



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Ana Carolina Freitas de Jesus

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS SURFACTANTES
DERIVADOS DE AÇÚCAR PARA A APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, Área de especialização em Química Avançada Industrial,
orientada pelo Professor Doutor Filipe Eufrásio Antunes
e pela Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murinho
e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Julho de 2019

Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade de Coimbra

Síntese e caracterização de novos surfactantes derivados de açúcares para a aplicação industrial

Ana Carolina Freitas de Jesus

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização de Química Avançada Industrial orientada pelo Professor Doutor Filipe João Cotovio Eufrásio Antunes e pela Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho 2019

Universidade de Coimbra

1 2  9 0

UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Só é útil o conhecimento que nos torna melhores!

Sócrates

Agradecimentos

Termina assim mais uma temporada, recheada de episódios, contudo uma boa série, para ser uma boa série precisa muito mais do que uma personagem, para que a história aconteça, para te levantem das quedas, para que festejem contigo, para riam contigo, e para que te possam aplaudir sempre que brilhas... E estas merecem um agradecimento muito especial, por toda a contribuição que tiveram logo deste meu trabalho. A eles o meu muito, muito obrigado!

Ao Professor Doutor Filipe Antunes, em primeiro lugar, quero poder agradecer a oportunidade de poder desenvolver o meu projeto, por todos os ensinamentos, por toda a confiança depositada em mim e pelo incentivo de fazer mais e melhor.

À Professora Doutora Dina Murtinho um agradecimento especial por toda a ajuda, por todo o tempo despendido e por todos os ensinamentos que me transmitiu no desenvolvimento do meu projeto, foi uma ajuda imprescindível! Muito obrigada!

À Doutora Andreia Alves quero agradecer do fundo do meu coração, isto sem ti não tinha sido possível. Obrigada por todo o tempo perdido comigo, por todos os ensinamentos, pelo apoio incondicional, e pela confiança que depositaste em mim. Obrigada por fazeres com que tudo pareça fácil e me ensinares a não desistir. Sou muito sortuda por poder trabalhar contigo!

A todos os elementos do grupo de Química Orgânica quero deixar um agradecimento pelo acolhimento, disponibilidade, ajuda e ensinamentos que me transmitiram durante este trabalho. Já agora, desculpem pelo material partido.

Ao Mestre Pedro Cruz o meu obrigado pela colaboração e disponibilização dos espetros de RMN e pela sua prestabilidade durante esta etapa.

Aos elementos do grupo COLLING, a vocês quero agradecer por ser tão fácil trabalhar com vocês. Vocês são incríveis. Obrigada pelo vosso apoio, não podia pedir melhor.

Às minhas amigas Joana, Cátia e Sara e ao meu amigo Ulisses, começamos esta etapa juntos e vamos terminá-la juntos! Quero agradecer-vos por me terem aturado este todos estes anos, por fazerem parte da melhor altura da minha vida, por me continuarem a ouvir-me, pelo apoio incondicional, sem vocês não seria possível. Obrigada por me terem visto crescer. Sou uma sortuda por vos ter por perto

Às minhas combatentes, Sara, Carlita, Babi, Maria, Marta, Carolina, Carina e Daniela, quero obrigada por acreditarem sempre em mim, por me acompanharem e obrigada por ser tão bom morar com vocês e subir todos os dias a rua dos combatentes, somos uma família! Obrigada por ser tão fácil falar com vocês, sempre! E por ter sempre barulho quando chego a casa! A vocês muito obrigada.

À minha família, Mãe, Pai, Kika, Diogo, Catarina e João, obrigada por todo apoio que sempre me deram, por sempre acreditarem em mim e por nunca terem desistido de mim. Obrigada por terem orgulho em mim. A todos o meu mais sincero obrigado.

À Zabeli, Kiki, Di e Má Rui, obrigada por me acolherem sempre que precisei, foram sempre os alicerces para nada desabasse, por isso quero agradecer-vos pelo apoio incondicional e por me ouvirem sempre a falar sobre as minhas quimiquisses.

À minha querida avó, um obrigado é uma palavra tão pequena comparado com o meu sentimento de gratidão, isto sem ti não seria possível e como tal este trabalho é todo dedicado a ti. Sei que sempre acreditaste em mim e sempre fizeste para que não me faltasse nada. Obrigada por me teres visto crescer e por me ensinares a nunca desistir. A ti o meu mais sincero obrigada!

Índice:

Índice de Figuras	ix
Índice de Esquemas	xiii
Índice de Tabelas	xv
Abreviaturas	xvii
Resumo	xix
Abstract	xxi
1. Introdução	25
1.1. Surfactantes	25
1.2. Surfactantes sintéticos	27
1.2.1. Surfactantes derivados de açúcares	27
1.2.2. Surfactantes derivados de açúcares não-iônicos	29
1.2.3. Surfactantes catiónicos derivados de açúcares	30
1.2.4. Surfactantes derivados de açúcares aminados	31
1.2.5. Reação de Maillard para a síntese de açúcares aminados	32
1.3. Relação estrutura - atividade superficial dos surfactantes	33
1.4. Emulsões	37
1.5. Detergência	39
1.5.1. Sinergismo de misturas de surfactantes	40
2. Seção Experimental	45
2.1. Materiais	45
2.1.1. Reagentes	45
2.1.2. Solventes	47
2.2. Métodos	48
2.2.1. Cromatografia	48
2.2.2. Ressonância Magnética Nuclear	48
2.2.3. Índice de Emulsificação	48
2.2.4. Tensiometria	49
2.2.5. <i>Dynamic Light Scattering</i> (DLS)	50
2.2.6. Potencial Zeta	51
2.2.7. Reologia	52
2.3. Síntese dos surfactantes	52
2.3.1. Síntese de açúcares aminados não-iônicos	52

2.3.2.	Síntese de açúcares aminados catiónicos	54
2.3.3.	Síntese de surfactantes derivados da sacarose	55
2.4.	Misturas de surfactantes para a preparação de detergentes de loiça	58
2.4.1.	Preparação de misturas	58
2.4.2.	Preparação das diluições	58
3.	Resultados e Discussão	61
3.1.	Síntese de açúcares aminados	61
3.1.1.	Síntese de alquilaminas de açúcares não-iónicas	61
3.1.2.	Reação de síntese de alquilaminas de açúcares catiónicas	65
3.1.3.	Síntese de derivados da sacarose	66
3.1.4.	Tentativa de síntese da <i>N</i> -decilsacarosilamina	72
3.2.	Caracterização Coloidal	73
3.2.1.	Surfactantes derivados de açúcar aminados sintetizados	74
3.2.2.	<i>Dynamic Light Scattering</i>	78
3.2.3.	Potencial Zeta	83
3.2.4.	Índice de emulsificação	84
3.3.	Misturas de surfactantes para a preparação de detergentes de loiça	88
3.3.1.	Tensiometria	89
3.3.2.	<i>Dynamic Light Scattering</i>	92
3.3.3.	Reologia	95
3.3.4.	Índice de emulsificação	98
4.	Conclusão	107
	Referências	109
	Anexos	115

Índice de Figuras

- Figura 1.** – Representação dos possíveis agregados formados por moléculas de surfactante em solução aquosa. 25
- Figura 2.** – Valores do Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP) para os vários agregados formados pelas moléculas de surfactante, em solução aquosa. 26
- Figura 3.** – Estruturas das principais ligações usadas para unir as metades hidrofílicas e hidrofóbicas dos surfactantes de açúcar: a) éster, b) éter, c) amida e d) amina. 28
- Figura 4.** – Estruturas dos reagentes utilizados: a) D-Glucose, b) D-Galactose, c) Decilamina, d) Dodecilamina. 32
- Figura 5.** – Representação esquemática do momento em que a concentração micelar crítica (CMC) é alcançada. 34
- Figura 6.** – Esquema da variação da solubilidade de um surfactante em solução aquosa em função da temperatura na região da temperatura de Krafft, T_K . [41] 36
- Figura 7.** – Representação estrutural de uma emulsão e de uma microemulsão. [3] 37
- Figura 8.** – Mecanismos de estabilização de emulsões: estabilização eletrostática usando surfactantes iônicos e estabilização estérica usando surfactantes não-iônicos. 38
- Figura 9.** – Processo de solubilização de partículas de sujidade pela adição de surfactantes. 40
- Figura 10.** – Representação de micelas simples a) com surfactantes não-iônicos, b) com surfactantes aniônicos e c) mista. 41
- Figura 11.** – Estruturas dos surfactantes comerciais usados: a) dietanolamina cocoamida e b) cloreto de dodeciltrimetilamônio. 46
- Figura 12.** – Estruturas dos surfactantes comerciais usados para as misturas: a) sulfato de laurel éter de sódio (SLES) e b) betaína de propil cocoamida. 47
- Figura 13.** – Representação do método do anel de Du Noüy para medições de tensão superficial. 49
- Figura 14.** – Estruturas dos surfactantes derivados de açúcares não-iônicos sintetizados. 62
- Figura 15.** – Estruturas dos surfactantes catiónicos derivados de açúcares sintetizados. 66
- Figura 16.** – Dependência da tensão superficial com a concentração dos surfactantes de açúcar não-iônicos sintetizados a) N-decilglucosilamina e b) N-dodecilglucosilamina, a 25 °C. 74
- Figura 17.** – Dependência da tensão superficial com a concentração dos surfactantes de açúcar não-iônicos sintetizados a) N-deciligalactosilamina e b) N-dodeciligalactosilamina, a 25 °C. 74

Figura 18. – Dependência da tensão superficial com a concentração de DEA COCO, a 25 °C.	75
Figura 19. – Dependência da tensão superficial com a concentração de surfactante de açúcar catiónico sintetizado a) hidrocloreto de N-decilglucosilamina e b) hidrocloreto de N-dodecilglucosilamina, a 25 °C.	76
Figura 20. – Dependência da tensão superficial com a concentração de surfactante de açúcar catiónico sintetizado a) hidrocloreto de N-decilmaltosilamina e b) hidrocloreto de N-dodecilmaltosilamina, a 25 °C.	76
Figura 21. – Dependência da tensão superficial com a concentração de DTAC, a 25 °C.	77
Figura 22. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes aminados derivados de glucose sintetizados, a 20 °C.	79
Figura 23. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes aminados derivados de galactose sintetizados, a 20 °C.	79
Figura 24. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pela DEA COCO, a 20 °C.	80
Figura 25. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes catiónicos aminados derivados de glucose sintetizados, a 20 °C.	81
Figura 26. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes catiónicos aminados derivados de galactose sintetizados, a 20 °C.	81
Figura 27. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em água pelo DTAC (surfactante comercial catiónico), a 20 °C.	82
Figura 28. – Valores obtidos do Potencial Zeta dos surfactantes de açúcar catiónicos sintetizados e do comercial, a 20 °C.	83
Figura 29. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de glucose não-iônicas sintetizadas a) N-decilglucosilamina e b) N-dodecilglucosilamina, com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.	84
Figura 30. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de galactose não-iônicas sintetizadas a) N-decilmaltosilamina e b) N-dodecilmaltosilamina com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.	85
Figura 31. – Valores do Índice de Emulsificação obtidos para a DEA COCO (surfactante comercial não-iônico), com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.	85
Figura 32. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de glucose catiónicas sintetizadas a) hidrocloreto N-decilglucosilamina e b) hidrocloreto de N-dodecilglucosilamina com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.	86

Figura 33. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de galactose catiônicas sintetizadas a) hidrocloreto N-decylgalactosilamina e b) hidrocloreto de N-dodecylgalactosilamina com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.	87
Figura 34. – Valores do Índice de Emulsificação obtidos para a DTAC, com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.	87
Figura 35. – Valores da tensão superficial da mistura 1 (M1) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C	90
Figura 36. – Valores da tensão superficial da mistura 2 (M2) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C.	90
Figura 37. – Valores da tensão superficial da mistura 3 (M3) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C.	91
Figura 38. – Valores da tensão superficial da mistura 4 (M4) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C.	91
Figura 39. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 1 (M1), a 20 °C.	93
Figura 40. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 2 (M2), a 20 °C.	93
Figura 41. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 3 (M3), a 20 °C.	94
Figura 42. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 4 (M4), a 20 °C.	94
Figura 43. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 1 (M1), a 25 °C	95
Figura 44. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 2 (M2), a 25 °C	96
Figura 45. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 3 (M3), a 25 °C	96
Figura 46. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 4 (M4), a 25 °C	97
Figura 47. – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 1 (M1), após 24 e 48 h, a 25 °C.	98
Figura 48. – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 2 (M2), após 24 e 48 h, a 25 °C.	98

- Figura 49.** – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 3 (M3), após 24 e 48 h, a 25 °C. 99
- Figura 50.** – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 4 (M4), após 24 e 48 h, a 25 °C. 99
- Figura 51.** – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 1 (M1), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C. 101
- Figura 52.** – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 2 (M2), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C. 101
- Figura 53.** – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 3 (M3), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C. 102
- Figura 54.** – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 4 (M4), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C. 102

Índice de Esquemas

Esquema 1	33
Esquema 2	62
Esquema 3	65
Esquema 4	67
Esquema 5	68
Esquema 6	69
Esquema 7	70
Esquema 8	71
Esquema 9	72
Esquema 10	72

Índice de Tabelas

Tabela 1. – Disponibilidade de açúcares como matéria-prima. [15]	29
Tabela 2. – Propriedades dos surfactantes não-iônicos consoante aos seus valores de HLB. [3]	35
Tabela 3. – Reagentes usados nas sínteses de surfactantes derivados de açúcares aaminados.	45
Tabela 4. – Reagentes usados na síntese de açúcares aaminados não-iônicas e rendimentos de reações.	53
Tabela 5. – Rendimentos dos produtos obtidos na síntese de surfactantes catiónicos derivados açúcares aaminados.	54
Tabela 6. – Composição das misturas realizadas para avaliar o poder de detergência.	58
Tabela 7. – Diluições realizadas para a avaliar o potencial de detergência.	58
Tabela 8. – Condições usadas para a síntese de alquilaminas de açúcares não-iônicas.	63
Tabela 9. – Condições usadas para a tentativa de síntese de alquilaminas de frutose.	64
Tabela 10. – Condições usadas para a síntese de alquilaminas de açúcar catiónicas.	65
Tabela 11. – Condições usadas para a síntese de 6,6'-di-O-(p-toluenossulfonil)sacarose.	67
Tabela 12. – Condições usadas na síntese de 6,6'-dicloro-6,6'-didesoxi-sacarose.	69
Tabela 13. – Condições usadas para a síntese de 6,6'-dibromo-6,6'-didesoxi-sacarose	70
Tabela 14. – Condições usadas para a síntese de 1',2,3,3',4,4'-hexa-O-acetil-6,6'-dibromo-6,6'-didesoxisacarose	71
Tabela 15. – Condições usadas para tentar sintetizar N-decilsacarosilamina.	73
Tabela 16. – Valores das CMC obtidas dos surfactantes não-iônicos sintetizados e do surfactante comercial e da respetiva tensão superficial mínima medida, a 25 °C.	75
Tabela 17. – Valores das CMC dos surfactantes catiónicos sintetizados e do comercial e da respetiva tensão superficial mínima medida a 25 °C.	77
Tabela 18. - Valores de CMC calculados para as misturas de surfactantes.	92

Abreviaturas

- a – área do surfactante
A/O – Água-em-óleo
ADN - Ácido desoxirribonucleico
APG's – Alquil glicosídeos
AT – Altura total
CE – Camada emulsificada
CMC – Concentração Micelar Crítica
CPP – Parâmetro de Empacotamento Critico
 δ – Desvio químico
 d – dubleto
 dd – duplo dubleto
 D – Constante de difusão
DEA COCO - Dietanolamina cocoamida
 D_H – Diâmetro hidrodinâmico
DLS – *Dynamic Light Scattering*
DMF – Dimetilformamida
DMSO – Dimetilsulfóxido
DTAC - Coreto de dodeciltrimetilamônio
 ϵ - Constante dielétrica do meio
EA – Economia atômica
 $f(kR)$ - Função de Henry
Gul – Glucose
Gla – Galactose
HLB – Balanço Hidrofílico-Lipofílico
IE – Índice de Emulsificação
 J – Constante de acoplamento
 K_B – Constante de Boltzmann
 l – Comprimento da cauda do surfactante
 m – Multipleto
 M – Massa molecular total do surfactante
 M_h – Massa molecular da parte hidrofílica

η – Viscosidade
n – Número de moles
O/A – Óleo-em-agua
ppm – partes por milhão
 R_H – Raio hidrodinâmico
RMN ^1H – Ressonância Magnética Nuclear protónica
RMN ^{13}C – Ressonância Magnética Nuclear de carbono
s - Singleto
sl – Singleto largo
SLES – Sodium Laury Eter Sulfate
 $\text{S}_{\text{N}}2$ – Substituição Nucleofílica Bimolecular
SPANS – Ésteres de sorbitano
 γ - Tensão superficial
t - Tripleto
T - Temperatura
t. a. – temperatura ambiente
 T_K – Temperatura de Krafft
TLC – Cromatografia em Camada Fina
TMS - Tetrametilsilano
TsCl – cloreto de tosilo
 v – Volume do surfactante
 E_U – Mobilidade eletroforética
 ζ – Potencial Zeta

Resumo

Os surfactantes foram inseridos no nosso dia-a-dia devido às suas mais variadas propriedades, nomeadamente, de limpeza, dispersão, espuma e emulsificação o que os tornam bastante úteis para aplicação em produtos em limpeza, higiene, cosméticas, entre outros. O facto destas moléculas serem produzidas a partir de fontes não-renováveis e da sua produção aumentar, anualmente, são fatores que contribuem para o incremento de problemas ambientais. Desta forma, é imprescindível procurar vias alternativas sustentáveis e viáveis para a substituição destes surfactantes. Recentemente tem surgido na literatura novas classes de surfactantes, cujos compostos de partida provêm de fontes naturais e renováveis, de que são exemplo os surfactantes derivados de açúcares.

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de surfactantes derivados de açúcares aaminados. Foram sintetizados surfactantes não-iónicos e catiónicos, usando a glucose e galactose como parte hidrofílica e variando o comprimento da parte hidrofóbica, pela utilização da decilamina e da dodecilamina. A atividade superficial destes novos compostos foi avaliada e comparada com a atividade de dois dos surfactantes mais utilizados a nível industrial, a dietanolamina cocoamida e o cloreto de dodeciltrimetilamónio, um surfactante não-iónico e um catiónico, respetivamente.

