

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Dissertação de Mestrado**

**Departamento de Físico-Química**

**Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico  
Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

**Aluno: André Luis Conde da Silva**

**Orientador: Prof. Dr. Watson Loh**

**Campinas, Dezembro/2009**

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

Si38p	<p>Silva, André Luis Conde da. Propriedades físico-químicas do surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-n-hidroxilamônio / André Luis Conde da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Watson Loh.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Surfatante. 2. Cataniônico. 3. Par iônico anfifílico. 4. Dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxilamônio. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

**Título em inglês:** Physical-chemical properties of cationic surfactant dodecyl-dimethyl-n-hydroxylammonium dodecylsulphate

**Palavras-chaves em inglês:** Surfactant, Cationic, Ion pair amphiphile, Dodecyl-dimethyl-n-hydroxylammonium dodecylsulphate

**Área de concentração:** Físico-Química

**Titulação:** Mestre em Química na área de Físico-Química

**Banca examinadora:** Watson Loh (orientador), Pedro Luiz Onófrío Volpe (IQ-UNICAMP), Maria Elisabete Zaniquelli (DQ-FFCRP-USP)

**Data de defesa:** 14/12/2009



## **Folha de agradecimento**

Agradeço a empresa OXITENO S/A Indústria e Comércio pelo apoio e incentivo para o meu desenvolvimento na área acadêmica.

Agradeço a muitas colegas na OXITENO que colaboraram para que este projeto, desde o incentivo para o início no mestrado, as horas de estudo no curso das disciplinas do programa, os trabalhos em laboratório e as discussões sobre os resultados e as abordagens para a concretização do trabalho.

Agradeço a UNICAMP, o Instituto de Química e as pessoas do Prof. Watson Loh e Márcio Navega, pelo incansável apoio, colaboração e motivação para a realização deste projeto, bem como pela sólida contribuição para construção de conceitos que nortearam a condução do trabalho, e que poderão levar a transformação deste estudo em conhecimento útil e aplicado.

Agradeço ao Dr. Robert Laughlin pela sempre pronta disposição em discutir e trazer sua experiência acumulada na ciência de equilíbrio de fases em surfatantes e na indústria para o engrandecimento do trabalho.

Agradeço a secretaria da Pós Graduação do IQ da Unicamp pela sempre pronta disposição em ajudar e apoiar um aluno que sempre esteve bastante distante do Instituto.

Agradeço a Marília e ao Lucas pela paciência e apoio nos momentos de dedicação e estudo que foram requeridos.



# Curriculum Vitae

André Luis Conde da Silva

Av. Pedro Américo, 1250 / Santo André, SP / CEP 09110-560

(011) 4474-0512 / andre.conde.s@hotmail.com / andre.conde@oxiteno.com.br

## FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Mestrado em Química – Jul/2005 – em curso / UNICAMP – Instituto de Química – Área Físico-química
- Programa de Desenvolvimento Gerencial - 2007 – 2008 / Fundação Dom Cabral
- MBA em Gestão Empresarial – 2001 – 2002 / Fundação Getúlio Vargas
- Bacharelado em Química – 1992 – 1996 / Universidade de São Paulo – Instituto de Química

## EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL

Oxiteno S/A Ind. e Comércio

- Gerente de Desenvolvimento e Aplicação – Jan/10 - Atual
- Gerente de Desenvolvimento – Nov/07 – Dez/09
- Gerente de Aplicações - Nov/06 – Nov/07
- Gerente de Pesquisa Analítica - Mar/05 – Nov/05
- Pesquisador – Jan/97 – Mar/05
- Trainee – Jan/96 – Dez/96



## Resumo

O surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-n-hidroxiâmônio foi preparado e caracterizado em relação às suas propriedades físico-químicas. O composto apresentou solubilidade muito baixa em água, porém com capacidade de redução da tensão superficial e interfacial entre água e xileno, em ambos os casos com lenta cinética de saturação das interfaces. A solubilidade em solventes orgânicos foi avaliada e constatamos tendência a maior solubilidade em solventes polares como clorofórmio e etanol, e no solvente aromático xileno. O estudo de comportamento termotrópico indicou a existência de fases líquido-cristalinas entre a fase sólida cristalina e a fase líquida isotrópica. A partir dos resultados deste trabalho avaliamos que as possíveis aplicações para estes surfatante estão relacionadas às situações onde a adsorção e deposição seja requerida, e em especial para a preparação de emulsões de água em óleo, com o atributo de baixa solubilidade em ambas as fases, e a possível vantagem de redução de irritabilidade dérmica para cremes e loções. O desenvolvimento desta aplicação requer avanços nos procedimentos de preparação da emulsão de forma a facilitar a adsorção do composto na interface água/óleo.



## **Abstract**

The cationic surfactant dodecyltrimethyl-n-hydroxylammonium dodecylsulphate was prepared and its physical-chemical properties were characterized. The surfactant presented very low water solubility, but with ability to reduce the surface tension and the interfacial tension between water and xylene, in both situations with slow kinetics of interface saturation. The solubility in organic solvents was evaluated and the trend for higher solubility in polar solvents like ethanol and chloroform and in the aromatic solvent xylene was noticed. The evaluation of its thermotropic behavior was carried out and indicated the existence of liquid crystalline phases between the solid crystalline phase and the isotropic liquid phase. The results of this study indicate the possible applications in situations where adsorption and deposition are required, and for the preparation of water in oil emulsions, with the special feature of low solubility in both phases, with the advantage of reduced skin irritation for creams and lotions. The development of this application requires advancements in the procedures for emulsion preparation in order to allow the surfactant adsorption at the water/oil interface.



## Lista de abreviaturas

BSTFA – bis-(trimetil)trifluoroacetamida

CMC – Concentração micelar crítica

C<sub>12</sub>DAO – Óxido de dodecildimetilamina

C<sub>12</sub>DAOHCl – Cloridrato de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio

C<sub>12</sub>DAOH<sup>+</sup> – Íon de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio

C<sub>n</sub>DAO – Óxido de alquildimetilamina

C<sub>n</sub>DAOH<sup>+</sup> – Íon de alquildimetil-N-hidroxiâmônio

DSC – *Differential scanning calorimetry* (calorimetria diferencial de varredura)

DTAB – *Dodecyltrimethylammonium bromide* (brometo de dodeciltrimetilamônio)

EDTA – *Ethylenediaminetetraacetic acid* (ácido etilenodiaminotetraacético)

HLB – *Hydrophile-lipophile balance* (balanço hidrofílico-lipofílico)

IPA – *Ion pair amphiphile* (par iônico anfifílico)

K<sub>ps</sub> – Produto de solubilidade

LAS – Linear alquilbenzeno sulfonato

RST – *Regular solution theory* (teoria regular de solução)

SDS – *Sodium dodecylsulfate* (dodecilsulfato de sódio)

TGA – *thermogravimetric analysis* (análise termogravimétrica)

TS – Tensão superficial

UR – Umidade relativa

$\beta$  – Parâmetro de interação utilizado na aplicação da teoria regular de solução a sistemas de micelas mistas.

$\gamma$  – Coeficiente de atividade

## Índice

1 – Introdução	1
1.1 – Sinergias de surfatantes	4
1.2 – Misturas de surfatantes aniônicos e surfatantes óxidos de amina.	15
1.3 – Compostos cataniônicos	20
1.4 – Objetivo	25
2 – Experimental	27
2.1 – Procedimentos	29
2.2 – Preparação e caracterização do surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxiilamônio	31
2.2.1 – Síntese e caracterização do óxido de dodecildimetilamina	31
2.2.2 – Preparação do surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxiilamônio	39
2.3 – Resultados e discussão	42
2.3.1 – Formação de hidratos	42
2.3.2 – Solubilidade em água e solventes orgânicos	43
2.3.3 – Comportamento termotrópico e efeito da temperatura sobre a solubilidade	47
2.3.4 – Tensão superficial	53
2.3.5 – Capacidade de umectação de superfícies	58
2.3.6 – Efeito da adição de cloreto de sódio sobre as propriedades surfatantes e temperatura de dissolução	60

2.3.7 - Efeito da adição de SDS sobre as propriedades surfatantes	66
2.3.8 – Efeito da adição de surfatantes C <sub>12</sub> DAO e SDS na dissolução do composto cataniônico.	70
2.3.9 – Capacidade emulsificante	73
2.3.10 – Adsorção em vidro e aço inox	76
3 – Conclusão e perspectivas	87
4 – Referências	93

**Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico  
Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

**1 – Introdução**



# Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio

## 1 – Introdução

A motivação para o presente trabalho é o aprendizado sobre as possibilidades de desenvolvimento e melhoria de performance em aplicações a partir da combinação de diferentes surfatantes\*, situação comum na maioria de suas utilizações práticas, e que tem merecido o interesse de pesquisadores nos centros de pesquisas e na indústria.<sup>1</sup>

A utilização de misturas de surfatantes nas aplicações praticadas decorre em parte das rotas de fabricação e sua inerente polidispersividade, por exemplo, os surfatantes alcoxilados, e/ou pela origem de matérias primas, por exemplo, fontes graxas, com cadeias hidrocarbônicas com 12 e 14 átomos de carbonos, comumente presente em surfatantes industriais.

A utilização destes sistemas decorre também pelo interesse em obter melhores propriedades de aplicação<sup>1,2</sup>, por exemplo, visando atingir a melhor estabilidade cinética de emulsões, ou utilizando diferentes surfatantes para melhoria de

---

\* *Surfatantes são compostos anfifílicos que contêm em sua molécula fragmentos com afinidade por diferentes fases; a parte polar ou hidrófila da molécula com afinidade pela água ou solventes polares; e a parte apolar ou hidrófoba da molécula com afinidade por solventes apolares ou óleos. Os surfatantes apresentam características típicas de auto-associação e de adsorção em interfaces com conseqüente redução da tensão interfacial.*

propriedades de detergentes, como estabilidade de espuma, capacidade de limpeza, viscosidade, irritabilidade dérmica, entre outras propriedades <sup>3</sup>.

Importante ressaltar que as possibilidades de atingir melhorias de performance a partir de misturas e exploração de sinergias são freqüentemente superiores às possibilidades a partir do desenvolvimento de novas moléculas, onde usualmente são necessários também maiores investimentos para unidades de fabricação, estudos toxicológicos e de efeito sobre o meio ambiente, dentre outros fatores que dificultam a implementação de inovações neste sentido.

## 1.1 – Sinergias de surfatantes

Os surfatantes em solução aquosa apresentam fenômenos característicos de auto-organização, dirigidos pelo chamado efeito hidrofóbico <sup>2</sup>, e que justificam fenômenos como a ocorrência de micelas<sup>†</sup>, a adsorção em interfaces e a ocorrência de fases organizadas do tipo líquido-cristalinas <sup>2</sup>.

Fenômenos semelhantes são observados em misturas aquosos de diferentes surfatantes, com uma diferença importante, de que a associação e formação de

---

<sup>†</sup> *Micelas: Estruturas de auto-associação de surfatantes que ocorrem a partir de uma concentração específica do surfatante em água, denominada CMC (concentração micelar crítica). A micela representa uma estrutura com a melhor acomodação das moléculas do surfatante em solução em termos de menor energia livre ao compor fragmentos hidrofóbicos em seu interior e manter o contato dos grupos polares com a água da solução na região próxima à superfície do agregado.*

agregados tende a ocorrer de maneira aleatória entre as diferentes espécies, com a formação das chamadas micelas mistas.

As misturas aquosas de surfatantes com grupos polares e apolares semelhantes usualmente apresentam comportamento ideal de mistura na formação de suas micelas, de acordo com o modelo de Teoria Regular de Solução, usualmente abreviado na literatura no idioma Inglês como RST (*Regular Solution Theory*). Este modelo considera essencialmente a contribuição da entropia para a energia livre de mistura, pressuposto aceitável em situações onde as interações entre as espécies são aproximadamente de mesma natureza, por exemplo, em misturas de surfatantes com grupos polares e apolares idênticos ou de natureza química semelhante.

Diferente da situação de mistura ideal, as interações entre surfatantes com diferentes grupos polares e apolares podem levar a desvios do modelo RST, e que também podem ser exploradas para resultados melhores nas situações aplicadas. Em surfatantes com hidrófobos semelhantes, os desvios da idealidade usualmente estão relacionados às interações entre os diferentes grupos polares, fator que torna relevante para a energia livre de mistura o termo relacionado à variação da entalpia na formação de micelas mistas <sup>2</sup>. Este termo é denominado parâmetro de interação ou parâmetro  $\beta$ , e é definido em relação à interação líquida entre as espécies surfatantes na micela <sup>3</sup>.

A aplicação do modelo RST para misturas ideais de surfatantes permite o cálculo da Concentração Micelar Crítica (CMC) e da composição das micelas para as razões de surfatantes utilizadas na preparação da mistura <sup>3</sup>. Para o caso de sistemas não ideais, o levantamento experimental das curvas de CMC em função da composição permite a determinação do parâmetro  $\beta$  relativo ao sistema em estudo, a partir do ajuste matemático da curva experimental à equação do modelo RST acrescida de um termo de desvio, no caso o parâmetro  $\beta$ .

Importante ressaltar que estas interações podem ser atrativas, neste caso com parâmetro  $\beta$  negativo e desvio da curva da CMC para menores valores (a CMC experimental das misturas é inferior à CMC calculada pelo modelo RST), ou repulsivas, neste caso com parâmetro  $\beta$  positivo e desvio da curva de CMC para valores superiores.<sup>‡</sup>

Roland e Rubingh apresentam nos capítulos 1 e 2 da referência<sup>1</sup> valores de parâmetro de interação  $\beta$  para vários pares de surfatantes, e sistematizam a partir destes valores a magnitude das interações entre as diferentes classes de surfatantes: Interações entre surfatantes não iônicos ou entre surfatantes catiônicos apresentam interações quase ideais ( $\beta \sim$  zero). Interações entre surfatantes catiônicos e não iônicos apresentam maior nível de interação ( $\beta$  entre -5 e -1). Interações entre surfatantes aniônicos e não iônicos, e entre aniônicos e catiônicos apresentam as maiores intensidades ( $\beta$  menor que -10). Neste mesmo conceito de sistematização podemos ressaltar o caso das interações entre aniônicos e zwitterionicos, de elevada magnitude, comparável as interações entre aniônicos e catiônicos, e que são amplamente empregados em sistemas surfatantes de detergentes.

A referência<sup>3</sup> apresenta o modelo de formação de micelas mistas que permite antecipar as suas CMC e composição para sistemas ideais, e a determinação do parâmetro  $\beta$  em sistemas não ideais a partir de resultados experimentais. Apresentamos na seqüência o modelo para misturas de 2 surfatantes e as conseqüências em termos de CMC da mistura e composição micelar<sup>3</sup>.

---

<sup>‡</sup> *Holmberg et al*<sup>3</sup> exemplifica o caso de parâmetro  $\beta$  positivo para misturas de surfatantes com hidrófobos do tipo hidrocarboneto e do tipo fluoradas, que apresentam significativa diferença de interação.

Para misturas ideais de surfatantes, onde a interação líquida entre os grupos polares é aproximadamente igual, podemos calcular a CMC da mistura aquosas de 2 surfatantes com a equação 1, a partir das frações molares  $x$  e das CMCs:

$$\text{Equação 1: } \frac{1}{CMC} = \frac{x_1}{CMC_1} + \frac{1-x_1}{CMC_2}$$

Neste sistema ideal podemos determinar a composição das micelas mistas a partir da equação 2, que determina a fração molar de cada surfatante na micela,  $x_1^m$ :

$$\text{Equação 2: } x_1^m = \frac{x_1 \cdot CMC_2}{x_1 \cdot CMC_2 + (1-x_1) \cdot CMC_1}$$

A figura 1 apresenta a curva da CMC das misturas (normalizada sobre a CMC do surfatante 1), e a figura 2 da composição das micelas mistas, ambas calculadas a partir das equações 1 e 2 acima, conforme referência <sup>3</sup>.

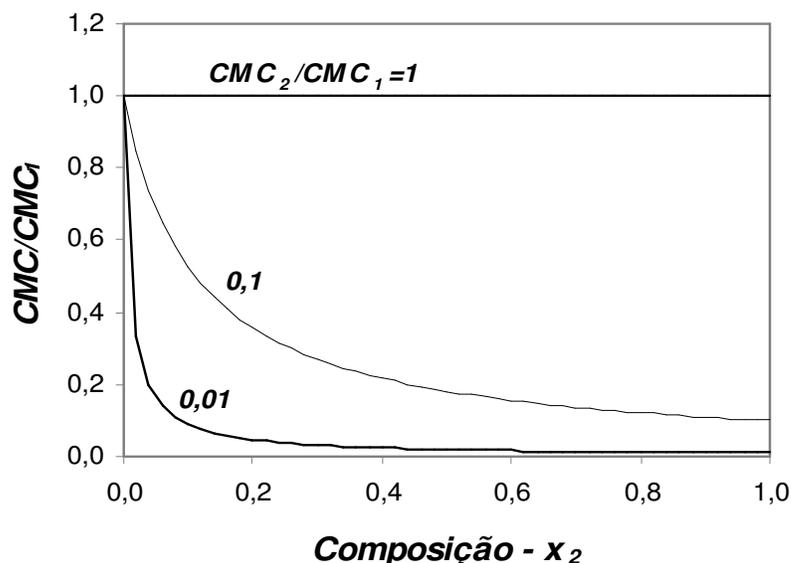


Figura 1 – CMC de mistura de surfatantes em função da composição – Calculado a partir da equação 1 – Modelo ideal / referência <sup>3</sup>

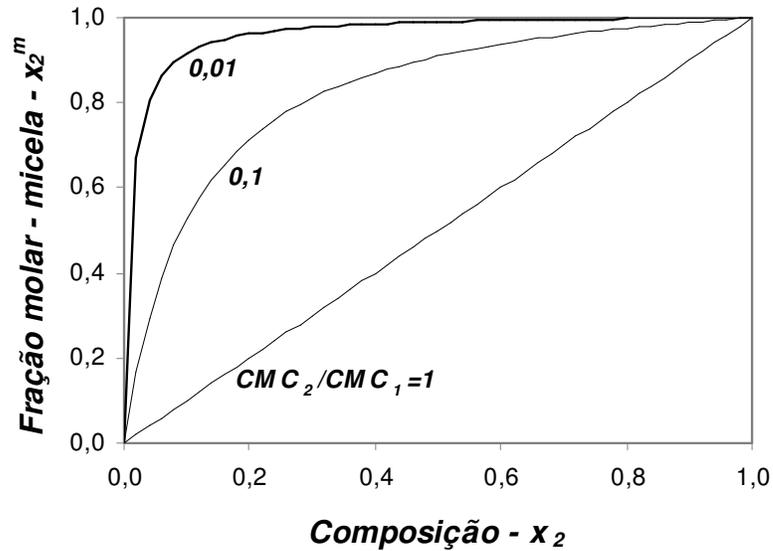


Figura 2 – composição micelar - Fração micelar  $x_2^m$  para mistura de surfatantes em função da composição – Calculado a partir da equação 2 – Modelo ideal / referência <sup>3</sup>

Para sistemas não ideais, a interação entre as espécies deve ser considerada, e os coeficientes de atividade  $f$  são introduzidos nas equações 1 e 2, originando as equações 3 e 4 a seguir:

$$\text{Equação 3: } \frac{1}{CMC} = \frac{x_1}{f_1 \cdot CMC_1} + \frac{1-x_1}{f_2 \cdot CMC_2}$$

$$\text{Equação 4: } x_1^m = \frac{x_1 \cdot f_2 \cdot CMC_2}{x_1 \cdot f_2 \cdot CMC_2 + (1-x_1) \cdot f_1 \cdot CMC_1}$$

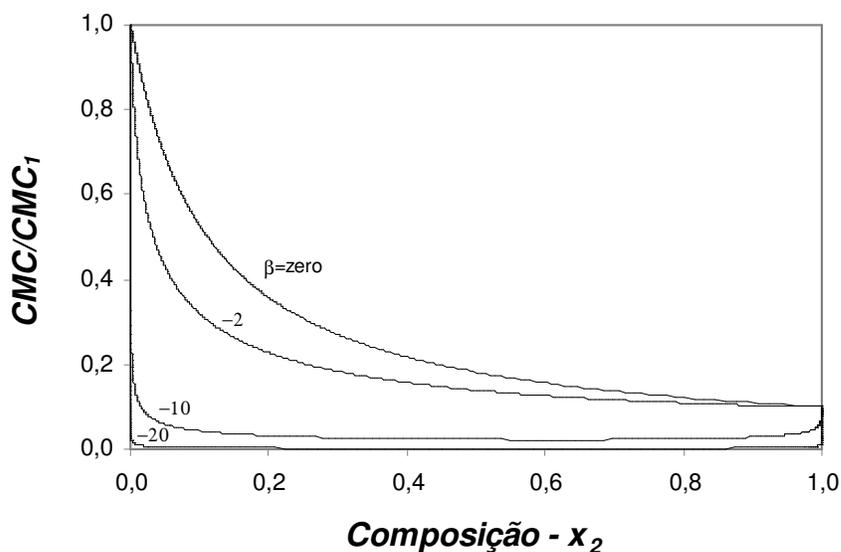
De acordo com a Teoria Regular de Solução (RST), os coeficientes de atividade são relacionados ao parâmetro de interação  $\beta$  pelas equações 5 e 6 a seguir:

$$\text{Equação 5: } \ln f_1 = (1 - x_1^m)^2 \cdot \beta$$

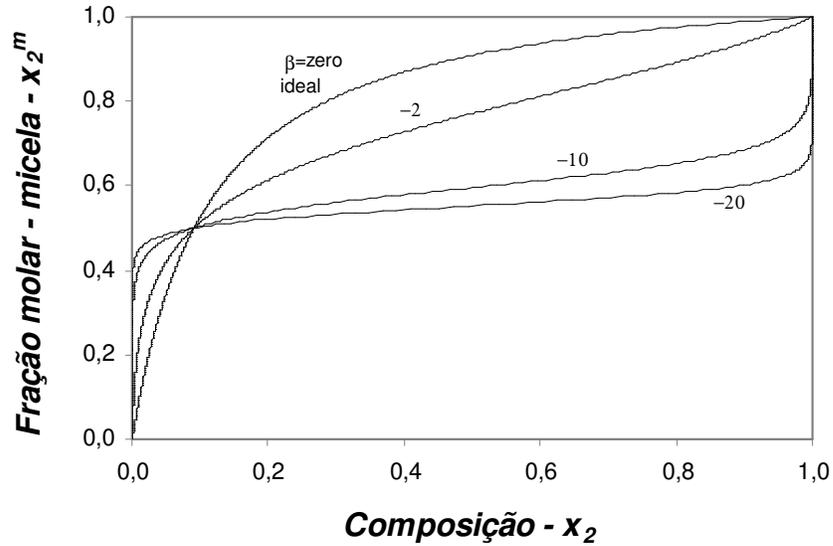
$$\text{Equação 6: } \ln f_2 = (x_1^m)^2 \cdot \beta$$

As figuras 3 e 4 a seguir, calculadas a partir das equações 3 e 4, exemplificam o efeito do parâmetro de interação  $\beta$  na propriedade da CMC do sistema e na composição micelar. Os valores negativos do parâmetro de interação resultam na menor CMC em relação ao sistema ideal.

