensador de refluxo, são adicionados 295g de cocoamidopropilamina (como ácido graxo é utilizado o ácido graxo de coco, cuja cadeia graxa varia de C8 a C18) e 128g de monocloroacetado de sódio juntamente com 775g de água. A mistura reacional é aquecida lentamente até 98°C. O pH é mantido em 9 pela adição contínua de solução de hidróxido de sódio 50%. O curso da reação é seguido pela determinação do residual de cocoamidopropilamina por meio de cromatografia de camada delgada, sendo que após um período de três horas a cocoamidopropilamina não é mais detectada. Um tempo de oito horas é requerido para a completa decomposição do monocloroacetato de sódio residual.

*Exemplo 2: preparação de laurilamidopropil betaína*[104, 105]

A um balão de três bocas equipado com agitador e condensador de refluxo, são adicionados 284g de laurilamidopropilamina (como ácido graxo é utilizado o ácido láurico) e 128g de monocloroacetado de sódio juntamente com 876g de água. A mistura reacional é aquecida lentamente até 98°C. O pH é mantido em 7,5 pela adição contínua de solução aquosa de hidróxido de sódio 50%. Como no exemplo 1, o curso da reação é seguido pela determinação do residual de laurilamidopropilamina por meio de cromatografia de camada delgada, sendo que após um período de cinco horas a laurilamidopropilamina não é mais detectada.

*Exemplo 3: preparação de estearilamidopropil betaína*[104, 105]

A um balão de três bocas equipado com agitador e condensador de refluxo, são adicionados 368,5g de estearilamidopropilamina (como ácido graxo é utilizado o ácido esteárico) e 128g de monocloroacetado de sódio juntamente com 4468g de água. A mistura é aquecida lentamente até 98°C. O pH é mantido em 10 pela adição contínua de solução aquosa de hidróxido de sódio 50%. Assim como nos outros exemplos, o curso da reação seguido pela determinação do residual de estearilamidopropilamina por meio de cromatografia de camada delgada, sendo que após um período de duas horas a estearilamidopropilamina não é mais detectada. Um intervalo de tempo de sete horas é requerido para a hidrólise completa do monocloroacetato de sódio residual.

Os três exemplos citados tratam da obtenção de acilamidobetaínas em diferentes teores de ativos. Isto sugere uma possível limitação quanto à obtenção de soluções de mesma concentração já que as diferentes acilamidobetaínas possuem diferentes comportamentos reológicos, o que também é uma característica de interesse. De fato, diversos estudos têm reportado tentativas de obtenção de betaínas em concentrações superiores à usual de 30%[97-120]. As soluções de betaínas de concentração superior a 30% formam fases semelhantes a géis não fluidos que, em contraste com as soluções de lauril éter sulfato de sódio, com o aumento de concentração não formam mesofases fluidas. Tais estudos concluem que a concentração crítica na qual se tem a formação dos géis não fluidos dependem parcialmente da cadeia carbônica da betaína. Além da redução dos custos com frete e estocagem a obtenção de soluções de betaínas de maior concentração leva a um benefício adicional que é a fabricação de produtos auto-preservantes frente à contaminação

microbiológica.

Uphues[107-109] afirma que, enquanto o problema do teor de aminas livres na solução de tensoativos *zwitteriônicos* pode ser considerada resolvida, mesmo um aquecimento por várias horas das soluções tensoativas resultantes em condições alcalinas somente leva a uma discreta diminuição do teor residual de agente quaternizante, outro contaminante usual das soluções de betaínas.

Uphues[107-109] propõe a redução do teor residual do agente quaternizante por meio de um tratamento posterior com amônia ou com um aminoácido de 2 até 8 átomos de carbono ou, ainda, com um oligopeptídeo. Este tratamento posterior é realizado aquecendo-se a solução de betaína recém-preparada, durante um período que varia, em geral, de uma a quatro horas, podendo estender-se em alguns casos até oito horas de reação. A reação deve ser conduzida em pH controlado na faixas de 7,5 a 9,5, sob a faixa de temperatura de 70 a 95°C. Alternativamente, a reação pode ser realizada sob temperaturas superiores e pressões variando entre 1 e 2 bar, visando redução do tempo reacional. Com este procedimento é possível obter soluções de betaínas com teores de monocloroacetato de sódio inferiores a 0,01% (referidos a 100% do teor de sólidos).

Seitz e Vybiral[110-112] propõem para a diminuição do teor do agente quaternizante residual um pós-tratamento que consiste de sua reação com um agente sulfonante adequado, levando a sua conversão a um sulfoácido. O processo como um todo, ou seja, a obtenção da solução de betaína e seu pós-tratamento com o agente de sulfonação, ocorre em tempo menor quando comparado ao pós-tratamento representado pela hidrólise do monocloroacetato de sódio a glicolato de sódio e é, por isso, bastante vantajoso, também porque o sulfoácido é um composto inócuo nas formulações cosméticas.

O processo desenvolvido por Setz e Vybiral[110-112] consiste de duas etapas reacionais, sendo que a primeira etapa trata da obtenção de uma solução aquosa de acilamidobetaína contendo a menor concentração possível de acilamidoamina, bastando para isso a utilização de um ligeiro excesso de agente quaternizante que é adicionado lentamente (5,5 horas) à mistura consistindo de água e acilamidoamina, pré-aquecida a 80°C. A mistura é mantida em reação por aproximadamente nove horas com ajuste constante do pH para a faixa de 8 a 10. Quando o residual de acilamidoamina decresce de 0,5%, dá-se início à segunda etapa do processo, que consiste do pós-tratamento da solução de acilamidobetaína com um

agente sulfonante adequado, em geral dióxido de enxofre, ácido sulfuroso, sulfito e hidrogenossulfito de sódio ou potássio, visando a redução do teor residual do monocloroacetato de sódio, derivando-o para um composto inócuo.

O pós-tratamento consiste da adição do agente sulfonante à solução de betaína à temperatura de 70 a 90°C em uma relação molar que depende do residual de monocloroacetato de sódio que se deseja obter. A reação é mantida nestas condições de uma a quatro horas.

Vale a pena salientar que o agente quaternizante é utilizado em sua forma ácida, ou seja, ácido monocloroacético, que traz como principais inconvenientes, sua alta toxicidade e poder corrosivo, requerendo condições de manuseio e equipamento diferenciados. Uma outra desvantagem deste método é a presença de quantidade residual do agente sulfonante, que pode, entretanto, ser oxidado a sulfato por meio de reação com oxigênio ou peróxido de hidrogênio. Este tratamento é indispensável quando o produto é destinado ao uso cosmético, uma vez que o agente sulfonante, em geral, sulfito ou hidrogenossulfito de sódio, é incompatível com uma série de corantes, fragrâncias e preservantes, tal como ocorre com o peróxido de hidrogênio que também deve ser eliminado da solução de betaína.

Por fim, as duas etapas adicionais, tratamento com peróxido de hidrogênio e sua eliminação completa da solução de betaína, acabam tornando o processo inviável para fins industriais, porque o possível ganho que se tem na redução do ciclo de produção não compensa os gastos com matérias-primas e custos fixos adicionais.

Grüning[78] propõe a síntese de betaínas em solução aquosa com base nos trabalhos de Bade, embora algumas pequenas diferenciações tenham sido introduzidas. Grüning condena, como Bade, os pós-tratamentos como alternativas para a diminuição do teor de agentes quaternizantes residuais nas soluções de betaínas, relatando que melhor que a "purificação" é a sua obtenção livre de quaisquer impurezas, sejam elas oriundas de matérias-primas ou de produtos do pós-tratamento.

No trabalho de Grüning[78] a faixa de temperatura de 115 a 180°C foi criteriosamente estudada, tendo-se definido uma faixa preferencial de 120 a 140°C para a síntese de cocoamidopropil betaína. Diversas condições experimentais foram propostas e estudadas por Grüning que adotou como referência o processo de preparação descrito na patente DE 2926479 de autoria de Bade. Grüning, contudo, descreve um estudo que avalia a influência

não somente da temperatura, mas também da pressão de reação e, ainda, da relação molar dos reagentes, na qualidade da betaína obtida segundo os residuais de mono e dicloroacetato de sódio. Seus trabalhos mostram que um aumento da pressão de reação não favorece a redução dos residuais de mono e dicloroacetato de sódio. Aumentando-se, no entanto, a temperatura de reação para 110°C (exemplo 3) e adotando-se uma pressão de 1,5 bar, após dez horas de reação, uma betaína contendo menores quantidades residuais de mono e dicloroacetato de sódio é obtida. A Tabela 1.4 resume as condições e resultados dos experimentos descritos nos exemplos 1, 2 e 3 tratados na patente DE 2926479, modificados por Grüning, objetivando a obtenção de menores teores de mono e dicloroacetato de sódio.

*Tabela 1.4 – Características das betaínas obtidas pelo processo desenvolvido por Bade (exemplo 1) com modificações propostas por Grüning (exemplos 2 e 3)*

| Condições e resultados | Exemplo 1 | Exemplo 2 | Exemplo 3 |
|---|---|---|---|
| $RM_{MCAS/CAPA}$ | 1,1 | 1,2 | 1,2 |
| NaOH | Sim | Sim | Sim |
| Temperatura (°C) | 98 | 100 | 110 |
| Pressão (bar) | atmosférica | 7 | 1,5 |
| Tempo de reação (h) | 8 | 10 | 10 |
| Sólidos(%g/g) | - | 35 | 35 |
| NaCl, (%g/g) | - | 5,5 | 5,5 |
| CAPA (%g/g) | - | ~0,1 | ~0,1 |
| MCAS (ppm) | <10 | 115 | <10 |
| DCAS (ppm) | 35 | 60 | 35 |

$RM_{MCAS/CAPA}$ = relação molar monocloroacetao de sódio / cocoamidopropilamina

Grüning também mostra em seu trabalho a preocupação de que betaínas têm sido extensamente utilizadas em formulações de produtos destinados à higiene corporal, sobretudo xampus e que, por isso, a presença de contaminantes causadores de irritação ou quaisquer outras alterações fisiológicas é extremamente indesejada. O procedimento de síntese por ele definido permite a obtenção de betaínas com tais características e, ainda, em um tempo reacional não proibitivo para fins industriais.

Os estudos realizados por Grüning permitiram definir os limites de temperatura nos quais a obtenção do produto nas características desejadas é possível. A temperatura inferior

foi definida como a temperatura mínima necessária à redução do teor residual de dicloroacetato de sódio, que de acordo com Grüning é de 115°C. Por meio de espectroscopia de RMN foi verificado haver 5% de impurezas na betaína, oriundas de sua decomposição térmica quando a reação é realizada a 180°C. Estabeleceu-se, assim, o limite superior de temperatura para a obtenção das acilamidobetaínas livres de impurezas residuais de matérias-primas.

Grüning mostra, ainda, que ao realizar a reação na ausência de hidróxido de sódio a redução dos teores residuais de mono e dicloroacetato de sódio se torna muito mais lenta. Os estudos realizados são apresentados resumidamente na Tabela 1.5.

*Tabela 1.5 - Características das betaínas obtidas pelo processo desenvolvido por Grüning*

| Condições e resultados | Exemplo 1 | Exemplo 2 | Exemplo 3 | Exemplo 4 | Exemplo 5 |
|---|---|---|---|---|---|
| $RM_{MCAS/CAPA}$ | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 | 1,2 |
| Temperatura (°C) | 120 | 140 | 140 | 160 | 180 |
| Pressão (bar) | 2 | 3,5 | 3,5 | 4,5 | 8 |
| NaOH | Sim | Sim | Não | Sim | Sim |
| Tempo de reação (h) | 8 | 4 | 8 | 4 | 4 |
| Sólidos (%p) | 35 | 35 | 35 | 35 | 35 |
| NaCl (%p) | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 5,5 |
| CAPA (%p) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| MCAS (ppm) | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |
| DCAS (ppm) | <10 | <10 | <10 | <10 | <10 |

Em outra publicação, Grüning[113] conclui que o tempo de reação para a redução dos teores residuais de mono e dicloroacetato de sódio varia de uma a dez horas, dependendo da temperatura da reação, que varia entre 115 e 180°C. Citando os estudos realizados em sua publicação anterior[78], Grüning[113] descreve exemplos adicionais que atentam para a obtenção de betaínas em duas etapas. A primeira etapa de reação é conduzida à temperatura de 80 a 100°C. O teor de cocoamidopropilamina é monitorizado continuamente por meio de cromatografia de camada delgada até sua redução parcial ou completa. A segunda etapa consiste em aquecer a mistura reacional até a temperatura de 115 a 180°C e mantê-la nestas condições até completa isenção de mono e dicloroacetato de sódio. Quando a reação é realizada em duas etapas obtém-se betaínas com as características requeridas pelo mercado em um tempo reacional satisfatório e sem utilizar um grande excesso de

monocloroacetato de sódio, já que sua decomposição por hidrólise é minimizada na primeira etapa de reação.

Os estudos de Grüning são referenciados por Seitz e Vybiral[114 e 115] em uma outra publicação para fins de comparação. Em relação as suas publicações iniciais[110-112], Seitz e Vybiral parecem cientes dos inconvenientes do processo desenvolvido anteriormente e propõem como principais modificações o uso de monocloracetato de sódio, em substituição ao ácido monocloroacético, como o agente quaternizante. Além disso, o pós-tratamento proposto não é mais realizado pela reação do monocloroacetato de sódio com um agente sulfonante, mas sim por meio da hidrólise do primeiro realizada em temperatura e pH ótimos. No resumo da publicação são citadas as faixas de pH e de temperatura, como sendo 1 a 14 e 95 a 170°C, respectivamente. Os exemplos citados contemplam valores restritos a estas faixas, porém distantes dos limites, talvez influenciados pelos resultados obtidos por Grüning[113], que em seu trabalho estudou criteriosamente a faixa de temperatura de 115 a 180°C.

Nos 18 exemplos citados por Seitz e Vybiral a temperatura máxima reportada é 135°C para um pH máximo de 12. É possível notar uma tendência em adotar valores de pH mínimos para as temperaturas maiores. Os autores relatam que com este procedimento são obtidas soluções de betaínas contendo teores de acilamidoamina e monocloroacetato de sódio inferiores a 0,5% e 10 ppm, respectivamente. Entretanto, os teores residuais de acilamidoamina não são citados por Seitz e Vybiral respeitante a cada exemplo descrito e é provável que, em alguns exemplos, principalmente os que utilizam altas temperaturas e altos valores de pH, não haja atendimento aos objetivos propostos pelo trabalho com relação a este item. Tal observação é embasada na própria publicação de Seitz e Vybiral reportando a reprodução de três exemplos representantivos do processo desenvolvido por Grüning[113], que adotam condições similares às utilizadas em seu trabalho, porém obtendo teores de amidoamina próximos de 2,5%, ao invés do teor de 0,1% reportado.

Um outro estudo, realizado por Behler[116], propõe um pós-tratamento da solução de betaína contendo alto teor de agente quaternizante residual com monoetanolamina em alta temperatura, ou opcionalmente em alta pressão. A base do trabalho de Behler parece ser os estudos de Uphues[106-109], tanto que os cita como referências. Apesar de Uphues reportar que o agente quaternizante residual é convertido a uma substância inócua, Behler afirma que os subprodutos da reação são indesejáveis na solução de tensoativos, não

mencionando, contudo, quais são os aspectos negativos impactados por estes subprodutos, nem pelos subprodutos formados durante o processo que propõe. Trabalhos desenvolvidos na linha de pós-tratamentos têm sido comuns em estudos diversos, já que para alguns fabricantes podem conduzir a um processo mais economicamente competitivo.

### 1.2.2 Propriedades físico-químicas

As propriedades de tensoativos *zwitteriônicos* (esta é uma maneira de denominar a classe de betaínas, termo alemão *Zwitterion* – íon híbrido) mostram grande dependência do tipo de carga da cabeça polar e do número de grupos metilênicos separando os sítios carregados[117]. Para estruturas similares, diferenças tais como maiores solubilidade e cmc da betaína em relação à classe de sulfobetaínas podem ser explicadas como resultado direto da maior hidrofilicidade do grupo carboxilato quando comparada a do grupo sulfonato, por exemplo. Nenhuma evidência é vista a respeito da formação de par iônico intramolecular, indicando que em um meio polar como o meio aquoso, a distância entre os centros de carga aumenta proporcionalmente com o aumento do número de grupos metilênicos entre os grupos de amônio quaternário e carboxilato[117]. O aumento da área da cabeça polar com o comprimento da cadeia leva a uma espuma e um espessamento da solução aquosa de características de pouco interesse.

Embora os tensoativos *zwitteriônicos* sejam formalmente sem cargas, eles contêm ambos os grupos hidrofílicos negativo e positivo na mesma molécula. Estas cargas opostas levam a grandes momentos de dipolo para as moléculas dos tensoativos *zwitteriônicos* com hidrofilicidades intermediárias entre as classes de tensoativos iônicos e não iônicos convencionais e, como tal, tensoativos *zwitteriônicos* têm propriedades de solução similares em alguns aspectos a ambos os tensoativos iônicos e não iônicos[117]. Por exemplo, muitas sulfobetaínas exibem temperaturas de Krafft, um fenômeno usualmente associado a tensoativos iônicos. Entretanto, diferentemente dos tensoativos iônicos, muitos tensoativos *zwitteriônicos* são muito solúveis em soluções aquosas em amplas faixas de pH, concentração, dureza e salinidade. Sua insensibilidade aos eletrólitos é típica de tensoativos não iônicos polietoxilados. Entretanto, a maioria das soluções de tensoativos *zwitteriônicos* não leva à separação de fases (ponto de névoa) quando aquecidas. Diferentemente dos tensoativos catiônicos tradicionais, as betaínas e sulfobetaínas são compatíveis com

tensoativos aniônicos em amplas faixas de concentrações.

A hidrofilicidade da cabeça polar aumenta à medida que a distância de separação de cargas intramolecular dos centros carregados aumenta, um resultado do aumento no momento de dipolo efetivo, uma vez que o momento de dipolo é relacionado a esta distância e as propriedades dielétricas do meio. Entretanto, a distância entre os centros de carga não é necessariamente proporcional ao número de unidades metilênicas separando-as, uma vez que a cadeia é flexível e pode adotar uma série de conformações[117].

A questão que surge é como os grupos carregados são orientados com respeito um ao outro e se esta estrutura é diferente para o tensoativo na forma monomérica e na forma micelar. Para um monômero em solução, considerações eletrostáticas sugerem que as cargas opostas estariam preferencialmente tão próximas quanto possível, resultando em uma estrutura cíclica, desde que a cadeia carbônica fosse suficientemente longa para que a tensão na cadeia metilênica não fosse muito grande. Este parece de fato ser o caso de moléculas em estado gasoso, mas em soluções aquosas, forças de solvatação contrariam o efeito da atração eletrostática, uma vez que os centros catiônico e aniônico estão tão distantes um do outro quanto possível[117]. A hidrofilicidade da cabeça polar também depende do tipo de grupo aniônico, observando-se a ordem $SO_4^{2-} < SO_3^{2-} << CO_2^{2-}$[118]. A estrutura na qual a cadeia metilênica está totalmente estendida e exposta ao solvente polar deve ser menos favorável que aquela na qual o contato entre a cadeia e o solvente é reduzido. Assim, mesmo no "simples" caso de um monômero há um balanço complexo de forças governando a estrutura e as propriedades da solução da molécula *zwitteriônica*.

Considerando-se agora uma micela de tensoativo *zwitteriônico* na qual as interações tensoativo-tensoativo e tensoativo-solvente são importantes, há pelo menos três possíveis estruturas conformacionais para interações de pareamento (Figura 1.9).

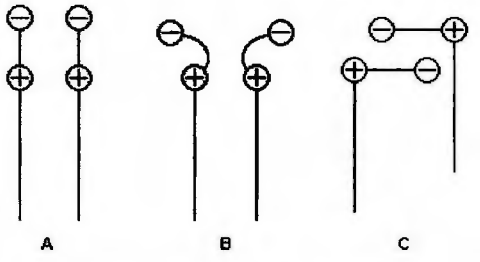



*Figura 1.9 – Possíveis interações de par iônico em tensoativos anfotéricos*[117]

Na estrutura A, as ligações da cadeia são rígidas, a distância entre os centros de carga é fixa pelo número de unidades metilênicas. Não há nenhum empacotamento ao redor das cadeias para formar pares iônicos. Na estrutura B, há interações intramoleculares entre os centros carregados devido à flexibilidade conformacional da cadeia. A flexibilidade leva à redução na distância de separação intramolecular de cargas e à possibilidade de formação de par iônico pelas cadeias mais longas. Na estrutura C, a interação entre cargas opostas é intermolecular, uma orientação que pode ser favorável para grupos polares adjacentes na superfície da micela. Esta forma em L tem sido postulada para fosfatidilcolinas (ou etanolaminas) em sistemas de bicamadas[119]. As conformações do monômero e da micela das moléculas de betaína de diferentes cadeias hidrofóbicas e de separação de carga intramolecular variada podem ser examinadas por mecânica molecular, espectroscopia de transformada de Fourier infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de RMN.

A seguir, são apresentadas diversas propriedades das carboxibetaínas, uma classe de tensoativos anfóteros similar às acilamidobetaínas, adotada como referência neste trabalho.

#### 1.2.2.1 Ponto de fusão

As propriedades das carboxibetaínas refletem fortemente sua característica de existência como sais internos[120]. As carboxibetaínas têm altos pontos de fusão, conforme se observa na Tabela 1.6.

*Tabela 1.6 – Pontos de fusão para alquildimetilamônio carboxilatos[121 a 123]*

| Cadeia hidrofóbica | Grupo carboxilato | Ponto de Fusão (°C) |
|---|---|---|
| $C_6H_{13}$ | Etanoato | 138-140 |
| $C_8H_{17}$ | Etanoato | 155-156 |
| $C_{10}H_{21}$ | Etanoato | 162 |
| $C_{12}H_{25}$ | Etanoato | 183 |
| $C_{14}H_{29}$ | Etanoato | 188-190 |
| $C_{16}H_{33}$ | Etanoato | 200-201 |
| $C_{12}H_{25}$ | Propionato | 137-137,5 |
| $C_{14}H_{29}$ | Propionato | 132,5-133 |
| $C_{16}H_{33}$ | Propionato | 129-130 |
| $C_{18}H_{37}$ | Propionato | 129-130,5 |

### 1.2.2.2 Redução da tensão superficial, concentração micelar crítica e propriedades micelares

A concentração micelar crítica de uma série de acetatos de alquildimetilamônio foi determinada por diferentes métodos (tensão superficial, solubilização de corantes, índice de refração e espalhamento de luz), mostrando todos a mesma ordem de grandeza. Na tabela que segue são apresentados somente os resultados referentes às medidas de tensão superficial.