Com vista à futura aplicação industrial das alquilaminas derivadas de açúcares sintetizadas, nomeadamente em indústrias de detergentes, foram realizadas misturas de surfactantes, tendo por base a constituição de formulações de detergentes de loiça, onde se incorporaram os surfactantes sintetizados. O potencial de detergência destas misturas foi avaliado através da determinação de CMC, avaliação dos índices de emulsificação e da capacidade de formação de espuma, determinação da viscosidade e avaliação dos tipos de agregados formados em solução. Através dos resultados obtidos, foi possível comprovar o forte potencial de detergência por parte das aminas derivadas de açúcares não-iónicas sintetizadas, tornando-as assim uma importante alternativa aos surfactantes não-iónicos que atualmente são incorporados em formulações de detergentes de loiça.

Abstract

Surfactants are currently indispensable molecules mainly due of their cleaning, dispersing, foaming and emulsifying properties. Surfactants are useful for cleaning, hygiene, cosmetics and pharmaceutical products. However, the increased surfactant production has led to environmental concerns. It is imperative to look for new sustainable and viable alternative routes for substitution of these surfactants, and this can be achieved with the introduction of a new class of surfactants from renewable sources, such as sugar-based surfactants.

In this work, non-ionic and cationic sugar-based amine surfactants were chemically synthesized and characterized. Glucose and galactose were used as headgroup, while two different alkyl amines, with different lengths (decylamine and dodecylamine), were used as nonpolar part. The surface tension of these novel compounds was evaluated and compared to the two of the most commonly used industrial surfactants, diethanolamine cocoamide and dodecyltrimethylammonium chloride, a nonionic surfactant and a cationic surfactant, respectively.

To industrial application of sugar-based alkylamines, mainly in detergency companies, different surfactant mixtures were studied. The mixtures were based in the constitution of detergent formulations, and the nonionic sugar alkylamines were added to evaluate their synergistic behavior with anionic and zwitterionic surfactants. The detergency potential and stability were evaluated through CMC measurements, emulsification indexes, foaming, rheology and particle sizes. A strong detergency efficiency of the new non-ionic sugar-based amine was identified.

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

Os surfactantes são moléculas indispensáveis no nosso quotidiano e a sua produção e consumo tem vindo a aumentar desde os anos 80. Em 2014 a produção destes compostos atingiu, aproximadamente, 16 milhões de toneladas e espera-se que atinja os 24 milhões de toneladas em 2022.[1] Este aumento deve-se ao seu vasto leque de aplicações, nomeadamente em produtos de higiene, cosméticos, farmacêuticos entre outros.

Cerca de 75 % dos surfactantes fabricados tem origem em compostos petrolíferos,[2] pelo que o aumento da sua produção origina problemas ambientais causados não só pela queima, mas também pela extração do petróleo. Assim torna-se imperativo a procura de novas alternativas sustentáveis e viáveis à produção deste tipo de substâncias, nomeadamente através do desenvolvimento de novos surfactantes derivados de fontes renováveis.

1.1. Surfactantes

Os surfactantes são moléculas constituídas por uma parte polar, também designada por cabeça do surfactante e por uma parte apolar, ou cauda, tratando-se de moléculas anfífilas. Devido a esta estrutura, em que a parte polar é hidrofílica e a parte apolar é hidrofóbica, em solução aquosa os surfactantes têm a capacidade de formar vários tipos de agregados, tais como: micelas esféricas, cilíndricas e invertidas, fases hexagonais, vesículas e bicamadas, como representado na **Figura 1**. A formação dos agregados em solução pode ser influenciada pela estrutura e concentração do surfactante, pela concentração de sais caso o surfactante seja iónico, pela temperatura, entre outros fatores.

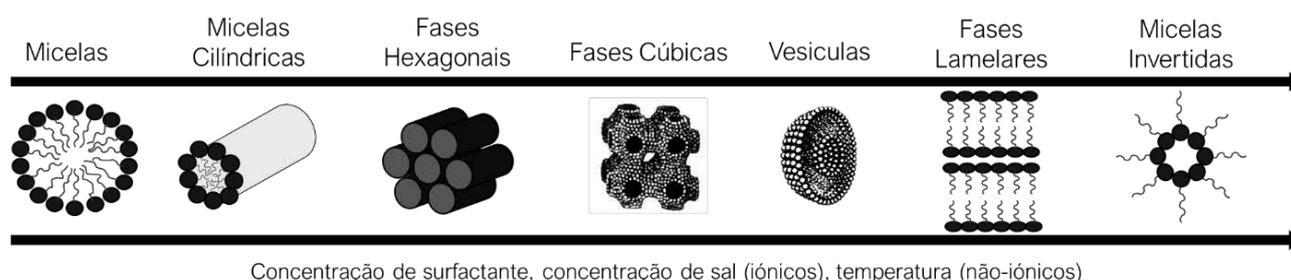


Figura 1. – Representação dos possíveis agregados formados por moléculas de surfactante em solução aquosa.

O tipo de agregados formado pode ser explicado pelo Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP). Este parâmetro é baseado na geometria da molécula de surfactante e dado pela **Equação 1**, onde v e l representam o volume e o comprimento da cauda e a é a área da cabeça do surfactante. [3]

$$CPP = \frac{v}{a \times l} \quad (1)$$

O CPP é um valor adimensional e tabelado, ou seja, existem valores predefinidos para cada geometria da molécula de surfactante, tornando assim possível prever a forma do agregado formado. Quando o CPP se encontra entre 0 e 0,33 os surfactantes apresentam uma parte polar muito mais volumosa que a sua parte apolar e, conseqüentemente, maior tendência para formar micelas. Quando as moléculas são constituídas por partes apolares grandes, o CPP é superior a 1 e a tendência será a formação de micelas invertidas, tal como representado na **Figura 2**.

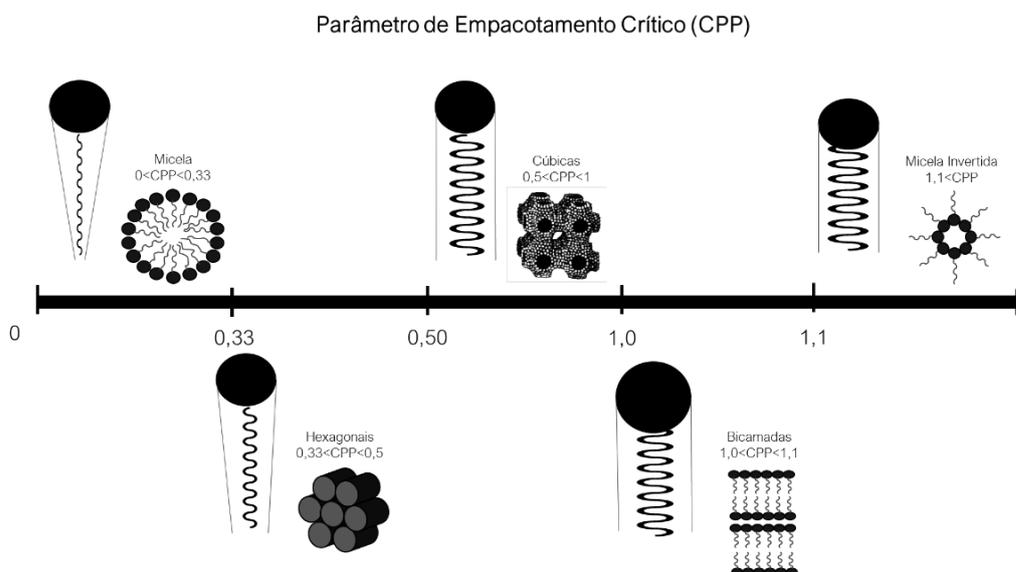


Figura 2. – Valores do Parâmetro de Empacotamento Crítico (CPP) para os vários agregados formados pelas moléculas de surfactante, em solução aquosa.

No entanto, este parâmetro não é o único fator a ter em consideração na formação de agregados, dado que a auto-agregação das moléculas de surfactante também é influenciada pela concentração de surfactante, pela presença de sais e pela temperatura. [4]

A parte polar do surfactante pode ter carga ou não, e assim ser classificado como iônico (aniônico, catiónico ou zwitteriônico) ou não-iônico, respetivamente. A parte apolar é geralmente constituída por hidrocarbonetos de tamanho variável, sendo que a maioria apresenta comprimentos de cadeia compreendido entre 8 a 18 átomos de carbono. [5]

Este projeto focou-se no desenvolvimento e caracterização de novos surfactantes não-iônicos e catiónicos e, portanto, será dado maior ênfase a estas duas classes. Os surfactantes não-iônicos são compostos cuja parte polar não possui carga. Esta classe, para além de ser a mais vasta, destaca-se pelas baixas concentrações micelares críticas (CMC), devida ao facto de não existirem repulsões eletrostáticas entre os grupos polares, como nos surfactantes iónicos [6-8], pela compatibilidade com outras classes de surfactantes, pelo facto de as suas propriedades não variarem com a presença de eletrólitos em solução e, ainda, por apresentarem baixa irritabilidade para a pele. Estas características tornam-nos bastante úteis para aplicação na indústria, nomeadamente em formulações de produtos de limpeza, de higiene, farmacêuticos, cosméticos e alimentares. [9]

Os surfactantes catiónicos, embora sejam uma classe de surfactantes de menor dimensão, são importantes em alguns segmentos da indústria. Estes são suscetíveis a serem protonados em meios ácidos (como por exemplo, as amins terciárias) ou então terem uma carga positiva permanente (como por exemplo, as amins quaternárias). Geralmente estes compostos não são compatíveis com surfactantes aniónicos, e podem apresentar uma elevada irritabilidade para a pele e uma elevada toxicidade para os meios aquáticos, quando comparados com as outras classes, [10] e são tradicionalmente aplicados como agentes antimicrobianos, amaciadores, emulsificantes e auxiliares de dispersão. [11]

1.2. Surfactantes sintéticos

Os surfactantes podem ser classificados quanto à sua origem, podendo ser naturais ou sintéticos. A maioria dos surfactantes naturais, ou biossurfactantes, são de origem microbiana, no entanto, devido à sua lenta e dispendiosa produção, torna-se inviável à industrialização em larga escala. Os surfactantes sintéticos podem ser produzidos através de via química, enzimática ou quimio-enzimática e podem ser subclassificados quanto à origem das matérias-primas podendo, neste caso, provir de fontes renováveis ou não renováveis. Na subclasse dos surfactantes sintéticos cujas matérias-primas provêm de fontes renováveis, enquadram-se os surfactantes derivados de açúcares. [2]

1.2.1. Surfactantes derivados de açúcares

Nas últimas décadas este tipo de compostos tem ganho interesse tanto a nível científico como económico devido à biocompatibilidade e sustentabilidade dos seus precursores, os açúcares. [12] Os surfactantes derivados de açúcares são constituídos por moléculas de açúcares (parte polar) que podem estar sobre a forma de monómeros (glucose, galactose, frutose, etc.) ou

dímeros (sacarose, maltose, etc) e por álcoois gordos ou por ácidos gordos, que integram a parte apolar.

Estas duas partes podem estar ligadas por ligações glicosídicas caso a parte apolar seja um álcool gordo ou por ligações éster, éter, amina ou amida, tal como representado na **Figura 3**. [13] Consoante a ligação que o surfactante possua este vai apresentar diferentes propriedades físico-químicas. Quando a ligação é feita por um grupo éter embora esta confira ao surfactante liberdade rotacional é um grupo pouco reativo e como tal é de baixa biodegradabilidade. Já a presença de uma ligação éster torna a molécula flexível e facilmente degradado na natureza uma vez que é hidrolisável a pH não neutros.

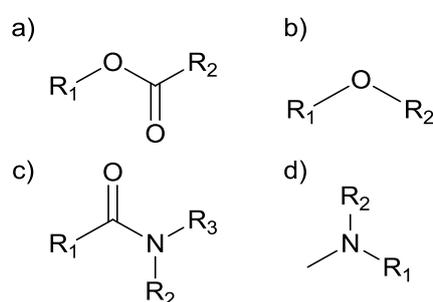


Figura 3. – Estruturas das principais ligações usadas para unir as metades hidrofílicas e hidrofóbicas dos surfactantes de açúcar: a) éster, b) éter, c) amida e d) amina.

A ligação amida é uma ligação menos reativa e mais resistente à hidrólise ácida ou básica, que confere uma certa rigidez ao surfactante. No entanto, os seres vivos possuem enzimas capazes de hidrolisar este tipo de ligações, degradando-as facilmente.

A ligação amina confere liberdade rotacional à molécula e pode ser facilmente protonada em condições ácidas conferindo ao surfactante carga catiónica. [14]

Apesar de existirem várias possibilidades de ligações e vários tipos de açúcares que podem integrar a estrutura do surfactante, nem todos preenchem, do ponto de vista industrial, os critérios necessários para serem uma boa matéria-prima, nomeadamente devido ao custo elevado que alguns apresentam e aos métodos de isolamento necessários à sua obtenção. Destacam-se assim alguns açúcares cuja obtenção é mais fácil, e cujo custo é reduzido, como apresentado na **Tabela 1**, como a sacarose que provém da cana do açúcar, a glucose que deriva do amido e o sorbitol, derivado da glucose hidrogenada. Desta forma, a grande parte dos desenvolvimentos existentes nesta área ainda se baseiam neste tipo de açúcares. Recentemente outros açúcares têm sido utilizados, como a lactose e a xilose, para sintetizar este tipo de compostos.

Tabela 1. – Disponibilidade de açúcares como matéria-prima. [15]

	Volume de produção (T/ano)	Preço médio (€/Kg)
Sacarose	130 000 000	0,71
Glucose	16 000 000	0,49-1,07
Sorbitol	8 000 000	0,71-1,51

Para além das matérias-primas provirem de fontes naturais e renováveis os surfactantes derivados de açúcares apresentam outras propriedades bastante relevantes como elevada biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixa toxicidade e propriedades interfaciais muito interessantes quando comparadas com as dos surfactantes sintéticos, cujos compostos de partida são originários do petróleo. No entanto, as propriedades destes compostos são sempre dependentes da estrutura do surfactante pelo que será necessária uma caracterização profunda destes novos surfactantes.[16]

1.2.2. Surfactantes derivados de açúcares não-iónicos

Os surfactantes derivados de açúcares não-iónicos são de interesse químico e bioquímico devido ao seu potencial de aplicabilidade a nível farmacêutico, bioquímico e medicinal. Esta elevada aplicabilidade deve-se ao facto destes surfactantes serem biodegradáveis, não tóxicos, suaves para a pele e apresentarem boa capacidade espumante e emulsificante, elevado poder de limpeza, para além de serem estáveis a pH alcalino. [13, 17]

Os alquil glicosídeos (APG's) são, atualmente, os surfactantes derivados de açúcares não-iónicos mais usados na indústria. Estes são constituídos por moléculas de glucose e álcoois gordos, que sendo matérias renováveis e económicas são uma boa alternativa aos surfactantes que derivam do petróleo. Os APG's devido às suas excelentes propriedades são amplamente utilizados em diversas áreas como por exemplo em detergentes, produtos farmacêuticos, cosméticos, agroquímicos e de higiene pessoal. Estes compostos são produzidos há longos anos, mas os rendimentos são baixos devido à baixa reatividade, à baixa seletividade e à dificuldade de purificação, o que constitui um problema para a sua produção.[18] Para além dos APG's existem outros surfactantes derivados de açúcares como os ésteres de sorbitano e os ésteres de sacarose, que também já têm larga aplicação industrial, nomeadamente na indústria alimentar e de cosmética.[13]

Os ésteres de sorbitano (SPANS) são utilizados nas indústrias alimentar e farmacêutica, mas devido à sua baixa solubilidade em água, as suas aplicações são mais limitadas. Esta classe

apresenta propriedades comuns aos outros surfactantes derivados de açúcares e ainda apresenta características únicas como agentes emulsificantes, aumentando a aplicabilidade na área alimentar.[19] Estes compostos são produzidos em larga escala através da reação do sorbitol com um álcool gordo, na presença de um catalisador que promove a esterificação, a elevadas temperaturas. Esta reação não é seletiva, podendo ocorrer mais que uma reação de esterificação devido ao elevado número de grupos hidroxilos existentes na molécula de açúcar, sendo que os produtos comerciais correspondem a uma mistura de SPANS com vários graus de esterificação.[20]

Os ésteres de sacarose, tais como os ésteres de sorbitano, são emulsificantes alimentares e são produzidos por reação da sacarose com óleos vegetais.[21] Estes podem ser obtidos por via química, usando catalisadores alcalinos, como por exemplo K_2CO_3 , a elevadas temperaturas. No entanto, existem problemas na purificação devido à presença residual dos solventes usados para dissolver a sacarose, como, por exemplo, a piridina, DMSO ou DMF.[13] Para além da aplicação alimentar, estes compostos também podem ser utilizados em produtos farmacêuticos, detergentes e cosméticos. Esta classe de surfactantes tem sido bastante usada devido às suas propriedades antioxidantes, antimicrobiana, inseticidas, anti tumorais, estabilizantes, emulsificantes e à sua capacidade de formar espuma.[22, 23]

1.2.3. Surfactantes catiónicos derivados de açúcares

Os surfactantes catiónicos possuem quase sempre na sua estrutura um átomo de nitrogénio carregado positivamente [5] e uma cadeia hidrocarbonada longa, em que os mais comuns são os compostos de amónio quaternário. Estes compostos têm um elevado interesse industrial devido à sua utilidade como agentes emulsificantes e detergentes, sendo maioritariamente usados como amaciadores. Após uso, estes compostos são descartados para os esgotos e, por apresentarem baixa biodegradabilidade, tornam-se um problema para os meios aquáticos.[24] Atendendo aos problemas ambientais já existentes, torna-se imperativo a procura de surfactantes menos tóxicos e menos agressivos a nível ambiental, de que são exemplo os surfactantes catiónicos derivados de açúcares. Esta classe tem suscitado bastante interesse devido à presença de uma molécula de açúcar, o que torna o surfactante mais biodegradável e menos tóxico, e assim, com uma maior compatibilidade ambiental. Para além destas propriedades, a sua produção é mais verde, quando comparada com a produção dos surfactantes derivados do petróleo.[11]

Os surfactantes catiónicos derivados de açúcares são de especial interesse uma vez que podem interagir com o ADN, que tem carga negativa, através de interações electrostáticas. [25] Além disso, este tipo de compostos, como acima referido, possuem uma maior biocompatibilidade

devido à sua baixa atividade bacteriostática, ou seja, estes surfactantes são mais biodegradáveis e de baixo impacto ambiental. [26]

Os surfactantes gluco-catiônicos são, até agora, a classe de surfactantes catiônicos derivados de açúcares mais estudada, não se encontrando na literatura muitas referências a surfactantes desta classe com outras moléculas de açúcar na sua composição.