Na práticas as equações 3 a 6 são empregadas para determinação do parâmetro  $\beta$  a partir de dados experimentais, no caso as curvas de CMC das misturas dos surfatantes em função da composição.



*Figura 3 – CMC de mistura de surfatantes em função da composição –  
Calculado a partir da equação 3 – Misturas não ideais,  
CMC2/CMC1 = 0,1 / referência<sup>3</sup>*



*Figura 4 – composição micelar - Fração micelar  $x_2^m$  para mistura de surfatantes em função da composição – Calculado a partir da equação 4 – Misturas não ideais,  $CMC2/CMC1 = 0,1$  / referência <sup>3</sup>*

A ocorrência de estruturas mistas de surfatantes justifica a existência de sinergia, com efeito sobre propriedades relevantes para as aplicações; a própria CMC; a adsorção em interfaces e a conseqüente redução da tensão superficial e interfacial; a ocorrência de fases organizadas do tipo líquido cristalinos em mistura aquosas; dentre outras. As possibilidades exploradas a partir de sinergias entre surfatantes podem ainda ser potencializadas pela ocorrência de desvios da idealidade nas misturas de surfatantes.

Muitas são as situações onde as misturas de surfatantes representam significativa melhoria no desempenho em aplicações, apresentamos abaixo alguns exemplos, porém não limitativamente.

A adsorção de misturas surfatantes em interfaces pode ser explorada em aplicações de flotação de minérios em espuma<sup>4,5</sup>, onde os agentes surfatantes adsorvem sobre as diferentes partículas minerais e alteram as suas propriedades de superfície. A separação efetiva do minério ocorre pela adesão seletiva de determinadas partículas sólidas às bolhas de ar insufladas no meio líquido, e que concentram uma das partes da mistura mineral na espuma.

Monte e Peres<sup>4</sup> descrevem o efeito da associação de um surfatante não iônico (álcool estearílico etoxilado com 10 moles de óxido de etileno) com o composto tetradecilamina, onde a flotabilidade de quartzo e hematita é significativamente alterada em faixa de composição específica, com seletividade e separação bastante melhoradas.<sup>§</sup>

As sinergias de surfatantes apresentam também efeitos marcantes em propriedades de solubilidade, por exemplo, o sistema descrito por Scamehorn<sup>1</sup>, discutindo o efeito de mistura de surfatantes de estrutura semelhante na temperatura Kraft<sup>\*\*</sup>. O exemplo apresentado mostra as temperaturas de Kraft de uma mistura controlada de 2 isômeros do surfatante Linear Alquil Benzeno Sulfonato (LAS) de sódio, com

---

*§ Alguns dos sistemas que potencializam o efeito dos surfatantes consistem de misturas destes com compostos não surfatantes, entretanto também capazes de associar-se em micelas e atuar sobre o desempenho do sistema. A tetradecilamina apresenta propriedades surfatantes na forma de sal<sup>6</sup>, conforme pH da solução.*

*\*\* A temperatura Kraft é definida como o ponto onde a de solubilidade de um surfatante se iguala à sua CMC, e pode ser encontrada nos diagramas de fase binários água / surfatante. A partir desta temperatura a solubilidade aumenta significativamente.<sup>2</sup>*

perfil eutético: a mistura em proporção aproximadamente equimolar apresenta temperatura de Kraft de 3°C, valor inferior a qualquer dos 2 surfatantes puros do exemplo, cujas temperaturas de Kraft são de 16 e 23°C. O autor discute ainda o que a redução da temperatura de Kraft observada na mistura binária do exemplo é ainda maior quando estendido para a composição usual do surfatante LAS de origem industrial, que apresenta um número maior de isômeros.

O fenômeno observado no exemplo acima é justificado pelo autor pela ocorrência de micelas mistas que reduzem a concentração dos 2 unímeros em relação às suas soluções puras em mesma concentração, e a precipitação do sal sódico de somente uma das espécies. Neste exemplo é interessante destacar na discussão a constatação de que o efeito sinérgico observado ocorre somente pela ocorrência de micelas mistas e não há desvio da idealidade na micelização.

Do ponto de vista das aplicações, a redução da temperatura de Kraft de surfatantes aniônicos representa maior amplitude de aplicações, reduzindo a sensibilidade à precipitação nas condições reais de uso de um detergente em aplicações domésticas ou de um auxiliar de processo em aplicações industriais.

A exploração de misturas e sinergias de surfatantes desempenha um papel importante em aplicações onde as suas soluções ou dispersões coloidais os colocam em contato com a pele, como nas usuais aplicações de xampus, detergentes, cremes, limpadores de superfície, e muitas outras possibilidades conhecidas. Rhein<sup>7</sup> apresenta uma discussão sobre a interação de surfatantes com a pele, descrevendo mecanismos variados que podem levar a efeitos tóxicos, por exemplo, pela interação com o estrato córneo (ou camada de queratina), a penetração através desta camada de proteção e a interação com células vivas com possíveis respostas inflamatórias.

O efeito sobre o estrato córneo está relacionado às interações dos surfatantes com proteínas, as principais constituintes desta camada, e sua conseqüente desnaturação. A referência <sup>7</sup> descreve dois mecanismos de interação: (a) a ligação do surfatante à membrana celular, e (b) o inchamento da membrana celular, e discute a correlação da intensidade destas interações e irritação dérmica com a propriedade da CMC dos surfatantes, e das possibilidades de redução da irritação a partir de misturas de surfatantes.

A discussão apresentada na referência <sup>7</sup> explora os possíveis mecanismos de atuação do surfatante sobre as células da pele: (a) o efeito da atividade dos unímeros do surfatante em solução, (b) a interação de agregados pré-micelares com as células do estrato córneo, (c) o colapso das micelas e liberação dos surfatantes em contato com a superfície da pele, (d) a competição entre diferentes surfatantes pelos sítios de ligação com membranas celulares, e (d) a composição de micelas mistas entre diferentes surfatantes em que a atividade de surfatantes de maior irritabilidade é reduzida na solução, como que “seqüestrado” pela micela.

Para todos os mecanismos citados a interação entre surfatantes e o efeito sobre a CMC, a estabilidade micelar e suas propriedades dinâmicas desempenham papel relevante para a intensidade do efeito da irritabilidade dérmica. A referência <sup>7</sup> discorre sobre vários sistemas onde surfatantes de maior potencial de irritação tem este efeito atenuado pela misturas com outros surfatantes, mesmo em situações em que a concentração total é aumentada. Nas situações usuais de aplicações as sinergias entre surfatantes são amplamente empregadas no desenvolvimento de formulações com o atributo de baixa irritabilidade.

A aplicação de surfatantes para preparação de emulsões utiliza métodos de desenvolvimento baseados na seleção de misturas de surfatantes, e é bastante conhecido o fato de que em determinadas composições é possível obter-se melhor

estabilidade cinética<sup>††</sup> e facilidade de preparo. A metodologia de HLB<sup>3</sup> (*hydrophile-lipophile balance*) é bastante utilizada para a exploração de misturas de surfatantes para desenvolvimento de sistemas emulsionantes.

A estabilidade cinética de emulsões está relacionada a parâmetros como adsorção e redução de tensão interfacial, viscoelasticidade do filme interfacial, barreiras eletrostática e estérica que retardam a coalescência, entre outros,<sup>2,3</sup> e a utilização de composições específicas de surfatantes possibilitam a obtenção de emulsões que atendem aos requisitos das aplicações destes sistemas.

A referência<sup>3</sup> apresenta exemplos de melhoria de propriedades de aplicação a partir do uso de misturas de surfatantes em remoção de sujeira, formação de espuma e adsorção em minerais, em todos os casos há pontos de máxima eficiência em função de composições binárias.

---

*†† As dispersões coloidais (emulsões por exemplo) não são termodinamicamente estáveis e tendem à separação de fases ao longo do tempo. Do ponto de vista prático se trabalha em dispersões coloidais a sua estabilidade cinética, ou seja, o tempo pelo qual se mantém visualmente homogênea a mistura das fases e permite-se a manipulação e aplicação de determinado produto (tintas / cremes / maioneses / margarinas / etc.).*

## 1.2 – Misturas de surfatantes aniônicos e surfatantes óxidos de amina.

Antes de iniciarmos a discussão sobre propriedades destas misturas é importante introduzir as características gerais dos surfatantes da família dos óxidos de amina alifáticas ( $C_n$ DAO), compostos surfatantes com propriedades físico-químicas bastante específicas devido a forte interação de seu grupo polar (óxido de amina) com a água. Laughlin <sup>6</sup> os classifica no grupo dos surfatantes não iônicos, subclasse semipolar. A sua forte interação com água pode ser entendida por alguns fatos:

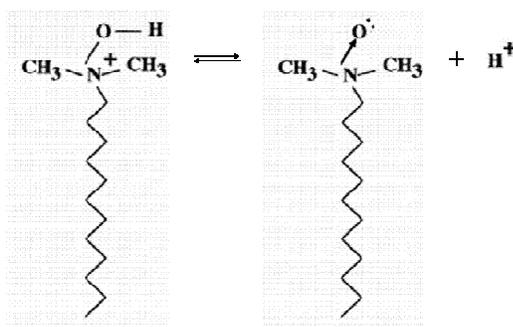
- Elevado momento de dipolo da ligação N→O, tornando o átomo de oxigênio um excelente receptor de prótons, com elevada capacidade de formação de ligações de hidrogênio <sup>8</sup>. O grupo amina óxido tem 3 forte ligações de hidrogênio com água <sup>6</sup>;
- As ligações de hidrogênio formam uma estrutura tetraédrica em torno do átomo de oxigênio do grupo amina-óxido. O grupo amina-óxido apresenta excelente acomodação com as moléculas de água, com mínimas alterações na acomodação de suas moléculas em estado líquido <sup>6</sup>.

Os óxidos de amina alifáticas em solução podem apresentar-se em forma não iônica ou catiônica dependendo do pH e da presença de outros surfatantes na solução, são excelentes receptores de prótons, e apresentam comportamento anfotérico, com basicidade comparável a dos íons acetato. Esta característica anfotérica é responsável pela forte dependência das suas características de micelização com a variação do pH, e podemos então citar alguns efeitos relacionados como a ocorrência de mínimo de CMC, e o efeito no formato e tamanho das micelas de acordo com o pH da solução <sup>8</sup>, ou em outros termos, em função do grau de ionização do  $C_n$ DAO. Estes surfatante apresentam uma

propriedade especial de formação de micelas mistas entre suas espécies não iônica e catiônica (protonada).

Maeda e Kakehashi <sup>9</sup> discutem o fato de que a ionização (ou protonação) das moléculas de óxidos de amina em micelas ocorre em maior grau do que no caso destas mesmas moléculas como unímeros em solução. Usualmente espera-se o contrário em sistemas com surfatantes ionizáveis, em termos de haver maior dificuldade de coexistência de espécies com carga elétrica em uma micela.

A referência <sup>8</sup> informa valores de pKa, para os unímeros de óxidos de amina de 4,8 a 5,0, e valor de pKm (pKa das espécies em micelas) entre 5,6 a 6,0 (ambos a 25°C, conforme equilíbrio descrito na figura 5). Este fato sugere a existência de outras interações que não eletrostáticas nas moléculas em estado agregado, interações estas que favorecem a protonação.



*Figura 5 – Equilíbrio ácido base – Protonação do unímero de C<sub>n</sub>DAO*

Maeda e Kakehashi <sup>9</sup> propõem também, além da esperada interação eletrostática, uma hipótese de ligações de hidrogênio para interpretação das propriedades

observadas, discutindo a interação entre espécies catiônicas e não iônicas, e mesmo entre as espécies catiônicas.

Na referência <sup>9</sup> temos as curvas de CMC e número de agregação para soluções de C<sub>12</sub>DAO em NaCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> em função do grau de ionização,  $\alpha_M$ , (figura 6) que mostram o mínimo de CMC e máximo do número de agregação em  $\alpha_M \sim 0,5$ . Para a curva de CMC experimental calculou-se o parâmetro  $\beta$ , com o valor de -2,12, evidenciando forte interação em micelas mistas de C<sub>12</sub>DAO e C<sub>12</sub>DAOH<sup>+</sup> (óxido de amina protonado, íon de dodecildimetil-N-hidroxilamônio).

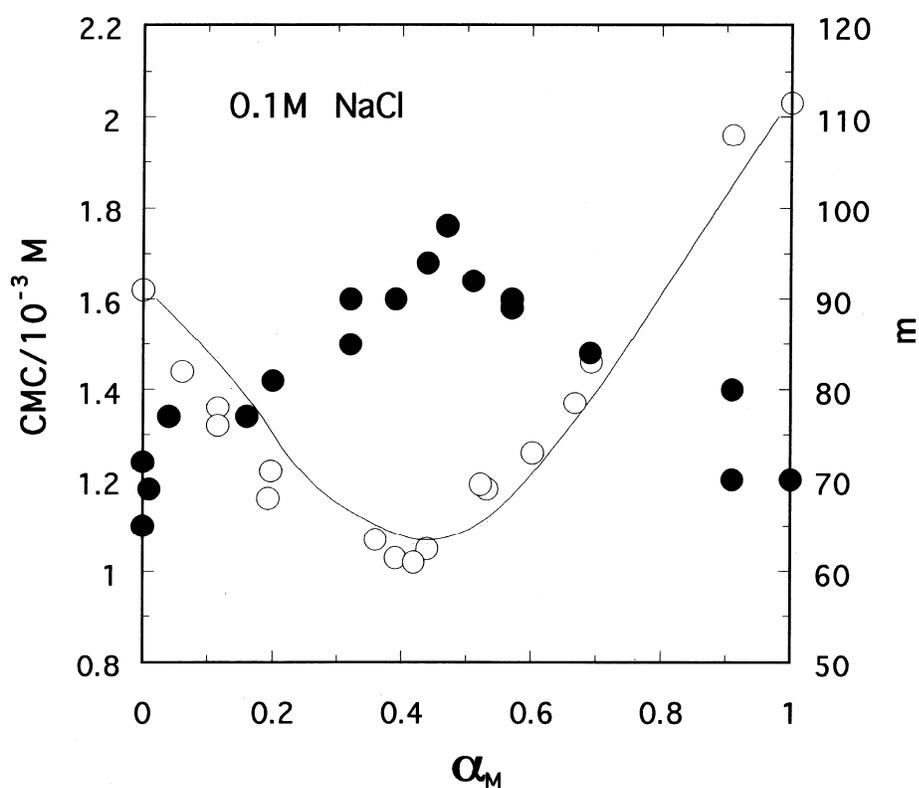


Figura 6 – ● Número de agregação (m) / ○ CMC de C<sub>12</sub>DAO em 0,1 mol.L<sup>-1</sup> NaCl a 25°C em função do grau de ionização micelar ( $\alpha_M$ ). Curva de CMC calculada para  $\beta = -2,12$  / Retirado da referência <sup>9</sup>

Para as misturas de surfatantes aniônicos e óxidos de amina, os valores negativos de  $\beta$  indicam redução das atividades de ambos os surfatantes na solução aquosa, porém sem redução significativa das propriedades de superfície da mistura <sup>10, 11</sup>. Do ponto de vista prático estas sinergias são aproveitadas para obtenção de formulações com destacadas propriedades surfatantes (espuma, detergência, umectação, dispersão de partículas, entre outras), e redução significativa do potencial de irritação da pele, comumente relacionada à maior atividade de unímeros de surfatantes em solução.

Sistemas surfatantes a partir de misturas de surfatantes aniônicos e óxidos de aminas têm sido amplamente utilizados em produtos detergentes, e diversas patentes desde a década de 60 exemplificam a utilização destas combinações para a formulação de detergentes lava-louças de baixa irritabilidade para a pele, requisito essencial para esta categoria de produtos. Por exemplo, as patentes americanas n° 3,223,647 <sup>12</sup>, n° 3,793,233 <sup>13</sup>, e n° 3,943,234 <sup>14</sup>.

A título de exemplo podemos citar a marca Dawn de produto lava-louças, fabricado pela empresa Procter & Gamble e de ampla utilização no mercado norte-americano. A patente americana n° 3,223,647 <sup>12</sup> de 1965 e de propriedade desta empresa descreve a utilização de misturas de alquilbenzenossulfonatos e óxidos de aminas terciárias que apresentam característica suave para a pele. O texto da patente descreve que a utilização do surfatante aniônico ou do óxido de amina puros provocam danos à pele em testes realizados com animais, porém suas misturas nas proporções definidas na patente apresentam suavidade muito superior e com as demais propriedades desejadas na formulação detergente (detergência, capacidade espumante, etc.). Muitas outras patentes relacionadas às misturas de surfatantes aniônicos e do tipo óxidos de amina têm sido depositadas desde então.

O lava-louças Dawn é um produto utilizado há muitos anos no mercado norte-americano e o rótulo de uma amostra recente, fabricada em 2006 no Canadá, descreve a composição como: WATER/EAU, SODIUM LAURYL SULFATE, SODIUM LAURETH SULFATE, C12-14-16 DIMETHYL AMINE OXIDE, SD ALCOHOL, UNDECETH-9, SODIUM CHLORIDE CYCLOHEXANEDIAMINE, PPG-26, MAGNESIUM CHLORIDE, POLYACETATE, TRICLOSAN, FRAGRANCE, PARRFUM, YELLOW 5, RED 35. Nesta composição identificamos os surfatantes aniônicos lauril sulfato de sódio e lauril éter sulfato de sódio e o óxido de dimetilalquilamina com 12 a 16 átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica.

Maeda e Kakehashi <sup>9</sup> discutem o fato da adição de surfatantes aniônicos promoverem a protonação do grupo óxido de amina, com a formação de micelas mistas com 3 espécies diferentes, o ânion do SDS, o cátion do C<sub>12</sub>DAO protonado (C<sub>12</sub>DAOH<sup>+</sup>), e a parte não iônica – o próprio C<sub>12</sub>DAO não protonado. A estrutura e composição destes agregados são fortemente dependentes do pH das suas soluções.

Em soluções aquosas as espécies protonadas dos óxidos de aminas alifáticas podem ser geradas pela basicidade do C<sub>n</sub>DAO, ou induzidas pela adição de surfatantes aniônicos, ou de compostos ácidos. Os compostos catiônicos gerados associam-se com os surfatantes aniônicos e podem gerar compostos de associação do tipo cataniônico.

Para o sistema de interesse, misturas de óxido de dodecilamina (C<sub>12</sub>DAO) e dodecilsulfato de sódio (SDS), Smirnova et al. <sup>8</sup> reportam a ocorrência de forte efeito sinérgico em suas misturas aquosas, observado em propriedades do sistema, como tensão superficial, CMC, formação de espuma, temperatura de dissolução, viscosidade, e a ocorrência de complexo comportamento de fases.

Os autores <sup>8</sup> têm especial interesse no estudo da região micelar do diagrama de fases ternário (C<sub>12</sub>DAO, SDS e água), na medida da temperatura de dissolução para as diversas composições, e o efeito sob variação de pH pela adição de ácido clorídrico.