*Tabela 1.7 – Concentração micelar crítica de acetatos de alquildimetilamônio*[121 a 124]

| Cadeia hidrofóbica | cmc (mol/L) |
|---|---|
| $C_8H_{17}$[a] | $1,7x10^{-1}$ |
| $C_8H_{17}$[a] | $2,5x10^{-1}$ |
| $C_{10}H_{21}$[a] | $1,8x10^{-2}$ |
| $C_{11}H_{23}$[a] | $6,6x10^{-3}$ |
| $C_{12}H_{25}$[b] | $1,7x10^{-1}$ |
| $C_{12}H_{25}$[c] | $1,6x10^{-3}$ |
| $C_{14}H_{29}$[b] | $1,8x10^{-4}$ |
| $C_{16}H_{33}$[b] | $2,0x10^{-5}$ |
| $C_{12}H_{25}$[c] | $1,98x10^{-3}$ |
| $C_{14}H_{29}$[c] | $1,96x10^{-4}$ |

[a]Forma anidra
[b]Monohidrato
[c]Grupos etil em substituição aos metil
[d]Sal HCl

Como se pode observar, os sais hidrocloretos das betaínas exibem valores de cmc muito similares às betaínas livres, indicando que estes são completamente ionizados em solução aquosa. O comprimento da cadeia graxa da betaína é o fator mais importante na cmc e na redução da tensão superficial.

Weers[117] determinou a cmc de uma série de tensoativos anfotéricos, na qual a diferenciação estrutural foi baseada no distanciamento das cargas da cabeça polar. Os resultados são mostrados na figura a seguir.

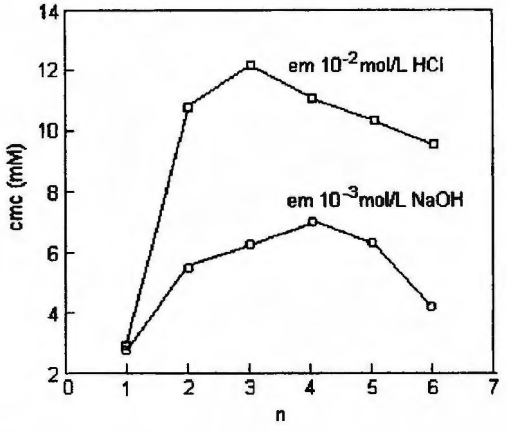



*Figura 1.10 – Concentração micelar crítica de dodecildimetilcarboxibetaínas em função da separação de carga dos grupos iônicos (n) e do pH*[117]

Ao aumentar a distância intramolecular dos dois sítios carregados um momento de dipolo maior é observado, o que tende a tornar a molécula mais hidrofílica, mas requer a adição de grupos metilênicos, os quais tendem a tornar a molécula mais hidrofóbica. Estes efeitos opostos são responsáveis pelo máximo na curva de cmc: o efeito geral do aumento do espaçamento entre os grupos carregados de 1 a 4 átomos de carbono é tornar a molécula mais hidrofílica e, portanto, aumentar a cmc; um maior aumento tem um efeito líquido de tornar a molécula mais hidrofóbica.

Chevalier[125] realizou um estudo muito similar ao de Weers[117], chegando praticamente às mesmas conclusões. Um aspecto interessante é a maneira de preparação dos compostos usados no trabalho: são preparados sais de ésteres de dodecildimetilamônio que são convertidos nas respectivas betaínas pela passagem em resina de troca iônica, garantindo que a betaína esteja completamente na sua forma de sal interno. Foram estudas as betaínas contendo de 1, 3, 4, 5, 7 e 10 átomos de carbono entre os grupamentos carregados. Os resultados estão na Tabela 1.8, apresentada a seguir.

*Tabela 1.8 – Concentração micelar crítica, área por molécula e tensão superficial na cmc*

| n | cmc (mmol/L) | Área por molécula ($Å^2$/molécula) | Tensão superficial na cmc (mN/m) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2,0 | 52 | 36,7 |
| 3 | 4,3 | 67 | 44,6 |
| 4 | 3,4 | 68 | 44,6 |
| 5 | 2,6 | 68 | 44,8 |
| 7 | 1,5 | 77 | 41,6 |
| 10 | 0,13 | 92 | 38,7 |

n = número de grupos metilênicos entre os grupamentos carregados

Estudos sobre a termodinâmica do processo de micelização mostram uma função linear do comprimento da cadeia carbônica em uma série homóloga de acetatos de alquildimetilamônio[120, 123, 126-130]. Assim, Molyneux[127] calculou a contribuição do grupo hidrofílico e do grupo metilênico na energia livre de micelização de acetatos de alquildimetilamônio. Os dados são mostrados na tabela a seguir.

*Tabela 1.9 – Contribuições na energia livre de micelização em solução aquosa*[120, 123, 126 a 140]

| Tensoativo | Hidrófilo (W) | T (°C) | $-\Delta G_{(-CH2-)}$ (kcal/mol) | $\Delta G_{(W)}$ (kcal/mol) |
|---|---|---|---|---|
| Acetato de alquildimetilamônio | $N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ | 20-23 | 0,68 | 3,34 |

Os incrementos de energia livre por grupo metilênico são similares às classes de tensoativos em geral, cerca de –0,65±0,02 kcal/mol, indicando que as estruturas internas das micelas são semelhantes[120, 126 a 130]. A contribuição do grupo hidrofílico é positiva, mostrando que a micelização é um processo endotérmico.

Cálculos da entalpia e entropia padrão de micelização foram realizados a partir dos dados de Swarbrick e Daruwala (Tabela 1.10). Swarbrick e Daruwala calcularam o calor de micelização do grupo $N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$ como sendo 2,3 kcal/mol.

Swarbrick[142] conduziu estudos da adsorção de uma série de homólogos de acetatos de alquildimetilamônio na interface ar/água e calculou as contribuições do grupo hidrofílico e dos grupos metilênicos da cadeia hidrofóbica na energia livre. Comparando os valores obtidos com os apresentados na Tabela 1.10, verificou que em concentrações muito abaixo

da cmc a adsorção na interface é energeticamente favorecida frente à micelização.

*Tabela 1.10 – Entalpia e entropia padrão de micelização para acetatos de alquildimetilamônio*[142]

| Hidrófobo | Faixa de temperatura (°C) | $\Delta H^o$ (kcal/mol) | $\Delta S^o$ (cal/mol°C) |
|---|---|---|---|
| $C_{10}H_{21}$ | 20-37 | 0,92 | 18,5 |
| | 43-65 | -0,61 | 13,7 |
| $C_{11}H_{23}$ | 25-35 | 0,95 | 21,0 |
| | 35-65 | -0,78 | 15,4 |
| $C_{12}H_{25}$ | 10-57 | -1,40 | 15,5 |

## 1.3 Métodos experimentais utilizados na determinação das propriedades físico-químicas

São muitos os métodos experimentais que podem ser utilizados para determinação das propriedades físico-químicas de tensoativos. A seguir são citados e comentados os métodos mais apropriados à realização do presente trabalho.

### 1.3.1 Concentração micelar crítica

Qualquer propriedade físico-química que sofra alteração com a formação de micelas pode servir como meio de determinação da cmc, desde que as medidas possam ser feitas com precisão. Assim sendo, a cmc pode ser determinada por meio de medidas de condutância elétrica, espalhamento de luz, tensão superficial, auto-difusão, ressonância magnética nuclear, solubilização de corantes, pressão de vapor, pressão osmótica, velocidade de ultrassom, viscosidade, entre outras. Como utilizou-se o método da tensão superficial neste trabalho, o mesmo é discutido com maior detalhamento.

Na literatura encontram-se duas denominações de tensão superficial: dinâmica e estática. A primeira se refere às medidas feitas logo após a formação da superfície líquida quando esta ainda não atingiu o equilíbrio. Os valores variam com o tempo e se correlacionam com a teoria de difusão das moléculas dentro das superfícies. Tornam-se importantes na solução de problemas experimentais como velocidade de umectação por soluções de tensoativo ou adsorção de estabilizantes nas gotículas de emulsão durante sua

preparação. O segundo se refere à medida de tensão superficial quando a solução já atingiu o equilíbrio.

Existem vários métodos experimentais para a determinação da tensão superficial. A escolha do mais adequado depende da precisão desejada, disponibilidade do equipamento e condições experimentais. Desta forma algumas opções são o método da altura do capilar, do volume ou peso da gota, do anel de Du Noüy, da pressão da bolha e da balança de Wilhelmy.

Neste trabalho foi utilizado o método do anel, que se baseia na medida da força requerida para destacar um anel da superfície do líquido, após o sistema atingir o equilíbrio. O equipamento, denominado de tensiômetro de Du Noüy, consiste basicamente de uma balança de torção e um anel de platina. O procedimento do método é simples e não necessita de grande volume de solução.

A teoria simples do anel assume que a força para destacá-lo é igual ao produto do valor da tensão superficial e o comprimento da superfície destacada. Assim, para um anel de raio **R**

$$F = 4\pi R\gamma \qquad \textit{Equação 1.41}$$

onde **F** é a força para destacar o anel.

Para medidas absolutas é necessário aplicar um fator de correção[143] em função do volume do líquido acima da superfície plana formado quando o anel tem força máxima de destacar, do raio do fio de platina que faz o anel e do próprio raio do anel.

Os valores de tensão superficial de uma solução de tensoativo abaixo da cmc decrescem quase linearmente com o logaritmo da concentração, como predito pela equação de adsorção de Gibbs. Na região da cmc há uma mudança abrupta da inflexão da reta, pois a interface ar-água está saturada de monômeros, como se pode observar na figura a seguir.

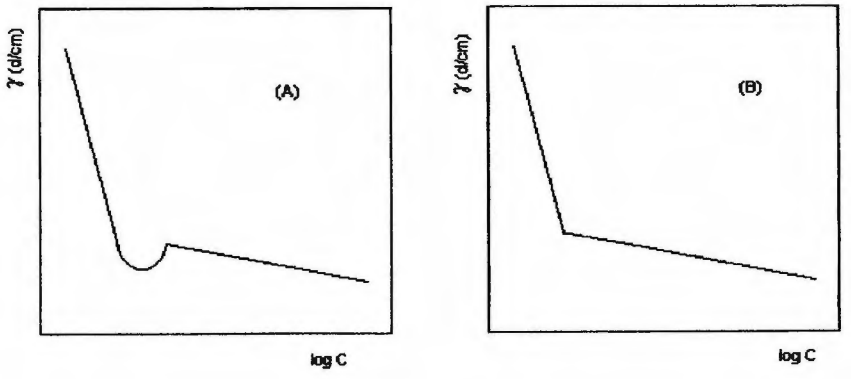



*Figura 1.11 – Gráfico da variação da tensão superficial em função do logaritmo da concentração do tensoativo para a determinação da concentração micelar crítica*

A presença de impurezas tensoativas na solução faz com que o gráfico de variação de tensão superficial em função do logaritmo da concentração do tensoativo apresente um mínimo na região da cmc (Figura 1.11A). Portanto, a inexistência deste mínimo nas curvas de tensão superficial (Figura 1.11B) indica que o tensoativo está livre deste tipo de impureza.

### 1.3.2 Área disponível na interface por grupo hidrofílico

A medida da tensão superficial é usada para calcular a concentração máxima do excesso de superfície e a área mínima disponível por molécula na interface solução aquosa/ar[144].

Para soluções de tensoativos a equação de adsorção de Gibbs pode ser escrita da seguinte forma:

$$-d\gamma = RT\,(\Gamma_{N+} d\ln a_{N+} + \Gamma_{X-} d\ln a_{X-}) \qquad \textit{Equação 1.42}$$

onde:

$\Gamma_{N+}$ e $\Gamma_{X-}$ = concentrações do excesso na superfície do cátion e do ânion, respectivamente

$a_{N+}$ e $a_{X-}$ = atividades do cátion e do ânion no seio da solução

$\gamma$ = valor da tensão superficial da solução

R = constante dos gases

T = temperatura absoluta

Para soluções de tensoativos em água pura assume-se que

$$\Gamma_{N+,\ máx.} = \Gamma_{X-,\ máx.} \qquad \textit{Equação 1.43}$$

e

$$d\ln a_{N+} + d\ln a_{X-} = 2d(\ln C_{N+X-} + \ln f_{\pm}) \qquad \textit{Equação 1.44}$$

onde:

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

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

Quando $\Gamma_{N+}$ atinge o seu valor máximo $\Gamma_{N+,\ máx.}$ tem-se:

$$-d\gamma = d\pi = 2RT\Gamma_{N+,\ máx.}d(\ln C_{N+X-} + \ln f_{\pm}) \qquad \textit{Equação 1.45}$$

$$= 4{,}606RT\Gamma_{N+,\ máx.}d(\log C_{N+X-} + \log f_{\pm}) \qquad \textit{Equação 1.46}$$

onde:

$\pi$ = pressão da superfície

$\gamma_o$ = tensão superficial do solvente

O valor de **$\log f_{\pm}$** pode ser calculado pela equação de Debye-Hückel:

$$\log f_{\pm} = -B\sqrt{I} \qquad \textit{Equação 1.47}$$

onde:

$$I = \text{força iônica} = \tfrac{1}{2}\,\Sigma c_i z_i^2 \qquad \textit{Equação 1.48}$$

e **B** possui os valores variáveis com a temperatura[145].

O ideal seria utilizar a equação expandida de Debye-Hückel, porém, na ausência de

valores precisos da distância média de aproximação dos íons e devido ao emprego de concentrações baixas de tensoativos a Equação 1.46 se torna válida para o comportamento em estudo.

O valor de concentração máxima de excesso na superfície ($\Gamma_{N+,\ máx.}$) para o tensoativo é calculado utilizando na Equação 1.46 o valor da inclinação da reta da curva $\pi$ *versus* ($\log C_{N+X-} + \log f_{\pm}$) abaixo da concentração micelar crítica.

A área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ar (A) é dada pela relação

$$A = 10^{20} / N\ (\Gamma_{N+X-,\ máx}) \qquad \textit{Equação 1.49}$$

onde:

N = número de Avogadro

Em soluções que contêm uma quantidade constante e elevada e eletrólito a Equação 1.46 se torna:

$$-d\gamma = d\pi = RT\ (\Gamma_{+}\ d\ln a_{N+}) =$$

$$2.303\ RT\Gamma_{+}\ d(\log C_{N+} + \log f_{\pm}) \qquad \textit{Equação 1.50}$$

Novamente, a inclinação da reta da curva $\pi$ *versus* ($\log C_{N+X-} + \log f_{\pm}$) abaixo da concentração micelar crítica fornece pela Equação 1.50 a concentração máxima de excesso na superfície e pela Equação 1.49 calcula-se **A**.

## 2 Objetivos

O objetivo deste trabalho consiste da obtenção de tensoativos *zwitteriônicos* purificados, visando investigar o efeito de sua estrutura sobre as propriedades físico-químicas de suas soluções aquosas, destacando-se concentração micelar crítica, energia de Gibbs de micelização e de adsorção, área da molécula na interface ar/água, eficiência e efetividade de adsorção, e de redução da tensão superficial.

Os tensoativos estudados são de fórmula genérica representada a seguir, onde **R** representa a cadeia alquílica do ácido carboxílico precursor: octa-, deca-, dodeca-, tetradeca- e hexadecanóico.

3-Acilamido-1-(N,N-dimetil) propanobetaínas

$$RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CO_2^-$$

# 3 Parte experimental

O trabalho experimental realizado está dividido em duas partes: (i) síntese, purificação e caracterização de acilamidobetaínas e (ii) propriedades físico-químicas de suas soluções aquosas.

## 3.1 Síntese, purificação e caracterização de acilamidobetaínas

Embora os dados obtidos da literatura não viessem totalmente ao encontro dos objetivos deste trabalho, serviram como base para testes exploratórios e direcionamento inicial.

Conforme ressaltado anteriormente, a literatura não traz muitos exemplos acerca da etapa de obtenção das acilamidoaminas intermediárias na síntese de acilamidobetaínas. As observações aqui relatadas dizem respeito, sobretudo, aos ensaios exploratórios realizados no início do presente trabalho adotando-se como referência os trabalhos de Hamann e O'Lenick[101, 102], já citados anteriomente, que tratam da obtenção de acilamidoaminas a partir de triglicerídeos, doravante denominada rota via óleo (em analogia define-se rota via ácido como o procedimento de síntese de acilamidoamina obtida a partir de ácido graxo).

A fase de síntese, purificação e caracterização foi subdividida da seguinte forma:

- Fase exploratória I – Obtenção de cocoamidopropil betaína pela rota via óleo
- Fase exploratória II – Obtenção de cocoamidopropil betaína pela rota via ácido
- Obtenção das acilamidobetaínas de interesse deste trabalho
- Purificação das acilamidobetaínas de interesse deste trabalho
- Caracterização das acilamidobetaínas de interesse deste trabalho

**Nota**: as fases exploratórias não são detalhadas neste trabalho.

### 3.1.1 Obtenção das acilamidobetaínas

O método sintético clássico conduz a acilamidobetaínas de excelentes graus de pureza. No entanto, devido ao interesse adicional em tornar a síntese das acilamidobetaínas viável em escala industrial, optou-se pela otimização dos processos até então conhecidos.

No método clássico, colocou-se 0,30 mol de ácido dodecanóico em 150 mL de tolueno em um balão de fundo redondo de três bocas, dotado de funil de adição, aparelho de Dean Stark, condensador de refluxo com tubo secante e agitador magnético. A solução permaneceu em agitação até completa dissolução do ácido carboxílico. Em seguida, foram adicionados 32,8 mL (26,44 g – 0,30 mol) de N,N-dimetilpropilenodiamina, gota a gota, por meio do funil de adição. Aqueceu-se a mistura reacional em banho a 60-70°C por 3 horas. A temperatura do banho foi elevada a 120-130°C. A água resultante da reação foi recolhida por meio de destilação azeotrópica com tolueno. À medida que não mais se observou destilação de água, novas alíquotas de diamina foram adicionadas (3 porções de 1,0 mL – 9,6 mmol) para remoção do ácido livre. A remoção completa da água se deu em aproximadamente 16 horas (rendimento de 79%). 0,10 mol da acilamidoamina resultante foram dissolvidos em 100 mL de acetato de etila p.a. e transferidos para um balão reacional dotado de condensador de refluxo, agitador magnético e termômetro. A esta mistura foram adicionados 0,11 mol de bromoacetato de etila. A temperatura foi elevada até a observação de refluxo. Após 8 horas nestas condições, a análise por TLC (*Thin Layer Chromatography*) revelou não haver amina residual. Solução de hidróxido de sódio diluída foi adicionada à mistura, levando à hidrólise do éster. O produto (rendimento de 72%) foi seco e dissolvido em etanol p.a., extraindo-se, assim, o brometo de sódio insolúvel. O produto foi isento do etanol por meio de secagem em rotaevaporador e recristalizado duas vezes de acetona p.a.

No método otimizado, as condições de síntese foram definidas com base em testes exploratórios, realizados com as rotas via óleo vegetal e via ácido graxo vegetal, com algumas pequenas alterações devido à mudança dos reagentes e, conseqüentemente, características da reação. Foram realizados planejamentos e otimizações de experimentos, visando (i) otimizar a relação molar N,N-dimetil-1,3-diaminopropano/ácido graxo, aproximando-a ao máximo de 1:1 na fase de síntese das acilamidoaminas intermediárias e (ii) otimizar a relação molar monocloroacetato de sódio/acilamidoamina, também, aproximando-a ao máximo de 1:1. Em ambos os casos, os procedimentos reportados na literatura foram otimizados.

### 3.1.1.1 Obtenção das acilamidoaminas intermediárias

As condições de síntese foram definidas com base nos testes exploratórios realizados com as rotas via óleo e via ácido, com algumas alterações devido à mudança dos reagentes e, conseqüentemente, características da reação. Foi realizado um planejamento de experimentos, visando otimizar a relação molar N,N-dimetil-1,3-diaminopropano/ácido graxo, aproximando-a ao máximo de 1:1 na fase de síntese das acilamidoaminas intermediárias. A relação molar N,N-dimetil-1,3-diaminopropano/ácido graxo adotada foi 1,05.

**Reagentes e materiais**

- Ácidos carboxílicos (octa-, deca-, dodeca-, tetradeca- e hexadecanóico) Merck, Henkel e Acidchem (graus de pureza indicados na Tabela 3.1)
- N,N-dimetil-1,3-propanodiamina (DMAPA) Merck
- Balão de reação de fundo redondo de 5 L com três bocas, sendo uma central e duas laterais (a Figura 3.1 representa o esquema de montagem)
- Condensador de bolas para refluxo e condensador reto para destilação
- Balão de condensação de fundo redondo acoplado a dois frascos lavadores
- Agitador mecânico e haste para agitação IKA Labortechnik modelo RW20DZM.n
- Manta térmica Fisatom modelo 652
- Termômetro ou termopar com indicador de temperatura para a faixa de 30 a 200°C
- Balança semi-analítica Mettler Toledo modelo PG5002-S

A Tabela 3.1 traz as principais propriedades dos reagentes utilizados nesta etapa do trabalho utilizadas para dimensionamento da vidraria e definição das condições de reação.

*Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese das acilamidoaminas*

| Reagente | Massa molar ($g.mol^{-1}$) | Ponto de ebulição ($^{o}C)^{Pressão, mmHg}$ | Ponto de fusão ($^{o}C$) | Densidade ($g.cm^{-3}$) | Pureza (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ácido caprílico[b] | 144,22 | $239,3, 140^{23}$ | 16,5 | $0,9088^{20}$ | 99,4 |
| Ácido cáprico[b] | 172,27 | $270, 148\text{-}150^{11}$ | Congela a 31,5 | $0,8858^{40/4}$ | 99,1 |
| Ácido láurico[b] | 200,33 | $131^{1}$ | 44 | $0,8679^{50/4}$ | 99,2 |
| Ácido mirístico[b] | 228,38 | $250,5^{100}, 149,3^{1}$ | 58 | $0,8439^{80/4}$ | 98,2 |
| Ácido palmítico[c] | 256,43 | $350, 267^{100}$ | 63 | $0,8527^{62/4}$ | 98,7 |
| N,N-dimetil-1,3-propanodiamina[a] | 102,18 | 132-140 | -50 máx. | $0,82^{20}$ | 99,9 |

[a]Merck
[b]Henkel
[c]Acidchem

**Procedimento**

O procedimento adotado nesta etapa do trabalho foi modificado entre um e outro ensaio nos seguintes pontos: (i) as cargas dos reagentes foram alteradas em função das respectivas massas molares e densidade dos reagentes, visando atendimento à relação molar definida e adequação ao volume total do balão e (ii) a relação molar N,N-dimetil-1,3-diaminopropano/ácido graxo foi alterada para 1,05 para obter um teor máximo de impureza de 0,5% em ácido graxo.

A aparelhagem foi montada segundo esquema ilustrada na Figura 3.1, constando de balão de 5 litros provido de entrada para nitrogênio, agitador e termômetro e acoplado a um condensador reto de destilação, utilizando manta térmica para aquecimento.

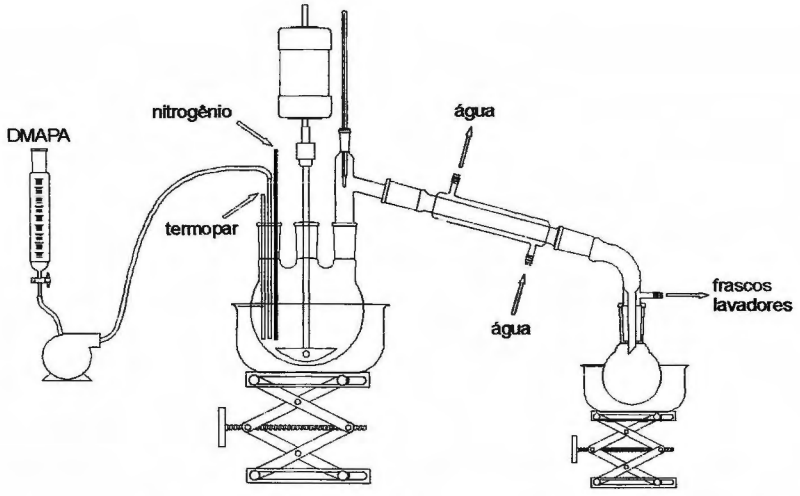



*Figura 3.1 – Esquema de montagem da aparelhagem utilizada na síntese das acilamidoaminas pela rota via ácido*

Em seguida, carregou-se o ácido graxo e aqueceu-se até 130-200°C sob atmosfera inerte de nitrogênio.