A maior parte dos surfactantes catiônicos derivados de açúcar são sintetizados a partir de um surfactante não-iônico, aos quais foi previamente introduzido um grupo, suscetível de ser protonado, normalmente um grupo amina. Por norma, o processo de síntese destes surfactantes é realizado em vários passos sintéticos e muitas vezes usa compostos pouco verdes.[12, 13, 17, 27-30]

Assim, este trabalho, para além de ter o objetivo de sintetizar surfactantes mais biodegradáveis e menos tóxicos, também se foca, sempre que possível na utilização de processos sintéticos que sejam simples e baseados nos princípios da Química Verde, tais como a economia atômica, que consiste na integração de todos os reagentes no produto final, síntese e desenho de produtos menos perigosos, o uso de solventes e auxiliares mais seguros e o uso de matérias renováveis.

O conceito de Química Verde, que inclui o desenvolvimento e implementação de produtos químicos e processos que visam a redução ou a eliminação do uso ou a geração de substâncias que sejam produtos secundários, é também atribuído à tecnologia limpa que apresenta um controle rigoroso na emissão de poluentes e vem sendo incorporado ao meio académico, no ensino e pesquisa. Esta ideia consiste na substituição de processos químicos que geram problemas ambientais por alternativas menos poluentes ou não poluentes. A Química Verde assenta em doze princípios elementares e de modo a encontrar métodos mais sustentáveis e verdes devemos seguir estes princípios.[31]

1.2.4. Surfactantes derivados de açúcares aaminados

Os surfactantes derivados de açúcares aaminados apresentam uma parte polar constituída por moléculas de açúcares, e uma parte apolar, formada por hidrocarbonetos de cadeia longa que se encontram ligadas por uma ligação amina. Esta ligação, como referido, confere ao surfactante liberdade rotacional, podendo, também, reagir em condições ácidas conferindo ao surfactante carga catiónica.

Para a síntese dos surfactantes obtidos neste trabalho foram utilizadas a glucose e a galactose como parte polar do surfactante e duas alquilaminas, a decilamina e a dodecilamina,

variando assim o comprimento do surfactante. As estruturas dos reagentes usados encontram-se representadas na **Figura 4**.

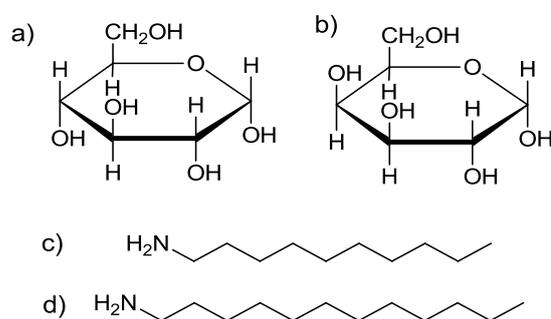


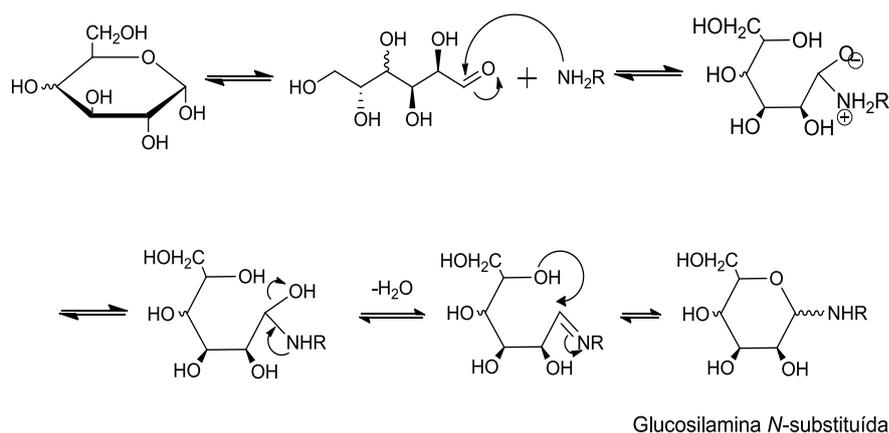
Figura 4. – Estruturas dos reagentes utilizados: a) D-Glucose, b) D-Galactose, c) Decilamina, d) Dodecilamina.

Foram assim sintetizados novos surfactantes derivados da glucose e da galactose, através da reação de Maillard (surfactantes não-iônicos) e cujos grupos amina foram posteriormente protonados de modo a obter surfactantes catiónicos.

1.2.5. Reação de Maillard para a síntese de açúcares aminados

A reação de Maillard é uma cascata de reações consecutivas e paralelas descoberta por Lois Maillard, em 1912.[32] Esta reação é muito utilizada nos dias de hoje, sendo responsável pelo sabor e pelo tom acastanhado de muitos dos alimentos que cozinhamos. É uma reação não enzimática entre moléculas de açúcares redutores e aminas livres de aminoácidos. Este processo é dividido em várias etapas principais: formação do produto Amadori, desidratação, fragmentação das moléculas de açúcar e degradação dos aminoácidos ou seus derivados e, por fim, condensação aldólica dos produtos formados na etapa anterior e formação de compostos heterocíclicos de nitrogénio, que conferem o tom acastanhado.[33]

Na síntese de açúcares aminados interessa-nos o primeiro passo da reação de Maillard, que permite a síntese de glucosaminas. Numa primeira fase consiste na condensação de grupo carbonilo da molécula de açúcar com a alquilamina, seguido do ataque nucleofílico do grupo hidroxilo à imina anteriormente formada, fechando o anel e resultando na formação da glucosamina.[34] O esquema da reação apenas foi ilustrado em 1953 por Hodge (**Esquema 1**). Esta reação é influenciada pelo pH e pela temperatura, originando diferentes produtos.[35]



Esquema 1

A reação entre os açúcares redutores, como a glucose ou a galactose, com alquilaminas para a obtenção de surfactantes derivados de açúcares não-iônicos é referenciada na literatura usando como solvente metanol, a temperaturas que variam entre 30-55 °C, e tempos de reação de aproximadamente 24h. Com a presença do grupo amina no surfactante é possível protoná-lo de modo a obter surfactantes catiónicos derivados de açúcares, contendo sais de amónio quaternário e cadeias alifáticas. Muitas destas glucosaminas são usados como precursores de surfactantes gemini.[36]

1.3. Relação estrutura - atividade superficial dos surfactantes

As moléculas de surfactante são caracterizadas, como acima referido, por possuírem uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte polar (hidrofílica) interage as moléculas à volta por ligações de hidrogénio, interações dipolares e ligações iónicas. Já a parte apolar (hidrofóbica) associa-se a moléculas apolares por meio de interações hidrofóbicas e de Van der Waals.

Estes tipos de moléculas em solução aquosa, devido à sua estrutura típica, enfrentam dois processos físicos importantes em solução, para além de se auto-agregarem também adsorvem na interface diminuindo assim a tensão interfacial. Estes dois processos são bastante importantes, especialmente quando pretendemos implementar aplicações tecnológicas.

O processo de auto-agregação deve-se ao facto de as moléculas serem anfipáticas e, em solução aquosa, termodinamicamente mais estáveis quando formam agregados. A primeira estrutura a ser formada, para a maioria dos surfactantes utilizados industrialmente é normalmente a micela que dependendo da concentração e da estrutura do surfactante, do pH, da força iónica e da temperatura, podem ter vários tamanhos. O processo de auto-agregação inicia-se numa concentração bem definida, sendo esta concentração denominada por Concentração Micelar Crítica (CMC).[13, 14]

Num sistema aquoso, à medida que a concentração de surfactante aumenta, primeiramente este migra para a superfície da solução de modo a que a parte apolar fique em contacto com o ar e a parte polar fique em contacto com a água. Quando se aumenta ainda mais a concentração, o número de moléculas de surfactante na superfície atinge um limite, obtendo-se um valor de tensão superficial que é praticamente invariável com novas adições de surfactante. A CMC ocorre quando o valor de tensão superficial começa a ser constante, devido à localização dos surfactantes em solução e conseqüente auto-agregação, como representado na **Figura 5**. Esta é uma das características mais importantes de um surfactante e é fortemente afetada pela estrutura da molécula.[5]

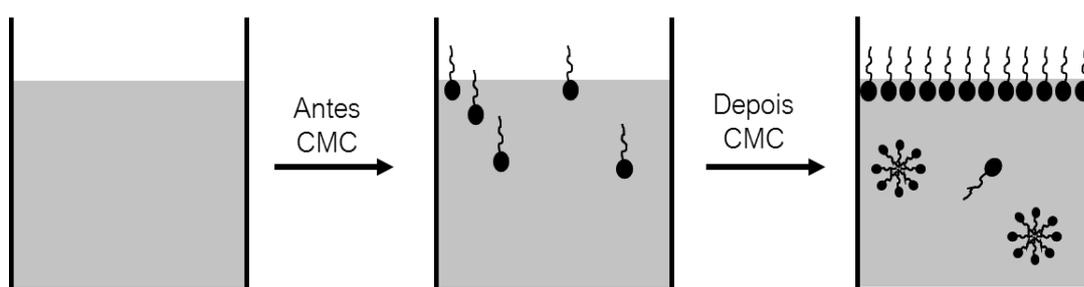


Figura 5. – Representação esquemática do momento em que a concentração micelar crítica (CMC) é alcançada.

Um surfactante é conhecido por conseguir diminuir a tensão superficial da água. Esta é uma das características mais relevantes de um surfactante e também uma das mais importantes para definir o poder de detergência do mesmo. As moléculas em solução atraem-se e repelem-se devido às forças intermoleculares existentes (dispersão, dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e pontes de hidrogénio). No entanto nem todas as moléculas em solução sentem este efeito em todas as direções, nas moléculas que se encontram na superfície as forças atrativas e repulsivas não estão presentes numa das direções. Esta assimetria de forças está na origem da energia superficial que é equivalente à tensão superficial. Assim, quanto maior for a tensão superficial mais polar é o composto e dois líquidos quando são imiscíveis apresentam uma interface bem definida e uma tensão interfacial característica entre eles. De modo a diminuir esta tensão é adicionado um surfactante ao sistema, levando a um aumento da solubilidade de moléculas não polares em solução aquosa. Assim, os surfactantes podem melhorar a estabilidade de dispersões, emulsões e espumas.[14]

Os surfactantes são moléculas anfífilas e, no caso dos surfactantes não-iônicos, as suas aplicações dependem do seu Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB). Este é um parâmetro proposto por William Griffin, em 1948, para surfactantes não-iônicos tendo por base a sua estrutura, solubilidade em água ou óleo e uso final, traduzindo-se numa escala que varia entre 0 e 20. Este parâmetro

permite-nos definir a hidro ou lipofilicidade de um determinado surfactante. Para valores de HLB mais elevados, o surfactante é considerado mais hidrofílico e com tendência mais acentuada para a formação de emulsões óleo-em-água (O/A). No caso de surfactantes com valores baixos de HLB, estes são considerados lipofílicos e com maior tendência de formação de emulsões água-em-óleo (A/O).[37-39]

O valor de HLB para cada surfactante não iónico é obtido pela equação de Griffin (**Equação 2**) que resulta do quociente entre a massa molecular da parte hidrofílica do surfactante (M_h) e a massa total da molécula de surfactante(M).

$$HLB = 20 \times \frac{M_h}{M} \quad (2)$$

Através do valor de HLB de cada surfactante, é possível prever o tipo de aplicação em que este poderá ser utilizado. Com base no intervalo de valores de HLB que apresentem, é feita uma primeira seleção das suas possíveis aplicações, como apresentado na **Tabela 2**. Os surfactantes, consoante for o seu Balanço Hidrofílico-Lipofílico, apresentam diferentes caracteres. Se o valor de HLB variar entre 3 e 6 os surfactantes são mais adequados para emulsões do tipo água-em-óleo, se variar entre 6 e 14 os surfactantes são mais úteis em emulsões do tipo óleo-em-água. [39]

Tabela 2. – Propriedades dos surfactantes não-iónicos consoante aos seus valores de HLB. [5]

HLB	Aplicação
3-6	Emulsificante para emulsões A/O
8-14	Emulsificante para emulsões O/A
9-13	Detergente
10-13	Solubilizadores
12-17	Dispersante

Os surfactantes são moléculas anfífilas que interagem com interfaces hidrofóbicas e hidrofílicas. No entanto estes têm alguma limitação quando falamos de solubilidade, mesmo em soluções aquosas. O ponto no qual a curva temperatura-solubilidade se cruza com a curva temperatura-CMC é chamada o ponto de Krafft, ou a temperatura de Krafft, T_K , como podemos ver na **Figura 6**. Esta é a temperatura mínima para que haja formação de micelas e aumenta com o aumento do tamanho da cadeia alquílica do surfactante (devido ao aumento das forças de Van der Waals) e com a adição de sal. [14, 40]

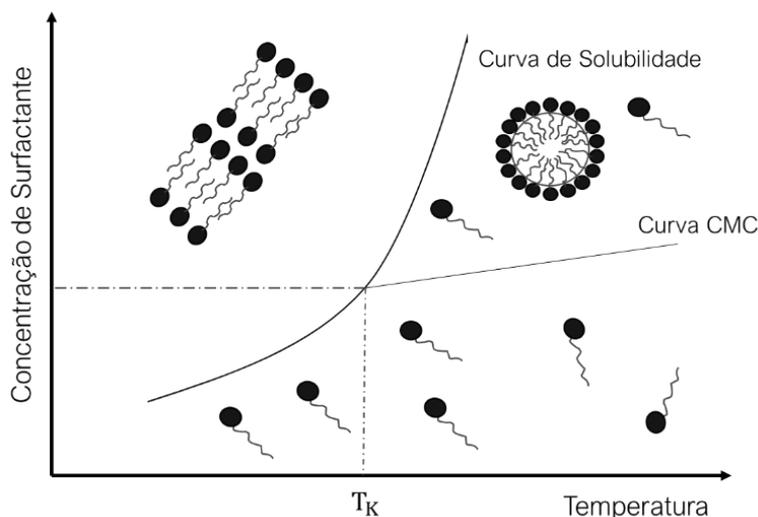


Figura 6. – Esquema da variação da solubilidade de um surfactante em solução aquosa em função da temperatura na região da temperatura de Krafft, T_K . [41]

A atividade superficial de cada surfactante depende, essencialmente do comprimento da cadeia alquílica e da polaridade do grupo hidrofílico do surfactante. Nos surfactantes é característico que com o aumento da cadeia alquílica a CMC diminua. Isto acontece porque à medida que a cadeia aumenta, é aumentada a hidrofobicidade do surfactante, desta forma existem mais unidades de hidrocarbonetos que requerem um contacto mínimo com a solução aquosa formando mais facilmente micelas. [42]

Nos surfactantes derivados de açúcares, o facto de os seus grupos hidrofílicos terem mais grupos polares (moléculas de açúcares), quando comparados com a maioria dos grupos hidrofílicos de surfactantes sintéticos provenientes do petróleo vai fazer com que, por norma, esta classe de surfactantes apresente valores de CMC mais baixos. O aumento da cadeia alquílica também influencia fortemente as propriedades anfotéricas dos surfactantes derivados de açúcares. [43]

1.4. Emulsões

Uma emulsão é uma dispersão de dois líquidos imiscíveis, como por exemplo o óleo e a água, e é obtida pelo processo de emulsificação.[44] As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis e num curto espaço de tempo os dois líquidos têm a tendência a separar-se devido a vários processos físico-químicos, tais como a separação gravitacional, floculação, coalescência e o *Ostwald ripening*. [45] Para além de serem termodinamicamente instáveis, as emulsões resultam em gotículas grandes (entre 1-10 μm) e, sendo um sistema praticamente estático, possuem uma superfície interna larga e têm uma curvatura pequena de óleo/água. As microemulsões são emulsões à microescala, ou seja, são sistemas com tamanhos, aproximadamente de 10-100 nm, termodinamicamente estáveis e altamente dinâmicos. Na **Figura 7**, encontram-se representadas as diferenças estruturais entre emulsões e microemulsões.

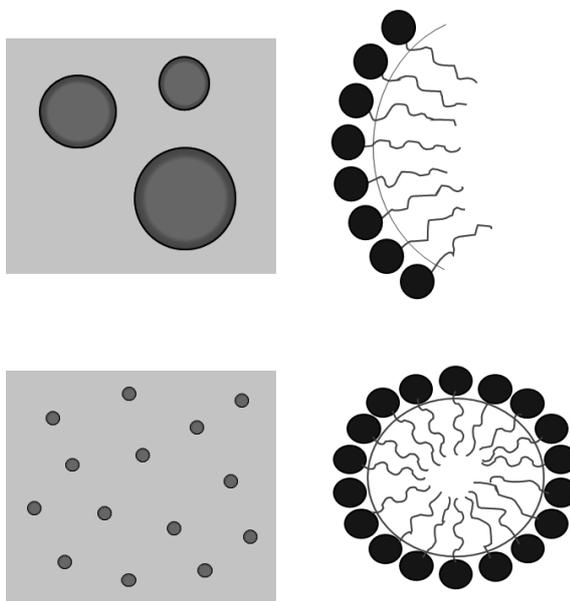


Figura 7. – Representação estrutural de uma emulsão e de uma microemulsão. [5]

Existem dois tipos de emulsões a direta, ou também chamada óleo-em-água (O/A), e a inversa, água-em-óleo (A/O) e a sua formação depende da capacidade que cada líquido tem para dispersar cada fase líquida.[46] As emulsões O/A mais importantes e comuns são, por exemplo, tintas, colas, emulsões betuminosas e formulações agroquímicas.[5]

As emulsões são termodinamicamente instáveis, como referido acima, e como tal é necessário adicionar quantidades maiores de um agente emulsificante, usualmente um surfactante, que rapidamente adsorve na interface óleo-água recém-formada durante a emulsificação, de forma a dar estabilidade à emulsão, podendo convertê-la numa microemulsão.[47]

Existem vários métodos de estabilização de emulsões, tais como a estabilização eletrostática ao adicionar-se um surfactante iônico, estabilização estérea ou estabilização com polímeros, em que neste caso a emulsão é estabilizada pela adição de macromoléculas iônicas ou não-iônicas, com capacidade para colaborar com o surfactante na estabilização. Em muitos dos sistemas é usado uma combinação de mecanismos em que se usa a estabilização eletrostática e a estabilização estérea, como se encontra representado na **Figura 8**.