As curvas obtidas na referência <sup>8</sup>, da temperatura de solubilização em função da composição em C<sub>12</sub>DAO/SDS e HCl/C<sub>12</sub>DAO, mostram a forte dependência deste parâmetro com o pH da solução, e que para o excesso molar de ácido clorídrico sobre o C<sub>12</sub>DAO observamos um máximo na temperatura de dissolução em proporção estequiométrica de C<sub>12</sub>DAO e SDS, em contraste, para misturas com pH natural (sem adição de ácido clorídrico), o máximo de temperatura de dissolução é observado na proporção molar de 1/4 SDS/C<sub>12</sub>DAO.

O sistema aquoso contendo C<sub>n</sub>DAO e SDS está sujeito a diversas interações entre as espécies presentes na superfície micelar, por exemplo, íon-íon, no caso de ânions de SDS e Cátions de amina protonada, íon-dipolo, entre ânions de SDS e grupos amina-óxido do C<sub>n</sub>DAO, e ainda pontes de hidrogênio. A magnitude destas interações mostrou-se fortemente dependente do pH da solução, e daí a existência de complexos de diferentes estequiometrias em função do pH <sup>8</sup>.

### **1.3 – Compostos cataniônicos**

As combinações de surfatantes de diferentes categorias, catiônicos, aniônicos, não iônicos e zwitteriônicos, usualmente apresentam efeitos sinérgicos relevantes no desenvolvimento das aplicações, e destas combinações, a de maior sinergia ocorre entre surfatantes de cargas opostas <sup>15, 16</sup>, cuja aplicabilidade é, em contrapartida, limitada pela solubilidade do composto gerado.

Os ditos compostos cataniônicos também são descritos na literatura científica como pares iônicos anfifílicos, com abreviatura de IPA, da denominação em Inglês *ion pair amphiphile*.

Os surfatantes presentes nas misturas de catiônicos e aniônicos podem apresentar-se como unímeros em solução (abaixo da concentração micelar crítica da mistura em questão), em micelas mistas, ou ainda como sal precipitado a partir da solução, quando em concentrações acima do produto de solubilidade.

As misturas aquosas de surfatantes catiônicos e aniônicos apresentam algumas propriedades diferenciadas como a formação de microestruturas não existentes em seus componentes puros, tipicamente fases lamelares, vesículas e micelas cilíndricas, a ocorrência das fases organizadas em menores concentrações de surfatante, e também maior atividade de superfície do que seus surfatantes precursores.<sup>15</sup>

A formação de fases líquido-cristalinas nos sistemas ternários água-catiônico-aniônico é bastante sensível à estrutura química dos surfatantes, com presença de menores áreas de precipitação e maiores regiões de mesofases a partir de surfatantes com cadeias hidrofóbicas ramificadas e/ou com substituintes volumosos. Em sentido oposto, surfatantes de cadeias hidrofóbicas lineares e simétricas (iguais entre os precursores aniônicos e catiônicos) apresentam no diagrama de fases maiores regiões de precipitação<sup>15</sup>.

Khan e Marques<sup>16</sup> reportam que misturas de surfatantes catiônicos e aniônicos usualmente precipitam em quantidades equimolares, e que apresentam em outras estequiometrias estruturas variadas como micelas de diferentes tamanhos e formatos, fases lamelares e vesículas em baixa fração molar de surfatante. A

ocorrência destas estruturas é estudada em termos da estrutura dos surfatantes e forças de interação.

O isolamento de compostos cataniônicos envolve a mistura dos surfatantes de cargas opostas, e a purificação para retirada de seus contra-íons, nesta situação temos a formação de uma nova espécie neutra.

A manipulação das estruturas dos surfatantes de origem é a uma maneira pela qual se alteram as propriedades de auto-agregação dos compostos cataniônicos <sup>16</sup>.

A tendência dos surfatantes cataniônicos em gerar fases lamelares e vesículas é explicada em termos do número surfatante ou parâmetro de agregação crítica <sup>‡‡</sup>, relacionado à geometria da molécula e à sua interação com o solvente, e que, em valores próximos a 1 favorecem as estruturas de bicamadas. Os surfatantes cataniônicos apresentam comportamento similar a surfatantes de dupla cadeia hidrofóbica e reduzida área do grupo polar, aproximando o seu número surfatante a 1, favorecendo a ocorrência de fases lamelares. <sup>15</sup>

As propriedades de superfície destas preparações são fortemente influenciadas pela sinergia entre grupos aniônicos e catiônicos. Kume et al. <sup>15</sup> reportam que as combinações dos cátions e ânions surfatantes apresentam propriedades bastante mais pronunciadas do que cada surfatante individualmente, por exemplo, com

---

*‡‡ O número surfatante representa as relações estruturais da molécula do surfatante, e pode ser correlacionado ao tamanho e formato de suas estruturas de auto-agregação. Para soluções diluídas, onde interações entre agregados podem ser consideradas desprezíveis, o número surfatante é definido como  $N_s = v/l \cdot a_o$ , onde  $v$  significa o volume da fração hidrofóbica,  $l$  significa o comprimento da cadeia hidrofóbica, e  $a_o$  significa a área efetiva da cabeça polar. <sup>2</sup>*

obtenção de um mesmo valor de tensão superficial (TS) para a mistura em concentrações inferiores às observadas para os surfatantes puros, e também menores CMCs. A referência <sup>15</sup> reporta este fato para preparações estudadas de SDS e DTAB (brometo de dodeciltrimetilamônio) em diferentes proporções, e que em todos os casos estudados apresentaram menor TS que seus surfatantes precursores.

Outro efeito oriundo da sinergia <sup>15</sup> entre estas espécies está associado ao aumento da estabilidade de suas micelas, propriedade correlacionada à constante de formação e desintegração micelar, e que influencia em diversas propriedades como formação de espuma, detergência, solubilização, etc. A adição de surfatantes de carga oposta reduz a repulsão entre os grupos iônicos na superfície da micela, o que explica a sua maior estabilidade.

O tema de pesquisa “Cataniônicos” tem despertado o interesse científico nos últimos anos, com o crescimento do número de publicações de 8 no ano 2000 para 40 a 50 entre os anos de 2005 e 2007, os principais autores destas publicações são Lindman, B; Khan, A.; Marques, EF.; Zemb, T.; Rico-Lattes, I.; Hao, JC; Blanzat, M; Huang, JB; e Dubois, M; autores estes de cerca de metade das publicações entre o ano 2000 e Março/08 (Pesquisa no sistema “Web of Science” em 02/03/2008).

As aplicações dos compostos cataniônicos estão relacionadas às suas características de auto-associação e da sinergia dos surfatantes de origem <sup>15</sup>. A ocorrência de cristais líquidos sugere aplicações em membranas seletivas, sistemas de dosagem de drogas, microreatores para preparação de partículas coloidais e aplicações cosméticas <sup>17</sup>.

Podem ser citadas aplicações onde as propriedades surfatantes sejam potencializadas, como o incremento da detergência e capacidade de solubilização pela mistura de pequena quantidade de surfatante catiônico a uma solução de

surfatante aniônico, a obtenção de misturas com maior capacidade de redução da tensão superficial, dentre outras <sup>15</sup>.

Li e Kunieda <sup>18</sup> reportam o efeito de surfatantes cataniônicos como componentes de microemulsões com surfatantes iônicos e álcoois, com aumento da capacidade de solubilização do sistema pela utilização desta natureza de composto.

A pesquisa no “Google Patent Search”, em patentes americanas (*United States Patent and Trademark Office*), retornou para a palavra *catanionic* 37 ocorrências, entre os anos de 1970 e 2006, sendo 8 depositadas em 2006.

Aplicações verificadas nas patentes: formulações de detergentes; encapsulamento de ingredientes ativos de protetores solares; formulações de lavagem de roupas com efeitos simultâneos de detergência e amaciamento; preparação de membranas cataniônicas para aplicação de medicamentos; retenção de proteínas; e ainda, composição cataniônica para redução de tensões superficiais dinâmicas e de equilíbrio para aplicações usuais de surfatantes.

A pesquisa com a combinação de palavras *Surfactant*, *Cationic*, *Anionic* e *Sinergy* retornou 118 patentes entre 1984 e 2007, em várias aplicações.

Muitas patentes abordam a utilização de composições de surfatantes aniônicos em combinação com catiônicos visando a obtenção de efeito sinérgico e melhoria nas propriedades de detergentes. A título de exemplo citamos a patente N° US 5,994,285 da empresa Colgate <sup>19</sup>, onde se reporta que o estado da técnica utiliza primordialmente surfatantes aniônicos e não iônicos para detergentes de lavagem de roupas, e a utilização de misturas de aniônicos e catiônicos é apresentada como uma solução para melhoria do efeito detergente e remoção de sujeiras oleosas dos tecidos.

## 1.4 – Objetivo

Percorremos na introdução do trabalho aspectos relacionados a misturas de surfatantes e suas propriedades, as possibilidades de aplicação, a particularidade dos sistemas a obtidos a partir de interação de surfatantes aniônicos e óxidos de aminas, e finalmente as propriedades gerais e possibilidades de aplicações dos surfatantes cataniônicos.

Para a realização deste trabalho foi escolhido o sistema a partir do surfatante aniônico SDS – dodecilsulfato de sódio, e do óxido de alquilamina – C<sub>12</sub>DAO – com cadeia de linear de 12 carbonos. Sistemas semelhantes são utilizados em formulações atuais de detergentes preparadas a partir da mistura dos surfatantes com seus contra-ions em variadas condições de pH, fator importante para definir a existência de composto cataniônico e a sua quantidade nestas preparações in-situ.

A proposta deste trabalho é preparar e avaliar as propriedades físico-químicas e possibilidades de aplicação do composto cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxilamônio. Esta situação significa uma situação limite de uma preparação in-situ onde o pH é bastante reduzido, e os contra-íons dos surfatantes de partida são removidos na preparação.

As propriedades físico-químicas avaliadas são relativas à solubilidade do composto em água e solventes orgânicos, a tensão superficial, a formação de hidratos, o ponto de fusão e efeito de composições com cloreto de sódio e os surfatantes precursores na solubilidade, a formação de espuma e a tensão superficial.

As possibilidades de aplicação estão relacionadas a capacidade espumante, a habilidade de umectação de superfícies e a capacidade de emulsificar e dispersar materiais hidrofóbicos.

Encontramos na literatura científica e patentes muitos estudos para sistemas com estes surfatantes em preparação in-situ, mas não encontramos estudos sobre o respectivo composto cataniônico isolado. Outro fator importante para a escolha decorre do fato de que o sistema com preparação in-situ tem sua aplicação validada em produtos com utilização efetiva por décadas.

**Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico  
Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

**2 – Experimental**



# **Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

## **2 – Experimental**

O trabalho experimental foi desenvolvido visando a preparação do surfatante cataniônico a partir do cloridrato de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio e do surfatante aniônico dodecilsulfato de sódio, a avaliação de suas propriedades físico-químicas, e a identificação de possíveis aplicações para este composto.

A preparação foi realizada para a obtenção do composto cataniônico em elevado grau de pureza, e a caracterização físico-química foi realizada avaliando propriedades como a tensão superficial, temperatura de dissolução, ponto de fusão, capacidade de umectação, formação de micelas, capacidade emulsificante, entre outras.

### **2.1 – Procedimentos**

No trabalho de síntese foram utilizados os reagentes dodecildimetilamina e dodecilsulfato de sódio PA, obtidos do fornecedor Fluka; peróxido de hidrogênio 70% do fabricante Solvay; e EDTA dissódico PA, ácido clorídrico concentrado PA, acetato de etila PA e acetato de butila PA, do fornecedor Merck. Os reagentes acima foram utilizados sem purificação adicional.

Consideramos como requisito importante para os reagentes de partida a pureza em homólogos de cadeia C12, de forma que o dodecilsulfato de sódio e a

dodecildimetilamina foram analiticamente caracterizados neste sentido, o SDS pela análise da distribuição graxa por cromatografia gasosa após hidrólise do surfatante<sup>§§</sup>, e a dodecildimetilamina por cromatografia gasosa<sup>\*\*\*</sup>.

---

<sup>§§</sup> A amostra de SDS (1g) foi tratada em banho maria por 2 horas com ácido sulfúrico diluído 4 mol.L<sup>-1</sup> (80 mL), e depois neutralizada com NaOH até o ponto de equivalência com fenolftaleína. A solução aquosa foi então extraída por 9 vezes com diclorometano de forma que o álcool gerado pela hidrólise foi concentrado na fase orgânica. A fase diclorometano foi concentrada e tratada com o agente silanizante BSTFA - bis-(trimetil)trifluoroacetamida - por 15 minutos a 80°C para derivatização prévia à injeção em cromatógrafo gasoso (Agilent 6890) com coluna de fase polidimetilsiloxano com temperatura de injetor de 250°C, coluna na temperatura de 80°C e razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. O gás de arraste foi o hélio com velocidade de 28 cm.s<sup>-1</sup>. A determinação da composição foi realizada por porcentagem em área dos alcoóis eluídos com resultado de pureza em C12 maior que 99,5%.

<sup>\*\*\*</sup> A composição da dodecilamina foi avaliada pela injeção de 0,3 µL da amostra tal qual em cromatógrafo gasoso acoplado com espectrômetro de massas (cromatógrafo Agilent 6890 e detector de massas Agilent 5973), injetor na temperatura de 250°C e coluna HP-5 (Fenil metilsilicone) na temperatura inicial de 80°C e com razão de aquecimento de 10°C.min<sup>-1</sup>. O gás de arraste utilizado foi o hélio com velocidade de 28 cm.s<sup>-1</sup>. A composição identificada por massa e determinada por integração da área foi de 99,5% de dodecildimetilamina, 0,4% de dodecanol e 0,1% de dodecilacetamina.

Ambos mostraram-se com pureza superior a 99,5% no composto com cadeia linear de 12 átomos de carbono, e foram considerados adequados para a continuidade do trabalho.

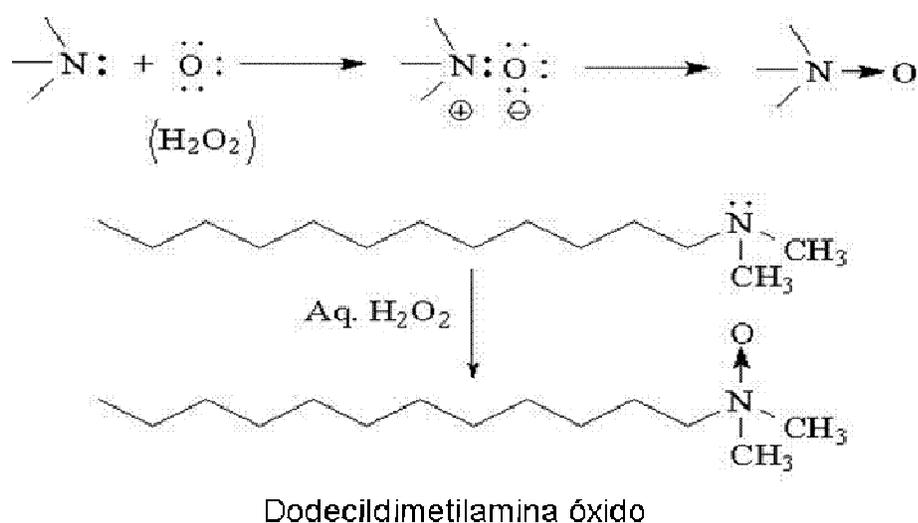
## **2.2 – Preparação e caracterização do surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxilamônio**

### **2.2.1 – Síntese e caracterização do óxido de dodecildimetilamina**

Os procedimentos praticados na indústria para a preparação contemplam a oxidação de alquilaminas terciárias com peróxido de hidrogênio em solução aquosa, levando à obtenção de seus óxidos em concentrações da ordem de 30% p/p<sup>20</sup>. Para efeito da utilização pretendida, era necessário obter o produto em elevado grau de pureza, e a obtenção em solução aquosa traria dificuldade adicional em sua purificação.

Este problema foi contornado a partir da rota de síntese descrita na patente US 5,075,501<sup>20</sup>, que descreve um procedimento de preparação a partir da oxidação da amina terciária em meio solvente, com principais vantagens na possibilidade de cristalização do óxido de alquilamina no solvente do meio reacional após preparação, e obtenção do produto em estado sólido, permitindo ainda procedimentos de purificação por recristalização. Esta patente tem como principais vantagens a utilização do C<sub>n</sub>DAO em estado sólido para aplicações como formulações de detergentes em pó, por exemplo, para formulações de detergentes de lavagem de roupas

O procedimento de preparação do composto C<sub>12</sub>DAO foi definido a partir das condições descritas na referência <sup>20</sup>, e consistiu na adição de peróxido de hidrogênio a uma mistura da amina terciária, a dodecildimetilamina, com solvente do tipo acetato (etila e/ou butila) e EDTA dissódico. Foram realizadas 3 preparações com modificações de procedimento conforme o aprendizado obtido nas preparações. A figura 7 descreve a reação envolvida na preparação.



*Figura 7 – Reação de preparação do óxido de dodecildimetilamina*

As adições de peróxido de hidrogênio foram realizadas após o aquecimento do meio reacional para temperatura de 70°C, e realizado lentamente, em cerca de 40 minutos, com controle da temperatura entre 74 e 76°C. Na adição observamos liberação de calor, fato que usamos como limitante na velocidade de adição do peróxido de hidrogênio. Com a adição de cerca de ¾ do volume de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o meio reacional apresenta turvação e tem sua viscosidade aumentada, possivelmente pela

formação de mesofases no sistema. O aumento de viscosidade foi contornado pela adição de porções do solvente acetato de butila.

A utilização do EDTA dissódico não é justificada na patente, mas entendemos que sua adição é necessária para evitar a decomposição do peróxido de hidrogênio no meio reacional, comumente catalisada por íons metálicos, e que devem ser complexados pelo EDTA.

Após a adição a mistura permaneceu em temperatura controlada entre 74 e 76°C por 5 horas, ao passo que adicionamos esporadicamente porções adicionais do solvente acetato de butila para manter a viscosidade do meio suficiente para permitir uma boa homogeneização.

Ao final da reação diluímos o meio reacional com nova porção de acetato de butila e mantivemos agitação e temperatura por mais 15 minutos. A mistura ficou então límpida e fluida. O material foi então transferido para o frasco de cristalização.

O material obtido da reação, solução do C<sub>12</sub>DAO em solvente acetato de butila, foi acondicionado em geladeira a 7°C por 24 horas, ao que observamos a formação de cristais, que foram separados do solvente por filtração em funil de Buchner com papel. A filtração foi realizada sob atmosfera de nitrogênio para evitar a incorporação de água ao material, que veremos adiante, apresenta acentuadas características higroscópicas. Após filtração lavamos o filtrado com 3 porções de n-hexano e secamos sob a atmosfera de nitrogênio.

O material obtido foi então dissolvido em acetato de etila em temperatura de 75°C e novamente cristalizado, separado por filtração, lavado com n-hexano, e seco com passagem de nitrogênio.

O procedimento de recristalização foi considerado apropriado pelo fato de separar o óxido de dodecildimetilamina, produzido como sólido da solução solvente, dos possíveis resíduos não reagidos de amina terciária (miscível com o solvente) e ainda da eventual presença de impurezas orgânicas dos reagentes de partida. A lavagem com n-hexano também visou à separação de eventual contaminação residual com amina terciária.

O último procedimento de purificação consistiu em submeter o sólido obtido ao liofilizador por 6 horas, de forma a reduzir ao máximo a presença de água no material.

O procedimento de preparação foi então repetido mais duas vezes, reproduzindo as observações e caracterização do composto obtido. As preparações realizadas tiveram rendimento médio de 90%

O composto óxido de dodecilamina obtido foi caracterizado por espectrometria de infravermelho e análise quantitativa por cromatografia líquida de alta eficiência, com o objetivo de comprovar a obtenção do óxido de amina desejada e confirmar que o produto obtido atendia o requisito de alta pureza necessário para as demais etapas do projeto. Adicionalmente realizamos estudo para verificar a capacidade de absorção de umidade do C<sub>12</sub>DAO preparado.

A caracterização por infravermelho da amostra sintetizada foi realizada em pastilha de KBr e demonstrou a presença da banda característica do óxido de amina em 1425 cm<sup>-1</sup>, confirmando qualitativamente a obtenção do composto. Na figura 8 temos o espectro de infravermelho do composto preparado (Equipamento Nicolet, modelo Magna 550 - série 2).