A massa de N,N-dimetil-1,3-propanodiamina foi calculada com base na massa e no peso molecular do ácido graxo e dosada, por meio de bomba dosadora em aproximadamente 4:00 h.

Ao término da dosagem, iniciou-se o controle da reação com as análises de índice de aminas totais e teor de ácido graxo livre. A mistura foi mantida em reação até que o teor de ácido graxo livre fosse inferior a 0,5%, analisado a cada hora.

Em seguida, aplicou-se pelo fundo do balão uma vazão de nitrogênio de 300 mL/minuto, mantendo por 2 horas para eliminação da N,N-dimetil-1,3-propanodiamina residual por arraste, indicado pela diminuição do índice de aminas totais até o valor teórico. Quando o índice de aminas totais não decresceu até o valor teórico, adicionou-se água para destilação da amina primária residual por arraste a vapor.

O produto foi resfriado até 50-60°C, descarregado e acpndicionado em frasco âmbar com atmosfera de nitrogênio em geladeira a 5°C para evitar degradação.

Quantificou-se a massa de condensado no balão e nos frascos lavadores para fechamento do balanço de massas e cálculo do rendimento da reação.

Realizou-se as análises finais de índice de aminas totais e teor de ácido graxo livre.

A seguir tem-se um quadro resumo das condições de síntese das acilamidoaminas pela rota via ácido.

*Tabela 3.2 – Parâmetros de processo, análise e condições de síntese de acilamidoaminas pela rota via ácido*

| **Parâmetros de processo** | **C8** | **C10** | **C12** | **C14** | **C16** |
|---|---|---|---|---|---|
| Relação molar DMAPA/ácido graxo | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,05 |
| Temperatura, °C | 130-200 | 130-200 | 130-200 | 130-200 | 130-200 |
| Tempo de dosagem de DMAPA, h | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Tempo de reação, h | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Tempo de arraste de DMAPA, h | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| **Requisitos de análise** | | | | | |
| Índice de aminas totais (mgKOH/g) | 195,2 máx. | 177,8 máx. | 163,2 máx. | 150,9 máx. | 140,3 máx. |
| Teor de ácido graxo livre (%) | 0,5 máx. | 0,5 máx. | 0,5 máx. | 0,5 máx. | 0,5 máx. |

### 3.1.1.2 Obtenção das acilamidobetaínas

As condições de síntese foram definidas com base nos testes em testes exploratórios realizados com as rotas via óleo e via ácido, com algumas pequenas alterações devido à mudança dos reagentes e, conseqüentemente, características da reação. Foi realizado um planejamento de experimentos, visando otimizar a relação molar monocloroacetato de sódio/acilamidoamina, também, aproximando-a ao máximo de 1:1. A relação molar utilizada foi 1,07.

**Reagentes e Materiais**

- Acilamidoaminas intermediárias
- Monocloroacetato de sódio (MCAS) Akzo-Nobel (99,3% de pureza)
- Água destilada
- Ácido clorídrico 33% Merck (HCl 33%)
- Hidróxido de sódio 50% Merck (NaOH 50%)
- Balão de reação de fundo redondo de 5 L com quatro bocas, sendo uma central e três laterais
- Condensador de refluxo de bolas

- Sonda para medição *on-line* de pH Mettler modelo 2100
- Bomba dosadora de soda Milton Roy LDC Analytical Minipump
- Agitador mecânico e haste para agitação IKA Labortechnik modelo RW20DZM.n
- Banho ou manta térmica Fisatom modelo 652
- Termômetro ou termopar com indicador de temperatura para a faixa de 30 a 100°C
- Equipamento para análise de Cor Pt-Co por comparação de padrões
- Balança semi-analítica Mettler Toledo modelo PG5002-S
- Aparelho e reagentes de Karl Fischer

**Procedimento**

O procedimento adotado nesta etapa do trabalho foi modificado entre um e outro ensaio nos seguintes pontos: (i) as cargas dos reagentes foram alteradas em função das respectivas massas molares, visando atendimento à relação molar definida, adequação ao volume total do balão e obtenção de soluções diluídas e (ii) o agente quaternizante foi solubilizado em água próximo de seu limite de solubilidade e esta solução foi dosada sobre a solução da amidoamina em água.

A aparelhagem foi montada segundo esquema ilustrada na Figura 3.2, constando de balão de 5 L provido de entrada para nitrogênio, agitador e termômetro e acoplado a um condensador de refluxo de bolas, utilizando banho ou manta térmica para aquecimento.

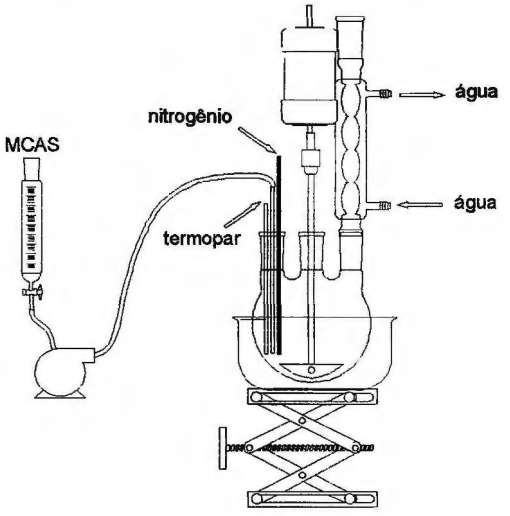



*Figura 3.2 – Esquema de montagem da aparelhagem utilizada na síntese das acilamidobetaínas*

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Em um béquer, dissolveu-se o monocloroaceto de sódio em quantidade mínima de água, obtendo-se solução saturada deste reagente. A solução resultante foi transferida para um frasco dosador.

No balão reacional, carregou-se o restante de água e a acilamidoamina, aquecendo-se rapidamente até 95-98°C. 15,0 g de NaOH 50% foram adicionados para manter o pH próximo de 9 na primeira hora de reação. Manteve-se em reação por 10 h, corrigindo-se contínua e automaticamente o pH da reação para a faixa de 8,5 a 9,0 com NaOH 50%.

Resfriou-se até 40°C e corrigiu-se o pH para a faixa de 6,0 a 7,0, amostrou-se para teor de água e corrigiu-se para 85-90%.

Descarregado o produto e realizadas as análises finais de teor de água, ativos, cloreto de sódio e cor Pt-Co.

A seguir tem-se um resumo das condições de síntese de acilamidobetaínas.

*Tabela 3.3 – Parâmetros de processo, análise e condições de síntese de acilamidobetaínas*

| **Parâmetros de processo** | **C8** | **C10** | **C12** | **C14** | **C16** |
|---|---|---|---|---|---|
| Relação molar MCAS/acilamidoamina | 1,07 | 1,07 | 1,07 | 1,07 | 1,07 |
| Temperatura (°C) | 95-98°C | 95-98°C | 95-98°C | 95-98°C | 95-98°C |
| **Requisitos de análise** | | | | | |
| Água (%p) | 85,0-90,0 | 85,0-90,0 | 85,0-90,0 | 85,0-90,0 | 85,0-90,0 |
| Aparência, temperatura ambiente | Líquido límpido | Líquido límpido | Líquido límpido | Líquido límpido | Líquido límpido |
| pH tal qual, 25°C | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 | 8,5-9,0 |
| Cor Pt-Co, temperatura ambiente | 100 máx. | 100 máx. | 100 máx. | 100 máx. | 100 máx. |

### 3.1.2 Purificação das acilamidobetaínas

Nesta etapa do trabalho, a literatura foi pesquisada com o objetivo específico de se verificar a existência de estudos referentes a procedimentos de purificação de acilamidobetaínas, não tendo sido encontrado nenhum trabalho neste sentido.

Os poucos trabalhos que mencionam o uso de acilamidobetaínas purificadas são os

estudos pertinentes as suas propriedades toxicológicas, conforme discutido na introdução deste trabalho. No entanto, tais trabalhos apenas mencionam que foram testados produtos puros, não mencionando os teores residuais dos contaminantes.

Alguns dos pesquisadores envolvidos nestes trabalhos manifestam agradecimentos a fabricantes de cocoamidopropil betaína por terem cedido amostras de produtos purificados especialmente em colaboração a seus estudos. Com isso, estabeleceu-se contato com alguns destes fabricantes, visando obter auxílio para a realização desta etapa do trabalho.

Como a troca de informações se deu muito lentamente, foi desenvolvido um processo de purificação próprio, baseado em cromatografia em coluna preparativa (CCP).

Antes da purificação por CCP foi realizada a pré-purificação dos tensoativos, contemplando (i) secagem das soluções de acilamidobetaínas e de (ii) redução de seu conteúdo salino por meio de extração com isopropanol p.a. Incluiu-se, ainda, uma terceira etapa no processo de pré-purificação correspondente à (iii) extração etérea ácida e alcalina, respectivamente para a retirada dos ácidos graxos e das acilamidoaminas.

#### 3.1.2.1 Purificação das acilamidobetaínas por CCP

A literatura[146] cita que é possível analisar as soluções de acilamidobetaínas por meio de cromatografia de camada delgada utilizando cromatofolhas de sílica, sendo possível verificar manchas correspondentes a acilamidoaminas, ácidos graxos, sais inorgânicos e orgânicos, betaínas, entre outras. Partindo-se desta informação, foi realizada uma série de testes, visando verificar a possibilidade de fracionamento das soluções de acilamidobetaínas em frações de alta pureza.

**Reagentes e Materiais**

- Coluna de vidro (150 cm x 3,5 cm)
- Sílica-gel 60 F254 Merck
- Solução metanol/diclorometano 2:1 (fase móvel) Merck
- Cronômetro
- Estufa a 100°C

- Evaporador rotativo
- Bandeja de vidro com capacidade aproximada de 500 mL
- Espátula metálica
- Balança semi-analítica Mettler Toledo modelo PG5002-S
- Bomba dosadora Milton Roy LDC Analytical Minipump
- Vidraria comum de laboratório

**Procedimento**

A coluna de vidro foi cheia com sílica até um volume de 2L.

Percolou-se 3L da fase móvel, ajustando a vazão em 1,3L/h e garantindo que a coluna não contivesse bolhas de ar.

A vazão na coluna foi mantida constante por meio da manutenção da pressão hidrostática da fase móvel em seu topo, obtida por meio da sua alimentação a partir de um reservatório auxiliar por meio de bomba dosadora, operando à mesma vazão da eluição. A Figura 3.3 ilustra a montagem do experimento.

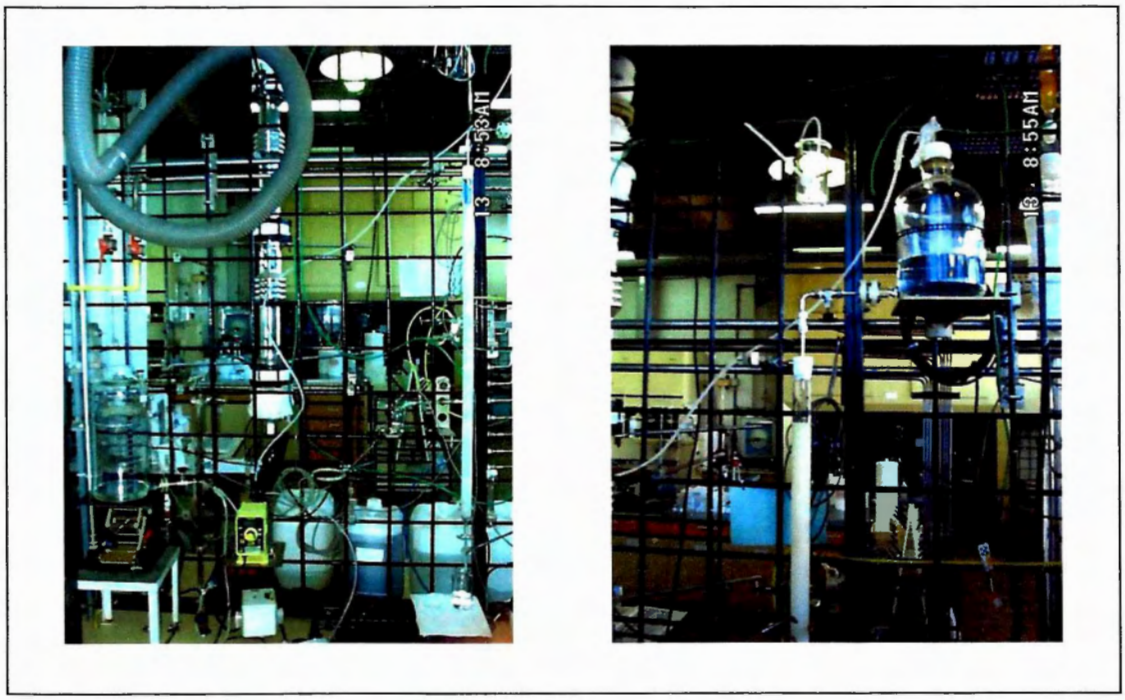


*Figura 3.3 - Aparelhagem utilizada na cromatografia de coluna preparativa (CCP)*

Dissolveu-se 15g de acilamidobetaína em 600g de fase móvel e percolou-se na vazão estipulada.

Os primeiros 1,5L de eluato foram desprezados por conter apenas NaCl.

A partir de 1,5L coletou-se 3L de eluato em frações de 250 a 500mL, analisadas por cromatografia de camada delgada.

Coletou-se mais 1L de eluato e analisou-se por cromatografia de camada delgada para constatar a ausência de acilamidoamina.

Juntou-se as frações que continham a acilamidobetaína pura e analisou-se segundo cromatografia de camada delgada e cromatografia de íons.

Secou-se a solução contendo a acilamidobetaína pura em evaporador rotativo. Em seguida, as acilamidobetaínas foram recristalizadas de acetona e secas a vácuo e mantidas em frasco inertizado com nitrogênio. As massas de produtos obtidas foram quantificadas para cálculo do rendimento.

### 3.1.3 Caracterização das acilamidobetaínas

As acilamidobetaínas sintetizadas e purificadas pelo procedimento descrito nos itens anteriores foram analisadas por meio da técnica de microanálise, ponto de fusão, espectroscopia no infravermelho e ressonância magnética nuclear.

Os pontos de fusão foram determinados pelo aparelho Electrothermal modelo IA6304.

Os espectros no infravermelho foram obtidos mediante preparação de solução em Nujol e janela de NaCl no Equipamento Nicolet Magna 550 Série B.

A Central Analítica do Instituto de Química da USP realizou as determinações de microanálise elementar e ressonância magnética nuclear.

### 3.1.4 Determinação das propriedades físico-químicas dos tensoativos

Todas as soluções necessárias para a determinação das propriedades físico-químicas dos tensoativos foram obtidas por diluição de uma solução mais concentrada do tensoativo em estudo. As medidas só foram realizadas após a estabilização da temperatura da solução. Para a medida do valor de tensão superficial foi adotado como critério um desvio padrão de 0,10 mN/m por pelo menos quatro medidas consecutivas.

#### 3.1.4.1 Determinação da cmc por medida de tensão superficial

A curva de tensão superficial em função do logaritmo da concentração do tensoativo mostra duas retas que se interceptam na cmc. Por regressão linear, obteve-se os valores de intercepto e inclinação de cada reta. O ponto de intersecção das duas retas forneceu o valor da cmc.

As curvas de tensão superficial em função do logaritmo da concentração do tensoativo foram obtidas nas temperaturas de 15, 25 e 35°C, sendo as medidas realizadas no tensiômetro tipo du Noüy Tensiometer TE1C do fabricante Lauda.

Para obtenção de medidas reprodutíveis de tensão superficial é necessário o estabelecimento do equilíbrio entre a solução aquosa com sua fase vapor. Como a 35°C já começa a ocorrer evaporação da água, adaptou-se ao copo do tensiômetro uma tampa de vidro com um furo no centro com o objetivo de fechar o sistema ao máximo, possibilitando o estabelecimento do equilíbrio vapor-solução e, simultaneamente, permitindo o acesso do anel de platina à solução para realização da medida.

Tentou-se determinar a cmc pela técnica de IV-FT (espectrômetro Bruker, modelo Vector-22). Seguiu-se a banda amida I de C8 em $D_2O$ numa cela ClearTran de 0,015 mm de espessura (WilmadGlass, NJ). A amostra foi termostatizada passando-se nitrogênio seco a 25°C. O número de "scans" foi de 50 a 250, a resolução de 2 $cm^{-1}$. O espectro de "fundo" foi de $D_2O$ e foi subtraído do espectro de cada amostra.

# 4 Resultados e discussão

A discussão dos resultados foi subdividida em duas partes: (i) síntese, purificação e caracterização de acilamidobetaínas e (ii) propriedades físico-químicas de suas soluções aquosas.

## 4.1 Síntese, purificação e caracterização de acilamidobetaínas

Primeiramente, investigou-se a síntese da acilamidobetaína C12, usando o esquema "clássico", mostrado a seguir:

$$C_{11}H_{23}COOH + H_2N(CH_2)_3N(CH_3)_2 \rightarrow C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N(CH_3)_2$$

$$C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N(CH_3)_2 + BrCH_2CO_2Et \rightarrow C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CO_2Et\ Br^-$$

$$C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2CO_2Et\ Br^- \rightarrow \text{Hidrólise básica e purificação (ver item 3.1)} \rightarrow$$

$$\rightarrow C_{11}H_{23}CONH(CH_2)_3\text{-}N(CH_3)_2\text{-}CH_2CO_2^-$$

O produto mostrou-se puro e deu origem aos resultados analíticos apresentados nas Tabelas 4.10 e 4.11 e aos espectros que seguem.

Os resultados da análise RMN $^1H$ foram os seguintes:

$$CH_3CH_2(CH_2)_nCH_2CH_2CH_2CONHCH_2CH_2CH_2N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$$

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11

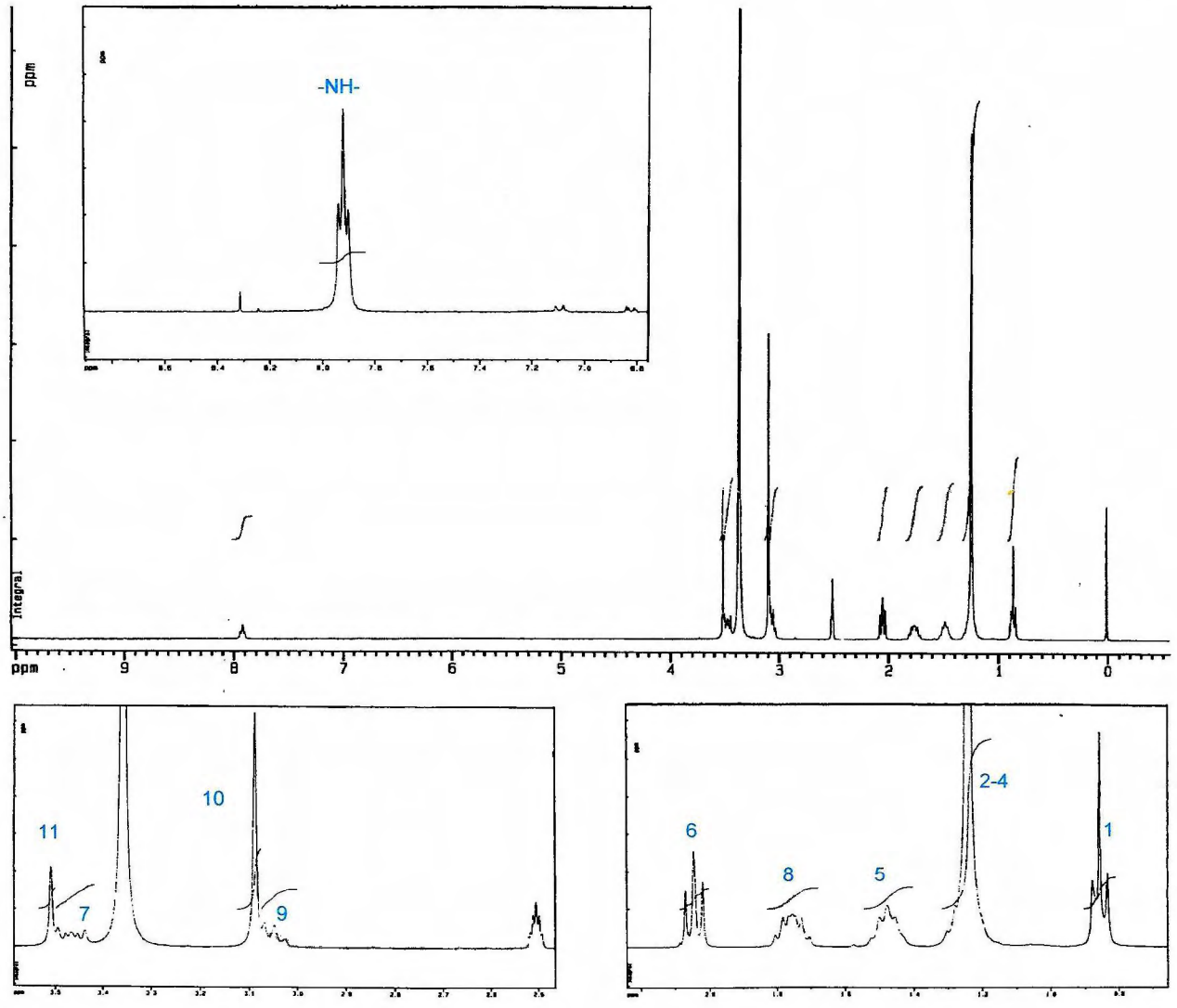



*Figura 4.1 – Espectro de $^1H$ RMN para a série de acilamidobetaínas*

Em DMSO: 0,86 ppm (tripleto, 3H, **H1**, J12 = 6,7 Hz), 1,24 ppm (singleto largo, 8 a 14 H, **H2-H4**), 1,48 ppm (quinteto, 2H, **H5**), 2,05 ppm (tripleto, 2H, **H6**, J56 = 7,5 Hz), 7,92 ppm (tripleto, 1H, **NH**, JNH-H7 = 5,6 Hz), 3, 47 ppm (multipleto, 2H, **H7**), 1,77 ppm (quinteto, 2H, **H8**), 3,05 ppm (tripleto, 2H, **H9**), 3,09 ppm (singleto, 6H, **H10**), 3,51 ppm (singleto, 2H, **H11**).