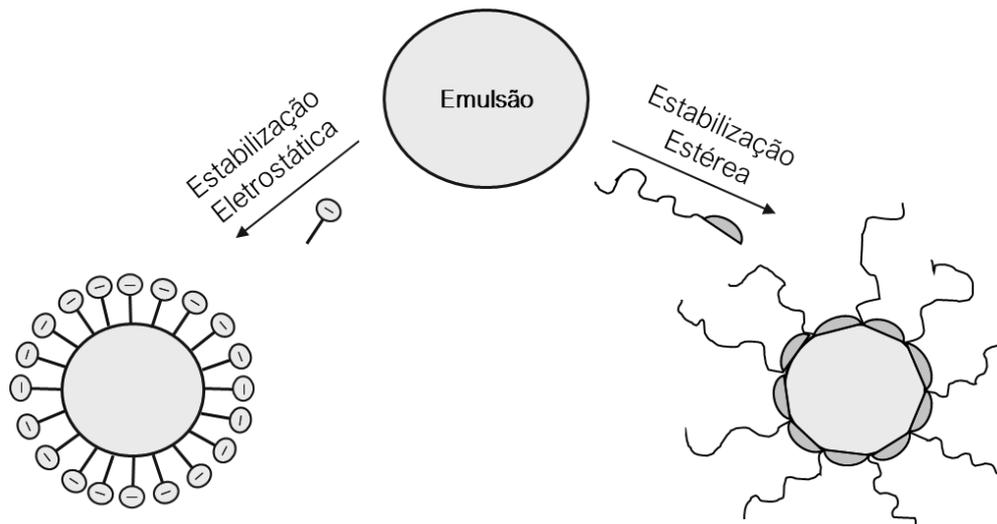


Figura 8. – Mecanismos de estabilização de emulsões: estabilização eletrostática usando surfactantes iônicos e estabilização estérea usando surfactantes não-iônicos.

Os surfactantes são muito utilizados para estabilizar as emulsões. Para que este processo seja facilitado os surfactantes em causa têm de reduzir a tensão interfacial entre o óleo-água, migrando para esta interface. Esta emulsão só se mantém estável se os surfactantes usados para a sua formação adsorverem rapidamente na interface óleo-água, baixando o valor da sua tensão e, conseqüentemente, estabilizando-a. Desta forma, os surfactantes que ajudam a formar emulsões são chamados de emulsificantes.[5]

Os surfactantes derivados de açúcares também são usados como estabilizadores de emulsões embora, atualmente, sejam em larga maioria adicionados às emulsões, como cosurfactantes. [19, 48, 49] Quando são usados isoladamente, as emulsões formadas são do tipo O/A, devido ao facto destes compostos serem hidrofílicos e das primeiras não serem sensíveis à temperatura. Este tipo de surfactantes são atualmente usados em emulsões cuja aplicação não seja sensível à temperatura e em que se pretenda um comportamento ecotoxicológico, por exemplo em formulações de cosméticos e detergentes. [13]

O processo de emulsificação é um dos mais importantes processos a ter em conta na formulação de um detergente. Quanto melhor a capacidade de formar e estabilizar emulsões O/A por parte de um surfactante, melhor o seu potencial para aplicação em formulações de novos detergentes aquosos.[50]

1.5. Detergência

Uma das principais propriedades dos surfactantes diz respeito à sua capacidade de detergência. O poder de detergência de uma substância é a capacidade de remoção de sujidade de uma superfície, quer seja por ação mecânica, físico ou química. Geralmente, quanto maior for este poder, maior será o desempenho de limpeza por parte de um surfactante. O processo de detergência é extremamente complexo, podendo envolver mecanismos de adsorção e solubilização interfacial do surfactante. A solubilização pode envolver a adsorção direta da sujidade em micelas ou até mesmo a formação de fases intermediárias, tais como microemulsões ou cristais líquidos.[13, 51]

A detergência é fortemente influenciada pela CMC dos surfactantes, sendo que abaixo desta concentração este poder é praticamente inexistente e acima desta apresenta um desempenho ideal. Do ponto de vista económico, é de ressaltar que um surfactante com uma CMC mais baixa indica uma menor quantidade necessária de surfactante para que se atinja o desempenho de detergência desejado.[52]

Os surfactantes aniónicos são muito eficazes na limpeza de diversos tipos de gorduras, no entanto, em formulações de detergentes são privilegiadas misturas de surfactantes aniónicos com surfactantes não-iónicos, de modo a baixar a CMC do sistema e melhorar o desempenho de limpeza. Nestes casos, a maior parte dos surfactantes não-iónicos, como os alquilglucosídeos, são usados como cosurfactantes. Uma combinação entre estas duas classes é usada para alterar o comportamento da espuma das formulações, dado que a capacidade de formação de espuma de um surfactante é outra das propriedades a ser avaliada para a aplicação de surfactantes em formulações de detergentes. O comportamento de formação de espuma depende da quantidade de surfactantes usados e das relações de quantidades entre si, para além de fatores como a elasticidade e viscosidade da suspensão.[53]



Figura 9. – Encapsulação de partículas de sujeira pela adição de surfactantes.

A capacidade de um surfactante para solubilizar partículas, normalmente insolúveis, é designada por capacidade de dispersão. Desta forma as partículas de sujeira, que normalmente são hidrofóbicas, são encapsuladas por uma camada de surfactantes, dando-lhe assim uma superfície hidrofílica, tornando a partícula solúvel em água, tal como está representado na **Figura 9**. A dispersão e a solubilização das partículas de sujeira através de mecanismos de adsorção são fenómenos responsáveis pelo processo de detergência.[14]

1.5.1. Sinergismo de misturas de surfactantes

As propriedades de um surfactante podem ser determinadas pela sua estrutura química e pelo rearranjo nos agregados micelares. Quando se misturam dois ou mais surfactantes em solução o seu comportamento pode ser bastante diferente quando comparado com as propriedades dos seus componentes isolados. A mistura entre diferentes surfactantes em solução pode levar a interações sinérgicas ou antagónicas. O sinergismo é uma condição na qual as propriedades da mistura de surfactantes são melhoradas em relação às propriedades dos surfactantes individualmente, como por exemplo mistura de dois ou mais surfactantes de surfactantes não-iónicos e aniónicos que tendem a atrair-se uns aos outros, formando micelas mistas com baixas CMCs, tal como representado na **Figura 10**. Este fenómeno está relacionado com a interação entre os diferentes grupos polares existentes. Contrariamente, o antagonismo é a condição na qual as propriedades da mistura de surfactantes são piores que dos seus componentes individualmente. Esta pode ser alcançada pela mistura de dois ou mais surfactantes com o mesmo tipo de grupo polar, mas com diferentes tipo de cadeias, como por exemplo uma hidrocarbonada e outra perfluorada, e esse comportamento pode levar à separação de fases segregativa da solução.[54-56]

Os surfactantes aniónicos podem precipitar na presença de catiões multivalentes, como por exemplo, Ca^{2+} e Mg^{2+} muito presentes em águas duras. Desta forma, há uma perda de matéria ativa o que reduz significativamente a capacidade de solubilização e a eficácia de lavagem por parte dos surfactantes aniónicos. A interação entre os surfactantes nas misturas pode reduzir as desvantagens

que lhe estão associadas individualmente, alterando as suas propriedades de adsorção nas diversas interfaces.

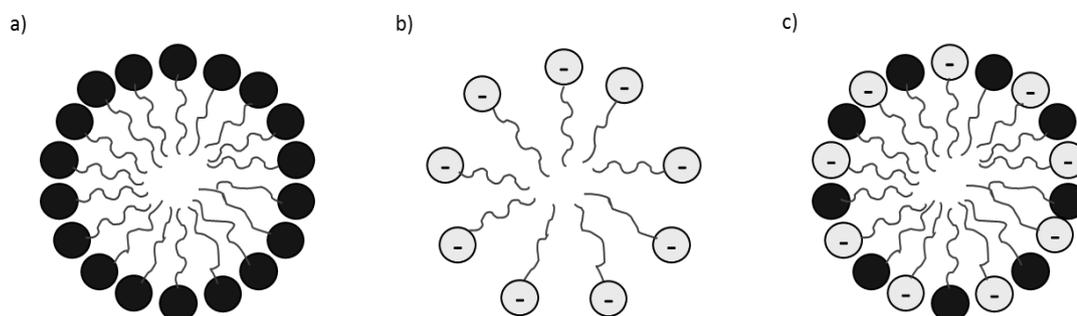


Figura 10. – Representação de micelas simples a) com surfactantes não-iônicos, b) com surfactantes aniônicos e c) mista.

As misturas de surfactantes não-iônicos tendem a comportar-se idealmente, enquanto que as misturas (aniônicas/catiônicas)/não-iônicas tendem a ser sinérgicas ou antagónicas. Por exemplo, com a adição de uma pequena quantidade de um surfactante, a adsorção de um outro surfactante pode aumentar ou diminuir, e a CMC da mistura pode também ser maior ou menor do que a dos componentes em separado. Numa mistura, para a aplicação em formulações de detergentes, pretende-se uma mistura sinérgica, ou seja, pretende-se uma mistura de surfactantes em que as propriedades da mistura sejam melhoradas em relação às dos componentes individuais, sendo que o mais comum é a mistura de surfactantes não-iônicos e aniônicos, dado que estas possuem um melhor desempenho global. Como tal estas misturas têm uma elevada aplicabilidade, podendo ser aplicadas na recuperação avançada de óleo, detergência e tratamento de águas. [57]

Capítulo 2

Secção Experimental

2. Seção Experimental

Neste capítulo encontram-se descritos os materiais utilizados na síntese dos surfactantes, assim como os métodos usados para a caracterização das propriedades físico-químicas (índice de emulsificação, tensiometria, reologia, *dynamic light scattering* (DLS), e Potencial Zeta) dos surfactantes sintetizados. Também é descrita a caracterização estrutural dos surfactantes e derivados da sacarose sintetizados, através de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), sendo também descritos todos os procedimentos adotados para a realização das sínteses.

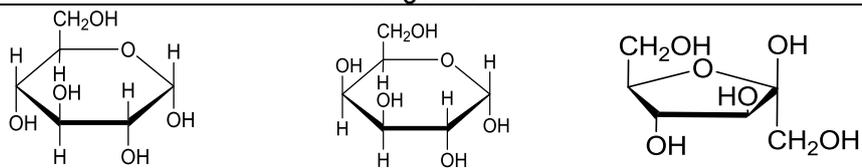
2.1. Materiais

2.1.1. Reagentes

2.1.1.1. Surfactantes derivados de açúcares aminados

Os reagentes usados para a realização das sínteses dos surfactantes derivados de açúcares aminados estão apresentados na **Tabela 3**. Todos os reagentes referidos foram usados sem nenhuma purificação adicional.

Tabela 3. – Reagentes usados nas sínteses de surfactantes derivados de açúcares aminados.

Reagentes	
<i>Partes polares</i>	 Glucose (Sigma-Aldrich) Galactose (Sigma-Aldrich) Frutose (Sigma-Aldrich)
<i>Partes Apolares</i>	 n-decilamina (Sigma-Aldrich) n-dodecilamina (Sigma-Aldrich)

2.1.1.2. Surfactantes derivados da sacarose

Os reagentes usados nas reações de modificação da sacarose foram a sacarose (Sigma-Aldrich, 99,5 %), o cloreto de tosilo (Sigma-Aldrich, 98,0 %), o tetrabrometo de carbono (Sigma-Aldrich, 99,0 %) e o tetracloreto de carbono (Sigma-Aldrich, 99,5 %), a trifenilfosfina (Sigma-Aldrich, 99,0 %) e o anidrido acético (Sigma-Aldrich, 99,0 %). Para a tentativa de modificação dos grupos

substituídos da sacarose pela n-decilamina, os reagentes usados foram carbonato de potássio (Sigma-Aldrich, 99,0 %) e o iodeto de potássio (Sigma-Aldrich, 99,5 %). Todos os reagentes referidos foram usados diretamente, sem nenhuma purificação adicional.

2.1.1.3. Surfactantes comerciais

Para motivos de comparação da atividade superficial, foram usados dois surfactantes comerciais, um não-iónico e um catiónico, a dietanolamina cocoamida (DEA COCO) (amostra fornecida pela Mistolin S.A.) e cloreto de dodeciltrimetilamónio (DTAC) (Fluka), respetivamente. Na **Figura 11** estão representadas as estruturas dos surfactantes comerciais.

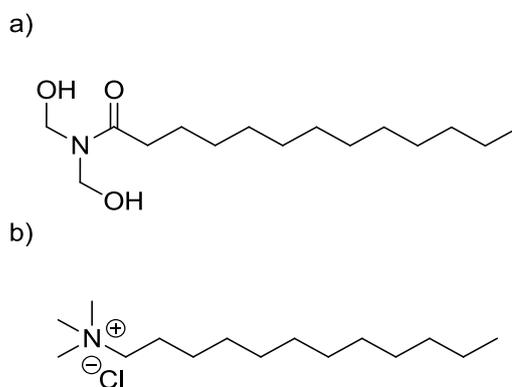


Figura 11. – Estruturas dos surfactantes comerciais usados: a) dietanolamina cocoamida e b) cloreto de dodeciltrimetilamónio.

As misturas de surfactantes foram realizadas com um surfactante comercial aniónico e um zwitteriónico, sulfato de laurel éter de sódio (SLES) (amostra fornecida pela Mistolin S.A.) e a betaína de propil cocoamida (amostra fornecida pela Mistolin S.A.), juntamente com os surfactantes não-iónicos sintetizados, respetivamente. Na **Figura 12** estão representadas as estruturas dos surfactantes comerciais usados nas misturas.

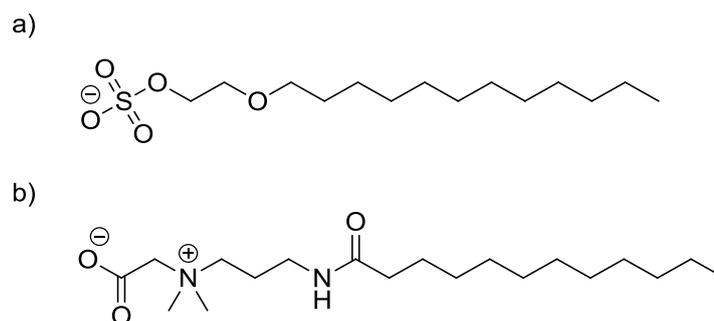


Figura 12. – Estruturas dos surfactantes comerciais usados para as misturas: a) sulfato de laurel éter de sódio (SLES) e b) betaína de propil cocoamida.

2.1.2. Solventes

Todos os solventes usados foram secos e destilados, de acordo com os procedimentos que se seguem, exceto quando utilizados em extrações e como eluentes em cromatografia de coluna.

Acetato de etilo

Este solvente foi refluxado durante 3 horas na presença de carbonato de potássio e de seguida destilado.

Clorofórmio e diclorometano

Estes solventes foram refluxados na presença de cloreto de cálcio durante 3 horas, destilados e guardados sobre peneiros moleculares 4 Å.

Etanol e metanol

O solvente foi refluxado durante 2 horas com magnésio na presença de palhetas de iodo, sendo depois destilado a partir do alcóxido e guardado sobre peneiros moleculares 3 Å.

Éter etílico, hexano e tolueno

Para a secagem destes solventes, estes foram colocados em refluxo na presença de fios de sódio e benzofenona. Em seguida foram destilados e guardados sobre peneiros moleculares 4 Å.

Piridina

Adquirida da Fisher Chemical e armazenada em peneiras moleculares de 4 Å.

2.2. Métodos

2.2.1. Cromatografia

A evolução das reações foi controlada por cromatografia de camada fina (TLC). Para tal usaram-se placas de sílica 60 F254, com suporte de alumínio, fornecidas pela Merck.

Para algumas reações testadas foi necessário o isolamento de produtos através de cromatografia em coluna, sendo utilizada sílica gel 60 (0,040-0,063 mm) fornecido pela Merck ou Fluka.

2.2.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN ¹H e RMN ¹³C) foram obtidos à temperatura ambiente num espectrómetro Bruker Avance III, operando a 400 MHz (¹H) e 100 MHz (¹³C). O solvente usado foi o dimetilsulfóxido deuterado, (CD₃)₂SO e o clorofórmio deuterado (CDCl₃), e os valores dos desvios químicos são apresentados em ppm relativamente ao padrão interno, tetrametilsilano (TMS), e os valores das constantes de acoplamento (*J*) expressos em Hz.

2.2.3. Índice de Emulsificação

O índice de emulsificação (IE) dos surfactantes constitui um parâmetro bastante útil na determinação da sua capacidade de emulsificação e na estabilização da emulsão formada, que se assume como uma das principais características que determinam as possíveis aplicações dos surfactantes. Este valor é calculado pela **Equação 3**

$$IE(\%) = \frac{CE}{AT} \times 100 \quad (3)$$

Em que CE é a camada emulsificada e AT é a altura total. Este parâmetro foi descoberto por Copper e Goldenberg, em 1987.[50]

Procedimento Experimental

Foi medido o índice de emulsificação de soluções com diferentes concentrações: 25; 10; 1; 0,1 e 0,01 mM. As amostras foram preparadas, na proporção de 2:1, utilizando 3 mL de solução aquosa de surfactante e 1,5 mL de óleo de soja. Estas soluções foram agitadas num vortex, à velocidade máxima, durante 2 minutos e deixadas à temperatura ambiente durante 48 h. A altura

total e a camada emulsificada de cada uma foi medida após 24 e 48 h, e os índices de emulsificação dos diferentes surfactantes foram calculados através da **Equação 3**.