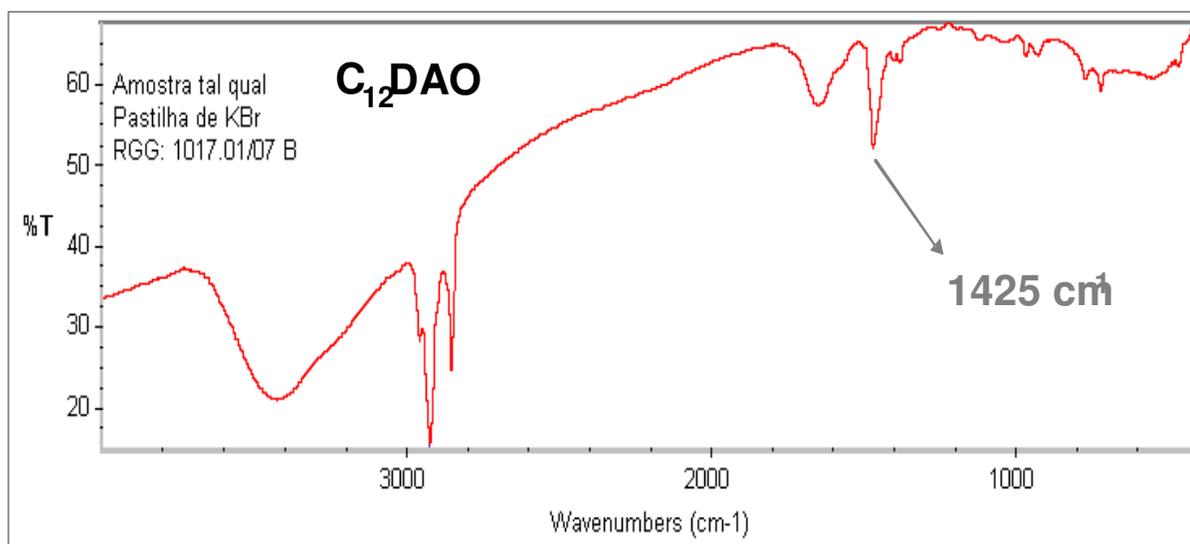


Figura 8 – Espectro de Infravermelho da amostra sintetizada de  $C_{12}DAO$

A caracterização por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) foi realizada visando confirmar a pureza do material em relação à presença de contaminação pelo reagente de partida, a dodecildimetilamina<sup>†††</sup>.

Na figura 9 temos as curvas de HPLC da amostra sintetizada de  $C_{12}DAO$ , e desta mesma amostra com a adição de 0,1% p/p da amina de partida da reação, a

---

<sup>†††</sup> A análise por HPLC (Waters Alliance 2690) foi realizada com 0,1 g da amostra do composto cataniônico dissolvida na fase móvel (Metanol:Água 95:5) e avolumada em balão de 5 mL. A preparação foi injetada em volume de 1,5 mL em coluna C18 fase reversa acoplada a detector de índice de refração na temperatura ambiente e fluxo de  $1,5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  da fase móvel descrita. A quantificação foi realizada por adição do contaminante dodecildimetilamina (amina livre) na concentração de 0,1% p/p

dodecildimetilamina. O estudo realizado mostrou que a concentração deste contaminante é inferior a 0,1% p/p, limite de detecção do método utilizado, princípio de adição de padrão. A técnica utilizada é bastante sensível, e consideramos o C<sub>12</sub>DAO obtido apropriado para a continuidade do estudo.

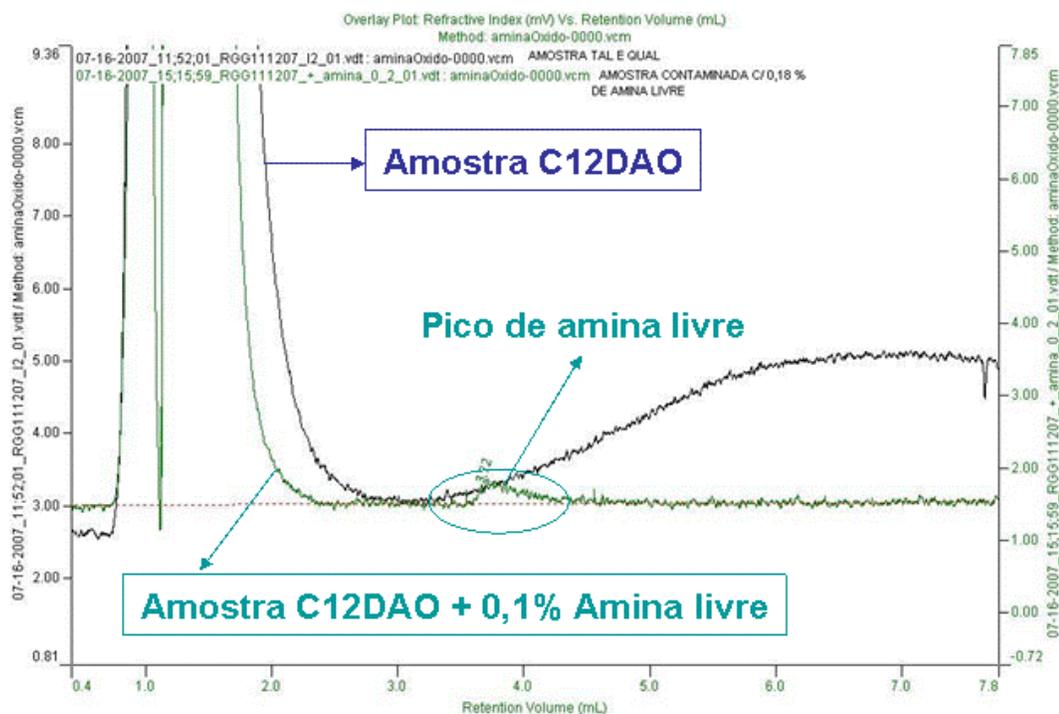


Figura 9 – Perfil de HPLC da amostra sintetizada de C<sub>12</sub>DAO e da mesma amostra adicionada de 0,1% da amina reagente de partida (dodecildimetilamina)

Realizamos estudo de absorção de umidade do C<sub>12</sub>DAO preparado, submetendo a amostra a atmosferas com diferentes umidades relativas (UR) por 30 dias a 25°C, e com acompanhamento do incremento de massa (absorção de água) e da aparência

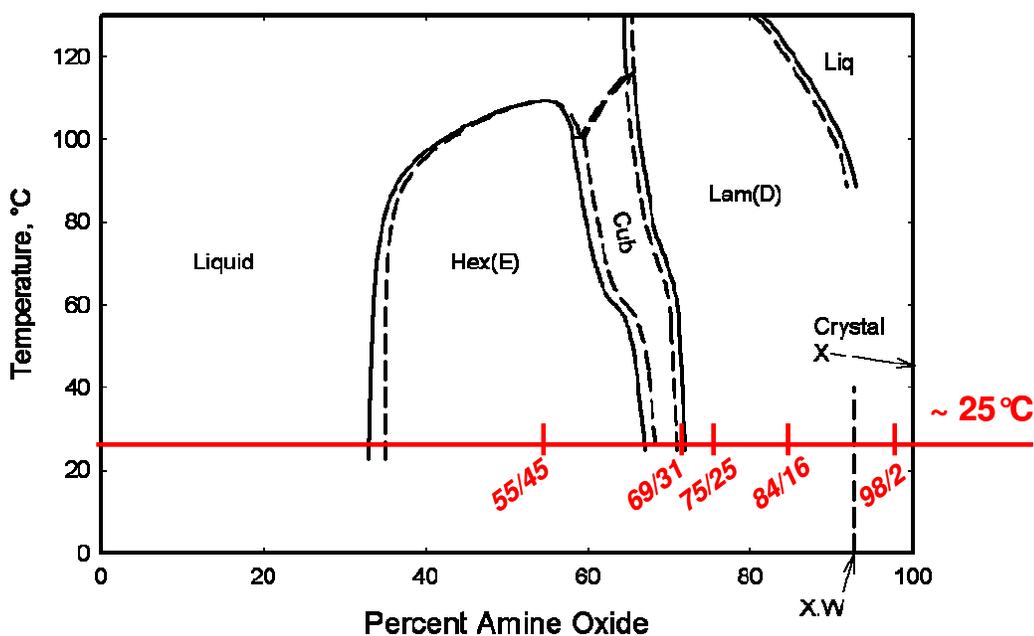
do material. A amostra foi previamente liofilizada por 5 horas visando reduzir ao máximo a presença de água de adsorção ou hidratação na amostra.

Os resultados indicam que a absorção de água se estabilizou nas medidas com 20 e 30 dias, e que a absorção foi crescente em função da umidade relativa controlada nos frascos, observamos também uma aparência de gel da amostra quando em exposição a partir da UR de 43,2%. A tabela 1 abaixo mostra o incremento de massa e as razões molares e mássicas finais nas amostras após estabilização da massa contida nos frascos submetidos à UR controlada.

*Tabela 1 – Absorção de umidade do C<sub>12</sub>DAO sob atmosfera com UR controlada, aumento de massa e razões molares e mássicas de C<sub>12</sub>DA/H<sub>2</sub>O*

Soluções saturadas - UR tabelada (%) <sup>21</sup>	Ganho de massa - 30 dias (%p)	Razão molar C <sub>12</sub> DAO / Água	Razão massa C <sub>12</sub> DAO / Água	Mesofases 25°C (diagrama fases C <sub>12</sub> DAO/Água) Conforme Ref. <sup>6</sup>
LiCl 11,30 ± 0,27	2,5%	1 / 0,3	98 / 2	Cristal
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 43,2 ± 0,4	19,3%	1 / 2,3	84 / 16	Lamelar
NaCl 75,29 ± 0,12	33,2%	1 / 4,0	75 / 25	Lamelar
KCl 84,34 ± 0,26	45,3%	1 / 5,4	69 / 31	Cúbica ou lamelar
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 97,3 ± 0,5	83,4%	1 / 10	55 / 45	Hexagonal

As composições obtidas após estabilização das massas puderam ser correlacionadas ao diagrama de fases binário C<sub>12</sub>DAO / H<sub>2</sub>O, descrito na literatura <sup>6</sup> conforme figura 10 a seguir. Verificamos que as composições em água e C<sub>12</sub>DAO correspondem às regiões do diagrama de fases lamelares, cúbicas e hexagonais.



*Figura 10 – Diagrama de fases binário C12DAO / H2O com a inclusão em vermelho dos pontos relacionados às composições obtidas na tabela 1. Diagrama de fases /Retirado da referência <sup>6</sup>*

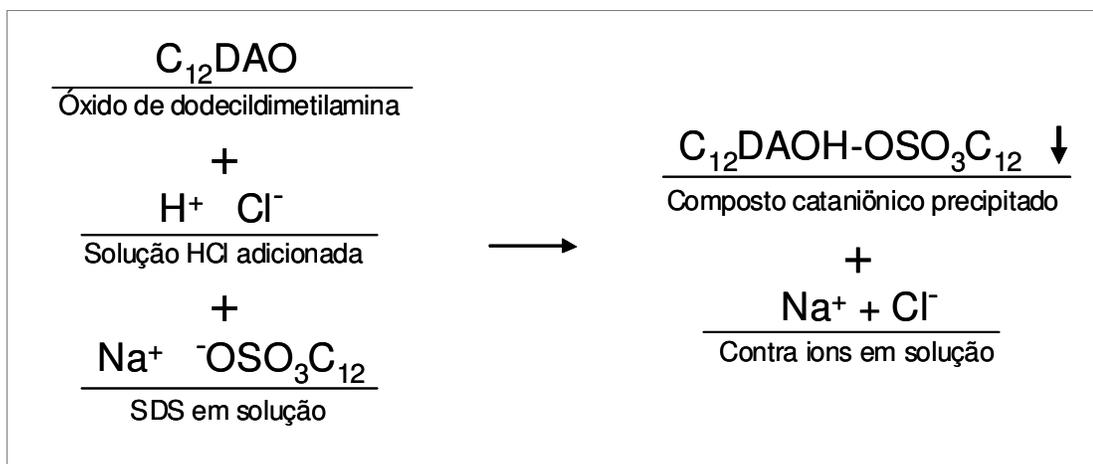
Na figura 11 temos a aparência de algumas das composições obtidas após os 30 dias de equilíbrio com atmosfera com URs controladas, na situação com UR de 11,30 % observamos aparência de cristais, e nas demais situações, URs de 84,3 e 97,3%, aparência de material gelificado ou cristais líquidos.



*Figura 11 – Aparência das amostras submetidas à atmosfera com umidade relativa controlada*

### **2.2.2 – Preparação do surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

A preparação do composto cataniônico objeto deste estudo consistiu na precipitação do sal formado pelo surfatante aniônico dodecilsulfato de sódio (SDS) e o cloridrato dodecildimetil-N-hidroxiâmônio (C<sub>12</sub>DAOHCl) que é obtido pela protonação em água do C<sub>12</sub>DAO utilizando solução diluída de ácido clorídrico, conforme figura 12.



*Figura 12 – Reação de obtenção do composto cataniônico de SDS e C<sub>12</sub>DAOHCl*

A preparação consistiu na mistura dos compostos pela ordem, C<sub>12</sub>DAO + SDS + água + solução aquosa de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (diluída a partir do estoque de ácido clorídrico concentrado PA), com a precipitação do sal cataniônico na adição do último reagente. O procedimento contemplou também a purificação do material, onde os contra-íons, sódio e cloreto, foram removidos, bem como o excesso de qualquer dos surfatantes de partida e mesmo do excesso de ácido clorídrico.

Realizamos o experimento com proporção estequiométrica dos surfatantes e excesso molar de 5% do HCl sobre a quantidade de C<sub>12</sub>DAO. Este excesso visou reduzir ao máximo a concentração de C<sub>12</sub>DAO (não protonado) em solução. A preparação foi realizada para atingir 5% de surfatantes totais sobre a massa total da preparação.

Após a mistura dos reagentes obtivemos uma fase sólida precipitada e fase aquosa, a mistura foi então acondicionada em baixa temperatura (7°C) por 24 horas, e posteriormente filtrada.

A purificação foi realizada por filtração em funil de Buchner, e a solução resultante testada para presença de cloreto pela adição de solução de nitrato de prata  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Neste primeiro efluente da filtração percebemos elevada turvação pela quantidade de íons cloreto na solução removida da preparação na filtração.

A purificação prosseguiu por recristalização, em um procedimento onde o composto foi integralmente solubilizado em etanol absoluto em temperatura ambiente, e novamente precipitado pela adição de metade do volume em água à mistura. A mistura do composto precipitado e a solução aquosa foi então filtrada em funil de Buchner e efetuamos novo teste para detecção de íons cloreto no efluente de filtração.

Na primeira recristalização detectou-se pequena turvação pela adição de nitrato de prata ao efluente da filtração, e na segunda recristalização não se detectou mais a presença de íon cloreto. Estabelecemos então um procedimento com duas recristalizações. Consideramos este procedimento adequado também em vista da estabilização da tensão superficial do efluente de filtração, a solução alcoólica, a partir da segunda recristalização, indicando que os surfatantes em excesso foram removidos nesta etapa.

O aspecto do sal cataniônico obtido, o dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxilamônio, é de pequenas plaquetas brancas, com aparência bastante “seca” e sem aparente tendência de absorção de umidade do ambiente. Observamos também que na 2<sup>o</sup> recristalização que não havia qualquer tendência da solução em água/etanol à formação de espuma.

O teste negativo para íons cloreto no efluente, a estabilização da tensão superficial dos efluentes de filtração e a ausência de espuma neste material indicam que o processo de purificação foi bem sucedido no sentido de remover os contra-íons, o

excesso de ácido clorídrico e o excesso de qualquer dos surfatantes precursores utilizados.

O rendimento do processo de preparação proposto foi de 75%.

## **2.3 – Resultados e discussão**

### **2.3.1 – Formação de hidratos**

Visando avaliar a tendência do surfatante cataniônico de formar hidratos submetemos a amostra a uma condição exigente de secagem e posteriormente a um frasco com umidade relativa próxima a saturação, a massa do composto foi acompanhada e ao final do experimento determinamos a quantidade absorvida de água e a proporção molar cataniônico/água.

O composto cataniônico foi triturado em cadinho e submetido ao liofilizador pelo tempo de 12 horas visando a remoção máxima de água da amostra. Medimos a massa inicial de composto que foi depositada sob um suporte plástico em um frasco de vidro fechado que continha no fundo a solução saturada de sulfato de potássio em equilíbrio com o mesmo sal não dissolvido. A atmosfera no frasco foi então controlada com umidade relativa de 97% <sup>21</sup>.

A amostra foi mantida sob atmosfera com UR controlada e a massa da amostra foi acompanhada a cada sete dias, o tempo total de equilíbrio foi de 30 dias, prazo em que observamos estabilização da massa nas amostras contidas nos suportes

plásticos. O experimento foi realizado em duplicata com boa concordância da porcentagem de absorvida de água (cerca de 2% de diferença entre medidas).

O incremento de massa observado foi de 3,3%, e a proporção molar entre o composto cataniônico e água absorvida foi de 1:1, ou seja, o composto apresentou a formação de hidrato com 1 molécula de água.

### **2.3.2 – Solubilidade em água e solventes orgânicos**

O composto cataniônico foi avaliado em relação a suas propriedades de solubilidade em diferentes solventes. Observamos que a solubilidade em água é aparentemente muito baixa, não houve solubilização aparente na concentração de 0,5% p/v (5000 mg.L<sup>-1</sup>) mesmo sob aquecimento e agitação por algumas horas.

A solubilidade em alguns solventes foi avaliada qualitativamente em concentrações de aproximadamente 0,5% p/v, conforme a tabela 2 a seguir.

*Tabela 2 – Solubilidade do composto cataniônico em solventes, misturas 0,5% p/v*

Solvente	Temp. ambiente ~ 25°C	Temperatura ~ 50°C
Etanol absoluto	Solúvel (Conc. limite 38% p/v)	Solúvel
Acetato de etila	Insolúvel	Solúvel <sup>(1)</sup>
Acetona	Insolúvel	Solúvel
Óleo mineral parafínico (Nujol)	Insolúvel	Insolúvel
n-heptano	Insolúvel	Insolúvel
Óleo de soja comercial	Insolúvel	Insolúvel
Xileno	Insolúvel	Solúvel
Clorofórmio	Solúvel	Solúvel
<sup>(1)</sup> Precipita sob resfriamento ou adição de pequena quantidade de água		

Os resultados da tabela 2 mostram a solubilidade do composto (acima de 0,5 % p/v) em solventes polares como etanol absoluto e clorofórmio em temperatura ambiente, e acetato de etila e acetona em temperatura de aproximadamente 50°C, em contraste com a baixa solubilidade em água.

Notamos também que o composto quando solubilizado em etanol absoluto na quantidade aproximada de 0,5% continuo solúvel com a adição de água a até cerca de 20% do volume de solvente, esta característica inclusive foi utilizada no procedimento de recristalização do composto.

Veremos adiante, na discussão de possíveis aplicações, que um solvente capaz de solubilizar o composto cataniônico é um requisito importante para possibilitar o transporte do composto para onde se espera o desempenho do composto como surfatante, ou melhor, nas interfaces água/óleo, água/ar, água/sólidos, etc. No experimento de solubilização de etanol foi possível atingir 38% p/v de concentração do composto em etanol absoluto, a dissolução foi realizada com agitação de tubo de ensaio em aparelho de vortex.

Dos solventes apolares observamos somente solubilidade no xileno, que tem característica aromática, em contraste à insolubilidade em solventes apolares alifáticos como n-heptano e óleo mineral parafínico.

A solubilidade do composto em água foi mais bem avaliada através de procedimento que visou determinar o seu produto de solubilidade (Kps) aproximado e sua solubilidade na temperatura de 25°C. O procedimento consistiu na preparação de soluções do SDS e do C<sub>12</sub>DAO em pH reduzido para entre 1 e 2 com solução 0,5 mol.L<sup>-1</sup> de ácido clorídrico e observação da ocorrência de turvação ou precipitação pelo período de 30 dias nas misturas com concentrações conhecidas.

A solução de C<sub>12</sub>DAO precisa estar em baixo pH para que a forma protonada do óxido de amina predomine e esteja disponível para a precipitação com SDS.

Considerando os valores obtidos na ref. <sup>8</sup>, pKa entre 4,8 a 5,0 para os unímeros de C<sub>12</sub>DAO, e pKm entre 5,6 e 6,0 para as espécies em micelas, constatamos que com pH entre 1 e 2 teríamos a quase totalidade das moléculas do C<sub>12</sub>DAO em estado protonado.

Preparamos as misturas em concentrações equimolares dos surfatantes precursores e observamos a precipitação em misturas com concentrações entre 0,1 e 1 mmol.L<sup>-1</sup> de cada composto. A partir deste primeiro experimentos refinamos a estimativa da

solubilidade a partir de misturas de solução  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de SDS com diferentes proporções da solução  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  de  $\text{C}_{12}\text{DAO}$  em baixo pH. Adicionalmente, observamos que a precipitação da solução de maior concentração foi observada após vários dias de preparação, e mantivemos a observação até 30 dias com temperatura controlada em  $25^\circ\text{C}$ .

A partir da proporção onde se observou a precipitação estimamos a solubilidade e o produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) do composto cataniônico em água destilada:

- Solubilidade: menor que  $0,37 \text{ mmol.L}^{-1}$  ou menor que  $185 \text{ mg.L}^{-1}$
- $K_{ps}$  estimado:  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$

A solubilidade é expressa como “menor que” em função da questão da ionização do óxido de amina, que mesmo em pH baixo apresenta quantidades do  $\text{C}_{12}\text{DAO}$ , e da metodologia para determinação que identificou a concentração mínima onde há precipitação do composto cataniônico.