Para RMN $^{13}C$ os resultados obtidos foram os seguintes:

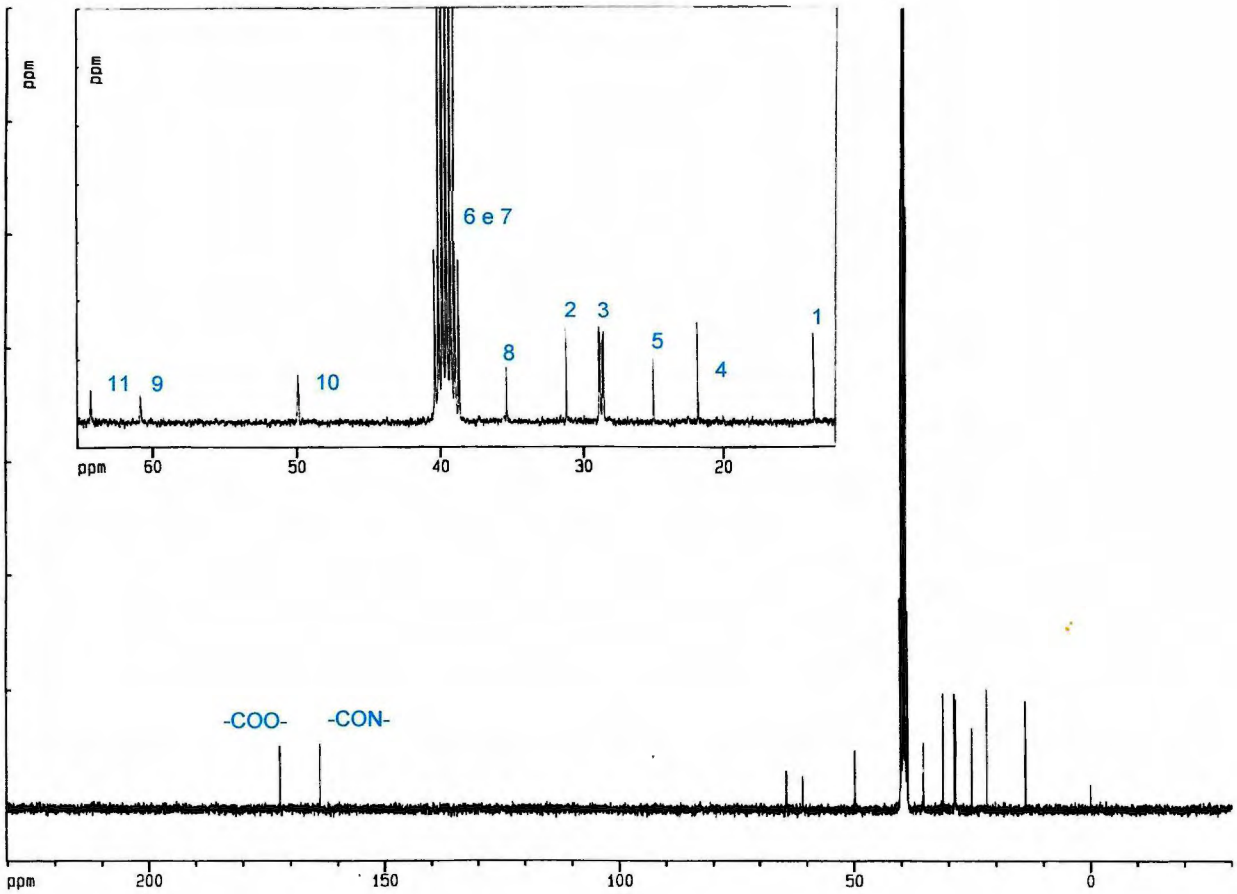



*Figura 4.2 – Espectro de $^{13}C$ RMN para a série de acilamidobetaínas*

Em DMSO: 13,83 ppm (**C1**), 31,18 ppm (**C2**), 28,58 até 28,92 ppm (4 linhas para acilamidobetaínas C8 e C10 e 6 linhas para acilamidobetaínas C12, C14 e C16, **C3**), 22,29 ppm (**C4**), 25,09 ppm (**C5**), (**C6**) e (**C7**) picos cobertos pelo pico do solvente, 35,48 ppm (**C8**), 60,98 ppm (**C9**), 49,90 ppm (**C10**), 64,37 ppm (**C11**), 163,81 ppm (**CON**) e 172,26 ppm (**COO$^-$**).

O espectro ilustrado na figura a seguir diz respeito à caracterização das acilamidobetaínas por infravermelho, seguindo-se as atribuições dos picos principais.

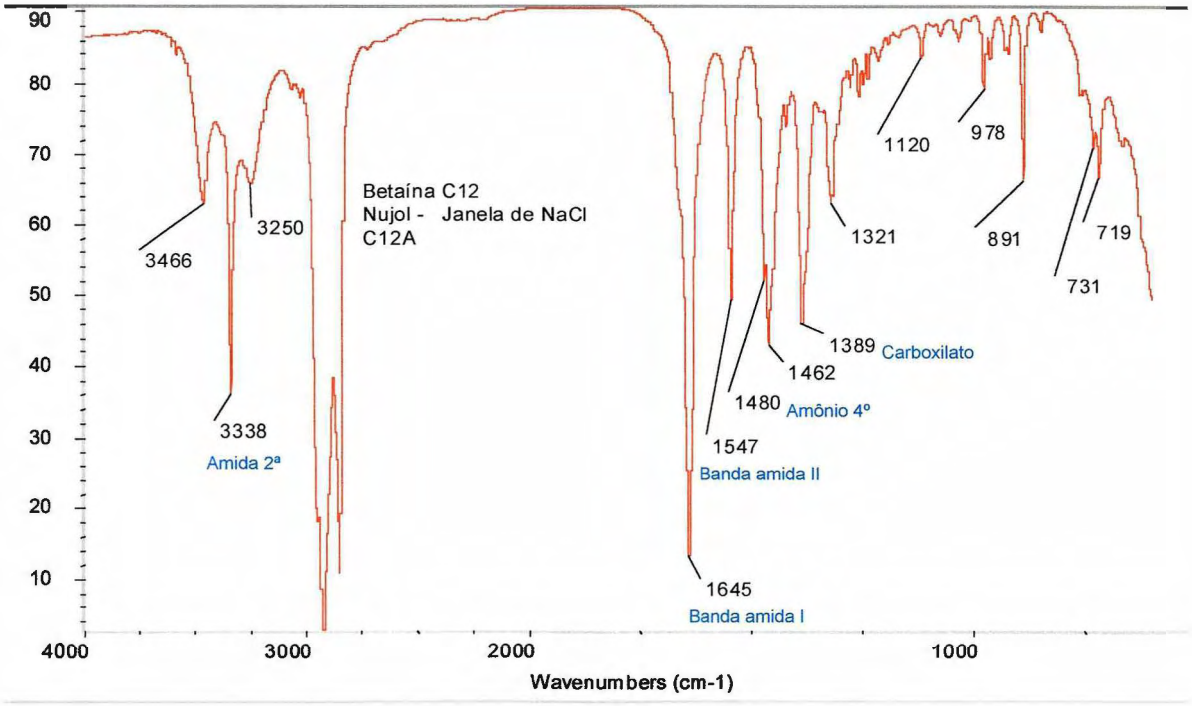



*Figura 4.3 – Espectro de infravermelho para acilamidobetaínas*

Em Nujol: 3338 $cm^{-1}$ ($\nu$N-H, amida secundária), 1645 $cm^{-1}$ (banda amida I, -CO *stretching*) e 1547 $cm^{-1}$ (banda amida II, -NH *bending*), 1389 $cm^{-1}$ ($\nu_s$ $COO^-$), 1480 $cm^{-1}$ ($\nu_{as}$ $(CH_3)_3N^+$).

De acordo com os resultados obtidosda caracterização, verificou-se a viabilidade deste esquema para um tensoativo, decidiu-se investigar uma rota com *potencial de aplicação industrial*, porém que produzisse tensoativos com a pureza desejada (99% mín.). Deseja-se mostrar as etapas envolvidas na escolha das melhores condições experimentais quando se trata da situação (comum) de uma reação multi-variável. No caso em pauta, estas variáveis incluem: pH, temperatura (mantida constante em 98ºC), tempo de reação (mantido constante em 10h) e razão molar entre os reagentes (ácido carboxílico/diamina, acilamidoamina/monocloroacetato de sódio). A discussão a seguir é organizada na seguinte seqüência: (i) o que se conhece na literatura sobre a síntese dos tensoativos, (ii) escolha

das faixas de variação de cada variável, (iii) uso de programa de otimização (Design Expert Version 06.7, Stat Ease, Inc., Minneapolis, USA) que indica a melhor combinação das variáveis experimentais e (iv) resultados obtidos.

Embora os dados obtidos da literatura não viessem totalmente ao encontro dos objetivos deste trabalho, já que tratam da obtenção de produtos comerciais, contendo tipicamente misturas de ácidos graxos, além de impurezas, serviram como base para testes exploratórios e direcionamento inicial, conforme ressaltado anteriormente.

A literatura não traz muitos exemplos da etapa de obtenção das acilamidoaminas intermediárias na síntese de acilamidobetaínas. As observações aqui relatadas dizem respeito, sobretudo, aos ensaios exploratórios realizados no início do presente trabalho, adotando-se como referência as patentes de Hamann e O'Lenick[83 a 89, 101 e 102], que tratam da obtenção de acilamidoaminas a partir da rota via óleo vegetal, cujas condições foram empregadas na rota via ácido.

Para a obtenção das acilamidobetaínas, extensamente abordada por patentes[73 a 116], foram adotadas as condições descritas nas patentes de Bade[73 a 77, 103 a 105] e Grüning[78 a 80 e 113] como referências principais, otimizadas no presente trabalho por meio da técnica de planejamento e otimização de experimentos do tipo fatorial completo.

### 4.1.1 Obtenção de acilamidoaminas pela rota via ácido

Os ensaios exploratórios permitiram definir as principais condições de reação de interesse deste trabalho. No entanto, antes da definição do protocolo de síntese dos produtos de interesse, julgou-se conveniente estudar o comportamento do processo desenvolvido frente à substituição da matéria-prima óleo vegetal pelo ácido graxo correspondente, até porque as patentes pesquisadas[83 a 89, 101 e 102] não trazem dados referentes ao uso deste último.

Os ensaios exploratórios permitiram verificar que é necessário usar um excesso de até 5% em mol de N,N-dimetil-1,3-propanodiamina em relação aos ácidos graxos, para compensar suas perdas por arraste com água e por destilação, devido à alta temperatura adotada para a reação (140 a 200°C)[83 a 89, 101 e 102]. No presente trabalho, adotou-se a faixa de temperatura de 170 a 175°C, pois acima desta os produtos sofrem degradação, como

indica a cor escura dos mesmos. O parâmetro que indica o final da reação é o residual do ácido graxo, sendo que, para fins comerciais, não é necessário sua total isenção. No presente trabalho adotou-se o teor máximo de 0,5% de ácido graxo livre no tensoativo final.

A Figura 4.4 traz um gráfico de controle de reação pela análise do teor de ácido graxo livre para acilamidobetaína C16, apenas como exemplo ilustrativo, uma vez que o mesmo comportamento foi observado para os demais tensoativos da série homóloga estudada neste trabalho.

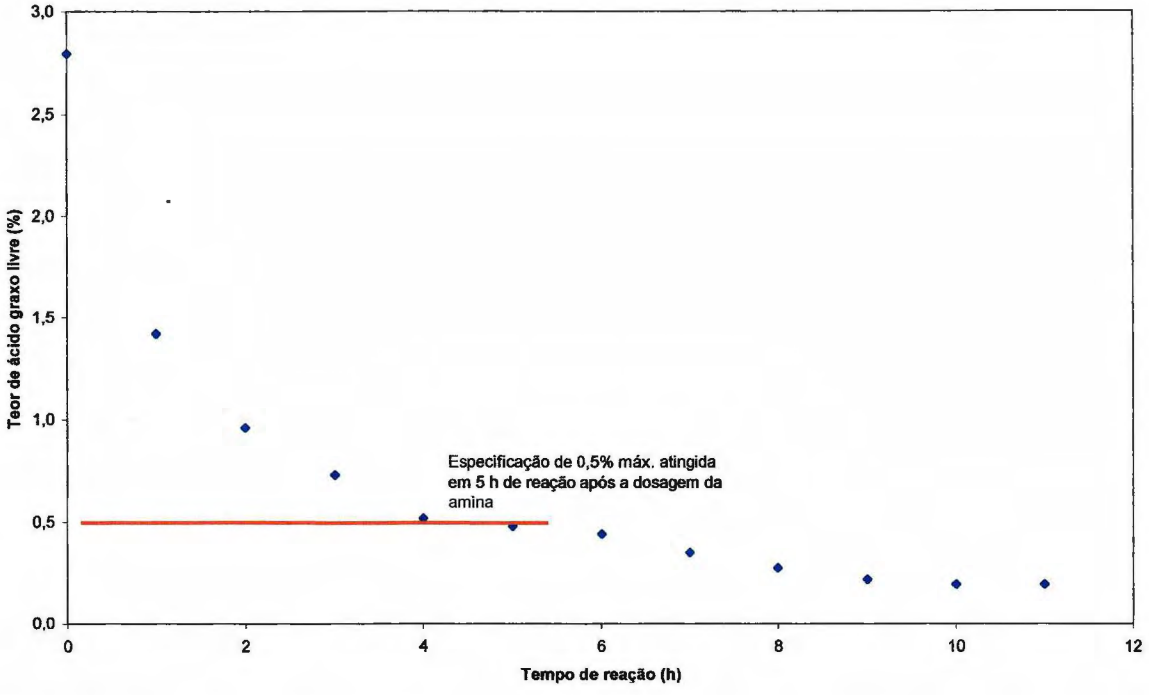



*Figura 4.4 – Variação do teor de ácido graxo livre em função do tempo de reação*

Conforme se observa pelo gráfico da Figura 4.4, após 5 h de reação a especificação de 0,5% para o teor de ácido graxo livre é atingida para todos os homólogos da série.

Uma vez que a reação não é quantitativa, há sobras de diamina não reagida, o que é evidenciado pelo índice de aminas totais. Como as perdas ao longo da reação são função de variações do tempo de dosagem da amina, taxa de agitação, temperatura de reação, taxa de destilação de água, vazão de nitrogênio, as sobras de amina são variáveis e, por isso, é feita sua destilação por arraste no final do processo. A Figura 4.5 ilustra o controle da reação pelo índice de aminas totais[83].

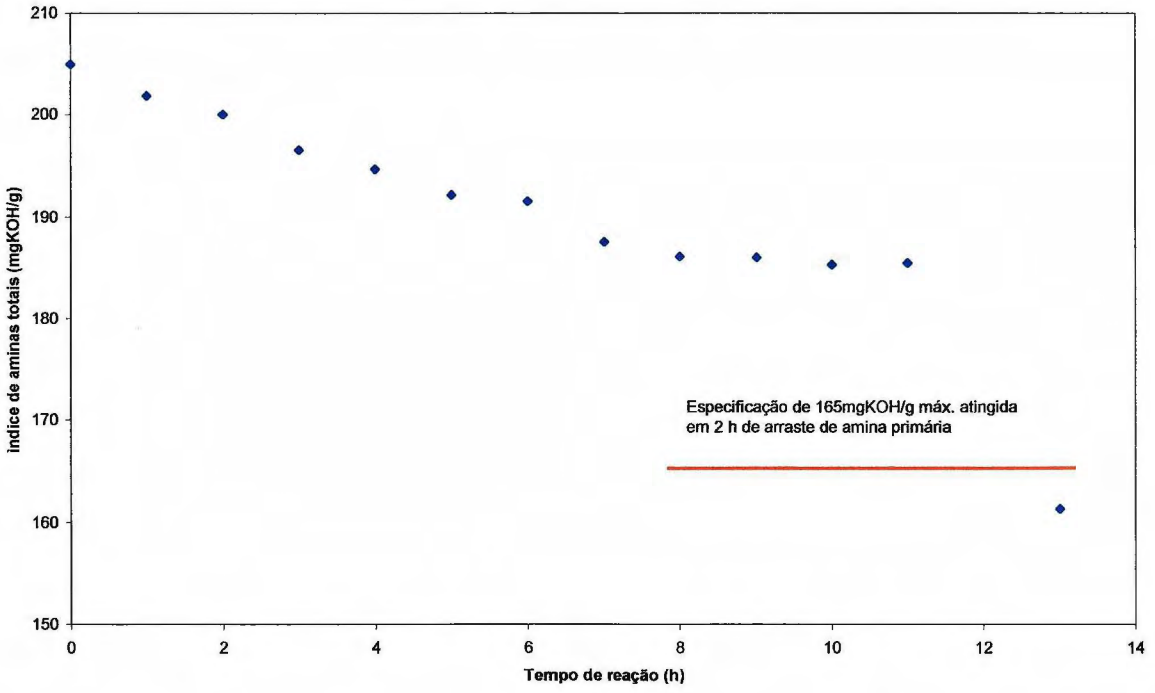



*Figura 4.5 – Variação índice de aminas totais em função do tempo de reação (acilamidobetaína C16)*

No exemplo ilustrado na Figura 4.5, verificou-se que houve estabilização do índice de aminas totais a partir da 11ª hora de reação, exatamente quando houve estabilização do teor de ácido graxo livre.

O procedimento empregado, que visou usar a menor quantidade possível de diamina, foi sua dosagem de maneira lenta que evitasse o seu acúmulo no meio reacional e minimizasse sua perda por arraste com água ou por destilação. A dosagem direta, ou seja, feita de uma só vez, utiliza 50% de excesso de reagente ao passo que a dosagem lenta apenas 5%, conforme observado em testes exploratórios.

Para minimizar a formação de produtos secundários que atribuam uma coloração escura ao produto final, substâncias antioxidantes, como por exemplo, o ácido hipofosforoso, podem ser empregadas, conforme os testes exploratórios mostraram. Entretanto, no presente trabalho, toda impureza adicional foi evitada e, por isso, substâncias antioxidantes não foram utilizadas. A formação de subprodutos foi evitada adotando-se a faixa de temperatura de 170 a 175°C e atmosfera inerte de nitrogênio para a reação.

A utilização de nitrogênio como gás de arraste visou também o aumento da taxa de destilação de água e, conseqüentemente, aumento da taxa de reação, o que minimizou também a formação de subprodutos indesejáveis, que se formam preferencialmente em longos períodos reacionais. A vazão de nitrogênio de 100mL/min. foi escolhida de maneira a proporcionar uma taxa de reação adequada e uma perda desprezível da diamina e dos ácidos graxos mais leves por arraste.

Alternativas para a obtenção de acilamidoaminas são as rotas via óleo vegetal e via ésteres simples, por exemplo, metílicos de ácidos graxos. Industrialmente, a primeira alternativa é interessante, conforme verificado experimentalmente em ensaios exploratórios e reportado na literatura[83 a 89, 101 e 102]. Não fosse a presença de misturas de ácidos graxos, e o residual de glicerol este processo seria de interesse do presente trabalho. Uma alternativa mais viável à obtenção de acilamidoaminas puras seria sua preparação a partir de ésteres metílicos de ácidos graxos. Para tanto, seria necessário proceder-se à síntese dos ésteres metílicos a partir dos ácidos graxos correspondentes, o que representaria uma etapa adicional de processo.

Qualquer que seja a rota sintética, a obtenção de acilamidoaminas deve contemplar a isenção total de N,N-dimetil-1,3-propanodiamina. Assim, os diversos processos descrevem uma etapa final que visa a eliminação deste contaminante, por destilação à pressão reduzida ou, conforme o presente trabalho, destilação por arraste com vapor de água sob nitrogênio (para evitar a oxidação da acilamidoamina).

### 4.1.2 Obtenção de acilamidobetaínas

As impurezas presentes nas acilamidobetaínas estão listadas na Tabela 4.1.

*Tabela 4.1 – Impurezas presentes nas acilamidobetaínas preparadas neste trabalho*

| Impurezas | Origem |
|---|---|
| Ácidos graxos livres e N,N-dimetil-1,3-propanodiamina | Provenientes da reação de formação de acilamidoamina incompleta |
| Acilamidoamina e Monocloroacetato de sódio | Proveniente da reação de quaternização incompleta |
| Cloreto de sódio | Proveniente da reação de quaternização como subproduto |
| Glicolato de sódio | Proveniente da reação de quaternização como produto secundário |

A obtenção de acilamidobetaínas isentas de acilamidoaminas residuais requer a utilização do agente quaternizante monocloroacetato de sódio em excesso. Esta condição leva uma alta concentração residual deste reagente, o que inviabiliza o uso direto da acilamidobetaína obtida, já que o monocloroacetato de sódio é irritante à pele[102 a 105]. Esta limitação não pode ser contornada de maneira satisfatória, senão por processos de purificação posteriores à síntese. Note-se que um excesso de monocloroacetato deve ser utilizado já que a reação é realizada, em geral, em meio aquoso, que conduz a sua perda parcial por hidrólise, levando à formação de glicolato de sódio.

Para a definição da relação molar monocloroacetato de sódio/acilamidoamina foi realizado um planejamento de experimentos, testando-se as condições de processo usuais descritas nas patentes pesquisadas e comentadas a seguir.

De acordo com Bade[104, 105], se a reação for conduzida em pH entre 7,5 e 10,5, a acilamidoamina não é mais detectada (cromatografia de camada delgada, limite de detecção 0,02% mín.) após três horas. Para a completa decomposição do monocloroacetato de sódio é recomendado que tempo de reação de oito a dez horas, não sendo citado, no entanto, o teor residual obtido para este composto.[107 a 109]. Em pH superior a 10,5, Bade afirma que há perceptível decomposição do produto que leva à separação de fases. Conduzindo a reação

em pH menor que 7,5, a velocidade de reação torna-se reduzida, devido à protonação da acilamidoamina.

À medida que a reação de hidrólise do monocloroacetato de sódio se processa, a formação de HCl no meio reacional causa redução considerável da taxa de reação, devido a protonação da acilamidoamina. O pH do meio foi mantido pela dosagem contínua de solução aquosa de hidróxido de sódio no meio reacional. A medida e a correção de pH foram feitas ao longo da reação usando um eletrodo de vidro e bomba dosadora de hidróxido de sódio. O gráfico a seguir ilustra o perfil de pH ao longo da reação, sem e com o seu controle.