Foi medido o índice de emulsificação das misturas e das respetivas diluições. As amostras foram preparadas, na proporção 2:1, utilizando 2 mL de mistura e 1 mL de óleo de soja. Estas soluções foram agitadas manualmente durante 1 minuto e deixadas à temperatura ambiente durante 48 h. Após a agitação, 24 e 48 h foi medida a altura da espuma. A altura total e a camada emulsificada foram medidas após 24 e 48 h. Os índices de emulsificação das diferentes misturas com os diferentes surfactantes não-iónicos foram calculados para os respetivos tempos.

2.2.4. Tensiometria

A tensão interfacial de um líquido está relacionada com as diferentes forças intermoleculares sentidas pela molécula na interface e no interior. Este valor é importante quando pretendemos caracterizar sistemas coloidais, pois dá informação sobre a energia interfacial necessária para a formação de uma emulsão. Se as duas interfaces são líquido-ar, a tensão medida entre elas é chamada tensão superficial.

Neste trabalho a tensão superficial dos diferentes surfactantes sintetizados foi medida através do método do anel de Du Noüy. Este método consiste no uso de um anel de platina que é submerso na solução e a tensão superficial é equivalente à força que é necessária para remover o anel do interior da solução, como representado na **Figura 13**. [5]

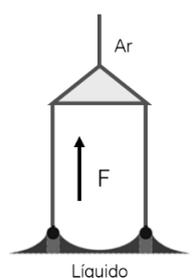


Figura 13. – Representação do método do anel de Du Noüy para medições de tensão superficial.

Procedimento experimental

Para a medição da tensão superficial dos surfactantes derivados de açúcares e dos surfactantes comerciais em estudo, através do método do anel, foi usado um tensiómetro TD1 Lauda, com um anel de Pt/Ir. Foi medido a tensão superficial para várias concentrações dos

surfactantes sintetizados (50; 25; 20; 15; 10; 5; 2,5; 1; 0,5; 0,25; 0,1; 0,05; 0,025; 0,01; 0,005; 0,001; 0,0005 e 0,0001 mM). Todas as medições foram feitas em água ultra-pura a 25 °C.

Para a medição da tensão superficial das misturas, através do método do anel, foi usado um tensiómetro TD1 Lauda, com um anel de Pt/Ir. Foi medido a tensão superficial para as várias diluições das quatro misturas, variando o surfactante não-iónico.

2.2.5. *Dynamic Light Scattering* (DLS)

A técnica de DLS é usada para determinar os raios hidrodinâmicos (R_H) e a polidispersividade de partículas coloidais em suspensão. Esta técnica considera que as partículas e moléculas quando sujeitas à incidência de uma luz monocromática, em geral um laser, apresentam movimento Browniano, ou seja, movimento aleatório, que depende da temperatura, tal como relacionado com a equação de Stokes-Einstein.

A relação de Stokes-Einstein (**Equação 4**), com base no coeficiente de difusão (D), permite obter o raio hidrodinâmico desejado. Este raio equivale ao raio da partícula acrescida da espessura da camada de solvatação ligada à partícula durante o movimento.

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R_H} \quad (4)$$

K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e η é a viscosidade do meio. Nos ensaios de DLS trabalha-se no domínio do tempo em que o coeficiente de difusão pode ser obtido por uma função de auto-correlação. Desta forma, o sistema deteta a função de auto-correlação da intensidade da luz que é espalhada, que decai exponencialmente com o tempo. Através de ajustes da função exponencial é possível calcular a função de distribuição do R_H , cuja largura indica a polidispersividade do tamanho das partículas.[8]

Procedimento experimental

As medidas de DLS foram efetuadas com o equipamento Malvern Zetasizer da Malvern Instruments, com um laser de comprimento de onda 633 nm e um ângulo em relação ao laser de 173°, em cuvetes de vidro, com viscosidade da água a 0,891 cP, a 20 °C.

Mediu-se o tamanho dos agregados de soluções aquosas com diferentes concentrações dos surfactantes sintetizados (25; 10; 1; 0,1 e 0,01 mM). Foram realizadas três medições de cada amostra e calculada a média dos tamanhos obtidos, para cada população de agregados.

Mediu-se o tamanho dos agregados formados das diluições das quatro misturas e das misturas iniciais de surfactantes. Foram realizadas três medições de cada amostra e calculada a média dos tamanhos obtidos.

2.2.6. Potencial Zeta

O Potencial Zeta é uma medida de estabilidade de dispersões coloidais. O valor deste parâmetro indica o grau de repulsão eletrostática entre as partículas em solução com carga semelhante. A determinação do Potencial Zeta consiste, essencialmente, na medição da carga eletrostática de agregados de surfactantes, através de um laser que atravessa a célula de amostra, sendo a dispersão detetada segundo um ângulo de 90°. Esta medição pode dar informações relacionadas com a dispersão, a agregação ou floculação de dispersões, emulsões e suspensões.

A técnica utilizada para a medição de Potencial Zeta neste trabalho, designada de microeletroforese Doppler a laser, baseia-se na aplicação de um campo elétrico à amostra, de modo induzir movimentação das nanopartículas carregadas em direção aos elétrodos com carga oposta. A velocidade do movimento da partícula no campo elétrico é medida por uma técnica interferométrica a laser patenteada, chamada M3 PALS (espalhamento de luz com análise de fases) e corresponde à mobilidade eletroforética que se pode relacionar com o potencial ζ , através da equação de Henry (**Equação 5**).

$$U_E = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f(kR) \quad (5)$$

Em que U_E representa a mobilidade eletroforética, ε a constante dielétrica do meio, η a viscosidade do meio, ζ o Potencial Zeta e $f(kR)$ é a função de Henry. A partir dessa medição é possível fazer o cálculo da mobilidade eletroforética e, a partir desta, do Potencial Zeta e da distribuição do Potencial Zeta para a amostra em análise.[58]

Procedimento experimental

As medidas do Potencial Zeta foram efetuadas com o equipamento Malvern Zetasizer da Malvern Instruments, com um laser de comprimento de onda 633 nm e um ângulo em relação ao laser de 173°, com uma célula de poliestireno com elétrodos metálicos revestidos a ouro.

Foram medidas soluções aquosas (em triplicado) dos surfactantes catiónicos sintetizados e comercial com diferentes concentrações (25, 20, 15, 10 e 5 mM), com uma série de leituras

consecutivas, até ao limite de 50, dependendo da variabilidade dos resultados, a uma temperatura de 20 °C, com intervalo de equilíbrio térmico de 120 s.

2.2.7. Reologia

A reologia é a ciência que estuda a deformação e escoamento de sólidos ou fluídos (líquidos ou gases), que são sujeitos a tensões. Esta ciência é um ramo da física que permite estudar a viscosidade, elasticidade e a plasticidade da matéria. Nos líquidos a propriedade reológica a ser analisada é a viscosidade.

A viscosidade é a medida da resistência interna ou fricção interna de uma substância ao fluxo, quando submetida a uma tensão. Este é um dos principais parâmetros utilizados para o controlo de formulações. [5]

Procedimento experimental

Para a medição da viscosidade das misturas foi usado o reómetro Haake-Mars III (Alemanha) munido de geometria prato – P35° - Ti L, gap 0,5-1 mm, em conjunto com um sistema de arrefecimento de temperatura Eheim Professional 3.

A viscosidade das diluições das quatro misturas e da mistura inicial foi medida à temperatura de 25 °C.

2.3. Síntese dos surfactantes

2.3.1. Síntese de açúcares aminados não-iónicos

O procedimento utilizado para a obtenção de açúcares aminados não-iónicos foi adaptado do trabalho de Li *et al.*[36]

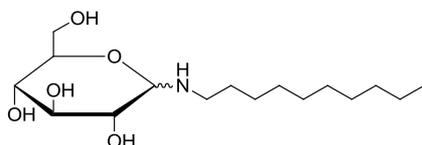
Foram dissolvidos 14,0 mmol de açúcar em 60,0 mL de etanol/água (5:1) e adicionou-se 21,0 mmol de alquilamina. A mistura reacional ficou em agitação magnética durante 24 h, a 35 °C. O precipitado branco obtido foi filtrado e recristalizado duas vezes em etanol.

Na **Tabela 4** são apresentadas as condições de reação usadas na síntese destes surfactantes, assim como os rendimentos das reações.

Tabela 4. – Reagentes usados na síntese de açúcares aminados não-iônicas e rendimentos de reações.

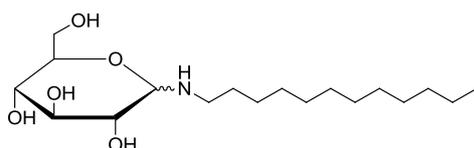
Açúcar	Amina	Produto	Rendimento
D-glucose 14 mmol	n-decilamina 21 mmol	<i>N</i> -decilglucosilamina	54 %
D-glucose 14 mmol	n-dodecilamina 21 mmol	<i>N</i> -dodecilglucosilamina	61 %
D-galactose 14 mmol	n-decilamina 21 mmol	<i>N</i> -decilgalactosilamina	52 %
D-galactose 14 mmol	n-dodecilamina 21 mmol	<i>N</i> -dodecilgalactosilamina	56 %

N-decilglucosilamina



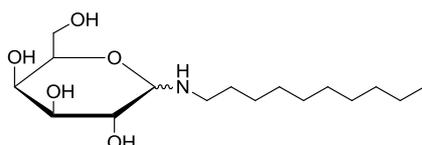
RMN (^1H): δ 0.86 (t, 3H, $J=6.8$ Hz), 1.25 (sl, 14H), 1.38 (t, 2H, $J=6.0$ Hz), 2.14 (sl, 1H(NH)), 2.43-2.48 (m, 1H), 2.72-2.85 (m, 2H), 3.01 (sl, 2H), 3.10-3.15 (m, 1H), 3.38-3.44 (m, 1H), 3.63-3.67 (m, 2H), 4.34 (t, 1H(OH), $J=5.6$ Hz), 4.44 (d, 1H(OH), $J=4.0$ Hz), 4.79 (d, 1H(OH), $J=4.4$ Hz), 4.83 (d, 1H(OH), $J=4.4$ Hz). RMN (^{13}C): δ 13.9, 22.1, 26.8, 28.7, 29.0, 29.0, 29.5, 29.9, 31.2, 45.5, 61.4, 70.5, 70.7, 73.5, 77.4, 77.6.

N-dodecilglucosilamina



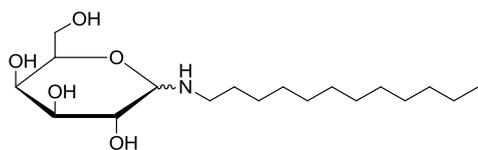
RMN (^1H): δ 0.86 (t, 3H, $J=6.8$ Hz), 1.25 (sl, 18H), 1.38 (t, 2H, $J=6.4$ Hz), 2.14 (sl, 1H(NH)), 2.75-2.88 (m, 2H), 3.02 (sl, 2H), 3.10-3.17 (m, 1H), 3.38-3.48 (m, 2H), 3.60-3.71 (m, 2H), 4.34 (t, 1H(OH), $J=5.2$ Hz), 4.44 (d, 1H(OH), $J=4.0$ Hz), 4.79 (sl, 1H), 4.82 (d, 1H(OH), $J=4.4$ Hz); RMN (^{13}C): δ 13.9, 22.1, 26.8, 28.7, 29.0, 29.0, 29.6, 30.0, 31.3, 45.5, 45.9, 61.4, 70.5, 73.5, 73.7, 77.4, 77.6, 90.8.

N-decilgalactosilamina



RMN (^1H): δ 0.86 (t, 3H, $J=6.8$ Hz), 1.25 (sl, 14H), 1.38 (t, 2H, $J=5.6$ Hz), 1.99 (sl, 1H NH), 2.68-2.80 (m, 1H), 3.15-3.33 (m, 2H), 3.42-3.67 (m, 5H), 4.20 (d, 1H(OH), $J=4.8$ Hz), 4.30 (d, 1H(OH), $J=3.6$ Hz), 4.49 (t, 1H(OH), $J=5.8$ Hz), 4.61 (d, 1H(OH), $J=5.2$ Hz); RMN (^{13}C): δ 13.9, 22.1, 26.8, 28.7, 29.0, 29.0, 29.5, 29.9, 31.2, 45.5, 61.4, 70.5, 70.7, 73.5, 77.4, 77.6.

N-dodecilgalactosilamina



RMN (^1H): δ 0.86 (t, 3H, $J=6.4$ Hz), 1.24 (sl, 18H), 1.38 (t, 2H, $J=6.0$ Hz), 2.09 (sl, 1H (NH)), 2.41-2.48 (m, 1H), 2.68-2.79 (m, 1H), 3.24-2.26 (m, 2H), 3.47-3.67 (m, 5H), 4.18 (d, 1H(OH), $J=4.0$ Hz), 4.28 (d, 1H(OH), $J=3.2$ Hz), 4.47 (t, 1H(OH), $J=4.8$), 4.58 (d, 1H(OH), $J=4.8$ Hz). RMN (^{13}C): δ 13.9, 22.1, 26.7, 26.8, 28.7, 29.0, 29.0, 29.7, 30.0, 31.3, 45.6, 60.5, 62.8, 68.4, 70.8, 74.1, 75.8, 91.3.

2.3.2. Síntese de açúcares aminados catiónicos

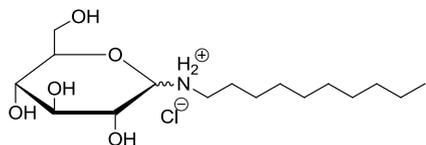
Os açúcares aminados na sua forma não-iónica foram dissolvidos em 30,0 mL de etanol e foram tratados, gota a gota, com uma solução de HCl (1 M) até se atingir um pH igual a 3, à temperatura ambiente. A mistura reacional é seca com sulfato de sódio anidro e filtrada. Após evaporação do solvente e precipitado com éter etílico, o produto é obtido puro.

Na **Tabela 5** estão apresentados os valores dos rendimentos das reações.

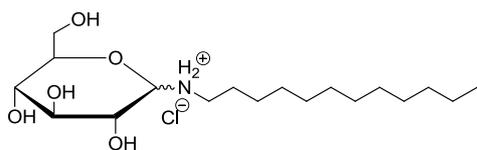
Tabela 5. – Rendimentos dos produtos obtidos na síntese de surfactantes catiónicos derivados açúcares aminados.

Produtos	Rendimentos
Hidrocloreto de <i>N</i> -decilglucosilamina	92 %
Hidrocloreto de <i>N</i> -dodecilglucosilamina	88 %
Hidrocloreto de <i>N</i> -decilgalactosilamina	68 %
Hidrocloreto de <i>N</i> -dodecilgalactosilamina	87 %

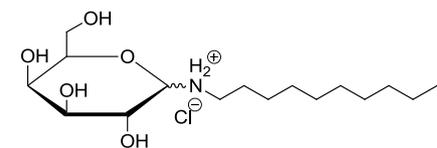
Hidrocloreto de *N*-decilglucosilamina



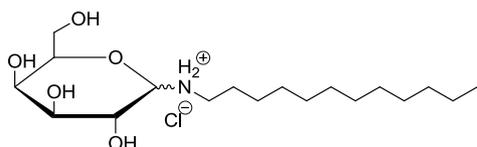
RMN (^1H): δ 0.86 (t, 3H, $J=6,8$ Hz), 1.25 (sl, 14H), 1.62 (m, 2H), 2.92 (sl, 1H), 3.05-3.14 (m, 2H), 3.26-3.33 (m, 3H), 3.42-3.51 (m, 1H), 3.68-3.71 (m, 1H), 4.22-4.26 (m, 1H), 9.29 (sl, 1H), 9.39 (sl, 1H). RMN (^{13}C): 13.9, 22.0, 24.9, 26,0, 28.5, 28.6, 28.7, 28.8, 31.2, 43.5, 60.5, 69.3, 71.2, 76.2, 79.8, 85,4.

Hidrocloreto de *N*-dodecilglucosilamina

RMN (^1H): δ 0.84 (t, 3H, $J=6.4$ Hz), 1.23 (sl, 18H), 1.54-1.66 (m, 2H), 2.81-3.09 (m, 2H), 3.33-3.77 (m, 5H), 3.99-4.19 (m, 2H), 9.30 (sl, 1H), 9.37 (sl, 1H); RMN (^{13}C): 13.9, 22.0, 24.9, 26.0, 28.4, 28.6, 28.7, 28.8, 28.9, 30.0, 31.2, 43.6, 60.0, 67.6, 68.3, 73.0, 78.3, 86.0.

Hidrocloreto de *N*-decilgalactosilamina

RMN (^1H): δ 0.86 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.25 (sl, 14H), 1.59-1.67 (m, 2H), 2.92 (sl, 1H), 3.03-3.10 (m, 2H), 3.26-3.35 (m, 3H), 3.44-3.54 (m, 1H), 3.65-3.73 (m, 1H), 4.24 (sl, 1H), 9.31 (sl, 1H), 9.45 (sl, 1H); RMN (^{13}C): 13.9, 22.0, 24.9, 26.0, 28.5, 28.6, 28.7, 28.8, 29.0, 29.1, 31.2, 43.7, 69.0, 67.7, 68.2, 73.0, 78.3, 86.0

Hidrocloreto de *N*-dodecilgalactosilamina

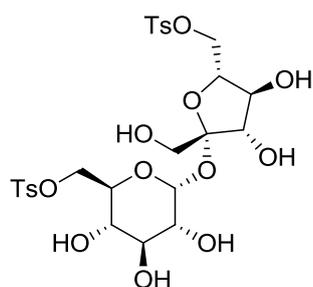
RMN (^1H): δ 0.84 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.23 (sl, 18H), 1.56-1.66 (m, 2H), 2.91 (sl, 2H), 3.00-3.14 (m, 2H), 3.25-3.33 (m, 3H), 3.46-3.50 (m, 1H), 3.67-3.69 (m, 1H), 4.23 (sl, 1H), 9.27 (sl, 1H), 9.41 (sl, 1H); RMN (^{13}C): 13.9, 11.0, 24.9, 26.0, 28.4, 28.6, 28.7, 28.8, 28.9, 29.0, 31.2, 43.5, 60.5, 69.2, 71.2, 76.2, 79.8, 85.3.