Para efeito de comparação, o valor obtido para a solubilidade do composto cataniônico é muito inferior à solubilidade de seus precursores, que é da ordem de algumas gramas por litro, e inferior até mesmo à CMC destes mesmos precursores em água destilada<sup>10</sup>: SDS, cuja CMC é de  $8 \text{ mmol.L}^{-1}$  ( $1,86 \text{ g.L}^{-1}$ ), e  $\text{C}_{12}\text{DAO}$ , cuja CMC é de  $1,6 \text{ mmol.L}^{-1}$  ( $461 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Veremos adiante que a solubilidade em água é um requisito importante para a exploração em aplicações.

### 2.3.3 – Comportamento termotrópico e efeito da temperatura sobre a solubilidade

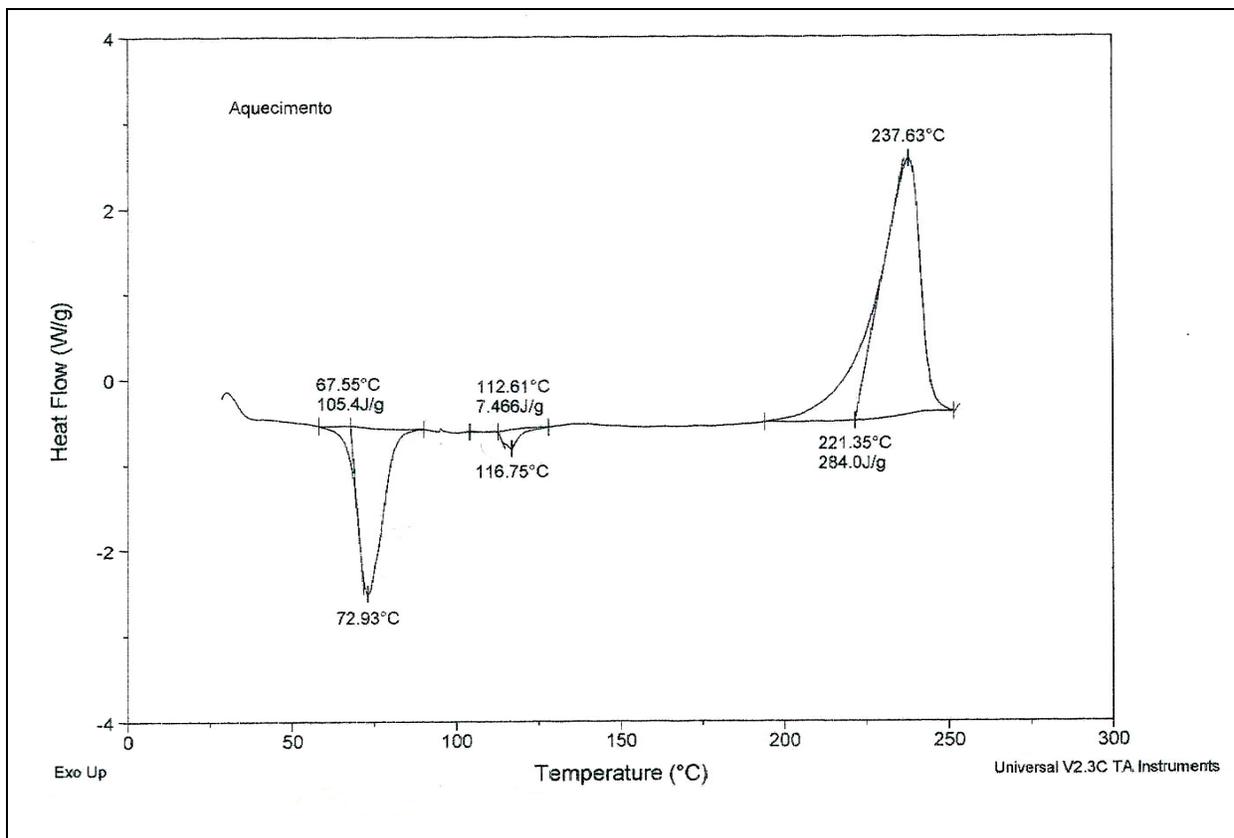
Conforme relatado na introdução deste trabalho, um dos interesses no estudo dos compostos cataniônicos reside na compreensão de sua capacidade de formação de mesofases em misturas binária com água, característica essencial de um surfatante e que está relacionado a algumas possibilidades de aplicação.

Laughlin<sup>6</sup> utiliza alguns critérios relevantes para a caracterização de um composto surfatante, como a existência de fases organizadas e a existência de ponto Kraft menor que o ponto de fusão de um composto em mistura binária aquosa, com conseqüente existência de fases organizadas acima da linha de Kraft.

Avaliamos o composto cataniônico pela técnica de DSC, calorimetria diferencial de varredura, (TA Instruments, Modelo 2910) em atmosfera de ar e taxa de aquecimento de  $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até a temperatura de  $250^{\circ}\text{C}$ . Observamos dois eventos endotérmicos, o primeiro com início (*onset*<sup>†††</sup>) em  $68^{\circ}\text{C}$  e mínimo em  $73^{\circ}\text{C}$ , e o segundo evento, de magnitude bastante inferior (área do pico), com início em  $113^{\circ}\text{C}$  e mínimo em  $117^{\circ}\text{C}$ . (Figura 13)

---

††† Consideramos na análise destes experimentos a temperatura de início do evento, denominado *onset*, e que representa melhor aproximação para a temperatura de transição de fase.



*Figura 13 – Curva de DSC do composto cataniônico*

Nesta curva de DSC observamos também evento exotérmico iniciado em aproximadamente 190°C e máximo em 238°C, possivelmente oriundo da decomposição do composto, hipótese reforçada pelo estudo da amostra por análise termogravimétrica, TGA (TA Instruments, Modelo 2050), onde observamos a perda de massa a partir da temperatura de 150°C. (Figura 14).

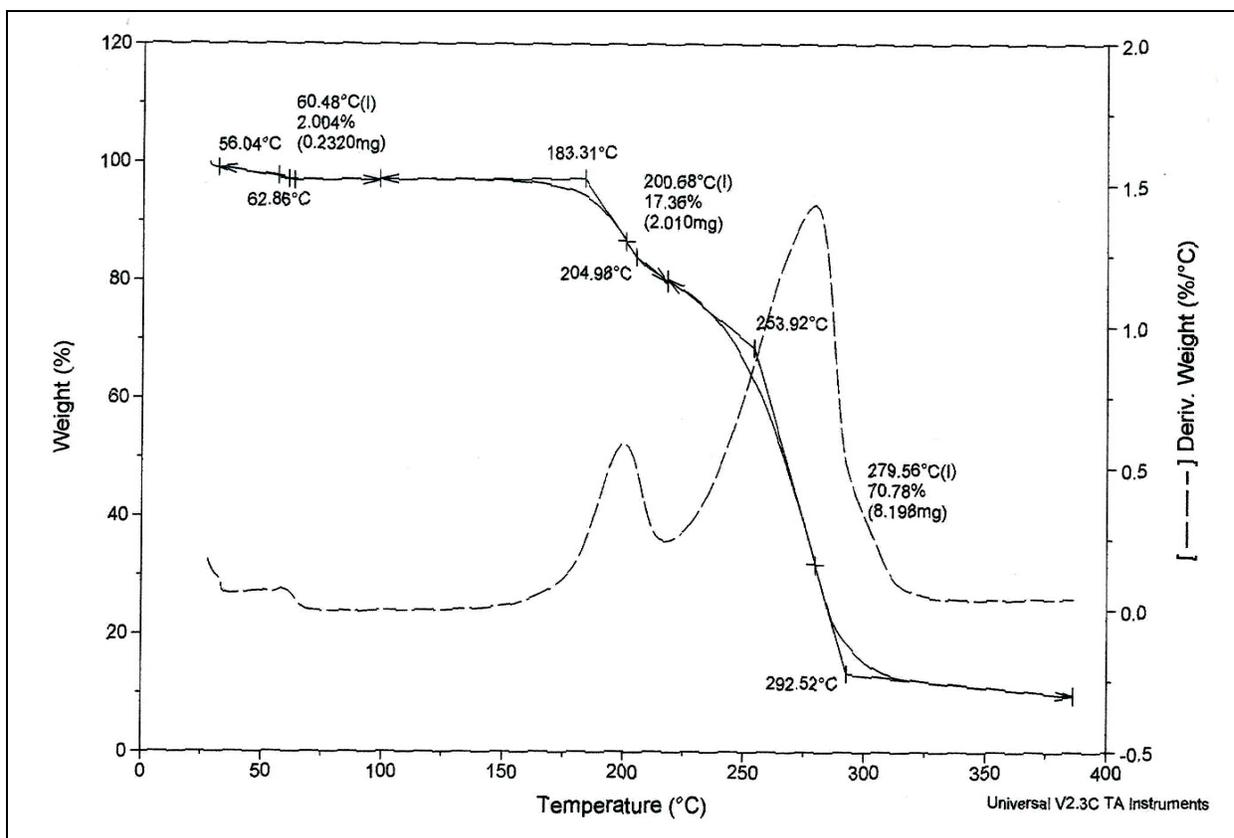


Figura 14 – Curva de TGA com taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

O ponto de fusão foi avaliado por outra técnica, a observação visual do material em capilar submetido à taxa de aquecimento de  $0,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Neste experimento observamos o aparente início da fusão (aparecimento de fase líquida) em temperatura de  $90,4^{\circ}\text{C}$ . O experimento foi repetido algumas vezes com boa concordância dos resultados, a diferença máxima entre medidas foi de  $1^{\circ}\text{C}$ .

Avaliamos também a amostra do composto cataniônico em mistura com água ( $0,5\%$  p/v), em incrementos de aproximadamente  $5^{\circ}\text{C}$  mantendo a mistura em cada temperatura por aproximadamente 24 horas. Neste experimento observamos que a partir de  $50^{\circ}\text{C}$  há dispersão parcial do composto na solução, e não observamos

aparente dissolução significativa (desaparecimento total do sólido no tubo) em temperatura de até 100°C.

Os resultados obtidos indicam um evento endotérmico em 68°C, em temperatura inferior ao ponto de fusão de 90,4°C observado visualmente no capilar. A avaliação da temperatura de dissolução, também visual, demonstrou alguma dissolução em temperatura da ordem de 50°C, evidenciado pela turvação da mistura e formação de uma dispersão com boa estabilidade, porém sem dissolução total até a temperatura de 100°C.

Entendemos que estas diferenças podem ser devidas a uma transição de fase do material em 68°C para alguma fase líquido-cristalina com a mesma aparência de sólido branco. Transições semelhantes foram descritas por Marques na referência <sup>22</sup>.

Smirnova et al, <sup>8</sup> promoveu estudos sobre a temperatura de solubilização de mistura de SDS e C<sub>12</sub>DAO sob variadas concentrações de ácido clorídrico. A temperatura de solubilização obtida na condição estequiométrica SDS / C<sub>12</sub>DAO e com excesso molar de HCl sobre o C<sub>12</sub>DAO foi da ordem de 50°C, valor bastante inferior ao determinado para o composto cataniônico isolado neste trabalho (>100°C).

O sistema estudado na referência <sup>8</sup> é bastante diferente do sistema em estudo, uma vez que a quantidade molar de HCl utilizada, apesar de em excesso molar sobre o óxido de amina, promoveu a protonação de cerca de 80% deste surfatante, como pode ser verificado na curva de pH x fração molar de HCl sobre C<sub>12</sub>DAO nesta mesma referência. Nesta situação temos uma composição de 3 espécies surfatantes além dos contra-íons presentes na preparação.

Esperávamos para o composto cataniônico uma temperatura de Kraft superior ao reportado no sistema estudado na referência <sup>8</sup>, que apesar de quimicamente similar,

apresenta diferenças significativas, o composto cataniônico foi preparado em estequiometria exata 1/1 e sem a presença de sais dos contra-íons.

A avaliação do composto por Calorimetria Diferencial de Varredura demonstrou eventos endotérmicos abaixo do ponto de fusão observado na avaliação em tubo capilar, e sugere a ocorrências de transições de fase abaixo da temperatura de fusão do material.

Avaliamos a amostra do composto cataniônico objeto deste trabalho por microscopia de luz polarizada nas temperaturas de 25, 80 e 120°C, sendo que na temperatura de 80°C estamos acima da temperatura observada no DSC para o primeiro pico endotérmico do DSC (*onset* em 68°C) e abaixo do ponto de fusão observado na determinação em tubo capilar de, 90,4°C.

O objetivo do estudo com microscopia óptica de luz polarizada é a identificação de fases birrefringentes, que apresentam desvio do plano da luz polarizada e brilho na imagem do microscópio.

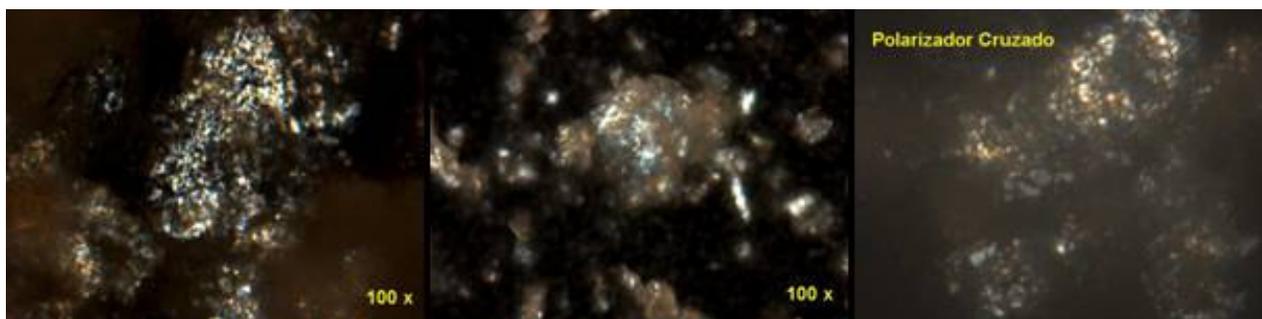
A amostra foi então moída em cadinho, depositada em placa de vidro e acondicionada em estufa por 3 horas na temperatura desejada. As imagens no microscópio foram tomadas rapidamente após transferência da amostra da estufa para o equipamento (Olympus BX – 51).

Na figura 15 estão as imagens do microscópio com polarizadores cruzados na temperatura de 25°C e ampliação de 100 vezes, nesta imagem observamos pequeno brilho na amostra e o material apresentava-se como um sólido em pó, sem qualquer deformação quando pressionado entre as placas, ou aderência a esta.

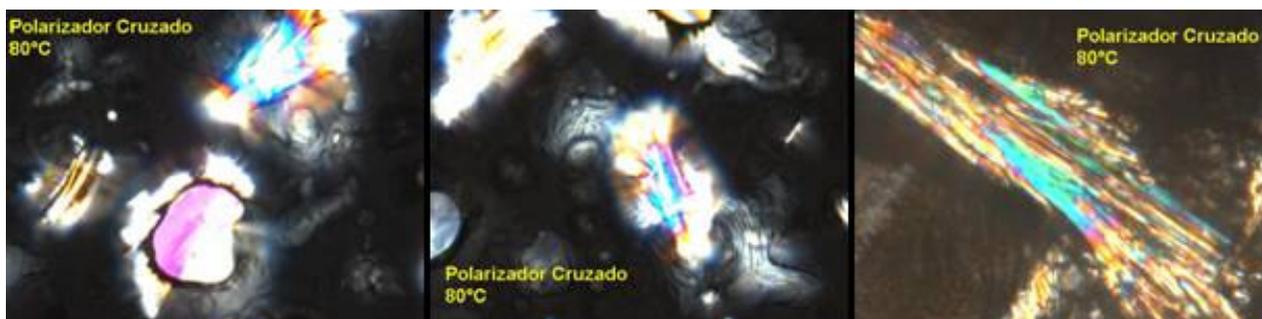
Na figura 16 a mesma amostra é submetida ao microscópio na temperatura de 80°C e ampliação de 25 vezes, observamos maior brilho sob a luz polarizada e

consistência bastante diferente da amostra a 25°C, em termos de apresentar as partículas do pó com certa adesão à placa de vidro e deformáveis quando pressionadas entre as placas.

Na temperatura de 120°C a amostra apresentou-se líquida e sem qualquer brilho sob observação no microscópio de luz polarizada.



*Figura 15 – Imagens de microscópio com polarizadores cruzados, temperatura de 25°C (ampliação 100 X)*



*Figura 16 – Imagens de microscópio com polarizadores cruzados, temperatura de 80°C (ampliação 25 X)*

Os resultados observados nestes experimentos reforçam a hipótese de transição de fases em temperatura inferior ao ponto de fusão. As imagens na temperatura de 80°C apresentam maior brilho que na temperatura de 25°C, e conseqüente maior birrefringência, além da aparente alteração da consistência do material, de sólido cristalino para um material deformável. Importante notar que nas duas temperaturas a aparência branca do material é a mesma, portanto não detectável no experimento de determinação do ponto de fusão com tubo capilar.

Na referência <sup>22</sup> Silva e Marques apresentam estudos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia de luz polarizada para alguns surfatantes cataniônicos e discutem a ocorrência de comportamento termotrópico. Os compostos estudados apresentam variadas fases líquido-cristalinas entre a sua fase cristalina e a fase líquida isotrópica, e os autores correlacionam a ocorrência deste comportamento à natureza dos grupos polares e às configurações das cadeias hidrocarbônicas dos compostos cataniônicos objetos daquele estudo.

### **2.3.4 – Tensão superficial**

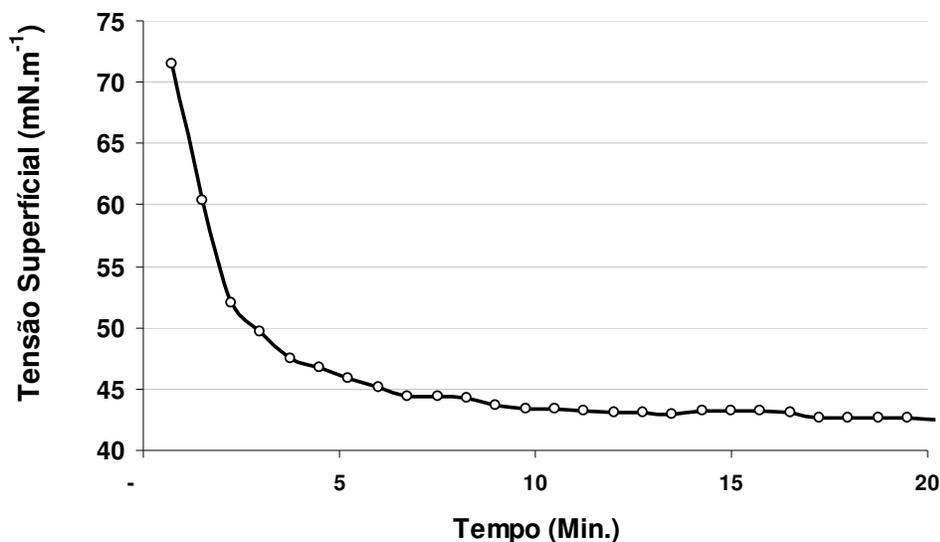
Um critério relevante para a caracterização de um surfatante está na capacidade de redução da tensão superficial, e experimentos foram realizados visando avaliar esta característica. A tensão superficial foi determinada para a solução saturada do composto cataniônico por dois métodos distintos, o método do anel de Noüy (equipamento KSV, modelo Sigma 701), e pelo método da gota pendente (Equipamento Dataphysics-OCA 15 – SCA 20), com os resultados na tabela 3, para medidas realizadas na temperatura de 25°C.

A solução saturada foi obtida pela mistura de 0,5% p/v do composto cataniônico em água destilada e agitação por 24 horas na temperatura de 25°C, e posterior remoção do sobrenadante após decantação do composto cataniônico não dissolvido. A solubilidade do composto foi avaliada no item 2.3.2 e considerada menor que 0,37 mmol.L<sup>-1</sup> (ou menor que 185 mg.L<sup>-1</sup>).

*Tabela 3 – Tensão superficial de soluções saturadas do composto cataniônico*

Método	Tensão superficial (mN.m <sup>-1</sup> ) Temperatura 25°C
Anel de Noüy	33,0 ± 0,2
Gota Pendente	Inicial = 71,6 Após 30 minutos = 42,0

Observamos no método da gota pendente que a redução da tensão superficial ocorreu de forma lenta e gradual, com a estabilização da medida ocorrendo apenas após 20 minutos da formação da gota e sua interface com o ar, indicando também propriedades dinâmicas lentas na saturação da superfície. (Figura 17)



*Figura 17 – Estabilização da Tensão superficial da solução saturada do composto cataniônico ao longo do tempo - Método da Gota Pendente - 25°C*

Nas duas técnicas de medida utilizadas observamos uma diferença significativa na tensão superficial (cerca de 10 mN.m<sup>-1</sup>), e que interpretamos pelo efeito de adsorção do composto cataniônico dissolvido na solução sobre o anel metálico, o que modifica sua molhabilidade e provoca desvios na técnica do anel de Noüy, com obtenção de valores inferiores de tensão superficial.