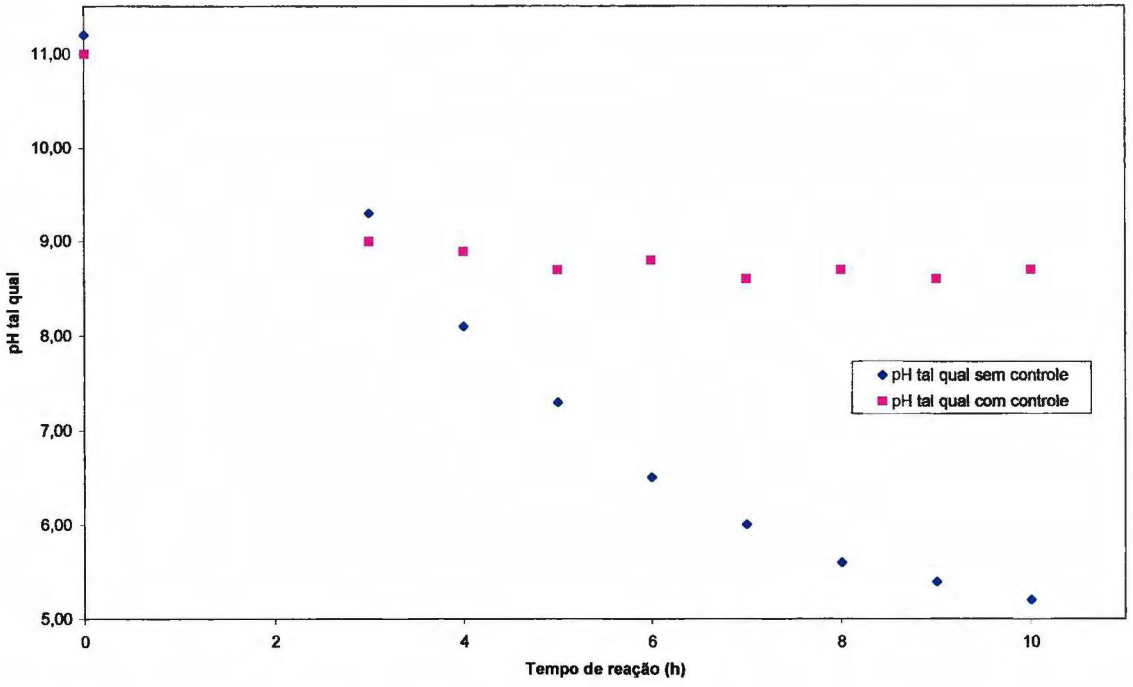



*Figura 4.6 – Variação do pH em função do tempo de reação para acilamidobetaína C12*

Numa experiência realizada sem controle de pH, obteve-se altos teores residuais de monocloroacetato de sódio, 21000 ppm, e de acilamidoamina, 3,5%. Quando a mesma experiência foi realizada com pH mantido entre 8,5 a 9,0 os teores residuais foram reduzidos a 300 ppm e 1,5%, respectivamente. Como os teores residuais destes reagentes são sensíveis ao pH e relação molar, realizou-se um planejamento experimental para definição da relação ótima destas variáveis. As faixas escolhidas foram: pH 7,5 a 10,5, relação molar 1 a 1,15, temperatura 95 a 98°C e tempo fixo de 10h para a reação.

Os pares de fatores pH e relação molar (RM) estudados foram definidos pela análise

da literatura e pelo programa Design Expert. Ao introduzir as faixas de interesse (Tabela 4.2), o programa gera as condições dos experimentos a serem realizados, sugerindo uma ordem aleatória para sua realização (Tabela 4.3, Experimentos 1 a 9).

*Tabela 4.2 – Dados de entrada para definição do planejamento de experimentos para a obtenção de acilamidobetaínas*

| **Tipo de estudo** | | Superfície de resposta | | **Nº de experimentos** | | 9 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Modelo** | | Quadrático | | | | | |
| **Fator** | **Nome** | **Unidades** | **Tipo** | **Limite inferior real** | **Limite superior real** | **Limite inferior codificado** | **Limite superior codificado** |
| A | RM | - | Numérico | 1.00 | 1.15 | -1.000 | 1.000 |
| B | pH | - | Numérico | 7.50 | 10.50 | -1.000 | 1.000 |

RM = relação molar monocloroacetato de sódio / acilamidoamina

A Tabela 4.3 traz os resultados (*Responses*) dos experimentos sugeridos pelo programa, apresentados graficamente na Figura 4.7

*Tabela 4.3 – Experimentos sugeridos pelo programa Design Expert e respectivas respostas para a obtenção de acilamidobetaínas*

| Experimentos | Fator A:RM | Fator B:pH | Resposta AA % | Resposta MCAS ppm | Resposta GS ppm |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 10,5 | 3,5 | 0 | 14911 |
| 2 | 1,075 | 10,5 | 3,1 | 0 | 33970 |
| 3 | 1,15 | 9 | 1,2 | 789 | 44987 |
| 4 | 1,15 | 10,5 | 2,5 | 0 | 51100 |
| 5 | 1 | 9 | 2,2 | 0 | 9400 |
| 6 | 1,075 | 9 | 1,3 | 0 | 26300 |
| 7 | 1,15 | 7,5 | 2,1 | 1234 | 48396 |
| 8 | 1,075 | 7,5 | 2,5 | 0 | 31400 |
| 9 | 1 | 7,5 | 3 | 0 | 12820 |

AA = acilamidoamina
MCAS = monocloroacetato de sódio
GS = glicolato de sódio

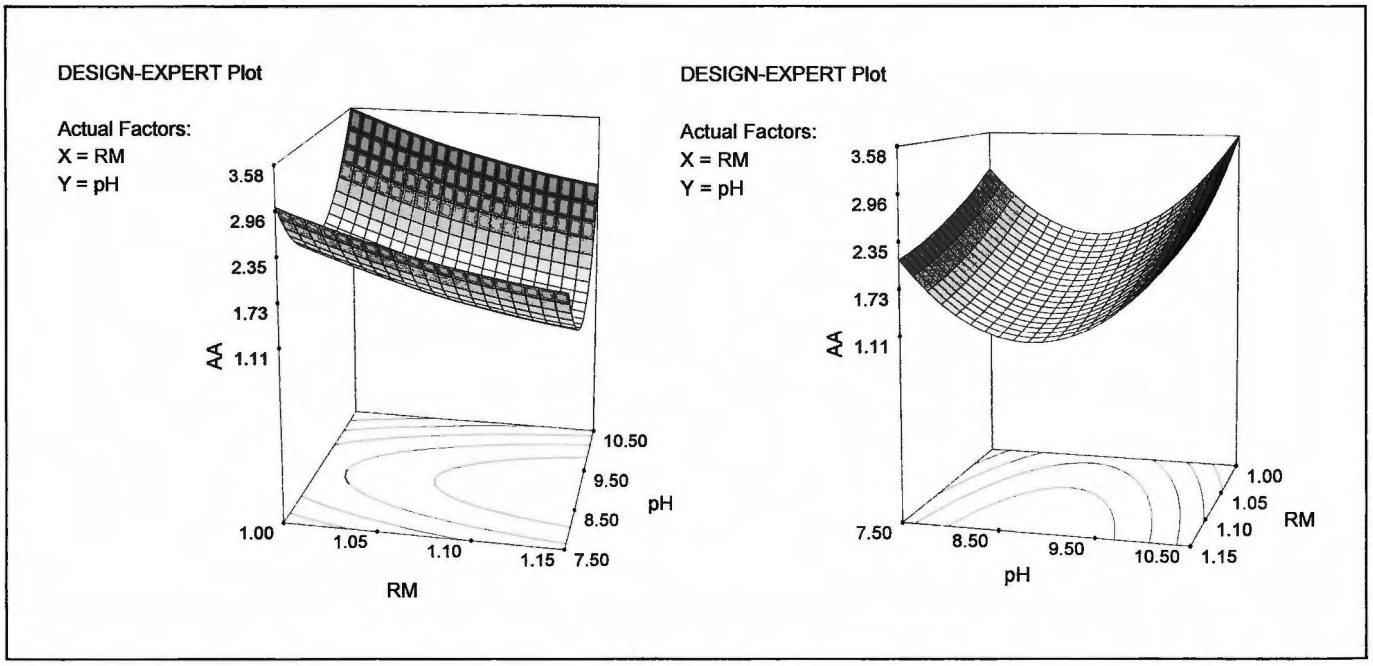



*Figura 4.7 – Variação do teor de acilamidoamina (AA) em função da relação molar monocloroacetato de sódio/acilamidoamina (RM) e do pH*

A equação que descreve o modelo estatístico da dependência do teor de

acilamidoamina (AA) em função da relação molar (RM) monocloroacetato de sódio/acilamidoamina e do pH (Equação 4.1) foi considerada válida devido ao coeficiente de correlação obtido ter sido > 98%. Os coeficientes de correlação múltipla da Equação 4.1 mostram que tanto os efeitos principais (pH e relação molar) como a interação cruzada (isto é, o termo RM x pH) são significativos. Mostra ainda que há valores de mínimo para os termos quadráticos, $RM^2$ e $pH^2$, indicados pelos coeficientes positivos dos mesmos. Os valores de mínimo constituem o par ótimo de pH e relação molar para a realização de experimentos subseqüentes, desde que obedecidas as restrições (de pureza do produto final), e o domínio (as faixas estabelecidas para pH e razão entre monocloroacetato de sódio/acilamidoamina) pré-estabelecidos pelas patentes e pelos estudos realizados inicialmente.

$$AA = +72{,}54 - 49{,}04\ RM - 9{,}33\ pH + 20{,}74\ RM^2 + 0{,}54\ pH^2 - 0{,}22\ RM \times pH \qquad \textit{Equação 4.1}$$

As restrições para a otimização do experimento foram definidas conforme especificação comercial normalmente adotada para a cocoamidopropilbetaína, ou seja, teor de acilamidobetaína de 1,5% máx., monocloroacetato de sódio 300 ppm máx., glicolato de sódio 27000 ppm máx. Estes dados foram fornecidos ao programa que calculou as soluções possíveis (valores de mínimo) de acordo com o modelo estatístico estabelecido (Tabela 4.4).

*Tabela 4.4 – Restrições e soluções de fatores e respostas para obtenção de acilamidobetaínas*

| Restrições | | |
|---|---|---|
| **Nome** | **Limite inferior** | **Limite superior** |
| **RM** | 1 | 1,15 |
| **pH** | 7,5 | 10,5 |
| **AA** | 0 | 1,5 |
| **MCAS** | 0 | 300 |
| **GS** | 0 | 27000 |

| Soluções | RM | pH | AA | MCAS | GS | Desejabilidade |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **1** | 1.07 | 8.65 | 1.50 | 224.778 | 27000 | 0,557242 |
| **2** | 1.07 | 8.66 | 1.50 | 224.778 | 26857.8 | 0,556712 |

RM = relação molar monocloroacetato de sódio/acilamidoamina
AA = acilamidoamina
MCAS = monocloroacetato de sódio
GS = glicolato de sódio

Apesar destas condições terem sido definidas para a síntese da acilamidobetaína C8, foram adotadas para a síntese das demais acilamidobetaínas, obtendo-se os seguintes resultados.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

*Tabela 4.6 – Condições adotadas e resultados obtidos na síntese de acilamidobetaínas*

| Acilamidobetaína | RM | pH | AA (%) | MCAS (ppm) | GS (ppm) |
|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 1.07 | 8,5 – 9,0 | 1.43 | 312 | 25978 |
| C10 | 1.07 | 8,5 – 9,0 | 1,30 | 0 | 24175 |
| C12 | 1.07 | 8,5 – 9,0 | 1,62 | 435 | 23227 |
| C14 | 1.07 | 8,5 – 9,0 | 1,19 | 12 | 20398 |
| C16 | 1.07 | 8,5 – 9,0 | 1,53 | 134 | 19229 |

RM = relação molar monocloroacetato de sódio/acilamidoamina
AA = acilamidoamina
MCAS = monocloroacetato de sódio
GS = glicolato de sódio

Pelos resultados obtidos para as demais acilamidobetaínas, verificou-se que o modelo estatístico não sofre influência significativa do comprimento da cadeia graxa do composto sintetizado.

Embora se tenha estabelecido restrições para monocloroacetato e glicolato de sódio estes não foram analisados em maior detalhamento, devido aos resultados sofrerem influência do tempo de reação. Em geral, o teor de acilamidoamina é reduzido ao seu valor mínimo em 3 h de reação. A reação é continuada até um período de 10 h para redução do teor de monocloroacetato de sódio. Para fechar o balanço de material, deveria ser analisada a amostra na qual o teor de acilamidoamina não mais variasse. Como somente as amostras finais foram analisadas, perdeu-se a possibilidade de estabelecer a relação entre acilamidoamina, monocloroacetato de sódio e glicolato de sódio no momento da redução da acilamidoamina e um modelo para os últimos. No entanto, foi possível verificar que (i) o aumento da relação molar causa aumento dos teores de monocloroacetato e glicolato de sódio e que (ii) o aumento do pH diminui o teor de monocloroacetato de sódio, aumentando o teor de glicolato de sódio devido à hidrólise.

O procedimento desenvolvido permite a obtenção dos compostos em escala industrial, já com características que permitem sua aplicação no mercado cosmético. No entanto, para o estudo proposto neste trabalho foi necessário proceder-se à purificação dos compostos obtidos.

### 4.1.3 Purificação e caracterização de acilamidobetaínas

As condições adotadas na síntese e na purificação dos produtos são dependentes das propriedades físicas dos reagentes utilizados e, por isso, a Tabela 4.7 foi bastante útil. Observa-se que todos os ácidos graxos têm em comum a solubilidade em éter etílico, recomendável, portanto, como um solvente adequado para a extração de residuais destes materiais nas acilamidobetaínas.

*Tabela 4.7 – Propriedades físicas dos reagentes empregados neste trabalho*

| Descrição química | Massa molar ($g.mol^{-1}$) | Ponto de ebulição (°C) | Ponto de fusão (°C) | Densidade ($g.cm^{-3}$) | Solubilidade |
|---|---|---|---|---|---|
| Ácido capróico | 116,16 | 205 | -2 | $0,9274^{20/4}$ | álcool e éter |
| Ácido caprílico | 144,22 | 239,3, $140^{23}$ | 16,5 | $0,9088^{20}$ | álcool, éter e clorofórmio |
| Ácido cáprico | 172,27 | 270, $148\text{-}150^{11}$ | Congela a 31,5 | $0,8858^{40/4}$ | álcool, éter, acetona, benzeno e clorofórmio |
| Ácido láurico | 200,33 | $131^{1}$ | 44 | $0,8679^{50/4}$ | álcool, éter, acetona, benzeno e éter de petróleo |
| Ácido mirístico | 228,38 | $250,5^{100}$, $149,3^{1}$ | 58 | $0,8439^{80/4}$ | álcool, éter, acetona, benzeno e clorofórmio |
| Ácido palmítico | 256,43 | 350, $267^{100}$ | 63 | $0,8527^{62/4}$ | álcool, éter, acetona, benzeno e clorofórmio |
| Ácido esteárico | 284,50 | 360d, $232^{15}$ | 71-72 | $0,9408^{20/4}$ | éter, acetona e clorofórmio |
| N,N-dimetil-1,3-propanodiamina | 102,18 | 133 | -60 | 0,8120 | água |
| Monocloroacetato de sódio | 116,46 | Decompõe a 120°C | Decompõe a 120°C | Não disponível | água ($0,82 g/cm^3$) |

Fonte: Handbook of Chemistry and Physics, $66^{th}$ edn., 1986

Com as acilamidobetaínas secas, procedeu-se à extração das impurezas da seguinte maneira: a solução aquosa do tensoativo foi acidificada até pH 3 e, em seguida, seca. O sólido restante foi extraído com éter etílico para a retirada dos ácidos graxos livres (0,5% máx., obtido com duas extrações). Em seguida, evaporou-se o éter, dissolveu o tensoativo em água, ajustou-se o pH em 11, secou-se a solução e extraiu-se o sólido com éter de petróleo para a retirada das acilamidoaminas residuais (0,5% máx., obtido com três

extrações). Após secagem, os produtos foram dissolvidos em água, neutralizados para a faixa de pH de 6,5 a 7,0, secos novamente e, finalmente, foi realizada a extração do cloreto de sódio com isopropanol. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.8, que mostra comparativamente os resultados obtidos por duas técnicas de extração distintas - extração em sistema aberto (agitação vigorosa em béquer de 1 parte do composto em 9 de álcool, seguida de decantação e separação do sobrenadante) e extração em Sohxlet.

*Tabela 4.8 – Resultados comparativos da purificação de acilamidobetaínas*

| Betaína | Tratamento | MCAS (ppm)* | DCAS (ppm)* | GS (%)* | NaCl (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| C8 | Extração com álcool etílico em béquer | não detectado | não detectado | 0,66 | 0,99 |
| | Extração com álcool etílico em Sohxlet | não detectado | não detectado | 0,12 | 0,17 |
| C10 | Extração com álcool etílico em béquer | não detectado | não detectado | 0,50 | 1,05 |
| | Extração com álcool etílico em Sohxlet | não detectado | não detectado | 0,34 | 0,21 |
| C12 | Extração com álcool etílico em béquer | não detectado | não detectado | 0,39 | 1,33 |
| | Extração com álcool etílico em Sohxlet | não detectado | não detectado | 0,26 | 0,07 |
| C14 | Extração com álcool etílico em béquer | não detectado | não detectado | 0,83 | 1,48 |
| | Extração com álcool etílico em Sohxlet | não detectado | não detectado | 0,14 | 0,18 |
| C16 | Extração com álcool etílico em béquer | não detectado | não detectado | 0,47 | 1,95 |
| | Extração com álcool etílico em Sohxlet | não detectado | não detectado | 0,10 | 0,39 |

*MCAS = monocloroacetato de sódio; DCAS = dicloroacetato de sódio; GS = glicolato de sódio

Embora a extração em Sohxlet tenha sido mais demorada (realizada entre 72 e 120 h), conduziu a resultados mais satisfatórios, ou seja, produtos de pureza mais elevada foram obtidos. Entretanto, a extração em béquer mostrou-se interessante por ser um processo mais rápido (realizada entre 4 e 12 h) e foi adotada no trabalho, já que etapa adicional de purificação seria realizada.

Após a destilação do álcool os produtos foram purificados por cromatografia de camada preparativa (CCP), obtendo-se os seguintes resultados.

*Tabela 4.9 – Purificação de acilamidobetaínas por CCP*

| Betaína | Frações | Massa (g) | MCAS (ppm)* | DCAS (ppm)* | GS (ppm)* | NaCl (ppm) | AA (%) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| C8 | F5-15 | 7,0 | não detectado | não detectado | 2333 | 1400 | <0,05** |
| | F16-26 | 2,0 | não detectado | não detectado | 2100 | 1500 | <0,05** |
| | F26-50 | 1,8 | não detectado | não detectado | 2400 | 1400 | <0,05** |
| | Eluição final com metanol | - | não detectado | não detectado | 980 | 13100 | >0,05 |
| C10 | F7-17 | 6,7 | não detectado | não detectado | 2467 | 900 | <0,05** |
| | F18-28 | 2,4 | não detectado | não detectado | 2010 | 980 | <0,05** |
| | F19-50 | 2,0 | não detectado | não detectado | 2123 | 1000 | <0,05** |
| | Eluição final com metanol | - | não detectado | não detectado | 58 | 9700 | >0,05 |
| C12 | F7-17 | 5,0 | não detectado | não detectado | 3585 | 1200 | <0,05** |
| | F18-28 | 3,0 | não detectado | não detectado | 2070 | 1600 | <0,05** |
| | F19-50 | 1,5 | não detectado | não detectado | 2031 | 1900 | <0,05** |
| | Eluição final com metanol | - | não detectado | não detectado | 784 | 10200 | >0,05 |
| C14 | F7-17 | 5,5 | não detectado | não detectado | 3008 | 1100 | <0,05** |
| | F18-50 | 4,3 | não detectado | não detectado | 1980 | 1100 | <0,05** |
| | Eluição final com metanol | - | não detectado | não detectado | 810 | 14100 | >0,05 |
| C16 | F7-17 | 5,9 | não detectado | não detectado | 3210 | 1200 | <0,05** |
| | F18-50 | 3,6 | não detectado | não detectado | 1909 | 1300 | <0,05** |
| | Eluição final com metanol | - | não detectado | não detectado | 703 | 15400 | >0,05 |

*MCAS = monocloroacetato de sódio; DCAS = dicloroacetato de sódio; GS = glicolato de sódio; AA = acilamidoamina

** Não verificada mancha na placa

A cromatografia em coluna permitiu obter produtos com impurezas inorgânicas similares à extração com Sohxlet. Entretanto, trouxe como benefício adicional uma maior extração das acilamidoaminas. É possível verificar pelos resultados que a CCP permitiu um mesmo perfil de separação dos compostos de suas impurezas dentro da série homóloga estudada. Sendo assim, a separação das acilamidobetaínas C14 e C16 foram otimizadas segundo o número de frações coletadas (a partir da 17ª fração, coletou-se apenas uma fração de aproximadamente 3,2L, porém à mesma vazão pré-estabelecida).

As frações coletadas foram analisadas por cromatografia de camada delgada, aplicando-se na placa um padrão contendo 0,05% de acilamidoamina, identificada pela mancha azul na parte superior da placa, e 1% de cloreto de sódio, identificada pela mancha amarela na parte inferior da placa (linha de base). Ao analisar-se as diversas frações coletadas da coluna preparativa (frações 2 a 17), para a acilamidobetaína C12 verificou-se que a partir da fração 5, não mais se observava manchas de coloração semelhantes às manchas-padrão acilamidoaamina e cloreto de sódio. Apenas após eluição com metanol obervou-se mancha de acilamidoamina. Embora não se tenha observado a presença de cloreto de sódio a partir da fração 5, para maior segurança, foram consideradas como puras as amostras a partir da fração 7.

Juntou-se todas as frações contendo a somatória máxima de 0,5% para teores de cloreto e glicolato de sódio e retirou-se os solventes por destilação. Em seguida, os produtos foram recristalizados de acetona, secos a vácuo, armazenados sob nitrogênio e submetidos à análise elementar (Tabela 4.10).

*Tabela 4.10 – Resultados de microanálises de acilamidobetaínas*

| | C8 | | C10 | | C12 | | C14 | | C16 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** |
| **%C** | 62,94 | 62,98 | 64,97 | 64,76 | 66,67 | 66,33 | 68,11 | 68,14 | 69,35 | 69,34 |
| **%H** | 10,49 | 10,50 | 10,83 | 10,80 | 11,11 | 11,06 | 11,35 | 11,36 | 11,56 | 11,56 |
| **%N** | 9,79 | 9,76 | 8,92 | 8,86 | 8,19 | 8,10 | 7,57 | 7,55 | 7,04 | 6,98 |

Os dados teóricos foram calculados considerando-se compostos 100% puros. Para compará-los aos resultados obtidos, foram recalculados segundo a pureza do ácido graxo de partida utilizado, obtendo-se os valores reportados na Tabela 4.11.

*Tabela 4.11 – Resultados de microanálises de acilamidobetaínas comparados aos dados teóricos corrigidos*

| | C8 | | C10 | | C12 | | C14 | | C16 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Teórico** | **Obtido** | **Concordância (%)** |
| **%C** | 62,94 | 62,98 | 64,71 | 64,76 | 66,67 | 66,33 | 68,10 | 68,14 | 69,28 | 69,34 | 99,5 a 100,0 |
| **%H** | 10,49 | 10,50 | 10,78 | 10,80 | 11,11 | 11,06 | 11,35 | 11,36 | 11,55 | 11,56 | 99,6 a 100,0 |
| **%N** | 9,79 | 9,76 | 8,88 | 8,86 | 8,18 | 8,10 | 7,57 | 7,55 | 7,03 | 6,98 | 99,0 a 99,8 |

Os resultados obtidos foram comparados aos resultados teóricos na pior situação de pureza dos compostos, que contempla, além das cadeias impuras de ácidos graxos, os teores máximos de 0,5% de glicolato e cloreto de sódio e 0,5% de ácido graxo livre. Qualquer que seja a referência teórica utilizada para comparação, os resultados obtidos são bastante concordantes.

Como os resultados obtidos são muito próximos dos dados teóricos (considerando-se apenas as impurezas das cadeias carbônicas), a pureza dos compostos foi calculada substraindo-se os teores de glicolato e cloreto de sódio de 100%, obtendo-se os resultados listados na Tabela 4.12.