2.3.3. Síntese de surfactantes derivados da sacarose

Os procedimentos utilizados para obter os derivados da sacarose foram adaptados do trabalho de Silva e de Bolton *et al.*[59, 60]

2.3.3.1. Síntese de 6,6'-di-*O*-(*p*-toluenossulfonil)sacarose

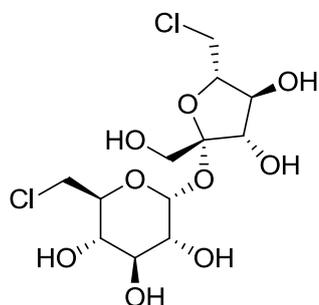
Foi dissolvido 1,0 g (2,9 mmol) de sacarose em 15,0 mL de piridina, em gelo, de seguida adicionou-se 1,0 g (5,8 mmol) de cloreto de tosilo. Deixou-se em agitação durante 10 min, em gelo, e depois deixou-se a agitar à temperatura ambiente durante 24 h. A reação foi controlada por TLC. Após evaporação do solvente, por azeótropo com tolueno, a mistura reacional foi extraída com clorofórmio e água e as fases orgânicas combinadas foram secas com sulfato de sódio, filtradas e evaporadas, obtendo-se o produto com um rendimento de 35 %.



RMN (^1H): δ 1.81 (sl, 6H(OH)), 2.36 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 3.18-3.33 (m, 1H), 3.40-3.54 (m, 1H), 3.58-3.67 (m, 1H), 3.73-3.85 (m, 2H), 3.90-4.10 (m, 5H), 4.15-4.45 (m, 3H), 5.09 (sl, 1H), 7.22-7.36 (m, 4H), 7.65-7.82 (m, 4H).

2.3.3.2. Síntese de 6,6'-dicloro-6,6'-didesoxisacarose

Foi dissolvido 2,0 g (5,8 mmol) de sacarose em 25,0 mL de piridina, em gelo. Foi adicionada 4,5 g (17,5 mmol) de trifetilfosfina e a solução colocada sob atmosfera inerte de azoto. Via seringa adicionou-se, gota a gota, 1,7 mL (17,5 mmol) de tetracloreto de carbono e a mistura foi aquecida até aos 70-80 °C durante 2 h. Após arrefecimento, foi adicionada uma mistura de acetona:metanol (1:1) para parar a reação. O solvente foi evaporado por azeótropo com tolueno. Para remover o excesso de óxido de trifetilfosfina, o produto foi dissolvido em 30,0 mL de etanol e adicionado 4,8 g (34,0 mmol) de cloreto de zinco e deixado a agitar durante 18 h. A mistura foi filtrada e o solvente evaporado. O produto foi purificado por cromatografia em gel de sílica utilizando clorofórmio: metanol (8:1) como solvente. O produto foi obtido com um rendimento de 34 %.

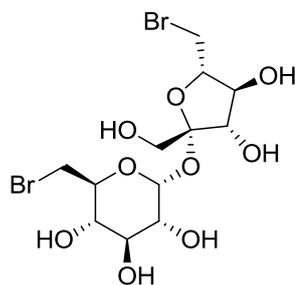


RMN (^1H): δ 3.27-3.31 (m, 2H), 3.60-3.95 (m, 10H), 4.24-4.31 (m, 1H), 4.82 (d, 1H (OH), J=8 Hz), 4.94 (t, 1H(OH), J=6,4 Hz), 5.25 (d, 1H(OH), J= 3.2Hz), 5.42 (d, 1H(OH), J=5.6 Hz), 5.64 (d, 1H(OH), J=5.6 Hz), 5.97 (d, 1H (OH), J=6.8 Hz) 6.00 (d, 1H, J=6.8 Hz).

2.3.3.3. Síntese de 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxisacarose

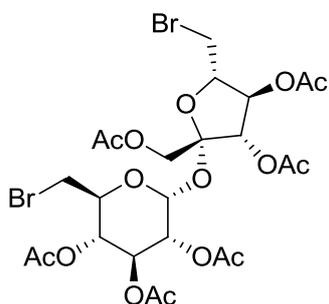
Foi dissolvido 2,0 g (5,8 mmol) de sacarose em 10,0 mL de piridina, a 60 °C. Foram adicionados, em gelo e em atmosfera de azoto, 4,5 g (17,5 mmol) de trifetilfosfina e 2,7 g (17,5 mmol) de tetrabrometo de carbono, dissolvidos em 10,0 mL de piridina. A mistura reacional foi aquecida a 70-80 °C, durante 2 h. Após arrefecimento foi adicionado 5,0 mL de metanol para parar a reação e o solvente foi evaporado. Em seguida foi adicionado 30,0 mL de etanol e 4,8 g (34,0 mmol) de cloreto de zinco para remover o excesso de óxido de trifetilfosfina, e a mistura foi agitada durante 18 h. Após filtração e evaporação do solvente, o resíduo foi sujeito a cromatografia em

coluna de gel de sílica, inicialmente usando apenas clorofórmio como eluente e depois uma mistura de acetato de etilo: etanol: água (45:5:3). O produto foi obtido com o rendimento de 14 %.



2.3.3.4. Síntese de 1',2,3,3',4,4'-hexa-O-acetil-6,6'-dibromo-6,6'-dideoxissacarose

Foi dissolvido 0,4 g de 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxissacarose em 5,0 mL de piridina e, de seguida, é adicionado, em gelo, 1,0 mL de anidrido acético, durante 10 minutos. A mistura é deixada a reagir à temperatura ambiente durante 24 h. Evaporou-se a piridina e extraiu-se a mistura com clorofórmio. O produto foi purificado por coluna cromatográfica em gel de sílica (eluente acetato de etilo: hexano (2:1)).



RMN (^1H): 1.95 (s, 3H), 2.00 (s, 3H), 2.04 (s, 3H), 2.05 (s, 3H) 2.06 (s, 3H), 2.11 (s, 3H) 3.33 (dd, 1H, $J=5.4$ Hz; 11.6 Hz), 4.45 (dd, 1H, $J=2.8$ Hz; 11.6 Hz), 3.58 (aprox. d, 2H, $J=6.8$ Hz), 4.17 (aprox. d, 2H, $J=3.6$ Hz) 4.20-4.28 (m, 2H), 4.81 (dd, 1H, $J=3.6$ Hz; 10.4 Hz), 5.00 (t, 1H, $J=10$ Hz), 5.32-5.40 (m, 3H), 5.62 (d, 1H, $J=3.6$ Hz)

2.4. Misturas de surfactantes para a preparação de detergentes de loiça

2.4.1. Preparação de misturas

Foram realizadas quatro misturas variando a composição de surfactante aniónico, de surfactante não-iónico sintetizado e de surfactante zwitteriónico, tendo por base o conhecimento adquirido pelo grupo em projetos anteriores, relativamente à constituição e proporção de surfactantes para formulações de detergentes de loiça. Na **Tabela 6** estão representadas as composições das respetivas misturas.

Tabela 6. – Composição das misturas realizadas para avaliar o poder de detergência.

Componente	M1 (%)	M2 (%)	M3 (%)	M4 (%)
SLES	15	15	15	10
Surfactante não-iónico	5	10	5	5
Betaina	0	0	1	1
Total de matéria ativa	20	25	21	16

Estas misturas foram realizadas para os surfactantes não-iónicos sintetizados neste trabalho e comparadas com as misturas realizadas, usando a DEA COCO como surfactante não-iónico comercial.

2.4.2. Preparação das diluições

A partir das misturas iniciais foram realizadas seis diluições, a partir da anterior. Na **Tabela 7** estão as respetivas diluições com fator de diluição e concentração.

Tabela 7. – Diluições realizadas para a avaliar o potencial de detergência.

Diluição	Fator de diluição	[M1] (%)	[M2] (%)	[M3] (%)	[M4] (%)
A	1/4	5,00	6,25	5,25	4,00
B	1/2	2,50	3,13	2,63	2,00
C	1/2	1,25	1,56	1,31	1,00
D	1/20	$6,30 \times 10^{-2}$	$7,80 \times 10^{-2}$	$6,60 \times 10^{-2}$	$5,00 \times 10^{-2}$
E	1/20	$3,10 \times 10^{-3}$	$3,90 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-3}$	$2,50 \times 10^{-3}$
F	1/20	$1,60 \times 10^{-4}$	$2,00 \times 10^{-4}$	$1,60 \times 10^{-4}$	$1,30 \times 10^{-4}$
G	1/20	$7,80 \times 10^{-6}$	$9,80 \times 10^{-6}$	$8,20 \times 10^{-6}$	$6,30 \times 10^{-6}$

Capítulo 3

Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese de açúcares aminados

A produção de novas moléculas de surfactante através de matérias-primas provenientes de fontes renováveis, usando processos baseados na química verde, assim como com propriedades físico-químicas e de atividade interfacial melhorada, é um objetivo importante, dada a importância que os surfactantes têm no nosso dia-a-dia.

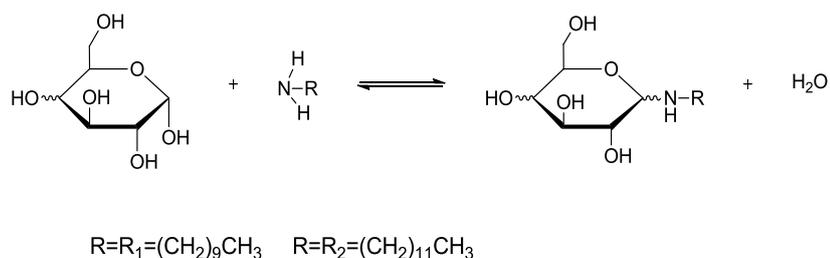
Atualmente existem várias classes de surfactantes derivados de açúcares, sendo que a maior parte destes são não-iônicos e aniônicos, pelo que há um déficit de produção e caracterização de surfactantes catiónicos derivados de açúcares. Assim, neste trabalho foram sintetizados surfactantes não-iônicos e catiónicos derivados de açúcares contendo grupos amina, cujos resultados são apresentados neste capítulo.

São, também, apresentados os resultados da síntese de derivados da sacarose, com o objetivo de futuramente utilizar estes precursores para a síntese de surfactantes derivados de sacarose contendo grupos aminas.

3.1.1. Síntese de alquilaminas de açúcares não-iônicas

Para a síntese de surfactantes derivados de açúcares aminados não-iônicos, realizaram-se reações entre açúcares e alquilaminas, usando metanol ou etanol como solvente. Esta reação é a primeira reação no processo de Maillard, que resulta na formação de *N*-glucosilamina.

A formação do produto pretendido envolve a condensação do grupo carbonilo da molécula de açúcar com as alquilaminas, formando uma imina. Este passo é seguido do ataque nucleófilo do grupo hidroxilo à imina formada, fechando assim o anel do açúcar e originando uma amina, o surfactante derivado de açúcar não-iônico. Neste trabalho a reação de síntese para a obtenção de açúcares aminados foi adaptada de um trabalho de Li *et al.* [36] No **Esquema 2** está representado a reação de síntese de açúcares aminados.



Esquema 2

Na procura de um método mais verde, a síntese foi realizada alterando o solvente, de modo a ser usado um solvente ou uma mistura de solventes que fosse baseado nos princípios da química verde. Na **Tabela 8** estão apresentadas as diferentes condições experimentais utilizadas e os rendimentos obtidos.

Na **Figura 14** estão representadas as estruturas dos produtos obtidos.

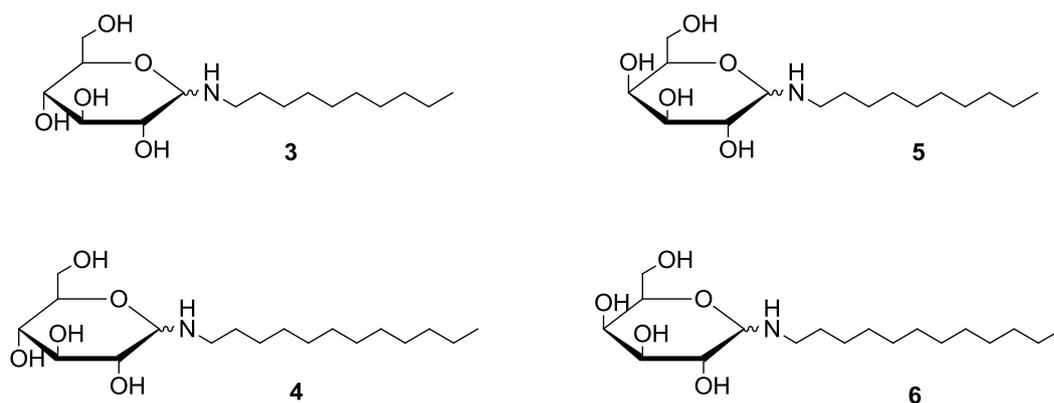


Figura 14. – Estruturas dos surfactantes derivados de açúcares não-iônicos sintetizados.

Tabela 8. – Condições usadas para a síntese de alquilaminas de açúcares não-iônicas.

	Açúcar n	Alquilamina n	Solvente (mL)	T (°C)	Tempo (h)	Produto (Rendimento)
1	Glucose	n-dodecilamina	Metanol 60,0	25-35 50-55	12	4 (59 %)
	1 14 mmol	R₂ 21 mmol				
2	Glucose	n-dodecilamina	Etanol 60,0	30-40	24	4 (48 %)
	1 14 mmol	R₂ 21 mmol				
3	Glucose	n-dodecilamina	Etanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	24	4 (62 %)
	1 14 mmol	R₂ 21 mmol				
4	Glucose	n-decilamina	Etanol 60,0	30-40	24	3 (77 %)
	1 14 mmol	R₁ 21 mmol				
5	Glucose	n-decilamina	Etanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	24	3 (52 %)
	1 14 mmol	R₁ 21 mmol				
6	Galactose	n-decilamina	Metanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	6	5 (57 %)
	2 14 mmol	R₁ 21 mmol				
7	Galactose	n-decilamina	Etanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	24	5 (56 %)
	2 14 mmol	R₁ 21 mmol				
8	Galactose	n-dodecilamina	Metanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	6	6 (71 %)
	2 14 mmol	R₂ 21 mmol				
9	Galactose 2	n-dodecilamina R₂ 21 mmol	Etanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	24	6 (52 %)

Os resultados apresentados na **Tabela 8** mostram que a reação de Maillard entre açúcares redutores, nomeadamente glucose e a galactose, com alquilaminas, para a produção de surfactantes derivados de açúcares aminados não-iônicos é uma reação reproduzível e com rendimentos moderados nas várias condições estudadas.

Li *et al.* (2014), para a síntese deste surfactantes, usaram como solvente apenas o metanol (**Tabela 8**, entrada 1). Por este solvente ser considerado tóxico, neste trabalho foi substituído por etanol, de forma a tornar esta reação mais sustentável. No entanto, ao alterar o solvente, a solubilidade dos açúcares é alterada, uma vez que, os açúcares usados, nas condições utilizadas, são menos solúveis em etanol do que em metanol. No entanto, embora a solubilidade seja diferente, a reação manteve-se eficiente em etanol, como pode ser observado pelos rendimentos obtidos (**Tabela 8**).

Quando se utilizou galactose verificou-se, para as condições utilizadas, que esta é insolúvel tanto em metanol como etanol e que a solubilidade não melhora substancialmente com o aumento da temperatura, o que impossibilitou a obtenção do produto pretendido. Para superar este obstáculo,

foi adicionado uma pequena quantidade de água, de modo a ter uma solubilização completa do açúcar e, após essa solubilização, procedeu-se à adição do álcool (metanol ou etanol) numa proporção 50:10 (v/v), por fim é adicionada a alquilamina e deixado a reagir durante 24 h, a 30-40 °C. Desta forma, foi possível obter o produto pretendido, com rendimentos moderados.

Com esta alteração, para além de se superar os problemas de solubilidade do açúcar em álcool, ainda foi possível obter um método sintético de açúcares aminados mais sustentável e com rendimentos moderados.

Para além dos dois açúcares anteriores, a reação foi também experimentada usando frutose como parte polar do surfactante. Na **Tabela 9** são apresentadas as várias condições usadas para a tentativa de síntese de alquilaminas de frutose.

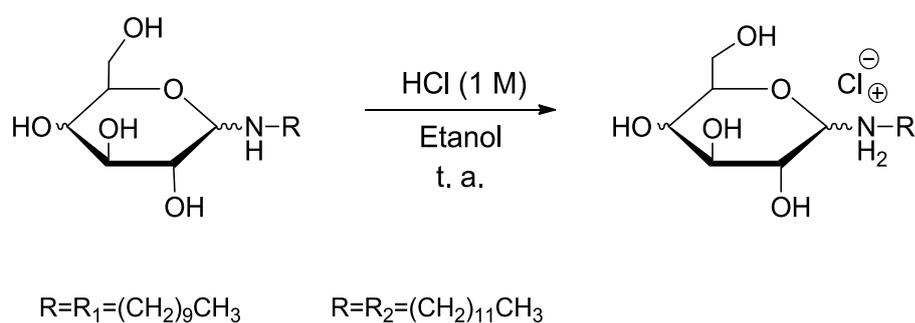
Tabela 9. – Condições usadas para a tentativa de síntese de alquilaminas de frutose.

Açúcar	n (mmol)	Alquilamina	n (mmol)	Solvente (mL)	T (°C)	Tempo (h)
Frutose 7	14	n-dodecilamina R ₂	21	Metanol 60,0	30-40	6
Frutose 7	14	n-dodecilamina R ₂	21	Etanol 60,0	t. a.	96
Frutose 7	14	n-dodecilamina R ₂	21	Etanol/Água 60,0 (5:1)	t. a.	24
Frutose 7	14	n-dodecilamina R ₂	21	Etanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	24
Frutose 7	14	n-decilamina R ₁	21	Etanol 60,0	t. a.	96
Frutose 7	14	n-decilamina R ₁	21	Etanol/Água 60,0 (5:1)	t. a.	24
Frutose 7	14	n-decilamina R ₁	21	Etanol/Água 60,0 (5:1)	30-40	24

Apesar de na literatura se encontrar descrita a síntese de alquilaminas com glucose, usando metanol como solvente, a 40 °C [36], não foi possível, nestas condições, sintetizar o derivado da frutose, observando-se degradação do reagente. Assim, numa segunda tentativa, a reação foi efetuada à temperatura ambiente, utilizando etanol como solvente. Nestas condições também não se observou a formação de produto. A fim de melhorar a solubilidade do reagente, foi ainda testada a síntese deste surfactante usando uma mistura etanol/água, uma vez mais sem sucesso. O aumento da temperatura para 35 °C também não conduziu à formação de produto. Uma explicação para esta dificuldade pode residir no facto de a glucose e a galactose na forma aberta possuírem grupos aldeído, enquanto a frutose apresenta um grupo carbonilo, menos reativo.