A referência <sup>23</sup> apresenta uma discussão entre as diferentes técnicas de medida de tensão interfacial, reportando o possível desvio nas medidas em técnicas como o anel do Noüy e Placa de Wilhemy, em que a adsorção de surfatantes nas interfaces das peças metálicas com a solução altera a sua característica de molhabilidade.

A técnica da gota pendente apresenta menor susceptibilidade a desvios devido à característica de adsorção dos surfatantes, de forma que consideramos este resultado

de tensão superficial como mais próximo do correto para a solução saturada do composto cataniônico.

A referência <sup>15</sup> reporta que compostos cataniônicos apresentam maior atividade de superfície devido à maior tendência, em mesmas concentrações, à adsorção do par iônico cataniônico, do que soluções de seus surfatantes.

Varade et al. <sup>10</sup> reportam as curvas de tensão superficial para misturas de SDS e C<sub>12</sub>DAO em pH natural (sem adição de ácidos) em diferentes proporções, vide figura 18. Nota-se neste estudo que a tensão superficial para as misturas é inferior a das soluções puras de C<sub>12</sub>DAO e SDS, refletido tanto em menor CMC quanto em menor valor do patamar de tensão superficial acima da CMC.

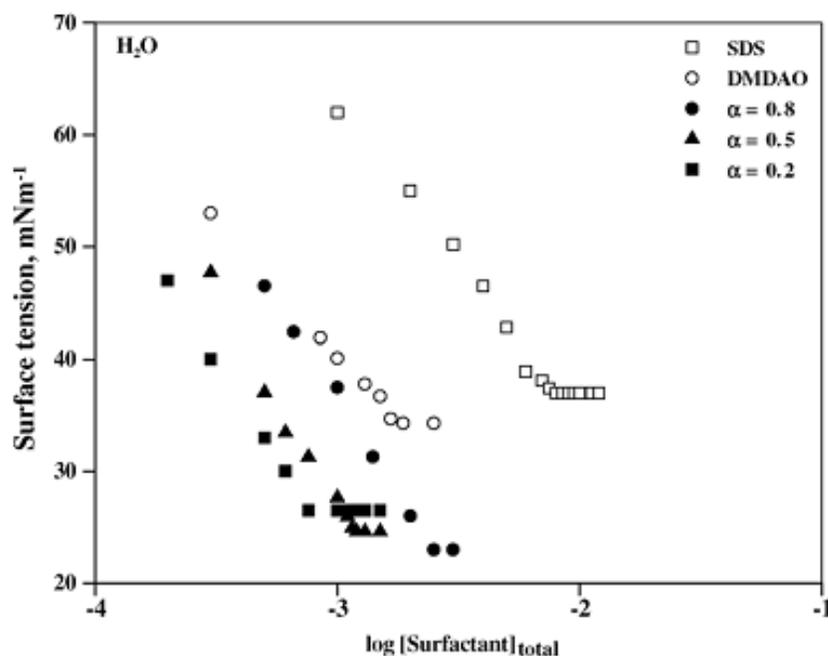


Figura 18 – Tensão superficial para soluções de C<sub>12</sub>DAO, SDS e mistura de C<sub>12</sub>DAO (descrito como DMDAO no gráfico) e SDS, α – fração molar de SDS nas mistura / Retirado da Referência <sup>10</sup>

As tensões superficiais de soluções dos surfatantes precursores C<sub>12</sub>DAO e SDS em pH natural foram determinadas pelo método da gota pendente na temperatura de 25°C e em concentrações inferiores e superiores as suas CMCs, tabela 4.

Na tabela 4 verificamos que os valores das tensões superficiais das soluções de C<sub>12</sub>DAO e SDS na concentração de 15 mmol.L<sup>-1</sup> (acima das CMCs de cada surfatante, que são de respectivamente de 1,6 e 8,0 mmol.L<sup>-1</sup> <sup>10</sup>) estão entre 31 e 33 mN.m<sup>-1</sup>, e com estabilização rápida da medida, em no máximo 20 segundos.

*Tabela 4 – Tensão superficial de soluções de C<sub>12</sub>DAO e SDS*

Surfatante	Concentração mmol.L <sup>-1</sup>	Tensão superficial 25°C Método da gota pendente (mN.m <sup>-1</sup> )
C <sub>12</sub> DAO	0,1	58,5
C <sub>12</sub> DAO	0,5	38,4
C <sub>12</sub> DAO	15	32,7
SDS	1,0	51,5
SDS	3,0	35,4
SDS	15	31,2

A medida de tensão superficial para o composto cataniônico (método da gota pendente) apontou o valor de 42 mN.m<sup>-1</sup>, superior ao dos surfatantes puros em pH natural, porém, no caso da medida do composto cataniônico, a medida foi realizada

em sua solução saturada, abaixo do ponto Kraft, e em menor concentração total na solução, inferior a 0,37 mmol.L<sup>-1</sup>.

Os valores obtidos para a tensão superficial indicam efeito do composto sobre a tensão superficial da água com lenta dinâmica de saturação da superfície, indicando a presença de efeito surfatante do composto, mesmo que em baixa concentração devido à sua baixa solubilidade em água.

### **2.3.5 – Capacidade de umectação de superfícies**

A partir da constatação de que a solução saturada do composto cataniônico proporciona redução da tensão superficial em relação à água destilada, planejamos avaliar a capacidade de umectar uma superfície hidrofóbica a partir de um teste prático bastante utilizado na avaliação de surfatantes comerciais.

O teste consiste em submeter uma meada de fio de algodão não processado (sem tratamento para limpeza) a uma solução do surfatante e avaliar o tempo necessário para promover a molhabilidade do material. Esta metodologia é padronizada pela norma ASTM D 2281-68 (2005)<sup>§§§</sup> e pela AATCC 17 (1985)<sup>\*\*\*\*</sup>. A figura 19 apresenta o arranjo experimental. O algodão sem tratamento apresenta pouca afinidade pela água em função de compostos hidrofóbicos presentes no material natural.

---

§§§ *ASTM – American Society for Testing and Materials*

\*\*\*\* *AATCC - American Association of Textile Chemists and Colorists*



*Figura 19 – Aparato experimental para avaliação do tempo de umectação de meada de algodão*

O teste é conduzido mergulhando a meada presa a um peso em uma proveta com a solução do surfatante, em geral com concentrações de 0,25 a 2,0 g.L<sup>-1</sup>, e medindo o tempo necessário para que a meada seja “molhada” e depositada no fundo da proveta.

Neste teste, em geral, observamos que surfatantes com boas propriedades dinâmicas, ou melhor, rápida difusão na solução e rápida saturação da superfície, proporcionam baixo tempo de umectação da meada de algodão, da ordem de alguns segundos, enquanto que surfatantes de maior massa molar e lenta difusão levam muito tempo para promover a molhabilidade, e alguns deles não molham a meada mesmo em tempo superior a 10 minutos.

Observamos no teste realizado com a solução saturada do composto cataniônico, que não houve umectação no tempo de 10 minutos, indicando que o composto comporta-se como um surfatante de lenta dinâmica e/ou baixa capacidade de

umectação, ou ainda que a quantidade solúvel não fosse suficiente para promover a molhabilidade de toda a área de contato da água com a superfície dos fios de algodão.

Importante ressaltar que a quantidade de surfatante na solução saturada é inferior a  $185 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto que o protocolo usual do teste é aplicável à soluções de surfatantes com concentrações de 250 a  $2000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **2.3.6 – Efeito da adição de cloreto de sódio sobre as propriedades surfatantes e temperatura de dissolução**

A partir da constatação da baixa solubilidade do composto cataniônico algumas abordagens foram avaliadas visando incrementar a sua solubilidade e aumentar as possibilidades de aplicação do composto como surfatante. A adição de sal cloreto de sódio e de SDS (Item 3.3.7) foram abordagens avaliadas.

A preparação do composto cataniônico envolveu a reação de precipitação e remoção dos contra-íons, e no experimento descrito a seguir, adicionamos o cloreto de sódio de maneira controlada e avaliamos o efeito sobre a tensão superficial, solubilização do composto e formação de espuma. Adicionalmente realizamos experimentos com o objetivo de avaliar a temperatura de dissolução do composto cataniônico em misturas 0,5% p/v com soluções de diferentes concentrações de NaCl.

O experimento de avaliação do efeito do NaCl nas propriedades surfatantes consistiu na preparação de uma mistura com 0,5% p/v do composto cataniônico e água destilada sob agitação por 24 horas, de forma a obter uma solução saturada em equilíbrio com o sólido insolúvel. O cloreto de sódio foi adicionado em porções à mistura e agitado por 10 minutos, ao que se avaliou qualitativamente a formação de

espuma e eventual dissolução do corpo de fundo. Alíquotas do sobrenadante após decantação foram retiradas para medida da tensão superficial pelo método do anel de Noüy. As composições e resultados estão descritos na tabela 5. Este experimento foi denominado série 1.

A medida da tensão superficial pelo método do anel de Noüy foi escolhida em função da disponibilidade da técnica no laboratório, porém, como discutido anteriormente, as medidas sofrem influência da adsorção do surfatante no anel e os valores são usados apenas para acompanhamento da tendência da tensão superficial.

O experimento foi repetido, porém com agitação por 24 horas após a adição de cada porção de cloreto de sódio, de forma a minimizar efeitos cinéticos relacionados à dissolução do composto cataniônico. Denominamos esta nova seqüência de experimentos de série 2. Constatamos que não houve diferença significativa nas observações para o experimento com maior ou menor tempo de equilíbrio após adição do cloreto de sódio. (A série 2 não será detalhada neste trabalho).

*Tabela 5 – Efeito da adição de cloreto de sódio sobre mistura de composto cataniônico em equilíbrio com sua solução saturada – Série 1 –  
Mistura em 10 minutos com cada porção de NaCl*

Concentração NaCl solução (g.L <sup>-1</sup> )	Razão molar NaCl / Cataniônico	Espuma sob agitação manual	Dissolução aparente do composto	T. Superficial – Método anel Noüy (mN.m <sup>-1</sup> )
Zero	Zero	Não há	Não há	33,3 ± 0,3
6,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,10	Não há	Não há	32,1 ± 0,3
6,0 x 10 <sup>-1</sup>	0,95	Pequena com quebra em 3 segundos	Não há	33,4 ± 0,4
5,6	8,9	Pequena com quebra em 5 segundos	Mínima	31,3 ± 0,6
10,6	17	Pequena com quebra em 5 segundos	Mínima	31,0 ± 0,1
20,6	33	Persistente e não volumosa	Amostra turva, com redução do precipitado	30,0 ± 0,2
71,8	114	Persistente e Espessa	Amostra turva, sem precipitado	28,7 ± 0,5

Neste experimento esperamos que a força iônica, aumentada pela adição do sal, reduza o coeficiente de atividade dos íons do composto cataniônico e aumente sua solubilidade para manter constante o valor do produto de solubilidade do composto.

Levantamos na referência <sup>24</sup> os valores experimentais para os coeficientes de atividade dos íons em solução de cloreto de sódio, e para a concentração de 72,8 g.L<sup>-1</sup> (aproximadamente 1 mol.kg<sup>-1</sup>) temos o valor de  $\gamma = 0,657$ . A partir deste

número estimamos um incremento de 52% na concentração de cada íon do composto cataniônico na solução, ou incremento de 52% em sua solubilidade total, conforme detalhado a seguir.

O cálculo foi realizado considerando a expressão do produto de solubilidade do surfatante cataniônico, conforme equação 7, expressa em termos das atividades dos íons produzidos a partir de sua dissociação, na unidade de  $\text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$ :

$$\text{Equação 7: } Kps = a_{C_{12}DAOH^+} \cdot a_{C_{12}OSO_3^-}$$

Na equação 8 o Kps é expresso em função das concentrações dos íons, destacando o coeficiente de atividade para cada íon resultante da dissociação:

$$\text{Equação 8: } Kps = \gamma_{C_{12}DAOH^+} \cdot [C_{12}DAOH^+] \cdot \gamma_{C_{12}OSO_3^-} \cdot [C_{12}OSO_3^-]$$

As concentrações dos íons  $C_{12}DAOH^+$  e  $C_{12}OSO_3^-$  em solução e seus coeficientes de atividades são iguais, e podemos reescrever a expressão do Kps conforme equação 9 abaixo, onde o termos [íons] representa a concentração ( $\text{mol}^{-1}$  relativa à solubilidade total do surfatante cataniônico em solução):

$$\text{Equação 9: } Kps = \gamma^2 \cdot [ions]^2$$

Na preparação utilizada temos a mistura do surfatante cataniônico com a solução de cloreto de sódio, e temos os íons oriundos da dissociação do composto cataniônico em equilíbrio com os íons cloreto e sódio.

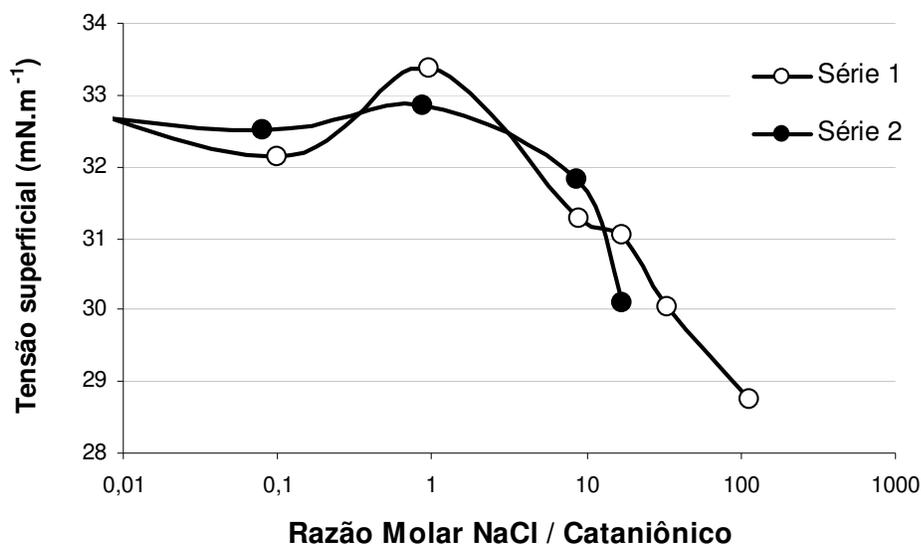
Para a mistura em equilíbrio termodinâmico consideramos que todos os íons em solução têm o igual coeficiente de atividade, e aproximamos para o valor de 0,657<sup>24</sup>

Finalmente, se a presença do sal NaCl dissolvido reduz o coeficiente de atividade para o valor de 0,657, a concentração dos íons do surfatante cataniônico precisa se elevar na proporção do coeficiente de atividade para manter constante o valor do  $K_{ps}$ . Desta forma a concentração do composto cataniônico se eleva conforme a equação 10, com incremento estimado em 52% na solubilidade total do composto cataniônico.

$$\text{Equação 10: } [ions]^2 = \frac{1}{\gamma^2}$$

$$\text{Equação 11: } [ions] = 1,52$$

O experimento realizado e sumarizado na tabela 5 mostrou que há efeito sobre a tensoatividade do composto cataniônico a partir de concentrações de  $5 \text{ g.L}^{-1}$  de NaCl, quando se observa a ligeira formação de espuma e redução da tensão superficial em cerca de  $2 \text{ mN.m}^{-1}$ , e em concentrações superiores;  $72,8 \text{ g.L}^{-1}$  por exemplo; observamos redução da tensão superficial em cerca de  $4 \text{ mN.m}^{-1}$ . Os resultados da tensão superficial das preparações estão descritas na tabela 5 e figura 20, em função da razão molar NaCl/cataniônico.



*Figura 20 – Tensão superficial, método do anel de Noüy das soluções saturadas de composto cataniônico sob efeito de adição de NaCl / Série 1 – Mistura com NaCl por 10 minutos / Série 2 – Mistura com NaCl por 24 horas*

Observamos em concentrações mais elevadas de NaCl, a partir de 20,6 g.L<sup>-1</sup> a ocorrência de turvação do sistema por algumas horas a partir da mistura realizada por agitação manual, decorrente provavelmente da dispersão, parcial e total do cataniônico não solubilizado em salinidades respectivas de 20,6 g.L<sup>-1</sup> e 71,8 g.L<sup>-1</sup>. Este resultado sugere a ocorrência de dissolução do composto cataniônico e efeito dispersante da fração solubilizada deste sobre o composto precipitado.

Avaliamos também a possibilidade de solubilização do composto cataniônico na concentração de 0,5% p/v em misturas com soluções de NaCl de 15 e 75 g.L<sup>-1</sup>, em temperaturas de 25 a 100°C, em incrementos de aproximadamente 5°C e mantendo a mistura para equilíbrio em cada temperatura por aproximadamente 24 horas.

Neste experimento observamos a dispersão do composto na solução salina mesmo em temperatura ambiente (25°C), porém sem dissolução total em temperatura de até 100°C. Estes resultados, em comparação ao observado para a mistura simples do composto 0,5% p/v com água destilada, demonstram que a solução salina atua sobre a solubilidade e dispersão do composto cataniônico a partir da temperatura ambiente, enquanto que a mistura com água destilada somente apresenta alguma solubilização e dispersão a partir de 50°C.

No estudo sobre comportamento termotrópico do surfatante cataniônico, (Item 2.3.3), verificamos a ocorrência de transições de fases entre o sólido cristalino e uma fase líquido-cristalina intermediária à fusão completa. A observação da dispersão do material em água ou solução de cloreto de sódio a partir de 50°C pode estar relacionada a esta transição para uma fase menor cristalinidade e maior facilidade de suspensão no líquido.

### **2.3.7 - Efeito da adição de SDS sobre as propriedades surfatantes**

O experimento foi realizado com o conceito de desproporcionar o composto pela adição de um de seus surfatantes precursores, o dodecilsulfato de sódio, e aumentar a solubilidade do composto cataniônico.

A referência <sup>8</sup> apresenta dados comparáveis ao compor o gráfico de temperatura de dissolução em função da fração molar SDS/C<sub>12</sub>DAO em diferentes condições de pH. Esta referência mostra que na situação de menor pH obtém-se máximo de temperatura de dissolução na proporção estequiométrica, e menores temperaturas na medida em que se desproporciona o sistema com excesso de qualquer dos surfatantes.

É esperado que a adição de SDS proporcione a formação de micelas mistas do SDS e do composto cataniônico, aumentando a solubilidade do precipitado e com possível aumento da tensoatividade (capacidade de reduzir a tensão superficial). Este experimento foi conduzido com a adição do SDS de maneira controlada e avaliando o efeito sobre a tensão superficial, solubilização do composto cataniônico e formação de espuma.

O experimento foi projetado para concentrações de SDS na solução final inferiores à CMC deste surfatante, de forma a evitar a região de micelização do SDS e seus efeitos que isoladamente proporcionariam efeito significativo na tensoatividade do sistema.

O experimento consistiu na preparação de uma solução saturada a partir de 0,5% p/v do composto cataniônico em água destilada sob agitação por 24 horas. O SDS foi adicionado a partir de soluções estoques concentradas à mistura de solução saturada de sal cataniônico, e misturado por agitação por 10 minutos após a adição de cada alíquota da solução de SDS. Alíquotas do sobrenadante após decantação foram retiradas para medida da tensão superficial pelo método do anel de Noüy. A tabela 6 sumariza os resultados obtidos no experimento, que denominamos série 3.

Da mesma forma que o experimento de adição de cloreto de sódio as medidas de tensão superficial foram realizada pela técnica do anel de Nöuy e tem validade apenas para acompanhamento da tendência de dissolução do composto e alteração da tensão superficial. O experimento foi repetido, porém com agitação por 24 horas após cada adição de SDS, de forma a minimizar efeitos cinéticos relacionados à dissolução do composto cataniônico, denominamos este experimento como série 4. Não houve diferença significativa nas observações para o experimento com maior ou menor tempo de equilíbrio após adição do SDS. (A série 4 não será detalhada neste trabalho).

*Tabela 6 – Efeito da adição de SDS sobre mistura de composto cataniônico em equilíbrio com sua solução saturada, Temperatura ambiente – Série 3*

Conc. Molar SDS (mol.L <sup>-1</sup> )	Razão molar SDS / Cataniônico	Espuma sob agitação manual	Dissolução aparente do composto	T. Superficial – método anel Noüy (mN.m <sup>-1</sup> )
--	--	Não há	Não há	33,0 ± 0,2
5,7 x 10 <sup>-6</sup>	3,3 x 10 <sup>-4</sup>	Não há	Não há	32,9 ± 0,2
6,1 x 10 <sup>-5</sup>	3,5 x 10 <sup>-3</sup>	Pequena com quebra em 5 segundos	Mínima	33,8 ± 0,2
5,8 x 10 <sup>-4</sup>	0,034	Média com quebra em 8 segundos	Mínima Há turvação	32,3 ± 0,2
6,3 x 10 <sup>-3</sup> (*)	0,36	Grande e persistente	Média Há turvação	28,0 ± 0,5

(\*) Concentração aproximada da CMC do SDS (8,0 x 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, referência<sup>10</sup>)

O aumento da formação de espuma e sua estabilidade poderiam ser atribuídos isoladamente à presença do SDS em solução, porém a dispersão do composto cataniônico e sua aparente dissolução indicam que o desproporcionamento do composto cataniônico de fato provoca a sua dissolução e influencia em suas propriedades surfatantes.