*Tabela 4.12 – Pureza e rendimento das acilamidobetaínas obtidas*

| **Betaína** | **Massa obtida (g)** | **GS (%)*** | **NaCl (%)** | **Pureza (%)** | **Rendimento (%)** |
|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 10,8 | 0,23 | 0,14 | 99,63 | 53 |
| C10 | 11,1 | 0,23 | 0,09 | 99,68 | 54 |
| C12 | 9,5 | 0,29 | 0,14 | 99,57 | 60 |
| C14 | 9,8 | 0,26 | 0,11 | 99,63 | 59 |
| C16 | 9,5 | 0,27 | 0,12 | 99,60 | 64 |

*GS = glicolato de sódio

## 4.2 Propriedades físico-químicas

A discussão a seguir será desenvolvida em termos da seqüência de eventos que ocorrem numa solução de tensoativo, ou seja, será discutido o processo de adsorção na interface, seguido do processo de micelização.

Dois parâmetros são importantes para a aplicação de um tensoativo: sua "eficiência" e sua "eficácia". O primeiro termo refere-se a concentração de tensoativo requerida para redução da tenção superficial de água por 20 mN/m, C20, o último refere-se ao efeito do tensoativo sobre a tensão superficial da solução na cmc, ou seja, $\gamma_{cmc}$. Ambas as quantias são relacionadas com a adsorção do tensoativo na interface ar/solução e são, conseqüentemente, importantes para aplicações como processos de lavagem, emulsificação, suspensão de sólidos, entre outras.

Embora formalmente sem cargas, os tensoativos *zwitteriônicos* contêm grupos positivo e negativo na mesma molécula, o que leva a alto momento dipolar, hidrofilicidade e propriedades intermediárias entre as de tensoativos iônicos e não iônicos [117]. Por exemplo, as acilamidobetaínas preparadas neste trabalho, conforme pode ser observado na Figura 4.8, refletem fortemente sua característica de existência como sais internos[121], uma vez que possuem altos pontos de fusão, assemelhando-se a tensoativos iônicos.

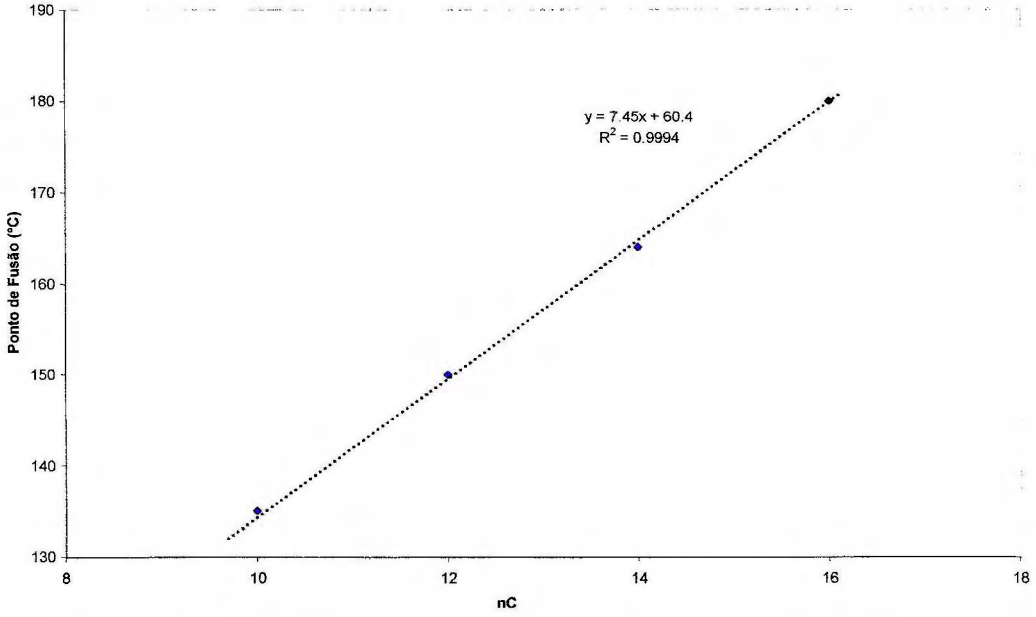



*Figura 4.8 – Variação do ponto de fusão de amidobetaínas em função do comprimento da cadeia graxa (nC)*

Pode-se observar que a variação do ponto de fusão da série homóloga das acilamidobetaínas é função linear do comprimento de sua cadeia carbônica, seguindo a regra de Traube[1]. A determinação do ponto de fusão da acilamidobetaína C8 não foi possível devido à alta higroscopicidade deste composto. A literatura[121] reporta que os homólogos C6 e C8 da série de carboxibetaínas similares às preparadas neste trabalho são compostos deliquescentes, não sendo possível determinar o ponto de fusão em condições usuais.

A concentração micelar crítica da série homóloga de acilamidobetaínas foi determinada a partir da relação entre log [tensoativo] e a tensão superficial da solução, conforme mostrado na Figura 4.9 (os resultados dos experimentos são apresentados na Tabela 4.13). O gráfico mostra a habitual diminuição de cmc em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo, semelhante ao que é verificado na literatura para as demais classes de tensoativos, inclusive as betaínas[120, 128 e 149]. O aumento do comprimento da cadeia graxa das acilamidobetaínas de dois grupos metilênicos causou uma diminuição no valor da cmc de uma ordem de magnitude, novamente, similiar ao observado na literatura para as demais classes de betaínas[1, 128-130, 149]. É possível calcular da mesma figura os valores de C20 e $\gamma_{cmc}$.

*Tabela 4.13 – Resultados das determinações da tensão superficial em função da concentração de acilamidobetaínas a 25,0 ± 0,1°C.*

| C8 | | C10 | | C12 | | C14 | | C16 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **log [ ]** | **γ (mN/m)** | **log [ ]** | **γ (mN/m)** | **log [ ]** | **γ (mN/m)** | **log [ ]** | **γ (mN/m)** | **log [ ]** | **γ (mN/m)** |
| -2,00 | 49,30 | -2,86 | 50,00 | -3,70 | 48,00 | -4,70 | 49,15 | -5,70 | 57,75 |
| -1,90 | 47,07 | -2,70 | 45,64 | -3,50 | 43,59 | -4,50 | 45,13 | -5,50 | 52,56 |
| -1,70 | 43,00 | -2,50 | 41,20 | -3,30 | 39,15 | -4,30 | 40,45 | -5,30 | 48,58 |
| -1,50 | 39,03 | -2,30 | 37,07 | -3,20 | 37,00 | -4,10 | 35,99 | -5,00 | 40,50 |
| -1,32 | 38,58 | -2,10 | 37,21 | -3,10 | 35,04 | -3,90 | 33,80 | -4,70 | 35,80 |
| -1,11 | 38,65 | -2,00 | 37,35 | -3,00 | 35,07 | -3,70 | 33,95 | -4,60 | 36,00 |
| -0,79 | 38,77 | -1,90 | 37,34 | -2,90 | 35,13 | -3,60 | 33,96 | -4,50 | 35,78 |
| -0,55 | 38,86 | -1,70 | 37,30 | -2,70 | 35,24 | -3,50 | 34,08 | -4,30 | 35,87 |
| -0,39 | 39,02 | - | - | -2,50 | 35,33 | -3,3 | 33,85 | - | - |
| - | - | - | - | -2,40 | 35,33 | - | - | - | - |

**Nota**: as abreviaturas C8, C10, C12, C14 e C16 se referem a acilamidobetaínas de cadeias acílicas (ou graxas) de 8, 10, 12, 14 e 16 átomos de carbono, respectivamente.

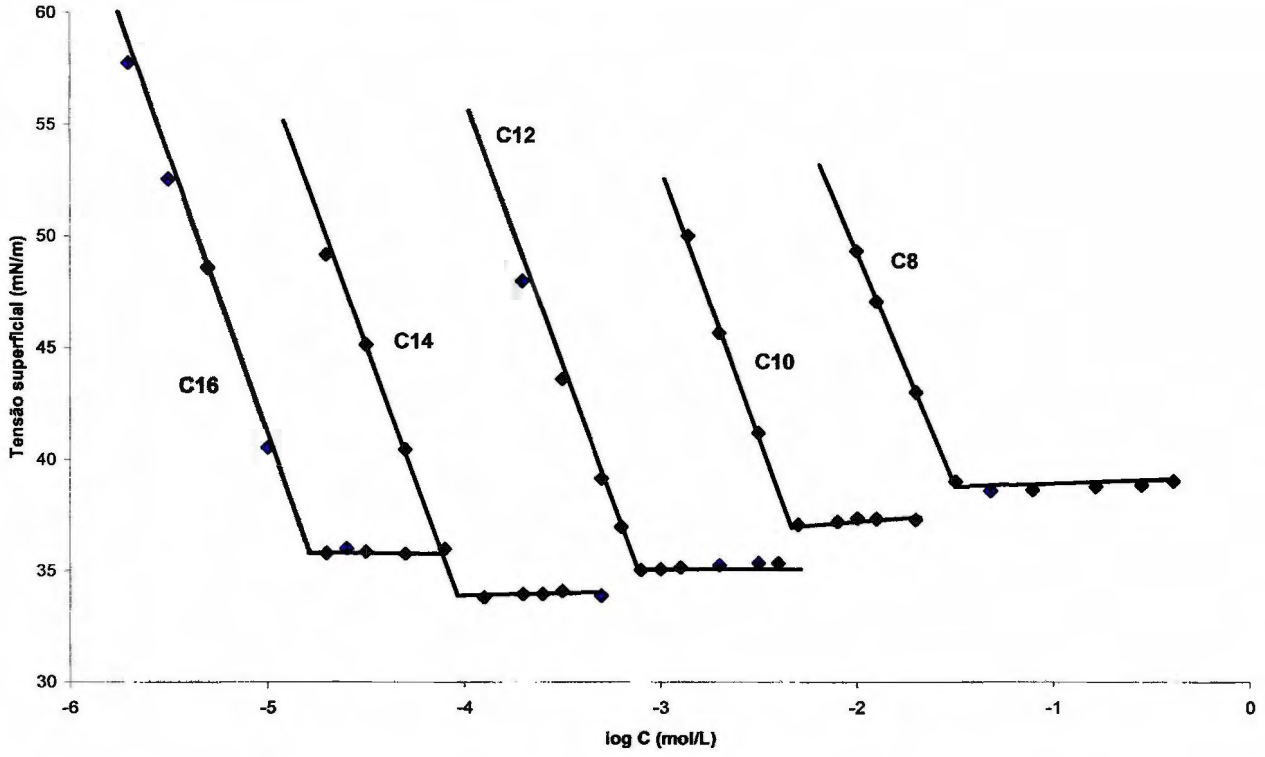



*Figura 4.9 - Curvas de tensão superficial em função do tamanho da cadeia carbônica de acilamidobetaínas a 25,0±0,1°C*

É possível verificar que o composto mais eficiente na redução da tensão superficial é o homólogo C16, uma vez que em comparação aos demais homólogos requer uma menor concentração para reduzir a tensão superficial de 20mN/m. Verificou-se também que a eficiência de adsorção aumenta com o comprimento da cadeia carbônica.

Pela avaliação da Figura 4.9, é possível verificar que $\gamma_{cmc}$ diminui (efetividade aumenta) com aumento da cadeia carbônica até C14 (ordem de $\gamma_{cmc}$: C14 < C12 < C16 < C10 < C8). Ao estudar a série de carboxibetaínas, Tori[128-130] e Beckett[120] verificaram que $\gamma_{cmc}$ diminui com aumento comprimento da cadeia carbônica. Rosen[150] reporta, no entanto, que o aumento da cadeia graxa em uma série homóloga de tensoativos tem um efeito "não significativo" na sua efetividade. Entretanto, Beckett[120] e o próprio Rosen[150] apresentam curvas de tensão superficial em função do comprimento da cadeia graxa do tensoativo semelhantes às obtidas neste trabalho e comprovaram o efeito observado por Tori em seus estudos. Provavelmente, Rosen[150] usou o termo "não significativo" como sinônimo de "pouco relevante", ou seja, uma variação que não afete as características de aplicação do produto, já que em todos os seus estudos há uma grande preocupação em correlacionar as propriedades físico-químicas com os parâmetros de aplicação dos tensoativos, tais como espuma, detergência e molhabilidade.

Quando o número de átomos de carbono na cadeia graxa dos tensoativos em geral excede 16, há um decréscimo significativo na efetividade de adsorção[150], que foi atribuído por Mukerjee[151] ao enovelamento da longa cadeia carbônica, com um conseqüente aumento da área seccional da molécula de tensoativo na interface. No presente trabalho, observou-se que esta diminuição de efetividade ocorre a partir do homólogo C16, porém não foi observado o aumento da área do tensoativo na interface ar/solução aquosa, pelo contrário, observou-se uma diminuição desta. A diminuição da área ocupada por molécula na interface ar/solução aquosa, de uma certa forma, reflete uma maior efetividade de adsorção de um tensoativo em uma superfície hidrofóbica[150]. Assim, esperar-se-ia que os homólogos C14 e C16 se destacassem como os melhores agentes umectantes e espumantes da série estudada, fenômenos que se relacionam diretamente à efetividade de adsorção. De fato, tal correlação foi observada no presente trabalho (dados em aquisição, não apresentados). O fato de que o homólogo C16 não ser o agente mais efetivo e, contrariamente, ocupar uma menor área na interface, pode ser um indício de que outras considerações devem ser feitas ao correlacionar a efetividade do tensoativo com sua cadeia

graxa em uma série homóloga.

A variação de energia livre de Gibbs para o processo de adsorção, $\Delta G_{ads}$, foi calculada a partir dos valores de C20, por meio da seguinte equação[150]:

$$\Delta G_{ads} = 2{,}303\ RT \log C20 - 6{,}023 \times \pi A - 2{,}303\ RT \log w \qquad \textit{Equação 4.2}$$

onde $\pi$ = 20 mN/m (decréscimo da tensão superficial devido a C20), **w** é a concentração molar da água e **A** é área por grupo hidrofílico do tensoativo na interface ar/água em $Å^2$, calculada pelas equações padrão[150]:

$$\Gamma_{máx.} = \frac{-1}{2{,}303} (\partial\gamma / \partial \log C)_T \qquad \textit{Equação 4.3}$$

$$A = 10^{20} / N\ \Gamma_{máx.} \qquad \textit{Equação 4.4}$$

Onde $\gamma$ é a tensão superficial, $\Gamma_{máx.}$ é o valor de concentração máxima de excesso de superfície e **N** é o número de Avogadro.

Nas tabelas 4.14a e 4.14b são apresentados dados de C20 (concentração de tensoativo requerida para redução de 20 mN/m na tensão superficial), área da cabeça polar ($A^2$), $\Delta G_{ads}$ (variação de energia livre de Gibbs de adsorção), $\Delta H_{ads}$ (variação de entalpia) e $T\Delta S_{ads}$ (fator entrópico) para as acilamidobetaínas preparadas neste trabalho e os dados encontrados na literatura para diferentes séries homólogas de betaínas, respectivamente.

*Tabela 4.14a – Dados diversos sobre a termodinâmica do processo de adsorção de acilamidobetaínas $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ em função da temperatura (T)*

| RCO- | T ± 0,1 (°C) | C20 (mol/L) | Área ($A^2$) | $\Delta G°_{ads}$ (kJ/mol) | $\Delta H°_{ads}$ (kJ/mol) | $T\Delta S°_{ads}$ (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 25,0 | $7,41 \times 10^{-3}$ | 53,1 | -22,2 | | |
| C10 | 25,0 | $1,00 \times 10^{-3}$ | 44,3 | -27,1 | | |
| C12 | 15,0 | $1,35 \times 10^{-4}$ | 41,2 | -31,0 | +0,326 | +31,4 |
| | 25,0 | $1,32 \times 10^{-4}$ | 44,2 | -32,2 | | +32,5 |
| | 35,0 | $1,35 \times 10^{-4}$ | 48,2 | -33,2 | | +33,6 |
| C14 | 15,0 | $1,38 \times 10^{-5}$ | 40,2 | -36,5 | -1,20 | +35,2 |
| | 25,0 | $1,48 \times 10^{-5}$ | 43,6 | -37,6 | | +36,5 |
| | 35,0 | $1,45 \times 10^{-5}$ | 47,2 | -38,9 | | +37,7 |
| C16 | 25,0 | $3,39 \times 10^{-6}$ | 40,1 | -41,2 | | |

*Tabela 4.14b – Dados da literatura sobre a termodinâmica do processo de adsorção de betaínas em função da temperatura (T)*

| Composto | T (°C) | pC20 | $\Gamma_{ads}$ ($10^{-10}$mol/cm$^2$) | Área ($A^2$) | $\Delta G°_{ads}$ (kJ/mol) | $\Delta H°_{ads}$ (kJ/mol) | $T\Delta S°_{ads}$ (kJ/mol) | Referência |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ | | | | | | | | |
| C10 | 23 | 2,59 | 4,15 | 40 | - | - | - | Beckett, 1963 |
| C12 | 23 | 3,56 | 3,57 | 46,5 | - | - | - | |
| C14 | 23 | 4,62 | 3,53 | 47 | - | - | - | |
| C16 | 23 | 5,54 | 4,13 | 40 | - | - | - | |
| $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ | | | | | | | | |
| C8 | 27 | - | 2,75 | 60 | - | - | - | Tori, 1963 |
| $RCHCOO^-N^+(CH_3)_3$ | | | | | | | | |
| C8 | 27 | - | 2,56 | 64,5 | - | - | - | Tori, 1963 |
| C10 | 10 | - | 2,77 | 59 | - | - | - | |
| | 27 | - | 3,06 | 60 | - | - | - | |
| | 60 | - | 2,5 | 66 | - | - | - | |
| C12 | 27 | - | 3,1 | 54 | - | - | - | |
| $RN^+CH(Pyr^+)\ COO^-$ | | | | | | | | |
| C10 | 25 | 2,87 | 3,59 | 46 | -31,9 | - | - | Zhao, 1984 |
| C12 | 25 | 3,98 | 3,57 | 46 | -38,2 | - | - | |
| C14 | 40 | 4,92 | 3,40 | 49 | -45,8 | - | - | |

| Composto | T (°C) | pC20 | $\Gamma_{ads}$ ($10^{-10}$mol/cm$^2$) | Área ($A^2$) | $\Delta G°_{ads}$ (kJ/mol) | $\Delta H°_{ads}$ (kJ/mol) | $T\Delta S°_{ads}$ (kJ/mol) | Referência |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $RN^+(CH_2C_6H_5)CH_3\ CH_2COO^-$ | | | | | | | | |
| C10 | 10 | - | - | - | -34,2 | - | - | Dahanayake, 1984 |
| | 25 | 3,36 | 2,91 | 57 | -36,0 | -0,2 | +35 | |
| | 40 | - | - | - | -37,6 | -4 | +35 | |
| C12 | 10 | 4,42 | 2,96 | 56 | -40,3 | - | - | |
| | 25 | - | - | - | -42,1 | -6 | +35 | |
| | 40 | 4,32 | 2,76 | 60 | -43,6 | -12 | +31 | |
| $RN^+(CH_2C_6H_5)CH_3(CH_2)_2SO_3^-$ | | | | | | | | |
| C8 | 10 | - | - | - | -28,2 | - | - | Dahanayake, 1984 |
| | 25 | 2,23 | 2,72 | 61 | -30.0 | +6 | +35 | |
| | 40 | - | - | - | -31,1 | -8 | +22 | |
| C10 | 10 | - | - | - | -34,6 | - | - | |
| | 25 | 3,34 | 2,72 | 61 | -36,4 | -1 | +35 | |
| | 40 | - | - | - | -37,5 | -15 | +22 | |
| C12 | 10 | 4,52 | 2,81 | 59 | -41,0 | - | - | |
| | 25 | 4,44 | 2,72 | 61 | -42,7 | -9 | +33 | |
| | 40 | 4,32 | 2,59 | 64 | -44,0 | -15 | +28 | |
| $RN^+(CH_2C_6H_5)CH_3CH_2COO^-$ | | pC30 | | | | | | |
| C12 | 10 | 3,82 | 3,0 | 55,5 | -40,1 | -14 | +26,3 | Murphy e Rosen, 1988 |
| | 25 | 3,81 | 2,9 | 56,0 | -42,0 | | | |
| | 40 | 3,82 | 2,7 | 59,7 | -43,4 | | | |
| $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ | | | | | | | | |
| C8 | 15 | - | 2,12 | 78,4 | -25,9 | - | - | Sesta e La Mesa, 1989 |
| | 25 | - | 1,85 | 89.8 | -28.4 | +56,6 | +85,0 | |
| | 35 | - | 1,52 | 109,0 | -31.7 | - | - | |
| C10 | 25 | - | 2,58 | 64,4 | -31,1 | +50,5 | +81.6 | |
| C12 | 25 | - | 3,52 | 47,2 | -34,1 | - | - | |
| | 35 | - | 3,32 | 50,0 | -36,7 | +43,4 | +80.1 | |
| C14 | 25 | - | 2,85 | 58,3 | -41,2 | +36,3 | +77.5 | |

Os valores da variação de energia livre de adsorção para a classe de acilamidobetaínas mostram uma mesma ordem de grandeza em comparação aos dados de Beckett[120], Tori[123, 126 e 128 a 130], Dahanayake[152] e Zhao[153], apesar de betaínas de diferentes estruturas terem sido consideradas em cada um dos estudos destes pesquisadores. Todos os valores obtidos são negativos, indicando que o processo é espontâneo. A variação de entropia positiva é a força motriz do processo, uma vez que torna

o fator entrópico ($T\Delta S$) superior à variação de entalpia do processo, levando aos valores negativos de variação de energia livre.

A variação de energia livre com o número de grupamentos metilênicos na cadeia carbônica das acilamidobetaínas mostra uma relação linear, com boa correlação, cuja inclinação é uma medida da variação da energia livre de adsorção do tensoativo na interface ar/água por grupo metilênico e o coeficiente linear diz respeito às contribuições energéticas do grupo metila e do grupo cabeça, como pode ser visto na Figura 4.11.

Numa série homóloga de tensoativos, a contribuição do grupo $-CH_3$ é constante e é independente do comprimento da cadeia do grupo hidrofóbico. Assim, a coeficiente linear reflete *essencialmente* a contribuição da transferência do grupo polar de tensoativo do seio aquoso para a interface ar/solução.

Conforme ressaltado anteriormente (Equação 1.25), a variação de energia livre de micelização ou adsorção, $\Delta G_{mic\ ou\ ads}$, contém contribuições energéticas referentes à transferência de segmentos discretos da molécula da fase aquosa para a fase micelar. Estas contribuições são devidas ao grupo metila terminal da cadeia hidrofóbica, $\Delta G_{mic\ ou\ ads}CH_3$-, aos grupos metilênicos da cadeia alquílica, $n\Delta G_{mic\ ou\ ads}$-$CH_2$, onde n = 6, 8, 10, 12 e 14, e ao grupo cabeça, $\Delta G_{mic\ ou\ ads}W$, seguindo a seguinte relação, representada na Equação 4.5.

$$\Delta G_{mic\ ou\ ads} = \Delta G_{mic\ ou\ ads}CH_3\text{-} + n\Delta G_{mic\ ou\ ads}\text{-}CH_2\text{-} + \Delta G_{mic\ ou\ ads}W \quad \textit{Equação 4.5}$$

Ao plotar $\Delta G_{mic}$ em função do número de grupos metilênicos para cada tensoativo, **n**, obtém-se $\Delta G_{mic}$-$CH_2$- igual a –2,36 kJ/mol como coeficiente angular da reta e $\Delta G_{mic}CH_3$- + $\Delta G_{mic}W$ igual a –4,31 kJ/mol como coeficiente linear.