3.1.2. Reação de síntese de alquilaminas de açúcares catiónicas

Para a síntese de alquilaminas de açúcares catiónicas procedeu-se à protonação das alquilaminas de açúcar não-iónicas anteriormente sintetizadas (produtos 3, 4, 5 e 6). A alquilamina de açúcar não-iónica foi dissolvida em etanol, à temperatura ambiente, e tratada com uma solução de HCl (1 M), até pH 3, de modo a garantir que a amina fosse protonada, sem que ocorresse a degradação do açúcar. No **Esquema 3** está representada a reação de síntese de alquilaminas de açúcar catiónicas.



Esquema 3

Na **Tabela 10** são apresentadas as condições usadas na reação para a protonação das alquilaminas de açúcar sintetizadas neste trabalho, assim como os rendimentos obtidos.

Tabela 10. – Condições usadas para a síntese de alquilaminas de açúcar catiónicas.

Açúcar	R	Condições de reação	Temperatura	Produto (Rendimento)
Glucose 1	R ₁	Etanol	t. a.	8 (92 %)
Glucose 1	R ₂	Etanol	t. a.	9 (88 %)
Galactose 2	R ₁	Etanol	t. a.	10 (87 %)
Galactose 2	R ₂	Etanol	t. a.	11 (68 %)

Na **Figura 15** estão representadas as estruturas dos produtos obtidos.

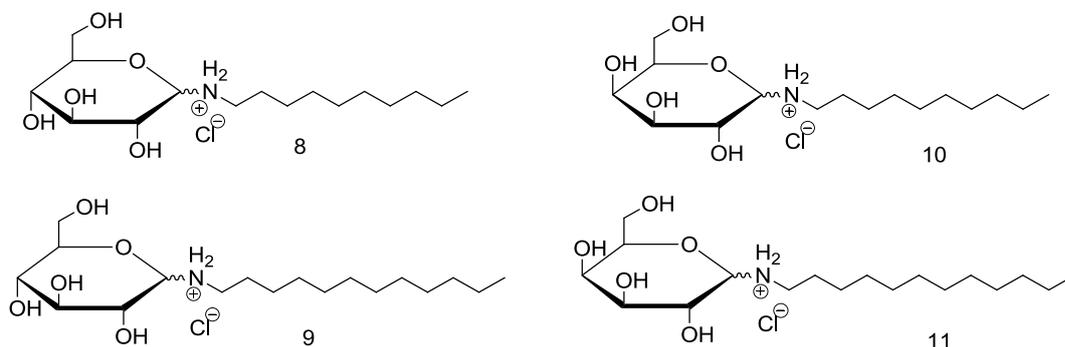


Figura 15. – Estruturas dos surfactantes catiónicos derivados de açúcares sintetizados.

Os resultados obtidos (**Tabela 10**) mostram que esta reação é eficiente pois para além de se obter elevados rendimentos, a economia atômica (EA) nesta reação é elevada, uma vez que todos os reagentes são incorporados no produto final. A EA é um dos 12 princípios da química verde e consiste na procura de metodologias sintéticas que visem a incorporação de todas as matérias-primas de partida.[31]

A análise dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C , descritos na Seção Experimental, permite concluir que as alquilaminas de açúcar não-iónicas foram protonadas com sucesso, tendo sido assim possível sintetizar surfactantes catiónicos derivados de açúcar.

3.1.3. Síntese de derivados da sacarose

A sacarose é uma molécula de fonte natural, não tóxica, biocompatível e biodegradável.[61] Dadas estas propriedades torna-se um composto muito desejado para ser utilizado como material de partida para síntese de muitos produtos comerciais substituindo, em algumas aplicações, os produtos provenientes do petróleo. No entanto esta molécula é polifuncional, altamente oxigenada e como tal é quimicamente sensível, tendo algumas limitações em termos de reatividade, como por exemplo o facto de degradar facilmente com a temperatura.

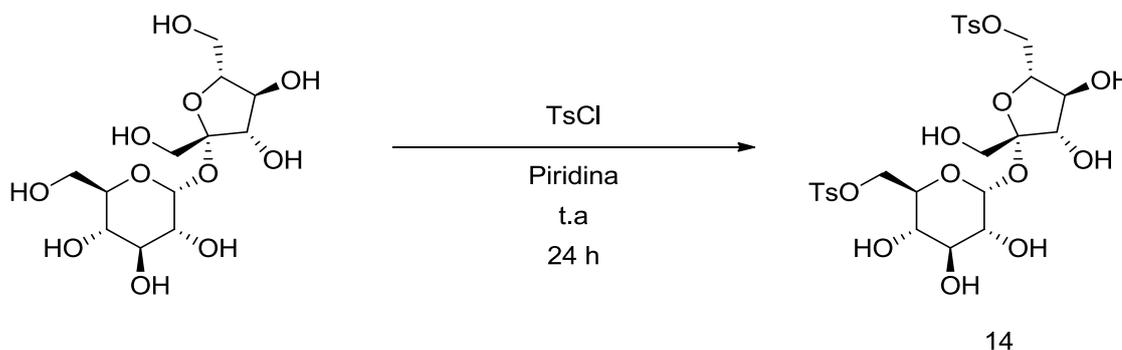
Neste trabalho pretendia-se sintetizar derivados da sacarose, contendo grupos amina que pudessem ser utilizados como surfactantes não-iónicos. A sacarose, ao contrário dos açúcares anteriores, não é um açúcar redutor, pelo que a estratégia de síntese anteriormente adotada não é possível. Assim, e de modo a tentar obter alquilaminas de sacarose, foram sintetizados alguns derivados da sacarose, contendo grupos suscetíveis de sofrer reações de substituição, nomeadamente ditossilacarose, dicloreto de sacarose e dibrometo de sacarose. Foi ainda testada a

reação de substituição com uma alquilamina, a *n*-decilamina, com o objetivo de sintetizar uma amina derivada da sacarose.

3.1.3.1. Síntese de 6,6'-di-*O*-(*p*-toluenossulfonil)sacarose

A funcionalização da sacarose com bons grupos abandonantes tem vindo a ser estudada ao longo dos tempos. Uma vez que a sacarose possui muitos grupos hidroxilo, uns primários e outros secundários, torna-se difícil controlar a regioseletividade de modo a que ocorra apenas a monossustituição da sacarose. Mesmo a baixas temperaturas, forma-se geralmente uma mistura de produtos, maioritariamente, mono e dissustituídos.

Na tentativa de síntese do derivado ditosilado da sacarose, **Esquema 4**, foram testadas várias condições de reação, descritas na literatura, que se encontram sumariadas na **Tabela 11**.



Esquema 4

Tabela 11. – Condições usadas para a síntese de 6,6'-di-*O*-(*p*-toluenossulfonil)sacarose.

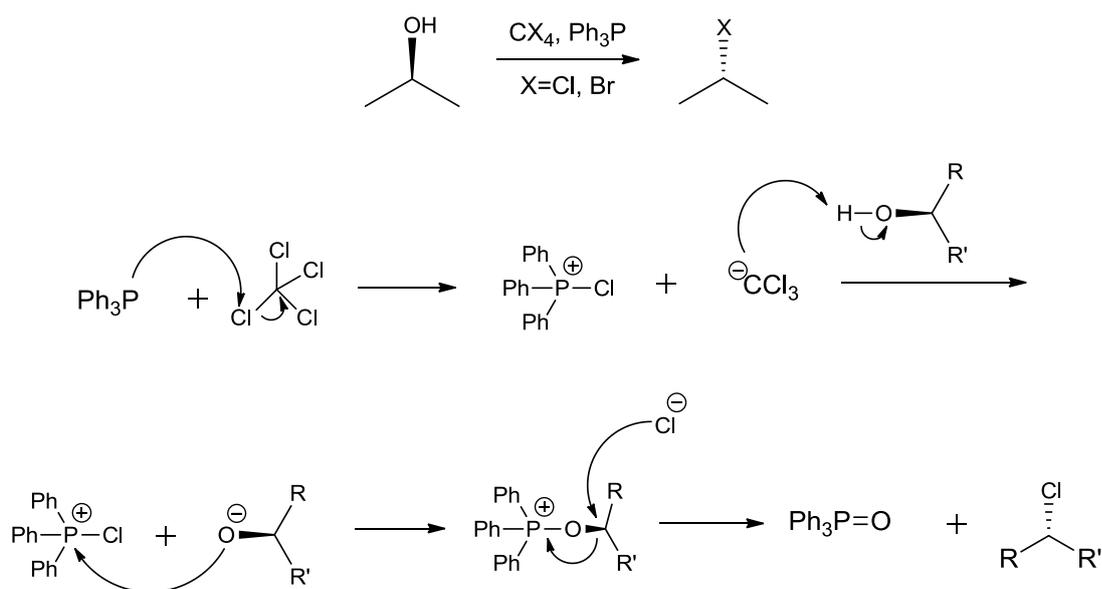
	Sacarose n (mmol)	TsCl n (mmol)	Condições de reação	Solvente	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Produto (Rendimento)
1	12 2,921	13 6,451	[NaOH] = 1 M 10 mL	Tolueno	3	t. a.	-
2	12 2,921	13 6,451	[NaOH] = 0,1 M 5 mL	Tolueno	24	t. a. 50	-
3	12 2,921	13 6,451	[NaOH] = 0,1 M 10 mL	Tolueno	24	t. a. 50	-
4	12 2,921	13 5,770	-	Piridina	24	t. a.	14 (35 %)

A utilização de tolueno como solvente, na presença de NaOH, não permitiu obter o produto desejado, mesmo a 50 °C. A mudança de solvente para piridina, que permite a solubilização da sacarose, conduziu à obtenção do produto ditosilado com rendimento baixo (35%). [62] Um dos problemas desta via sintética prende-se com a dificuldade em remover os resíduos de piridina existentes, devido a esta ter um ponto de ebulição bastante elevado, o que dificulta o isolamento e purificação do produto.

Com a necessidade de tentar aumentar o rendimento da síntese do precursor e de encontrar um derivado da sacarose que fosse mais suscetível a posteriores modificações, procuraram-se novas alternativas, nomeadamente a síntese do dicloreto da sacarose.

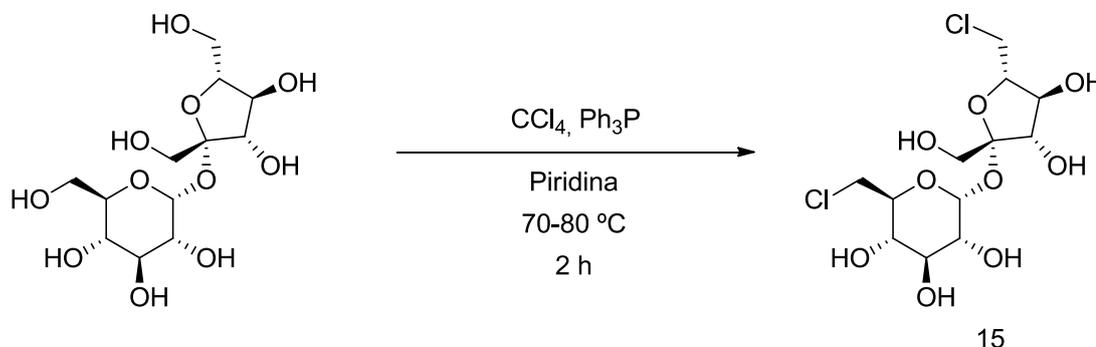
3.1.3.2. Síntese de 6,6'-dicloro-6,6'-didesoxisacarose

Como referido, os derivados halogenados são, por norma, bons precursores para posteriores substituições, e como tal foi sintetizado o 6,6'-dicloro-6,6'-didesoxi-sacarose através da reação de Appel. Esta reação permite a conversão de álcoois em cloretos ou brometos de alquilo por reação com trifetilfosfina e tetracloreto ou tetrabrometo de carbono. O primeiro passo desta síntese consiste na formação de um sal de fosfónio, por reação da trifetilfosfina com o tetracloreto de carbono, seguindo do ataque do átomo de oxigénio do álcool ao átomo de fósforo, formando-se um intermediário oxofosfónio. Obtêm-se assim um bom grupo abandonante, que permite a substituição do hidroxilo pelo cloro. Esta reação dá-se com inversão da estereoquímica do grupo hidroxilo. No **Esquema 5** está representado o mecanismo da reação. [59, 63]



Esquema 5

No **Esquema 6** está representado a reação geral para a síntese do 6,6'-dicloro-6,6'-didesoxi-sacarose.



Esquema 6

Na **Tabela 12** estão descritas as condições utilizadas para a síntese de 6,6'-dicloro-6,6'-didesoxi-sacarose.

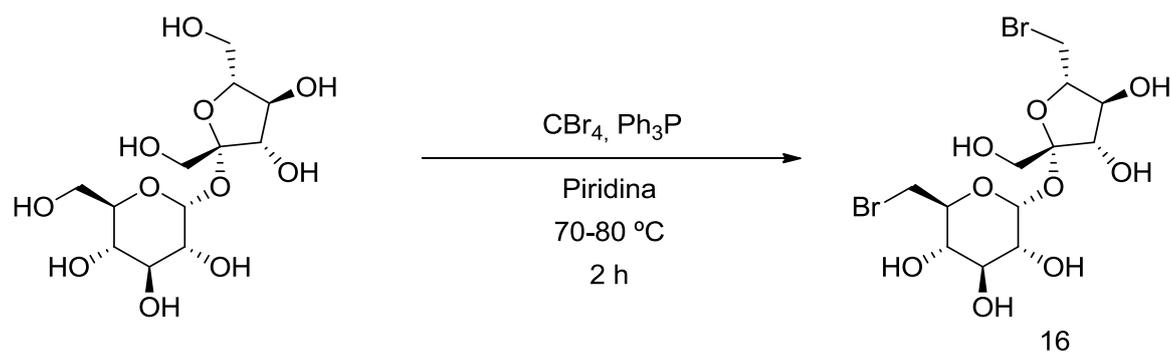
Tabela 12. – Condições usadas na síntese de 6,6'-dicloro-6,6'-dideoxi-sacarose.

Sacarose n (mmol)	CCl ₄ n (mmol)	PPh ₃ n (mmol)	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Produto (Rendimento)
5,84	17,5	17,5	Piridina	70-80	2	15 (34 %)

A síntese da 6,6'-dicloro-6,6'-dideoxi-sacarose foi realizada com sucesso, embora com um rendimento muito inferior ao descrito na literatura.[59] Este facto deve-se à grande dificuldade de isolamento do produto final, uma vez que se torna extremamente difícil remover todos os resíduos de trifetilfosfina presentes.

3.1.3.3. Síntese de 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxi-sacarose

Quer o cloro quer o bromo são dois bons grupos abandonantes, muito utilizados em reações de substituição, embora o bromo seja melhor abandonante pelo facto de formar uma ligação mais fraca com o carbono. Desta forma, e na tentativa de facilitar o passo seguinte da síntese, ou seja, a substituição do halogénio pela alquilamina, sintetizou-se o composto dibromado, o 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxi-sacarose. No **Esquema 7** está representada a reação geral desta síntese.



Esquema 7

Na **Tabela 13** estão sumariadas as condições usadas para a síntese de 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxi-sacarose.

Tabela 13. – Condições usadas para a síntese de 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxi-sacarose

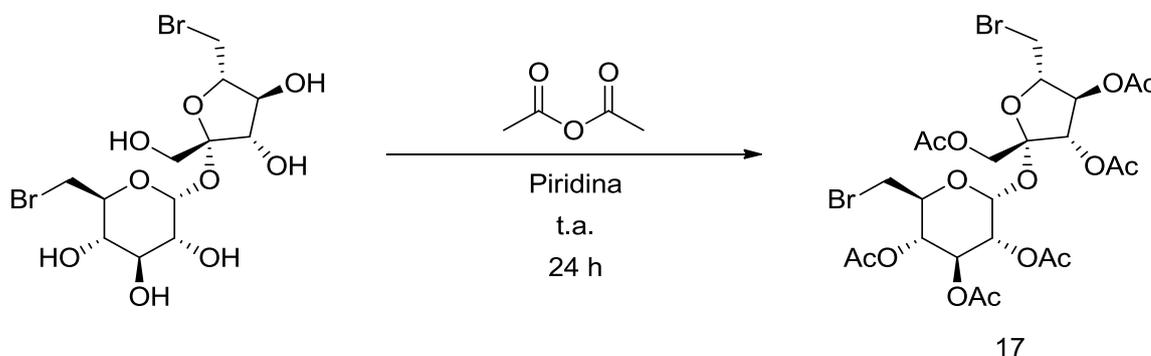
Sacarose n (mmol)	CBr ₄ n (mmol)	PPh ₃ n (mmol)	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Produto (Rendimento)
5,84	17,5	17,5	Piridina	70-80	2	16 (14 %)

Para além do bromo ser melhor grupo abandonante, o tetrabrometo de carbono é menos tóxico do que o tetracloreto de carbono, o que torna o processo mais verde. No entanto, e tal como se verificou na síntese do dicloreto da sacarose, esta reação apresenta dificuldades no isolamento do produto, e que se reflete no baixo rendimento obtido. Para além disso, a presença de óxido de trifetilfosfina e, provavelmente, de outros produtos, torna difícil a sua caracterização por RMN ¹H, nomeadamente a correta atribuição dos prótons observados no espectro. De modo a conseguir um produto mais puro, que permitisse uma mais fácil caracterização, procedeu-se à acetilação dos grupos hidroxilo não reagidos, tornando o composto menos polar e mais fácil de separar dos restantes componentes por cromatografia em coluna.

3.1.3.4. Síntese de 1',2,3,3',4,4'-hexa-O-acetil-6,6'-dibromo-6,6'-didesoxisacarose

A sacarose tem oito grupos hidroxilo (3 hidroxilos primários e 5 hidroxilos secundários) disponíveis para reagir, embora a sua reatividade não seja igual para todos. Esta reatividade depende do tipo de reação e das condições aplicadas originando dois tipos de seletividade: o grau de substituição e a regioseletividade.[61]

O processo de acetilação, é usado normalmente como processo de proteção, para assim proteger os grupos hidroxilo da sacarose que não queremos que reajam. Neste caso, como referido acima, foi usado para facilitar a caracterização do precursor. Isto é, com a reação de acetilação foi possível acetilar os grupos OH que não reagiram no passo anterior. No **Esquema 8** está representada a reação de acetilação de 6,6'-dibromo-6,6'-didesoxi-sacarose.