Os resultados de tensão superficial descritos na figura 21 demonstram a redução na tensão superficial na concentração adicionada de cerca de 10<sup>-2</sup> mol.L<sup>-1</sup> de SDS.

O mínimo de tensão superficial observado pode ser atribuído a tendência das soluções de SDS em apresentar também um mínimo de tensão superficial em concentrações próximas a sua CMC, da ordem de  $10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup>, efeito ocasionado pela usual contaminação do SDS pelo álcool livre oriundo da hidrólise de pequenas quantidades do material. ††††

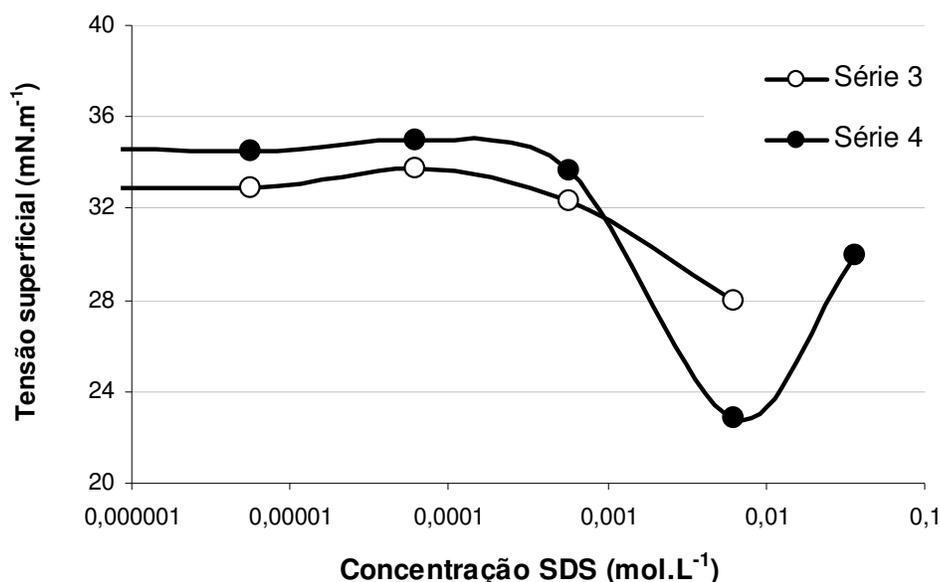


Figura 21 – Tensão superficial, método do anel de Noüy das soluções saturadas de composto cataniônico sob efeito de adição de SDS

---

†††† A ocorrência do mínimo de tensão superficial na curva da TS versus concentração do SDS é atribuída à adsorção do álcool dodecanol livre em conjunto com as moléculas de SDS na interface água / ar. O álcool dodecanol livre é oriundo da hidrólise do SDS, fato bastante comum para esta família de alquilsulfatos.

Na figura 22 levantamos a curva de tensão superficial pela técnica do anel de Noüy de soluções do SDS utilizado na adição à solução saturada do composto cataniônico, confirmando a esperada existência do mínimo de tensão superficial em vista da presença de seus usuais contaminantes.

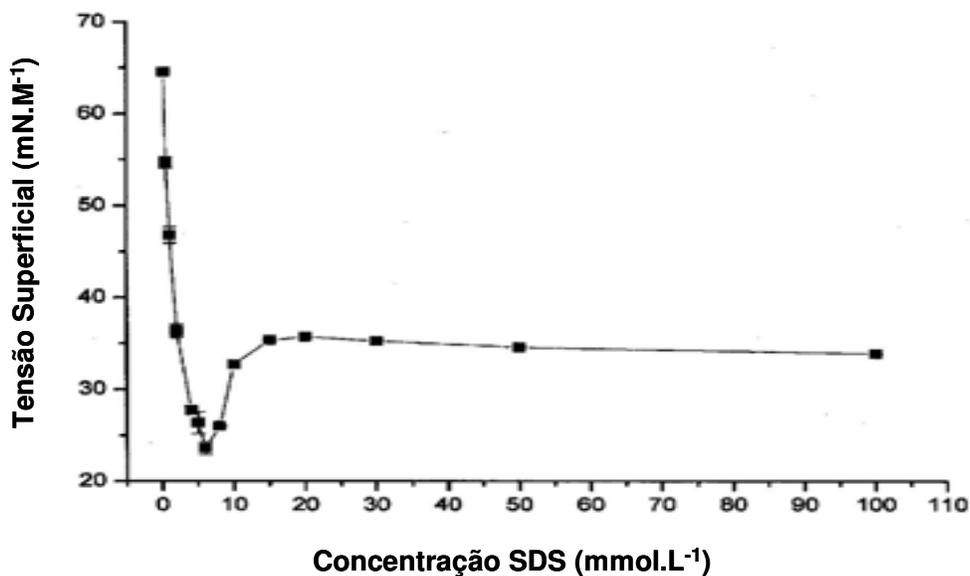


Figura 22 – Tensão superficial da amostra utilizada de SDS.

### 2.3.8 – Efeito da adição de surfatantes C<sub>12</sub>DAO e SDS na dissolução do composto cataniônico

Nestes experimentos avaliamos a dissolução do surfatante cataniônico em soluções dos surfatantes C<sub>12</sub>DAO e SDS. É esperada a solubilização do composto na solução a partir do excesso de qualquer dos surfatantes precursores.

Na tabela 7 abaixo estão as observações das preparações de 0,5% p/v de composto cataniônico em mistura com água e soluções do óxido de dodecildimetilamina,

C<sub>12</sub>DAO, em pH natural<sup>‡‡‡‡</sup>, nas temperaturas de 25 e 55°C. A razão molar indicada é estimada pela quantidade molar contida no surfatante cataniônico e pela quantidade presente na solução. As concentrações das soluções de C<sub>12</sub>DAO, de 6 mmol.L<sup>-1</sup> e 18 mmol.L<sup>-1</sup> estão acima da CMC do C<sub>12</sub>DAO, de 1,6 mmol.L<sup>-1</sup>, valores da referência<sup>10</sup>.

*Tabela 7 – Observações sobre misturas do composto cataniônico com soluções do surfatante precursor C<sub>12</sub>DAO*

	Água	C <sub>12</sub> DAO 6mM (acima CMC)	C <sub>12</sub> DAO 18mM (acima CMC)
<b>Razão molar Cataniônico / C<sub>12</sub>DAO</b>	<b>1,0 / 1,0</b>	<b>0,5 / 1,0</b>	<b>0,2 / 1,0</b>
<b>Observação 25°C</b>	Precipitado solução límpida	Turvação Aspecto geitificado	Dispersão Leitosa Aspecto geitificado
<b>Tendência com Temperatura</b>	Solução límpida Precipitado diminui	Turvação aumenta Precipitado diminui	Aspecto leitoso diminui Precipitado diminui
<b>Observação 55°C</b>	Mistura ligeiramente turva Precipitado visível	Solução ligeiramente turva Tonalidade azulada Pequeno volume precipitado	Solução ligeiramente turva Tonalidade azulada Não há precipitado

---

‡‡‡‡ O termo “pH natural” indica que não adicionamos ácidos ou bases à preparação, e o pH nesta condição é de aproximadamente 6. Na condição de preparação deste experimento o surfatante C<sub>12</sub>DAO nas soluções não corresponde ao precursor exato do composto cataniônico em estudo, no caso a espécie protonada do surfatante: C<sub>12</sub>DAOH<sup>+</sup>.

Neste experimento observamos que a presença do surfatante C<sub>12</sub>DAO provoca a dispersão do composto em temperatura ambiente (25°C), com observação de aspecto turvo e leitoso nas duas concentrações de C<sub>12</sub>DAO, além da ocorrência de gelificação.

Na temperatura de 55°C observamos que o precipitado é quase que totalmente dispersado ou solubilizado nas soluções de C<sub>12</sub>DAO, com a observação de mistura ligeiramente turva com tom azulado nas duas concentrações do surfatante, indicando a ocorrência de dispersão de reduzido tamanho de partícula e eventualmente a presença de vesículas na dispersão.

Na tabela 8 a seguir estão as observações das preparações de 0,5% p/v de composto cataniônico em mistura com água e soluções do SDS em pH natural nas temperaturas de 25 e 55°C. A razão molar indicada é estimada pela quantidade molar contida no surfatante cataniônico e pela quantidade presente na solução. As concentrações das soluções de SDS, de 3 mmol.L<sup>-1</sup> e 15 mmol.L<sup>-1</sup> estão abaixo e acima da CMC do SDS de 8 mmol.L<sup>-1</sup> <sup>10</sup>.

Neste experimento notamos que a presença do surfatante SDS não produz efeito perceptível em solução abaixo da CMC, e que acima da CMC a turvação da solução indica a dispersão do composto.

Na temperatura de 55°C observamos a redução e eliminação do composto precipitado com obtenção de solução turva e tonalidade azulada na maior concentração de SDS, indicando a dispersão em reduzido tamanho de partícula e eventualmente a presença de vesículas na dispersão.

*Tabela 8 – Observações sobre misturas do composto cataniônico com soluções do surfatante precursor SDS.*

	Água	SDS 3mM (abaixo CMC)	SDS 15mM (acima CMC)
<b>Razão molar Cataniônico / C<sub>12</sub>DAO</b>	<b>1,0 / 1,0</b>	<b>1,6 / 1,0</b>	<b>4,0 / 1,0</b>
<b>Observação 25°C</b>	Precipitado Solução límpida	Precipitado Solução límpida	Precipitado Solução ligeiramente turva
<b>Tendência com Temperatura</b>	Solução límpida Precipitado diminui	Solução límpida Precipitado diminui	Turvação aumenta Precipitado diminui
<b>Observação 55°C</b>	Mistura ligeiramente turva Precipitado visível	Mistura turva Pequeno volume precipitado	Mistura ligeiramente turva Tonalidade azulada Não há precipitado

### **2.3.9 - Capacidade emulsificante**

Foram realizados alguns ensaios visando verificar se o composto cataniônico apresenta comportamentos comuns em surfatantes, como por exemplo, a estabilização da dispersão de fases orgânicas em água.

Um experimento bastante simples realizado consistiu na adição de algumas gotas dos óleos hidrofóbicos xileno e óleo mineral parafínico sobre a solução aquosa saturada do composto cataniônico, ao que observamos a obtenção de dispersões muito mais estáveis do que a simples adição destes óleos à água destilada (separação imediata após agitação). Estas dispersões apresentaram-se ligeiramente turvas e com separação visível das fases água e xileno em cerca de 1 hora. Estes resultados indicam alguma atividade surfatante para o composto cataniônico para esta mistura.

Realizamos também um experimento qualitativo onde cerca de 1% de composto cataniônico foi dissolvido em xileno com aquecimento ( $\sim 50^{\circ}\text{C}$ ), e sobre este adicionamos água destilada também aquecida. (Preparação em tubo de ensaio com agitação em aparelho vortex a cerca de 2500 rpm por cerca de 30 segundos). Observamos a formação de uma emulsão cuja estabilidade observada foi superior a 24 horas em temperatura ambiente.

Em experimento com composição mais controlada preparamos uma emulsão pela mistura de 3 componentes: a) 12% de solução 37% do composto cataniônico em etanol absoluto, b) 84% de óleo mineral parafínico (Nujol), e c) 4% de água destilada. (Preparação em tubo de ensaio com agitação em aparelho vortex a 2500 rpm por cerca de 60 segundos) Neste experimento obtivemos uma emulsão viscosa com estabilidade cinética de algumas horas, provavelmente de água em óleo. Este mesmo experimento foi repetido com outros solventes de variadas polaridades como acetato de etila, xileno, clorofórmio e n-heptano, e em nenhum destes casos foi possível obter dispersões com estabilidade superior a imediata após agitação.

A compatibilização das fases de xileno e água também foi avaliada pela medida de tensão interfacial entre o composto orgânico e a água, considerando o efeito do composto cataniônico no sistema. O experimento foi conduzido pelo método da gota pendente, através do crescimento da gota de água destilada e posteriormente da solução saturada em composto cataniônico, dentro do xileno, e a posterior medida da tensão interfacial,  $25^{\circ}\text{C}$ . Os resultados estão descritos na tabela 9.

*Tabela 9 – Tensão interfacial entre xileno e água, e entre xileno e solução saturada de composto cataniônico - Método da gota pendente*

Experimento	Tensão interfacial 25°C Método da gota pendente mN.m <sup>-1</sup>
Formação de gota de Água destilada no xileno	36,3 (Estabilização imediata)
Formação de gota de solução saturada em cataniônico no xileno	30,2 (Estabilização em 9 minutos)

A tensão interfacial isoladamente não é suficiente para caracterizar a estabilização de fases dispersas, mas o resultado obtido, redução da tensão interfacial em 6 mN.m<sup>-1</sup> ou aproximadamente 17%, indica a capacidade do composto cataniônico em adsorver na interface água/óleo em questão. Adicionalmente, observamos neste experimento de tensão interfacial comportamento igual ao observado nos experimentos de tensão superficial, em termos de lenta adsorção na interface.

### 2.3.10 – Adsorção em vidro e aço inox

A adsorção do composto cataniônico sobre vidro e aço inox foi avaliada em um experimento onde a superfície do material<sup>§§§§</sup> recebeu porções de uma solução do composto cataniônico em etanol, o solvente foi evaporado e mediu-se o ângulo de contato com água destilada para avaliar a molhabilidade da superfície.

O ângulo de contato descrito neste capítulo consiste no ângulo entre o substrato e uma reta tangencial a superfície da gota do líquido. Neste experimento baixos valores do ângulo indicam alta molhabilidade e espalhamento do líquido sobre o substrato, e analogamente, valores altos do ângulo de contato indicam baixa molhabilidade. Na figura 23 temos esquematicamente a gota depositada no substrato.

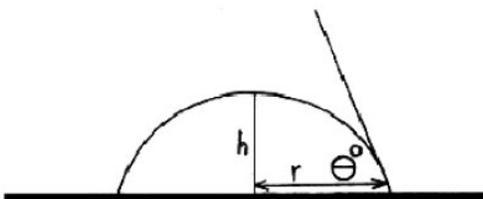


Figura 23 – Esquema para medida do ângulo de contato de uma gota depositada sobre um substrato sólido.

Foram realizados experimentos com concentrações da solução de 0,5, 1,0 e 2,0% p/p em etanol, e em cada experimento, a aplicação da solução e as medidas do

---

§§§§ A superfície dos materiais testados foi previamente limpa com clorofórmio no sentido de retirar qualquer material graxo oriundo da manipulação dos materiais e que pudesse interferir na medida e na análise dos resultados.

ângulo de contato, foram realizadas em 3 pontos da placa de vidro visando reduzir variabilidades devidas à uniformidade do substrato.

Após a aplicação da solução, a sua evaporação, e a medida do ângulo de contato, “lavamos” a placa imergindo em água destilada por 10 segundos. Depois de retirada e seca no ambiente de laboratório por evaporação medimos novamente o ângulo. O objetivo deste teste é avaliar se a eventual alteração da molhabilidade pela aplicação do composto cataniônico seria resistente à lavagem, no caso a exposição do material à água destilada.

Os resultados obtidos estão descritos na tabela 10, e para as concentrações de 0,5 e 1,0 % p/p observa-se uma ligeira tendência ao aumento do ângulo de contato e redução novamente após lavagens com água, estes resultados podem ser mais bem visualizados nos gráficos das figuras 24 e 25.

Observamos, entretanto, que no experimento com concentração da solução de 2,0% p/p obtivemos um aumento consistente do ângulo e resultados persistentes após a lavagem da placa de vidro por imersão, conforme gráfico na figura 26.

Os resultados observados na placa de vidro, a tendência ao aumento do ângulo de contato e a redução da molhabilidade, sugerem que o composto depositado na superfície tende a manter as cadeias hidrocarbônicas hidrófobas voltadas para o ar e o grupo polar voltado para o vidro, e daí a menor afinidade com a água. O fato de manter o mesmo valor de ângulo de contato após lavagens (para aplicação de solução 2% p/p de cataniônico) sugere explorar aplicações onde se deseja reduzir a molhabilidade do vidro.

*Tabela 10 – Ângulo de contato de placa de vidro e água destilada, após aplicação de soluções 0,5 / 1,0 / 2,0% p/p de composto cataniônico em etanol, e lavagens da placa após aplicação*

	Aplicação solução 0,5%			Aplicação solução 1,0%		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Vidro (controle)	53,0	52,4	54,1	52,7	53,6	53,1
Aplicação solução	56,4	63,6	58,8	54,1	58,8	58,7
1° lavagem	57,5	58,2	56,5	52,1	57,5	50,1
2° lavagem	60,8	55,0	58,1	53,4	55,8	52,4

	Aplicação solução 2,0%		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Vidro (controle)	43,5	42,8	42,5
Aplicação solução	59,8	65,8	66,3
1° lavagem	60,7	63,1	63,0
2° lavagem	61,6	61,8	62,3

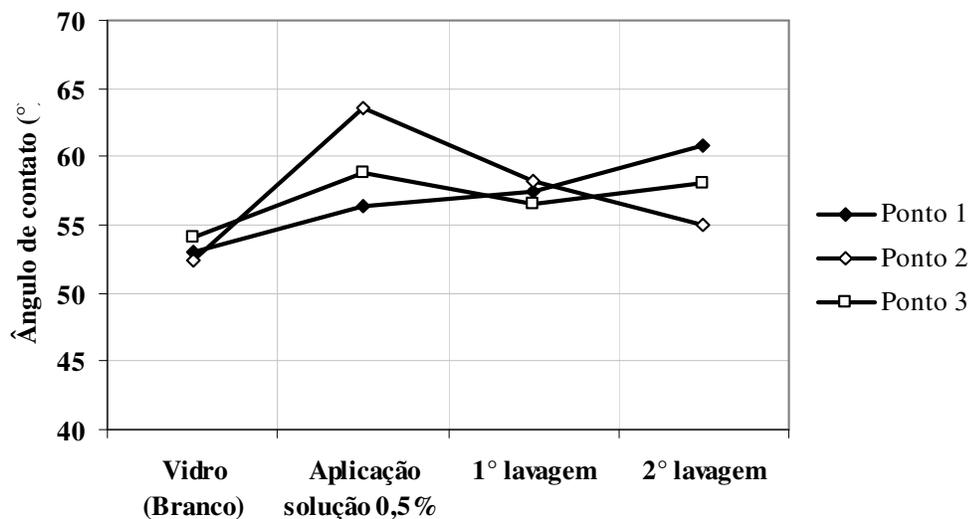


Figura 24 – Ângulo de contato vidro / água destilada nos 3 pontos de aplicação do composto cataniônico e após lavagem com água destilada por imersão. Concentração de aplicação de 0,5% p/p

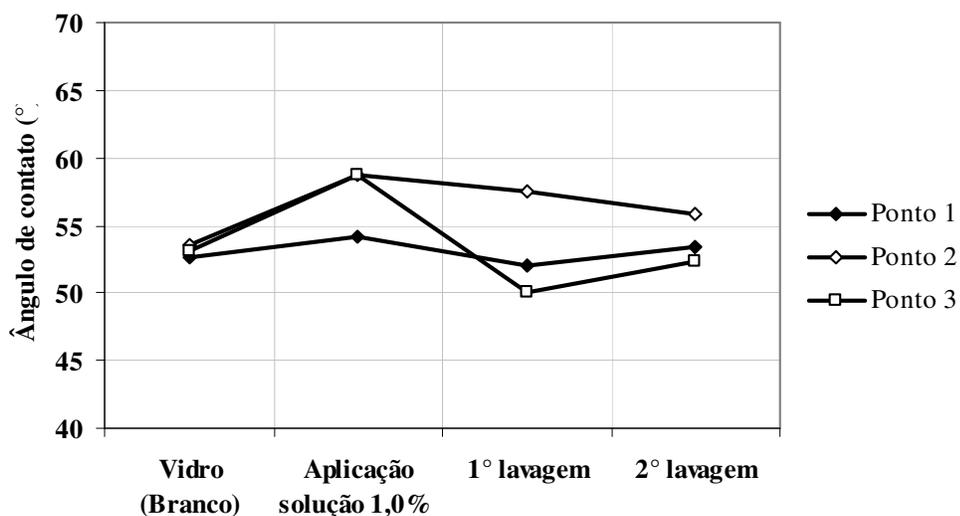
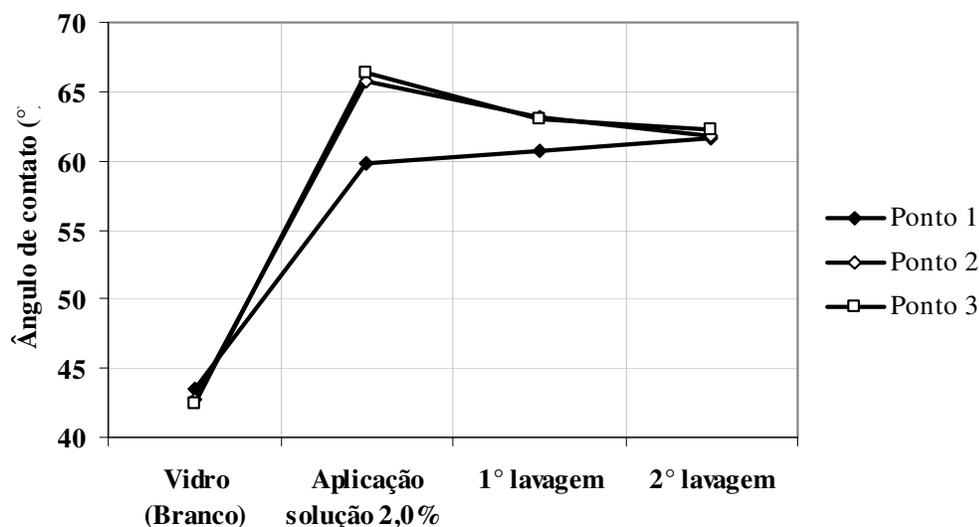


Figura 25 – Ângulo de contato vidro / água destilada nos 3 pontos de aplicação do composto cataniônico e após lavagem com água destilada por imersão. Concentração de aplicação de 1,0% p/p



*Figura 26 – Ângulo de contato vidro / água destilada nos 3 pontos de aplicação do composto cataniônico e após lavagem com água destilada por imersão. Concentração de aplicação de 2,0% p/p*

O experimento foi repetido na superfície de uma placa de aço inox, utilizando o mesmo procedimento utilizado para a placa de vidro. Na tabela 11 estão descritos os resultados obtidos.