Para comparação com nossos dados, calculamos as mesmas quantias para duas séries de tensoativos *zwitteriônicos*, betaínas e sulfobetaínas, como mostra a tabela a seguir:

*Tabela 4.15 – Parcelas de energia livre no processo de tranferência dos grupos estruturais dos tensoativos*

| Tensoativo | Fenômeno | $\Delta G_{mic}$-$CH_2$- (kJ/mol) | $\Delta G_{mic}CH_3$- + $\Delta G_{mic}W$ (kj/mol) |
|---|---|---|---|
| $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ | Adsorção | -2,81 | -7,30 |
| | Micelização | -2,79 | +2,52 |
| $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ | Adsorção | -2,07 | -15,07 |
| | Micelização | -2,32 | -0,54 |
| $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ | Adsorção | -2,42 | -7,81 |
| | Micelização | -2,36 | -4,31 |

Nota-se valores semelhantes para $\Delta G°_{CH2}$, um resultado esperado uma vez que a energia necessária para a transferência de um grupo metilênico não deve depender da natureza do grupo polar do tensoativo. Os valores de ($\Delta G°_{grupo\ polar}$ + $\Delta G°_{CH3}$) podem ser explicados da seguinte maneira: como discutido anteriormente, há evidências que existem interações relativamente fortes entres as cabeças iônicas dos monômeros dos tensoativos *zwitteriônicos* em solução[117]. Assim, em princípio, o valor de $\Delta G°_{grupo\ polar}$ + $\Delta G°_{CH3}$ para tensoativos *zwitteriônicos* deve ser negativo e pequeno, em módulo, porque a micelização deve corresponder a um aumento de interações já existentes antes da agregação. Os dados da série sulfobetaínas concordam com esta interpretação. O valor correspondente para a série de betaínas, porém, é positivo. Como a água na região interfacial é menos polar que a água pura[154] a micelização da betaína implica numa perda de água de hidratação, uma vez que o grupo carboxilato, sendo uma base relativamente forte, é razoavelmente hidratado. O resultado da soma dos dois processos, agregação e desidratação, parece ser desfavorável. Para a presente série, no entanto, $\Delta G°_{grupo\ polar}$ + $\Delta G°_{CH3}$ é negativo e maior, em módulo, que a série de sulfobetaína. Acreditamos que a formação de ligações de hidrogênio (direta e/ou via moléculas de água) entre os grupos –CONH- dos monômeros vizinhos na pseudo-fase micelar seja a razão desta transferência mais favorável.

Para investigar a formação de tais ligações de H, foi realizada uma experiência para determinar a cmc por espectroscopia de IV de FT. A freqüência da chamada banda I de amida (devida a $\nu_{CO}$, acoplada com $\nu_{C\text{-}N}$ e $\delta_{N\text{-}H}$) foi medida em função da concentração de tensoativo em $D_2O$ (para evitar a forte absorção de $H_2O$ nesta região espectral). Esperava-se um gráfico entre $\nu_{CO}$ e [tensoativo] semelhante aos gráficos de condutância, com a

freqüência da referida banda deslocando-se para valores mais altos, ca. 1640 $cm^{-1}$ após a cmc. Este valor é o reportado para $\nu_{CO}$ de amidas envolvidas em ligação de H[155]. Porém, a freqüência permaneceu constante em 1625 ± 2 $cm^{-1}$, abaixo e acima da cmc. Este resultado pode indicar ou que os grupos –CONH- dos próprios monômeros já estão interagindo via ligação de H, ou que tal ligação se forma na micela por intermédio da água interfacial, por exemplo, -CO-NH-.. $H_2O$ ..-NH-CO-. No último caso, o grupo –CONH- permanece sempre envolvido em ligação de H (com a água), tanto no estado monomérico, como micelar, razão da constância de $\nu_{CO}$.

Valores de variação de energia livre em função do número de grupos metilênicos foram comparados graficamente aos resultados obtidos por Beckett (Figuras 4.10 e 4.11).

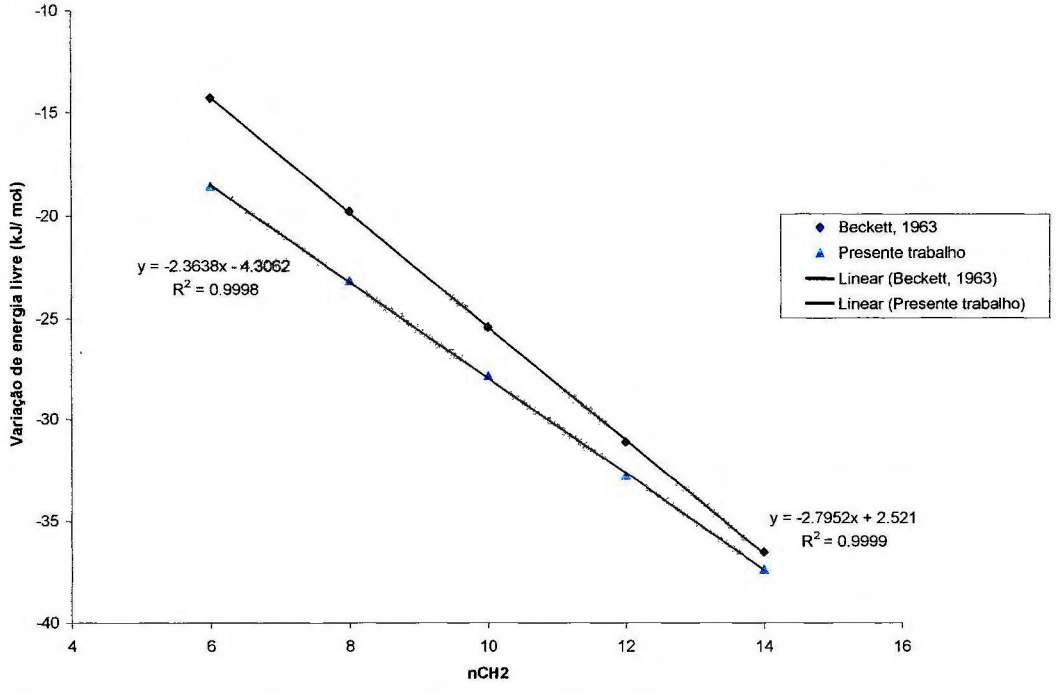



*Figura 4.10 – Variação de energia livre em função no número de grupos metilênicos no processo de micelização*

Uma vez que as contribuições energéticas do grupo metila terminal são iguais para as duas séries de betaínas, a diferença verificada na parcela $\Delta G_{mic}CH_3$- + $\Delta G_{mic}W$ pode ser considerada como devida aos diferentes grupos cabeça considerados. Tomando-se como referência a série estudada por Beckett, a introdução do grupo -CONH$(CH_2)_3$- leva a um

ganho energético no processo de transferência do grupo cabeça do seio da solução para a micela. Isto pode ser explicado pela interação adicional entre os grupos –CONH- de moléculas vizinhas.

Para o processo de adsorção as mesmas considerações são válidas, porém observa-se que no caso das carboxibetaínas estudadas por Beckett o processo de transferência do monômero da água para a interface passa a ser também favorável, porém em menor grau quando comparado à série de acilamidobetaínas. Os seguintes valores foram obtidos: $\Delta G_{ads}$-$CH_2$- (kJ/mol) = -2,42 kJ/mol e $\Delta G_{ads}CH_3$- + $\Delta G_{ads}W$ (kJ/mol) = -7,81 kJ/mol.

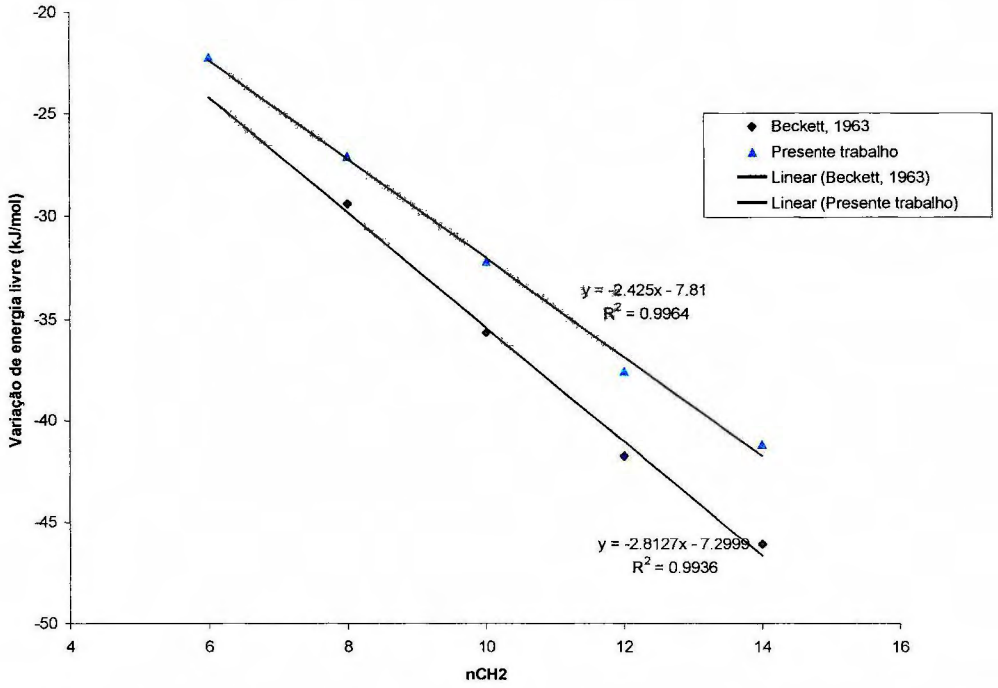



*Figura 4.11 - Variação de energia livre em função no número de grupos metilênicos no processo de adsorção*

O valor $\Delta G_{ads}$-$CH_2$- está na mesma faixa que calculamos, -2,07 kJ/mol, para uma série de sulfobetaínas, $RCN^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$. A transferência do grupo polar da solução para a interface, porém, é menos favorável para a presente série, -7,81 kJ/mol, que para as sulfobetainas, -15,07 kJ/mol. Este último resultado não será discutido, pois o gráfico das sulfobetaínas conta com quatro pontos com significativa dispersão (coeficiente de correlação próximo de 94%).

Nas tabelas 4.16a e 4.16b são apresentados dados de cmc (concentração micelar crítica), $\gamma_{cmc}$ (tensão superficial), $\Delta G_{mic}$ (variação de energia livre de Gibbs de micelização), $\Delta H_{mic}$ (variação de entalpia) e $T\Delta S_{mic}$ (fator entrópico) para as acilamidobetaínas preparadas neste trabalho e os dados encontrados na literatura para diferentes séries homólogas de betaínas, respectivamente.

*Tabela 4.16a – Dados diversos sobre a termodinâmica do processo de micelização de acilamidobetaínas $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ em função da temperatura (T)*

| RCO- | T ± 0,1 (°C) | cmc (mol/L) | $\gamma_{cmc}$ (mN/m) | $\Delta G_{mic}$ (kJ/mol) | $\Delta H^o_{mic}$ (kJ/mol) | $T\Delta S_{mic}$ (kJ/mol)* |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C8 | 25,0 | $3,12 \times 10^{-2}$ | 38,0 | -18,5 | | |
| C10 | 25,0 | $4,90 \times 10^{-3}$ | 37,1 | -23,1 | | |
| C12 | 15,0 | $7,90 \times 10^{-4}$ | 35,3 | -26,7 | +2,89 | +29,6 |
| | 25,0 | $7,35 \times 10^{-4}$ | 35,0 | -27,8 | | +30,6 |
| | 35,0 | $7,30 \times 10^{-4}$ | 34,3 | -28,8 | | +31,7 |
| C14 | 15,0 | $1,03 \times 10^{-4}$ | 33,7 | -31,6 | +1,83 | +33,4 |
| | 25,0 | $9,87 \times 10^{-4}$ | 33,4 | -32,8 | | +34,6 |
| | 35,0 | $9,80 \times 10^{-4}$ | 32,8 | -33,9 | | +35,7 |
| C16 | 25,0 | $1,59 \times 10^{-6}$ | 35,8 | -37,3 | | |

*A determinação de $\Delta S_{mic}$ foi realizada a partir de apenas três pares de pontos $\Delta G_{mic}$ e T. Em virtude da imprecisão inerente a este fato, a temperatura foi rigorosamente controlada, tendo-se obtido valores de $\Delta G_{mic}$ diferentes, crescente e de mesma ordem de grandeza aos observados na literatura (Tabela 15b).

*Tabela 4.16b – Dados da literatura sobre a termodinâmica do processo de micelização de betaínas em função da temperatura (T)*

| Composto | T (°C) | CMC (mol/L) | Cmc/C20 | $\gamma_{cmc}$ (mN/m) | $\Delta G_{mic}$ (kJ/mol) | $\Delta H^{o}_{mic}$ (kJ/mol) | $T\Delta S_{mic}$ (kJ/mol) | Referência |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $RN^{+}(CH_3)_2CH_2COO^{-}$ | | | | | | | | |
| C8 | 23 ± 1 | $1,7 \times 10^{-1}$ | - | - | - | - | - | Beckett, 1963 |
| C10 | 23 ± 1 | $1,8 \times 10^{-2}$ | 7,0 | 39,7 | -19,8 | - | - | |
| C12 | 23 ± 1 | $1,8 \times 10^{-3}$ | 6,5 | 36,5 | -25,4 | - | - | |
| C14 | 23 ± 1 | $1,8 \times 10^{-4}$ | 7,5 | 37,5 | - | - | - | |
| C16 | 23 ± 1 | $2,0 \times 10^{-5}$ | 6,9 | 39,7 | - | - | - | |
| $RN^{+}(CH_3)_2CH_2COO^{-}$ | | | | | | | | |
| C8 | 27 | $2,5 \times 10^{-1}$ | - | - | - | - | - | Tori, 1963 |
| $RCHCOO^{-}N^{+}(CH_3)_3$ | | | | | | | | |
| C8 | 27 | $9,7 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | Tori, 1963 |
| | 60 | $8,6 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | |
| C10 | 27 | $1,3 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | |
| C12 | 27 | $1,3 \times 10^{-3}$ | - | - | - | - | - | |
| $RN^{+}(CH_3)_2CH_2COO^{-}$ | | espalhamento | | | | | | |
| C10 | 20 | | - | - | - | - | - | Swarbrick, 1969 e 1970 |
| | 25 | $2,383 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | |
| | 31 | $2,327 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | |
| | 37 | $2,269 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | |
| C12 | 10-57 | $2,183 \times 10^{-2}$ | - | - | - | - | - | |
| $RN^{+}CH(Pyr^{+})\ COO^{-}$ | | | | | | | | |
| C10 | 25 | $5,2 \times 10^{-3}$ | 3,90 | 32,1 | - | - | - | Zhao, 1984 |
| C12 | 25 | $6,0 \times 10^{-4}$ | 5,66 | 35,0 | - | - | - | |
| C14 | 40 | $7,4 \times 10^{-5}$ | 6,16 | 36,0 | - | - | - | |
| $RN^{+}(CH_2C_6H_5)CH_3CH_2COO^{-}$ | | | | | | | | |
| C12 | 10 | 0,6 | - | - | -26,8 | -3 | +24,6 | Murphy, 1988 |
| | 25 | 0,55 | - | - | -28,6 | - | - | |
| | 40 | 0,54 | - | - | -29,9 | - | - | |

| Composto | T (°C) | CMC (mol/L) | Cmc/C20 | $\gamma_{cmc}$ (mN/m) | $\Delta G_{mic}$ (kJ/mol) | $\Delta H^o_{mic}$ (kJ/mol) | $T\Delta S_{mic}$ (kJ/mol) | Referência |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $RN^+(CH_2C_6H_5)CH_3\ CH_2COO^-$ | | | | | | | | |
| C10 | 10 | - | 13,8 | - | -21,4 | - | - | Dahanayake, 1984 |
| | 25 | $5,3 \times 10^{-3}$ | 12,0 | 38,0 | -23,0 | +8 | +31 | |
| | 40 | $4,4 \times 10^{-3}$ | 8,7 | - | -24,6 | -9 | +33 | |
| C12 | 10 | - | 15,8 | - | -26,9 | - | - | |
| | 25 | $5,5 \times 10^{-4}$ | 14,4 | 39,0 | -28,6 | +4 | +32 | |
| | 40 | - | 11,0 | - | -30,1 | -2 | +31 | |
| $RN^+(CH_2C_6H_5)CH_3(CH_2)_2SO_3^-$ | | | | | | | | |
| C10 | 40 | $4,6 \times 10^{-3}$ | 7,6 ou 11,0 | 33,8 | - | - | - | Dahanayake, 1984 |
| $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ | | fração molar | | | | | | |
| C8 | 15 | | - | 25,5 | -13,9 | - | - | Sesta, 1989 |
| | 25 | $3,0 \times 10^{-3}$ | - | 25,7 | -14,5 | +4,8 | +19,4 | |
| | 35 | $2,9 \times 10^{-3}$ | - | 25,1 | -15,2 | - | - | |
| C10 | 25 | $2,7 \times 10^{-3}$ | - | 33,7 | -18,7 | +12,6 | | |
| C12 | 25 | $5,4 \times 10^{-4}$ | - | 34,9 | -24,2 | +20,5 | +32,2 | |
| | 35 | $5,7 \times 10^{-5}$ | - | 36,5 | -25,7 | - | +44,7 | |
| C14 | 25 | $4,4 \times 10^{-5}$ | - | 37,4 | -28,1 | +28,4 | - | |
| | | $1,2 \times 10^{-5}$ | | | | | +57,2 | |
| $RN^+(CH_3)_2(CH_2)_3SO_3^-$ | | | | | | | | |
| C8 | 25 | - | - | - | -12,1 | +0,4 | +12,5 | |
| C12 | 25 | - | - | - | -23,5 | -3,0 | +20,5 | |

Para todas as séries homólogas citadas na Tabela 4.16b, o processo de adsorção é termodinamicamente favorecido frente à micelização, à medida que se tem o aumento da cadeia graxa, já que a variação de energia livre de adsorção torna-se maior, em módulo, que a variação de energia livre de micelização. Esta relação pode ser quantificada pela razão cmc/C20. Um incremento na razão cmc/C20 como resultado da mudança de uma variável qualquer indica que a micelização é menos favorável em comparação à adsorção e vice-versa[150]. Os estudos realizados com a série de acilamidobetaínas mostraram que a adsorção é favorecida frente à micelização, ao aumentar-se o comprimento da cadeia carbônica. Foi possível observar também que a razão cmc/C20 para acilamidobetaínas é mais próxima a de tensoativos não iônicos (aproximadamente 7) e superior a de tensoativos

iônicos (próxima de 3), indicando que as acilamidobetaínas apresentam também características de tensoativos não iônicos. Comparando-se os valores obtidos com os resultados de Beckett, verifica-se que para uma mesma cadeia graxa a introdução do grupo polar $-CONH(CH_2)_3-$ causa uma diminuição considerável no valor da relação cmc/C20, mostrando que a micelização é favorecida com esta mudança estrutural.

Tendo em vista os pequenos valores de variação de entalpia ($\Delta H$), comparamos somente a variação da entropia ($\Delta S$). Verifica-se que os valores de $\Delta S$ para o processo de adsorção são maiores que os respectivos valores para o processo de micelização. Isto reflete o fato que o ganho na entropia do solvente (as moléculas de água "congeladas" em volta da cadeia hidrofóbica) é maior no caso de adsorção (onde cessa o contato água/cadeia hidrofóbica) que para a micelização (onde existe contato residual água/cadeia hidrofóbica).

Para o processo de micelização, novamente, os valores negativos de variação de energia livre são devidos aos valores positivos de entropia. A literatura reporta que $\Delta H^o_{mic}$ é freqüentemente positivo e, mesmo quando negativo é muito menor que a parcela $T\Delta S^o_{mic}$. Assim, o processo de micelização é governado entropicamente, sendo a tendência do grupo hidrofóbico em se transferir para o interior da micela a força motriz do processo.

Os valores de $\Delta S_{ads\ ou\ mic}$ e $\Delta H_{ads\ ou\ mic}$ reportados nas Tabelas 4.14 e 4.16 foram obtidos somente para as acilamidobetaínas C12 e C14, a partir dos gráficos e das equações que seguem.

$$\Delta S_{ads\ ou\ mic} = \partial \Delta G_{ads\ ou\ mic} / \partial T \qquad \textit{Equação 4.6}$$

$$\Delta H_{ads\ ou\ mic} = \Delta G_{ads\ ou\ mic} + T\Delta S_{ads\ ou\ mic} \qquad \textit{Equação 4.7}$$

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

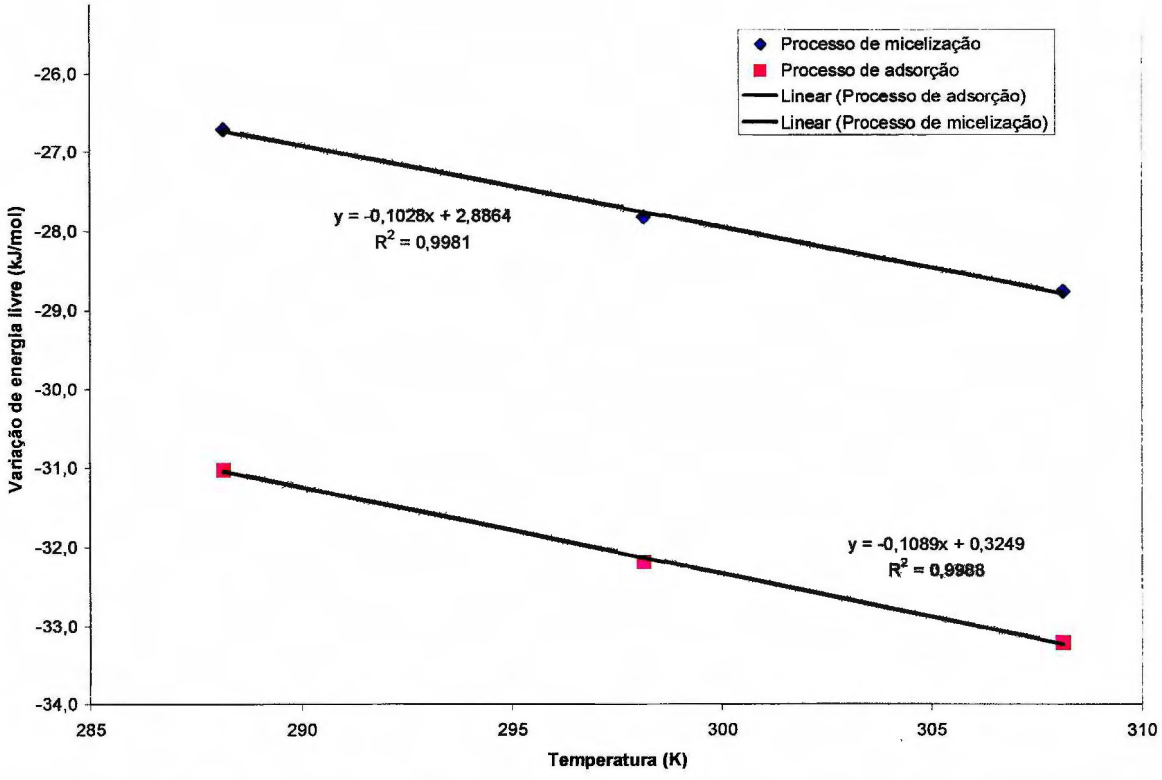



*Figura 4.12 – Variação de energia livre em função da temperatura para acilamidobetaína C12*

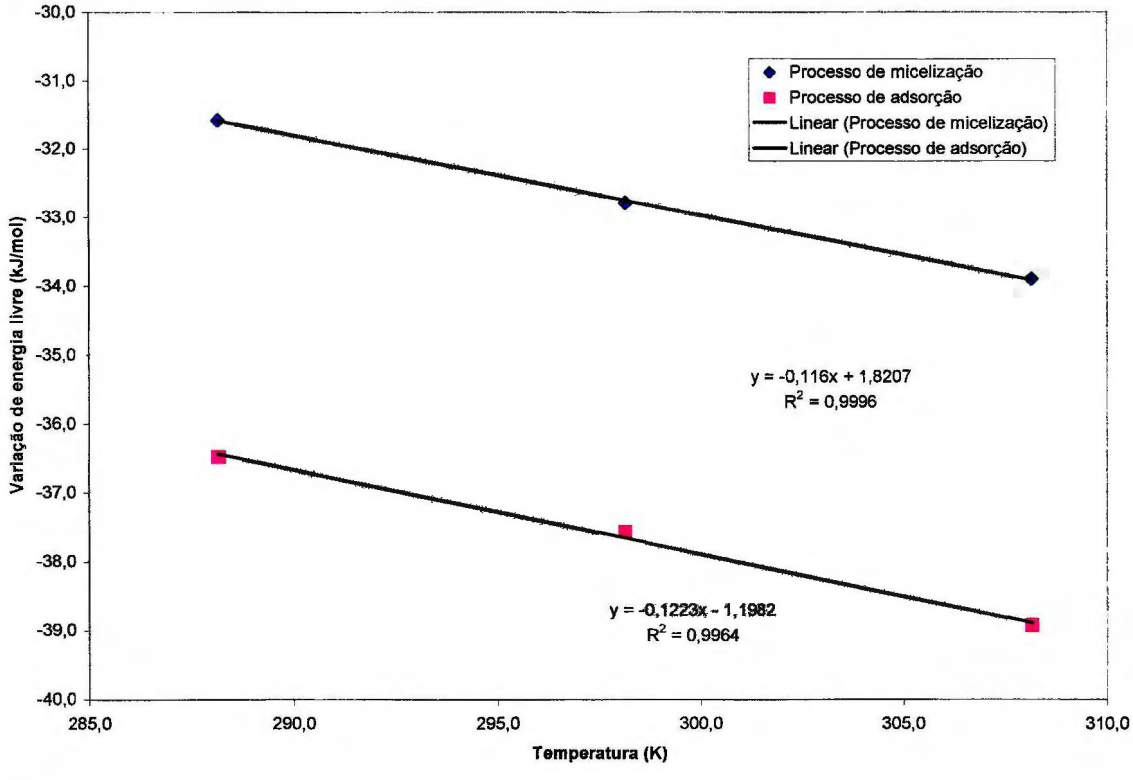



*Figura 4.13 - Variação de energia livre em função da temperatura para acilamidobetaína C14*

Em relação às carboxibetaínas, as acilamidobetaínas mostraram propriedades diferenciadas. De fato, Weers[117] relata que a mudança de estrutura do grupamento polar causa grandes alterações nas propriedades das betaínas. Determinou a cmc de uma série de tensoativos anfóteros nos quais a diferenciação estrutural foi baseada no distanciamento das cargas da cabeça polar.

Para uma mesma cadeia graxa, a variação de pH na faixa de 3 a 11 (que poderia causar uma mudança estrutural na cabeça polar do tensoativo) não causou variação nas propriedades investigadas no presente trabalho. Isto ocorre, provavelmente porque o pka das acilamidobetaínas é próximo ao da trimetilglicina, portanto, inferior à faixa estudada, conforme reportado por Weers[117] e não varia com o aumento do comprimento da cadeia carbônica (sabido não afetar significativamente as características de ionização de ácidos carboxílicos homólogos).

# 5 Conclusões

Foi possível otimizar as condições de síntese industrial, mediante escolha adequada de condições de pH e relação molar, definidas por meio de planejamento e otimização de experimentos do tipo fatorial completo. Em relação à literatura, foram realizadas otimizações de redução do teor de contaminantes residuais de síntese (N,N-dimetila-1,3-propanodiamina, ácidos graxos, acilamidoaminas e monocloroacetato de sódio), subproduto (cloreto de sódio), produto secundário (glicolato de sódio), economia de reagentes (menor relação molar possível entre os reagentes) e desgaste de equipamentos (pH mais adequado).

O modelo que descreve a reação de quaternização é quadrático, evidenciando ponto de mínimo no domínio estudado, representado pelo par ótimo de condições de síntese pH 8,7 e relação molar cloroacetato de sódio / acilamidoamina = 1,07. Tais condições permitiram obter produtos por um processo de potencial aplicação industrial, porém com pureza satisfatória.

Os métodos de purificação e análise desenvolvidos neste trabalho possibilitaram a obtenção de tensoativos *zwitteriônicos* de pureza superior a 99%, viabilizando o estudo de suas propriedades em solução aquosa. A pureza dos compostos foi evidenciada pelas curvas de tensão superficial que não mostraram "poços" de tensão superficial abaixo da cmc e pela análises cromatográficas e elementares.

Os dados pertinentes às propriedades físico-químicas das acilamidobetaínas em solução aquosa são similares aos apresentados na literatura para outras classes de betaínas, indicando que estes compostos podem ser agrupados em uma mesma classe de tensoativos.

A cmc da série homóloga de acilamidobetaínas foi determinada a partir das respectivas curvas de tensão superficial em função da concentração do tensoativo. Os resultados mostraram diminuição da cmc em função do aumento do comprimento da cadeia carbônica do ácido graxo precursor, semelhante ao que é verificado na literatura para as demais classes de betaínas e tensoativos em geral.

O tensoativo mais efetivo na redução da tensão superficial e no processo de adsorção é a acilamidobetaína C14. A efetividade de adsorção aumenta com o aumento do

comprimento da cadeia graxa das acilamidobetaínas. A eficiência na adsorção aumenta com o aumento da cadeia carbônica, sendo a acilamidobetaína C16 o tensoativo mais eficiente.

Os processos de adsorção e de micelização são termodinamicamente favorecidos pelo aumento da cadeia graxa e da temperatura, sendo governados entropicamente. O processo de adsorção é favorecido frente à micelização ao aumentar-se a cadeia carbônica das acilamidobetaínas. Foram calculadas as contribuições dos segmentos do tensoativo para as energias livres de adsorção e micelização. As contribuições por $-CH_2$ da cadeia carbônica da série sintetizada estão nas mesmas faixas calculadas para outros tensoativos *zwitteriônicos*, porque a transferência deste grupo para a interface e/ou a micela, respectivamente, não depende da natureza do grupo hidrofílico do tensoativo. A micelização do grupo cabeça da presente série é mais favorável que a micelização de betaínas simples, ou sulfobetaínas, provavelmente devido a ligações de H entre os grupos –CONH- dos monômeros na pseudo-fase micelar.

## 6 Referências bibliográficas


1. Myers, D., *Surfactant Science and Technology*, 1st ed., VCH Publishers, Inc., New York (1988).
2. Seganfredo, M. A., *Agentes tensoativos e suas aplicações na indústria cosmética*, Cosmetics & Toiletries, 6, 28-35 (1994).
3. Laughlin, R. G., *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, Brown, G. H., Ed., Academic Press, New York, 41-148 (1975).
4. Laughlin, R. G., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 32, 371 (1981).
5. Larson, K., *Food emulsions*, Frieberg, S. Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 39-66 (1976).
6. Mabis, A. J., *Acta Crystallogr.*, 15, 1152 (1962).
7. Clunie, J. S., Corkill, J. M., Goodman, J. M., *Proc. Royal Soc. London*, A285, 520 (1965).
8. Balmbra, R. F., Clunie, J. S., Goodman, J. F., *Nature*, 222, 1159 (1969).
9. Luzzati, V., Tardieu, A., Gulik-Krywicki, T., Rivas, E., Reiss-Husson, F., *Nature*, 220, 485 (1968).
10. Lindholm, G., Larsson, K., Johanssen, L., Fontell, K., Farsen, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5465 (1979).
11. Ekwall, P., *Advances in Liquid Crystals*, vol. 1, Brown, G. H., Ed., Academic Press, New York, 1-142 (1975).
12. McBain, J. W., Martin, J. T., *J. Chem. Soc.*, 105, 957 (1914).
13. McBain, J. W., Salmon, C. S., *J. Am. Chem.* Soc., 43, 426 (1920).
14. Hartley, G. S., *Aqueous Solutions of Paraffin Chain Salts*, Hermann, Paris (1936).
15. Debye, P., Anacker, E. W., *J. Phys. Colloid Chem.*, 55, 644 (1951).
16. Philippoff, W ., *J.Colloid Sci.*, 5, 169 (1950).
17. Harkins, W. D., Mitelmann, R., *J. Colloid Sci.*, 4, 367 (1949).
18. Hartley, G. S., *Progress in the Chemistry of Fat and Other Lipids*, Pergamon Press, London, p. 21 (1955).
19. Menger, F. M., *Acc. Chem. Res.*, 12, 111 (1979).
20. Shinoda, K., *Colloidal Surfactants*, Academic Press, New York, Chapter 1 (1963).
21. Tanford, C., *The Hydrophobic Effect, Formation of Micelles and Biological Membranes*, John Wiley & Sons, New York (1980).
22. Mysels, K. J., Mukerjee, P., Abu-Hamdiyyah., M., *J. Phys. Chem.*, 67, 1943 (1963).
23. Hall, D. G., Pethica, B., *Nonionic Sufactants*, Schick, M. J., New York (1967).
24. Hill, T. L., *Thermodynamics of Small Systems*, Lol. 1, W. A. Benjamin, New York (1964).
25. Israelachvili, J. N., Mitchell, D. J., Ninham, B., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 72, 1925 (1976).
26. Mukerjee, P., Mysels, K. J., Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, National Standard Reference Data Service, Vol. 36, U. S. National Bureau of Standards, Washington, D. C. (1971).

27. Shinoda, K., *J. Phys. Chem.*, 60, 1439 (1956).

28. Klevens, H. B., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 30, 74 (1953).

29. Hobbs, M. E., *J. Phys. Colloid Chem.*, 55, 675 (1951).

30. Shinoda, K., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 101 (1953).

31. Molyneux, P., Rhodes, C. T., Swarbrick, J., *Trans. Faraday Soc.*, 509, 1043 (1965).

32. Hsiao, L., Dunning, H. N., Lorenz, P. B., *J. Phys. Chem.*, 60, 657 (1956).

33. Mukerjee, P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1, 241 (1967).

34. Ray, A., *Nature,* 231, 313 (1971).

35. Ray, A., Nemethy, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 6787 (1971).

36. Flokhart, B. D., *J. Colloid Interface Sci.*, 16, 484 (1961).

37. Cook, E. H., Fordyce, D. B., Trebbi, G. F., *J. Phys. Chem.*, 67, 1987 (1963).

38. Rosen, M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley-Interscience, New York (1975).

39. Venable, R. L., Nauman, R. V., *J. Phys. Chem.*, 68, 3498 (1964).

40. Corkill, J. M., Goodman, J. F., Ogden, C. R., Tate, J. R., *Proc. R. Soc.,* 273, 84 (1963).

41. Rosen, M. J., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 51, 461 (1974).

42. Taammushi, B, Tamaki, K, *Second International Congress on Surface Activity*. London, , p. 449 (1957).

43. Connor, P., Ottewill, R. H., *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 642 (1971).

44. Snyder, L. R. *J. Phys. Chem.* 72, 489 (1968).

45. Kolbel, H. *Angew. Chem.* 71, 211, 691 (1959).

46. Mannheimer, H. S., Soap Chem. Spec., 34(9): 56, 206 (1958).

47. Moore, C. D., *J. Soc. Cosmet. Chem.*, 11, 13 (1960).

48. Moore, C. D., *Soc. Chem. Ind.*, London, Monograph 19, 193-201 (1965).

49. Krüger, M., *J. Prakt. Chem.*, 43, 271 (1881).

50. Brühl, J., W., *Berichte*, 9, 34 (1876).

51. Fletcher, J., H., Dermer, O., C., and Fox, R., B., *Nomenclature of Organic Compounds: Principles and Practice*, Advances in Chemistry Series 126, American Chemical Society, Washington, D. C., 193 (1974).

52. Loenig, K., L., *ACS Commitee on Nomenclature* (1976)

53. Schwartz, A., M. and Perry, J., W., *Surface Active Agents: Their Chemistry and Technology*, vol. 1, Interscience, New York, 219, 226 (1949).

54. Schwartz, A., M., Perry, J., W., and Berch, J., *Surface Active Agents and Detergents*, vol. 2, Interscience, New York, 138-140 (1958).

55. Lindner, K., *Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH.*, Stuttgart 153, 565 (1954)

56. Cowen, F., M. and Bellis, G., U.S. Patents 3225074 (1965), 3369550 (1967), 3366671

(1968).

57. De Groot, A., C., *Clinics in Dermatology*, 16, 167 (1998).

58. Grüning, B., Leidreiter, H. I., Kaseborn, D., *Int. J. of Cosmet. Sci.*, 19, 239 (1997).

59. Dominguez, J. G., Balaguer, F., Parra, J. L. e Pelejero, C. M., *Goldschmidt Informiert*, 55, 10 (1981).

60. Domingo, X., Phillips, B. M., Sanchez Leal, J., Garcia, T., e Garbayo, A., *Int. J. Cosmet. Sci.*, 13, 263 (1991).

61. Hall-Manning, T. J., Holland, G. H., Rennie, G., Revell, P., Hines, J., Basketter, D. A. e Barratt, M. D., *Proceedings of the 4th CESIO International Surfactant Congress*, Vol. 3 p.13 (1996).

62. Hodsgson, J. E., Martin, C. G. and Nocholson, S. H., *Parf. Kosm.*, 73, 260 (1992).

63. Chevalier, Y., *Langmuir*, 7, 858 (1991).

64. Bluestein, B. R. and Hilton, C. L., Amphoteric Surfactants, 1st edn., Marcel Dekker Inc., New York, 1982 (Surfactant Science Series, v. 12).

65. Leidreiter, H. I., Jenni, K. e Jorbandt, C. *SÖFT-J.*, 120, 852 (1994).

66. Barton, S. P., Galley, E., US 5695745 (1997).

67. Bamman, R. A., US 4130637 (1978).

68. Grüning, B., *Proceedings of the 3rd CESIO International Surfactants Congress*, Part C 221 (1992).

69. Grüning, B., Käseborn, D. and Leidreiter, H., I., *Cosmetics and Toiletries*, vol. 112, February 67-76 (1997).

70. Grüning, B., Käseborn, D. and Leidreiter, H., I., *Parf. und Kosm.* 77 , 4 (1996).

71. Grüning, B., Käseborn, D. and Leidreiter, H., I., *Int. J. of Cosm. Sci.* 19, 239 (1997)

72. Hüttinger, R., *Parf. Kosm.*58, 5 (1997).

73. Bade, V., DE 3613944 (1988)

74. Bade, V., DE 3726322 (1988)

75. Bade, V., DE 3826654 (1988)

76. Bade, V., EP 302329A2 (1988)

77. Bade, V., US 4832871 (1989)

78. Begoihn, U., Grüning, B., Käseborn, D. and Weitmeyer, C., DE 4205880 (1992)

79. Begoihn, U., Grüning, B., Käseborn, H., D., Weitmeyer, C. and Foitzik, W., DE 4207386 (1995)

80. Begoihn, U., Grüning, B., Käseborn, H., D., Weitmeyer, C. and Foitzik, W., US 5354906 (1995)

81. Llosas, J., B. and Subirama, R., P., WO 95/24376 (1994)

82. Behler, An., Fabry, B., Uphues, G., Subirama, R., P., Llosas, B. and J., Obiols, O., P., WO 95/24377 (1994)

83. Hamann, J., Köhle, H., J., Stark, K. and Wehner, W., EU 656346 (1993)

84. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., US 5464565 (1995)
85. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., US 5681972 (1997)
86. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., DE 4340423 (1997)
87. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., EP 0647613A2 (1994)
88. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., EP 0656346A1 (1993)
89. Hamann, I., Köhle, H., J. and Wehner, W., EP 0677509A1 (1994)
90. Messenger, T., Mather, D., E. and Phillips, US 4243549 (1994)
91. Uphues, G., Ploog, U., Bischof, K., Kenar, K. and Saldek, P., DE 3939264 (1989)
92. Uphues, G., Neumann, P. and Fabry, B., WO 97/01528 (1997)
93. Uphues, G., Neumann, P., Hermann, H., Seipel, W., DE 19700798A1 (1997)
94. Rubin, F., K. and Van Blarcom, D., US 4375421 (1983)
95. Bednall, N., Blezard, M., Healy, C. and Martin, A., WO 95/14076 (1995)
96. Sauer, J., D., Smith, K., R., Borland, J., E. and Perine, J., W., US 5075498 (1992)
97. Sauer, J., D., Smith, K., R., Borland, J., E. and Perine, J., W., US 5081293 (1992)
98. Sauer, J., D., Smith, K., R., Borland, J., E. and Perine, J., W., US 5105008 (1992)
99. Sauer, J., D., Smith, K., R., Borland, J., E. and Perine, J., W., US 5120873 (1992)
100. Parf. Kosm. Arom. 75, 67 (1968)
101. O'Lenick, A., J., US 5741915[A] (1998)
102. O'Lenick, A., J., US 5834516[A] (1998)
103. Bade, V., EP 0302329A2 (1988)
104. Bade, V., DE 2926479 (1985)
105. Bade, V., US 4497825 (1985)
106. Uphues, G., DE 39392643 (1989)
107. Uphues, G., US 52181749 (1989)
108. Uphues, G., DE 3939264A1 (1992)
109. Uphues, G., PI 9007874[A] (1993)
110. Seitz, H. and Vybiral, R., DE 4232147A1 (1992)
111. Seitz, H. and Vybiral, R., EP 0589382A1 (1993)
112. Seitz, H. and Vybiral, R., US 5371250 (1994)
113. Grüning, B., DE 0557835 (1993)
114. Seitz, H., EP 0665 213A1 (1995)
115. Seitz, H. and Vybiral, R., PI 9500360-6[A] (1997)
116. Behler, A., WO 9520566 (1995)
117. Weers, J., G., Rathman, J., F., Axe, F., U., Crichlow, C., A., Foland, L., D., Scheuing, D., R., Wiersema, R., J., and Zielske, A., G., *Langmuir*, 7, 854-867 (1991).

118. Laughlin, R., G., Brown, G. H., *Advances in Liquid Crystals*, Academic Press, New York, p. 41 (1978).

119. Hauser, H.; Pascher, I.; Pearson, R. H.; Sundell, S., *Biochim. Biophys. Acta*, 650, 21 (1981).

120. Beckett, A., H. and Woodward, R., J., *J. Pharm. Pharmacol.*, 15, 422 (1963).

121. Lomax, E. G., Amphoteric Surfactants, 2nd edn., Marcel Dekker Inc., New York, 1996 (Surfactant Science Series, v. 59).

122. Gresham, T., L., Jansen, J., E., Shaver, F., W., Bankert, R., A. and Fiedorek, F., T., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 3168 (1951).

123. Tori, K. and Nakagawa, T., *Kolloid-Z. Polym.*, 188, 47 (1963).

124. Kusano, T. and Mikumo, J., *Kogyo Kagaku Zassi*, 59, 458 (1956), CA 52, 3371e (1958).

125. Chevalier, Y., Storet, Y., Pourchet, S., and Perchet, P., L., *Langmuir*, 7, 848 (1991).

126. Tori, K. and Nakagawa, T., *Kolloid Z. Polym.*, 187, 44 (1963).

127. Molyneux, P., Rhodes, C. T. and Scwarbrick, *Trans Faraday Soc.*, 61, 1043 (1965).

128. Tori, K., Kuriyama, K. and Nakagawa, T., *Kolloid Z. Polym.*, 191, 48 (1963).

129. Tori, K. and Nakagawa, T., *Kolloid Z. Polym.*, 191, 42 (1963)

130. Tori, K. and Nakagawa, T., *Kolloid Z. Polym.*, 189, 50 (1963)

131. Herrmann, K. W., *J. Phys. Chem.*, 66, 295 (1962).

132. Corkill, J. M., Goodman, J. F., and Ottewill, R. H., *Trans Faraday Soc.*, 57, 1627 (1961).

133. Corkill, J. M., Goodman, J. F., and Goodman, S. P., *Trans Faraday Soc.*, 60, 202 (1964).

134. Elworthy, P. H. and Florence, A. T., *Kolloid Z. Polym.*, 195, 23 (1964).

135. Klevens, H. B., *J. Phys. Chem.*, 52, 130 (1948).

136. Kling, W. and Lange, H., *Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity*, 1, 245 (1957).

137. Lange, M., *Kolloid Z. Polym.*, 153, 155 (1957).

138. Ralston. A. W. and Hoerr, C. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 772 (1942).

139. Grieger, P. F. and Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3803 (1948).

140. Scott, A. B. and Tartar, H. V., *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 692 (1943).

141. Ralston, A. W., Eggenberger, D. N., Harwood, H. J. and DuBrow, P. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2095 (1947).

142. Swarbrick, J. and Daruwala, J., *J. Phys. Chem.*, 73, 2627 (1969).

143. Swarbrick, J., *J. Pharm. Sci.*, 58, 147 (1969).

144. Harkins, W., D., Jordan, H., F., *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1751 (1930).

145. Robinson, R. A., Stokes, R. H., Electrolyte Solutions, Butterworths, London (1965).

146. Angelini, G., Rigano, L., Foti, C., Rossi, Paola and Vena, G. A., *Contact Derm.* 35, 252 (1996).

147. Zuidema, H. H. and Waters, G. W., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 13, 312 (1941).

148. Okano, L. T., *Detergentes Catiônicos: relação entre estrutura e propriedades físico-químicas*, Dissertação de Mestrado, IQ-USP, (1993).

149. Swarbrick, J. and Daruwala, J., *J. Phys. Chem.* 74, 1293 (1970).

150. Rosen, M. J., *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley & Sons, New York 2nd ed. (1989).

151. Mukerjee, P., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1, 264 (1967).

152. Dahanayake, M. and Rosen, M. J., in Structure/performance relationships in surfactants, M. J. Rosen (Ed.), ACS Symp. Series 253, Amercian Chemical Society, Washington DC, 1984 p. 49.

153. Zhao, F. and Rosen, M. J., *J. Phys. Chem.* 88, 6041 (1984).

154. Novaki L. P., El Seoud O. A. (1999) *PCCP* 1:1957; b) Novaki L. P., El Seoud O. A. (2000) *Langmuir* 16:35; c) Tada E. B., Novaki L.P., El Seoud O. A. (2001) *Langmuir* 17:652

155. Miyazawa, T., Shimanouchi, T., Mizushima, S. *J. Chem. Phys.* 29, 611 (1958), Lafrance, D., Marion, D., Pézolet, M. *Biochem.* 29, 4592, (1990).