Observamos nesta série de experimentos a tendência de redução do ângulo de contato e conseqüente aumento da molhabilidade do substrato metálico. Os gráficos nas figuras 27 a 29 indicam que a redução do ângulo de contato ocorre em todas as concentrações de aplicação da solução com o composto cataniônico, e que a lavagem da placa com água não apresentou alteração significativa da molhabilidade que fora reduzida pela aplicação do composto cataniônico.

Importante notar a elevada dispersão de resultados nas medidas de ângulo de contato de diferentes pontos nas placas de aço inox, mesmo no controle, onde não

houve a aplicação do composto cataniônico. Apesar da dispersão, a redução do ângulo de contato em todos os pontos de aplicação permite afirmar que o composto cataniônico provocou a redução do ângulo de contato.

*Tabela 11 – Ângulo de contato de placa de aço inox e água destilada, após aplicação de soluções 0,5 / 1,0 / 2,0% p/p de composto cataniônico em etanol, e lavagens da placa após aplicação*

	Aplicação solução 0,5%			Aplicação solução 1,0%		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Aço inox (controle)	76,8	82,6	86,9	96,2	89,7	81,2
Aplicação solução	68,7	65,2	64,9	69,1	60,2	66,3
1° lavagem	66,6	64,5	64,7	69,8	65,5	65,0
2° lavagem	67,1	64,2	59,1	69,6	61,8	65,0

	Aplicação solução 2,0%		
	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3
Aço inox (controle)	91,3	81,3	79,2
Aplicação solução	70,3	70,9	69,5
1° lavagem	60,2	63,3	68,4
2° lavagem	60,7	63,1	60,7

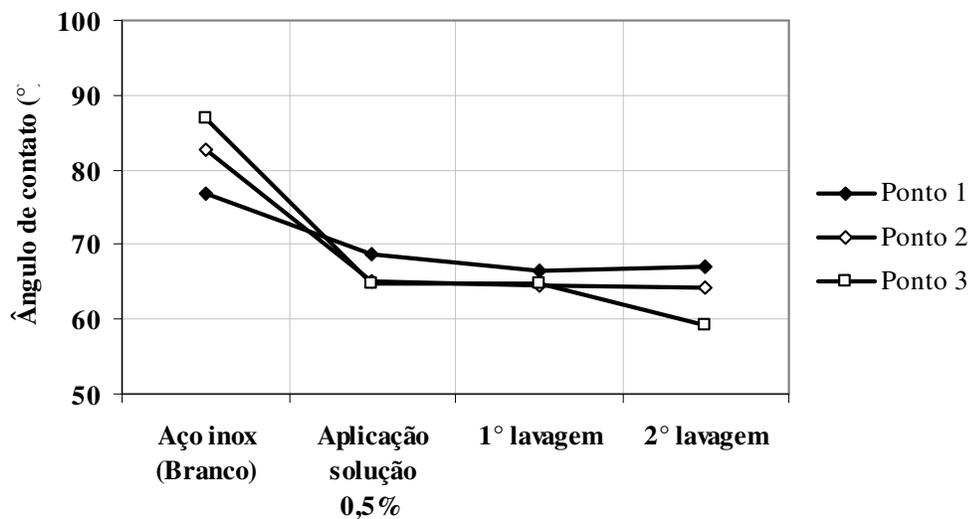


Figura 27 – Ângulo de contato aço inox / água destilada nos 3 pontos de aplicação do composto cataniônico e após lavagem com água destilada por imersão. Concentração de aplicação de 0,5% p/p

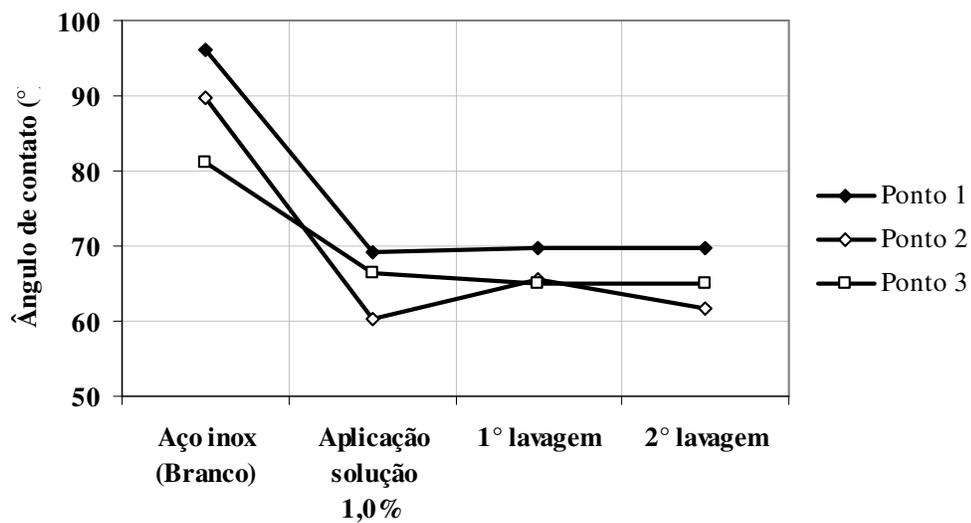
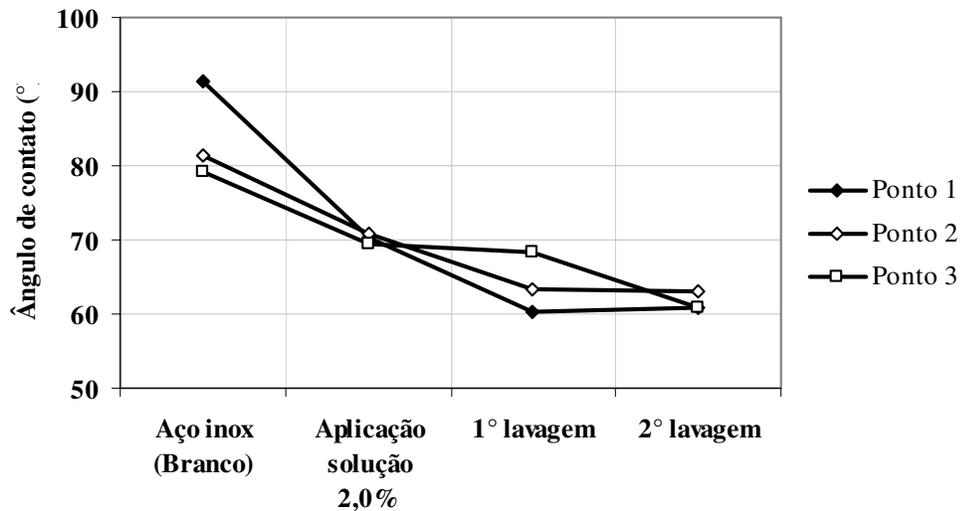


Figura 28 – Ângulo de contato aço inox / água destilada nos 3 pontos de aplicação do composto cataniônico e após lavagem com água destilada por imersão. Concentração de aplicação de 1,0% p/p

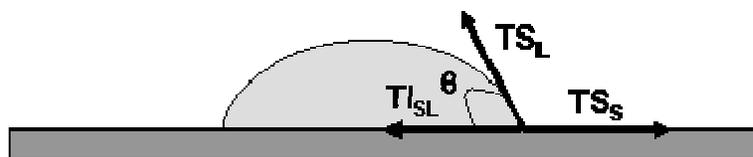


*Figura 29 – Ângulo de contato aço inox / água destilada nos 3 pontos de aplicação do composto cataniônico e após lavagem com água destilada por imersão. Concentração de aplicação de 2,0% p/p*

A interpretação sobre a redução do ângulo de contato com a adsorção do composto cataniônico sobre o aço inox pode ser feita a partir do esquema de forças em equilíbrio para uma gota de líquido depositada sobre uma superfície, conforme ilustração na figura 30.

Nesta análise é importante considerar que a superfície do aço inox deve conter preferencialmente óxidos metálicos que impedem a corrosão reduzindo o contato do ar com o ferro da liga metálica.

As forças descritas nesta figura representam: i)  $TS_S$  – Tensão superficial do sólido; ii)  $TS_L$  – Tensão superficial do líquido; e iii)  $TI_{SL}$  – Tensão interfacial sólido – líquido.



*Figura 30 – Equilíbrio de forças em uma gota de líquido depositada sobre uma superfície*

Nesta situação temos a equação 12 onde a somatória das forças é igual a zero, condição necessária ao equilíbrio físico da gota.

$$\text{Equação 12: } TS_S = TI_{SL} + TS_L \cdot \cos \theta$$

Ou em outros termos, isolamos o fator relativo ao ângulo de contato, conforme equação 13, e neste formato podemos entender que a redução do ângulo e conseqüente aumento do fator  $\cos \theta$  podem ocorrer pelas redução da tensão superficial do líquido e/ou redução da tensão interfacial sólido – líquido, e/ou aumento da tensão superficial do sólido.

$$\text{Equação 13: } \cos \theta = \frac{TS_S - TI_{SL}}{TS_L}$$

Considerando a baixa solubilidade do composto em água desprezamos nesta análise a possibilidade de redução da tensão superficial do líquido, e nos restringimos as outras 2 possibilidades.

Em relação às hipóteses de orientação do composto sobre o substrato após a evaporação do solvente e cristalização, podemos imaginar: 1) a orientação do grupo polar voltado para a superfície do metal e as cadeias hidrocarbônicas voltadas para o líquido e ar; 2) a orientação das cadeias hidrocarbônicas voltadas para a superfície

do metal e o grupo polar voltado para o ar ou líquido; 3) A deposição em várias camadas organizadas, ou ainda, 4) deposição randômica sem formação de filmes organizados na superfície.

A hipótese 1 não parece razoável considerando que a orientação proposta deve atuar no sentido de: reduzir a tensão superficial do sólido ao substituir a interface óxido metálico-ar pela interface hidrocarboneto ar, de menor energia; e também no sentido de aumentar a tensão interfacial sólido-líquido, ao recobrir a superfície polar do metal e expor a cadeia hidrocarbônica ao contato com o líquido polar.

A hipótese 2 tem maior probabilidade uma vez que a superfície em questão se mostrou com característica hidrofóbica (baixo ângulo de contato), o que poderia favorecer a orientação de cadeias hidrocarbônicas apolares sobre a superfície metálica. As possibilidades de múltiplas camadas ou deposição randômica também se mostram possíveis de ocorrer e justificar a observação experimental



**Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico  
Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

**3 – Conclusão e perspectivas**

**4 – Referências**



# **Propriedades Físico-Químicas do Surfatante Cataniônico Dodecilsulfato de Dodecildimetil-N-hidroxiâmônio**

## **3 – Conclusão e perspectivas**

O surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio foi preparado e isolado com alta pureza, caracterizada pela estabilidade na medida da tensão superficial das soluções efluentes das recristalizações, e por teste químico que indica quantidade não detectável de cloreto, o contra-íon do surfatante precursor cloridrato de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio.

No trabalho também dedicamos esforço para a síntese e caracterização do óxido de dodecildimetilamina, bem como no estudo de suas propriedades físico-químicas e comportamento surfatante, assunto com vasta literatura científica.

O surfatante cataniônico dodecilsulfato de dodecildimetil-N-hidroxiâmônio é muito pouco solúvel em água à temperatura ambiente e os resultados até aqui sugerem uma elevada linha de Kraft, o que pode ser explicado pela razão estequiométrica catiônico-aniônica utilizada e pela forte contribuição hidrofóbica das cadeias carbônicas simétricas e lineares com 12 átomos de carbonos em cada um dos surfatantes precursores. Este comportamento é descrito na discussão da referência <sup>15</sup> a respeito da tendência à baixa solubilidade de compostos cataniônicos com este tipo de configuração.

A solubilidade em água e produto de solubilidade foi determinada na temperatura ambiente:

- Solubilidade: menor que  $0,37 \text{ mmol.L}^{-1}$  ou menor que  $185 \text{ mg.L}^{-1}$
- $K_{ps}$  estimado:  $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol}^2.\text{L}^{-2}$

O estudo realizado determinou também a tendência do composto em apresentar solubilidade em solventes polares como etanol e clorofórmio na temperatura ambiente, e acetona e acetato de etila em temperatura de  $50^\circ\text{C}$ . O composto apresentou também solubilidade a  $50^\circ\text{C}$  no composto aromático xileno, em contraste a baixa solubilidade em outros compostos apolares como óleo mineral parafínico, n-heptano e óleo de soja.

Encontramos diferenças significativas entre as temperaturas de fusão pela técnica de DSC e pela medida em capilar, indicando a existência de comportamento termotrópico e transição de fases do composto puro entre sólido cristalino e fases líquidas cristalinas intermediárias até a fusão total do material para líquido isotrópico, este comportamento foi encontrado também em estudos na referência <sup>22</sup>.

As propriedades físico-químicas demonstram a capacidade de redução da tensão superficial da água para cerca de  $40 \text{ mN.m}^{-1}$ , e a redução da tensão interfacial água/xileno de  $36,3$  para  $30,2 \text{ mN.m}^{-1}$ , em ambos os casos com lenta cinética de adsorção na superfície. As referências <sup>10</sup> e <sup>15</sup> discutem a tendência de compostos cataniônicos em apresentar maior atividade de superfície do que seus surfatantes precursores isolados em solução, e justifica o fenômeno pela maior adsorção do par iônico do composto cataniônico na superfície, resultando em menores valores de tensão superficial e da Concentração Micelar Crítica.

No trabalho realizado não atingimos menores valores de tensão superficial para o composto cataniônico em relação às soluções de SDS e C<sub>12</sub>DAO, mas é importante considerar a baixa solubilidade do composto, que é inferior até mesmo às CMCs dos SDS e C<sub>12</sub>DAO.

A baixa solubilidade é uma dificuldade para a sua exploração em aplicações que requeiram solubilização dos surfatantes. No estudo avaliamos possibilidades para contorno desta característica do surfatante cataniônico estudado, e constatamos que o composto em soluções de NaCl a partir de 5 g.L<sup>-1</sup> apresenta melhor solubilidade e atividade de superfície, e a adição de outros surfatantes como o SDS e C<sub>12</sub>DAO são mecanismos possíveis para aumento da solubilidade, além do obvia aumento de pH que reconstitui a mistura dos surfatantes de partida. Estas alternativas podem ser utilizadas para o desenvolvimento de aplicações, claro que considerando o efeito do surfatante cataniônico sobre as soluções salinas ou de outros surfatantes, e o efeito do conjunto na performance desejada.

Considerando a configuração e natureza química da molécula estudada, entendemos que a aplicações potenciais podem estar em deposição sobre superfícies e na preparação de emulsões. O composto cataniônico em questão pode ser entendido como um surfatante de dupla cadeia hidrofóbica, o que potencializa a sua característica de adsorção e justifica a idéia de trabalhar em aplicações onde a adsorção e a deposição pode ser valorizada.

Em relação ao potencial de aplicação para emulsões, é importante considerar que a configuração em questão, de dupla cadeia hidrofóbica, ou em outros termos, de elevado parâmetro de agregação crítica, deve direcionar a melhor performance para preparação de emulsões de água em óleo. A obtenção destas emulsões pode apresentar vantagens como a reduzida atividade de surfatantes na fase aquosa e fase oleosa, e potencialmente redução do efeito tóxico e irritante sobre a pele. Os

surfatantes usualmente empregados nestas aplicações costumam apresentar solubilidade elevada em pelo menos uma das fases.

Entendemos que as melhores perspectivas para a utilização do conhecimento gerado estão no estudo de configurações de compostos cataniônicos que associem a baixa solubilidade com a capacidade emulsificante de óleos para aplicações cosméticas<sup>\*\*\*\*\*</sup>, e ainda na definição de processos de preparação de emulsões que facilitem a adsorção do composto cataniônico na interface óleo/água. O fato de o composto apresentar solubilidade em etanol é uma possibilidade em estudo para a definição de um processo que facilite o acesso do surfatante a interface.

No grupo de pesquisa do Prof. Watson na Unicamp prosseguimos em estudos gerados a partir destes conceitos e procedimentos de pesquisa, com esta e outras configuração de compostos cataniônicos, bem como no estudo de métodos de preparação de emulsões com estes compostos, e os resultados até o momento são promissores em relação à obtenção de emulsões com boa estabilidade cinética.

---

*\*\*\*\*\* Os óleos em questão devem ser de elevado grau de pureza e seguros para contato com a pele e olhos, e os estudos estão focados especialmente para o caso do óleo mineral parafínico, amplamente utilizado nesta aplicação.*

## 4 – Referências

1. Scamehorn, J.F. em *Mixed Surfactant Systems*; Holland, P.M.; Rubingh, D.N.; American Chemical Society, **1991**, cap. 27
2. Evans, D.F.; Wennerström, H.; *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2° Ed., Wiley: New York, **1999**.
3. Holmberg, K.; Jöhnson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B.; *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2° Ed., Wiley, **2003**.
4. Monte, M.B.; Peres, A.E. em *Tratamento de minérios*; Luz, B.V.; Sampaio, J.A.; Almeida, S.L.; CETEM, **2004**, Cap. 9
5. Viana, P.R.; Araujo, A.C.; Peres, A.E.; Valadão, G.E.; *R. Esc. Minas*, **2006**, 59, 421-425
6. Laughlin, R.G.; *The Aqueous Phase Behavior of Surfactants*, Academic Press: San Diego, **1994**.
7. Rhein, L.D. em *Surfactants in Cosmetics*, 2° Ed., Rieger, M.M.; Rhein, L.D.; Mercel Dekker, New York, **1997**, Cap. 18
8. Smirnova, N.; Murch, B.; Pukinsky, B.; Churjusova. T.; Alexeeva. M.; Vlasov, A.; Mokrushina, L.; *Langmuir* **2002**, 18, 3446-3453.
9. Maeda, H.; Kakehashi, R.; *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, 88, 275-293
10. Varade, T.; Joshi, T.; Aswal, V.; Goyal, P.; Hassan, P.; Bahadur, P.; *Colloids Surf., A* **2005**, 259, 103 – 109
11. Goloub, T.P.; Pugh, R.J.; Zhmud, B.V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 229, 72-81
12. Drew, H.F.; Voss, J.G.; *US pat.* 3,223,647 **1965**.
13. Rose, F.G.; Theile, K.W.; *US pat.* 3,793,233 **1974**
14. Roggenkamp, C.L.; *US pat.* 3,943,234 **1976**
15. Kume, G.; Galloti, M.; Nunes, G.; *J. Surfactants Deterg.* **2008**, 11, 1-11

16. Khan, A.; Marques, E.F.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 4, 402-410
17. Jingcheng, H.; Hoffmann, H.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2004**, 9, 279 – 293
18. Li, X.; Kunieda, H.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 327 – 336
19. Sachdev, A.; Plains, S.; Jogun, S. M.; *US Pat.* 5,994,285 **1999**
20. Borland, J.E.; Smith, K.R.; *US Pat.* 5,075,501 **1990**
21. Lide, D.R. (Ed); *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89<sup>ed</sup>, 2008-2009, 15-33
22. Silva, B.F.; Marques, E.F.; *Colloid Interface Sci.* **2005**, 290, 267-274
23. Drelich, J.; Fang, C.; White, C. em *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*; Somasundaran, P.; 2<sup>o</sup> Ed, CRC Press: Boca Raton, **2006**, 2966 - 2980
25. Hamer, W.J.; Wu, Y.C.; *Journal Phys. Chem. Ref. Data*, **1973**, 1, 1047-1100