Esquema 8

Na **Tabela 14** estão as condições usadas para a síntese de 1',2,3,3',4,4'-hexa-O-acetil-6,6'-dibromo-6,6'-didesoxisacarose.

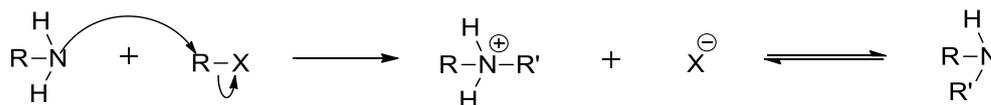
Tabela 14. – Condições usadas para a síntese de 1',2,3,3',4,4'-hexa-O-acetil-6,6'-dibromo-6,6'-didesoxisacarose

15 n (mmol)	Acetonitrilo n (mmol)	Solvente	Temperatura	Tempo (h)	Produto (Rendimento)
0,8417	10,579	Piridina	t. a.	24	17 n.c.
n.c. – não calculado					

Através da análise do espectro de RMN ¹H obtido, descrito na Seção Experimental, é possível concluir que se obteve o produto pretendido. Desta forma, podemos também confirmar que o seu precursor, o 6,6'-dibromo-6,6'-dideoxi-sacarose, foi sintetizado com sucesso.

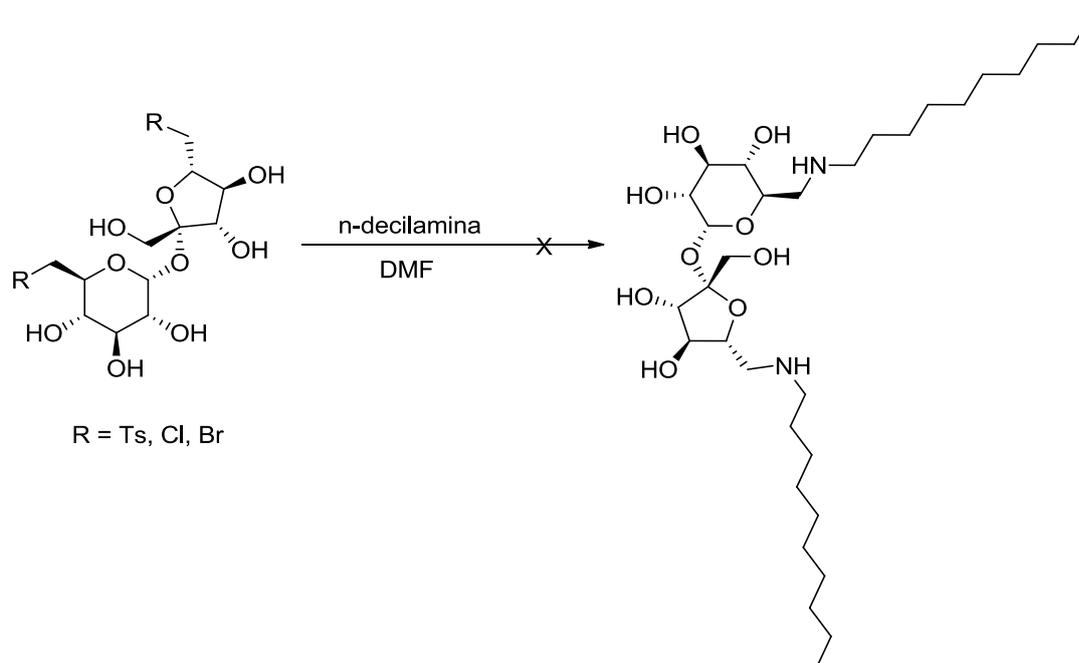
3.1.4. Tentativa de síntese da *N*-decilsacarosilamina

Como referido anteriormente, a sacarose é uma molécula que apresenta elevada biodisponibilidade, tornando-se assim de interesse que esta integre a parte polar de surfactantes. Como a sacarose não reage diretamente com as alquilaminas, foi necessário sintetizar derivados que possibilitem esta modificação, através de reações de substituição nucleofílica, S_N2. (**Esquema 9**)



Esquema 9

No **Esquema 10** está representada a reação pretendida. No entanto, não foi possível sintetizar esta molécula, apesar das demais tentativas.



Esquema 10

Na **Tabela 15** estão resumidas as condições usadas para as várias tentativas de síntese da *N*-decilsacarosilamina.

Tabela 15. – Condições usadas para tentar sintetizar *N*-decilsacarosilamina.

Derivado n (mmol)	n-Decilamina R ₁	Condições Reacionais	Solvente	Temperatura (°C)	Tempo (h)
13 1,020	R ₁ 2,243	-	DMF	80-90	48
14 1,928	R ₁ 5,785	K ₂ CO ₃ KI	DMF	80-90	24
15 13,99	R ₁ 20,99	K ₂ CO ₃	DMF	90-100	22

A síntese da *N*-decilsacarosilamina foi tentada usando o precursor tosilado, **13**, a uma temperatura de 80-90 °C, utilizando DMF como solvente. Após 48h de reação não se observou a formação do produto pretendido. Pensou-se que uma das dificuldades poderia residir no facto de se estar a utilizar como grupo abandonante o tosilo, um grupo volumoso, e, por conseguinte, difícil de substituir. Assim decidiu-se preparar o precursor **14**, diclorado, menos volumoso. Uma vez mais, não foi possível obter o produto desejado. Foi ainda testada a síntese do surfactante, partindo do composto **15**, que possui átomos de bromo em vez de cloro, uma vez que o primeiro é melhor abandonante. Uma vez mais, nas condições utilizadas, não foi possível obter o produto pretendido. Por falta de tempo não foram tentadas novas abordagens, que ficarão para trabalho futuro.

3.2. Caracterização Coloidal

A atividade superficial dos surfactantes sintetizados foi avaliada e comparada com a de dois dos surfactantes mais usados comercialmente, um não-iónico e outro catiónico, dietanolamina cocoamida (DEA COCO) e cloreto de dodeciltrimetilamónio (DTAC), respetivamente.

Posteriormente, foram realizadas e estudadas misturas de surfactantes tendo como base formulações de detergentes de loiça, com perspetiva de uma futura aplicação das mesmas. Para isso, foi utilizado como surfactante aniónico, o SLES, o surfactante aniónico mais usado em formulações de limpeza, a betaina como surfactante zwitteriónico e como surfactantes não-iónicos foram utilizadas as aminas de glucose e galactose, previamente sintetizadas neste trabalho. Como referido no Capítulo 2, foram realizadas misturas com diferentes proporções dos surfactantes referidos acima e foram realizadas diversas diluições das mesmas. Como termo de comparação, foram feitas também misturas utilizando a DEA COCO, como surfactante não-iónico comercial.

3.2.1. Surfactantes derivados de açúcar aminados sintetizados

3.2.1.1. Tensiometria

Os valores da tensão superficial da água em função da concentração de surfactante foram medidos de modo a poder calcular os valores da concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes sintetizados. Nas **Figuras 16 e 17** estão representados os resultados da tensão superficial em função da concentração de surfactante de glucose e de galactose não-iônico sintetizados, respectivamente. A tensão diminuí até que chega a uma concentração de estabilização, concentração essa em que atingimos a CMC.

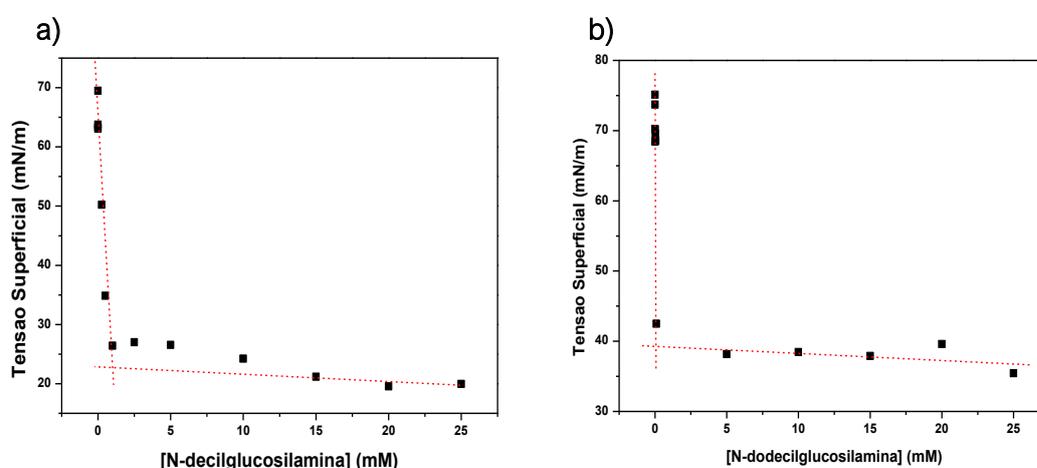


Figura 16. – Dependência da tensão superficial com a concentração dos surfactantes de açúcar não-iônicos sintetizados a) *N*-decilglucosilamina e b) *N*-dodecylglucosilamina, a 25 °C.

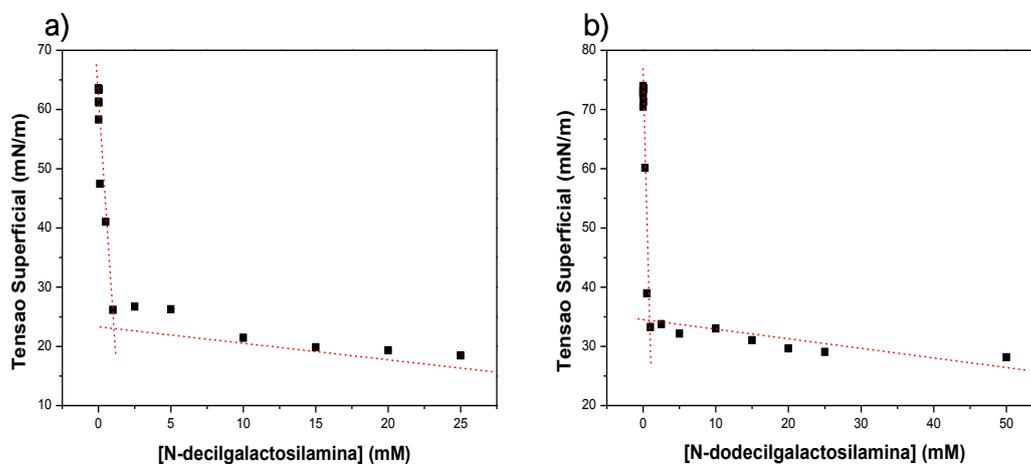


Figura 17. – Dependência da tensão superficial com a concentração dos surfactantes de açúcar não-iônicos sintetizados a) *N*-decilgalactosilamina e b) *N*-dodecylgalactosilamina, a 25 °C.

Na **Figura 18** estão representados os valores obtidos da tensão superficial em função da concentração de surfactante comercial, DEA COCO. Na **Tabela 16** estão representados os valores obtidos das CMC dos surfactantes não-iônicos sintetizados e do comercial.

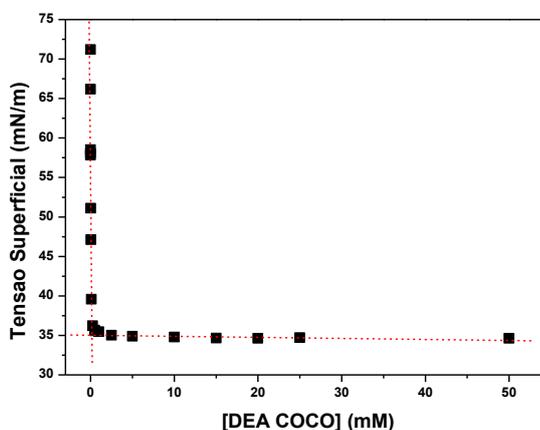


Figura 18. – Dependência da tensão superficial com a concentração de DEA COCO, a 25 °C.

Tabela 16. – Valores das CMC obtidas dos surfactantes não-iônicos sintetizados e do surfactante comercial e da respectiva tensão superficial mínima medida, a 25 °C.

Surfactante	CMC (mM)	γ (mN/m)
<i>N</i> -decilglucosilamina	0,983	19,5
<i>N</i> -dodecilglucosilamina	0,129	36,6
<i>N</i> -decilgalactosilamina	1,04	18,5
<i>N</i> -dodecilgalactosilamina	0,857	28,2
DEA COCO	0,214	34,6

Através dos resultados obtidos é possível observar que o surfactante sintetizado *N*-dodecilglucosilamina apresenta uma CMC inferior à do surfactante comercial em estudo. No entanto, todos os surfactantes sintetizados têm uma melhor capacidade de reduzir a tensão superficial quando comparado com o comercial.

Em relação às partes hidrofílicas dos surfactantes sintetizados, a glucose e a galactose, podemos concluir que os surfactantes derivados de glucose, com o mesmo número de carbonos na cadeia hidrofóbica, possuem valores de CMC inferiores aos obtidos para surfactantes derivados de galactose. No entanto, na literatura é referido que não existe dependência entre a CMC e a hidroflicidade do grupo glicosídico do surfactante.[64]

Relacionando as cadeias hidrofóbicas de cada surfactante com a CMC, verificamos que quanto maior é a cadeia menor é o valor da CMC, o que seria esperado dado que o aumento da cadeia apolar do surfactante aumenta a sua hidrofobicidade e, conseqüentemente, vai aumentar a eficiência de adsorção deste na interface água-ar.

Na **Figura 19 e 20** estão representados os valores da tensão superficial dos surfactantes catiónicos sintetizados, derivados da glucose e da galactose, respetivamente.

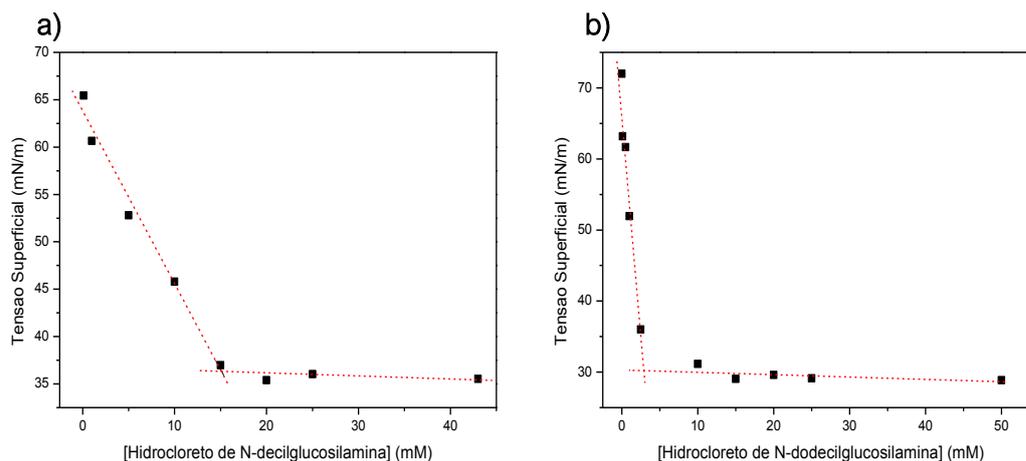


Figura 19. – Dependência da tensão superficial com a concentração de surfactante de açúcar catiónico sintetizado a) hidrocloreto de *N*-decilglucosilamina e b) hidrocloreto de *N*-dodecilglucosilamina, a 25 °C.

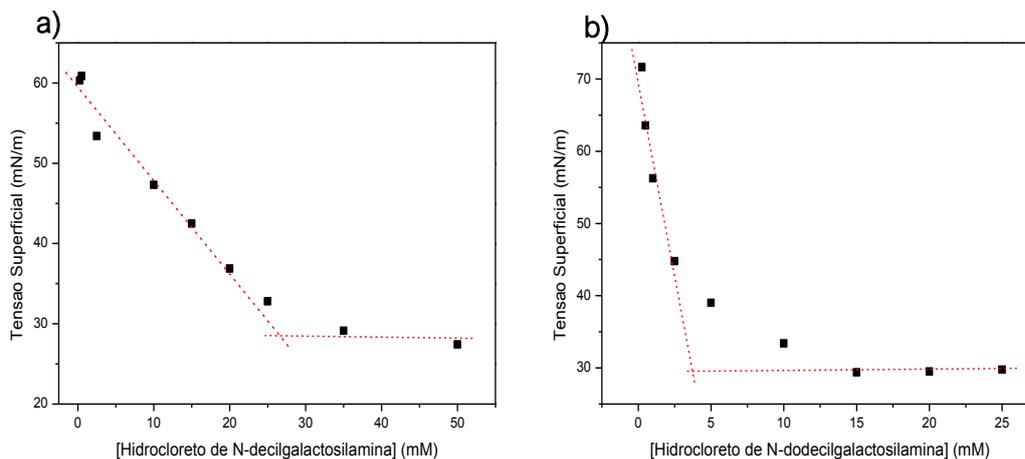


Figura 20. – Dependência da tensão superficial com a concentração de surfactante de açúcar catiónico sintetizado a) hidrocloreto de *N*-decilgalactosilamina e b) hidrocloreto de *N*-dodecilgalactosilamina, a 25 °C.

Na **Figura 21** estão representados os valores obtidos da tensão superficial do surfactante catiónico comercial (DTAC).

Na **Tabela 17** estão representados os valores obtidos das CMC dos surfactantes catiónicos sintetizados e do comercial.

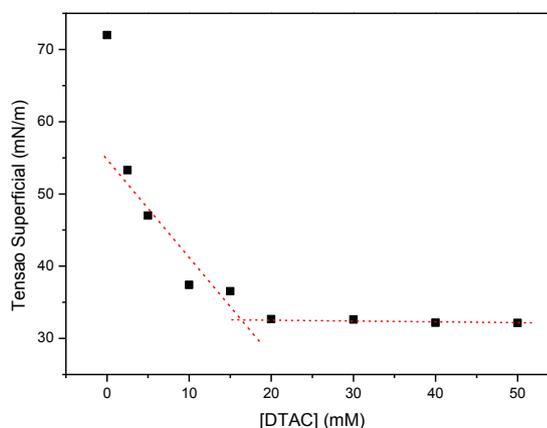


Figura 21. – Dependência da tensão superficial com a concentração de DTAC, a 25 °C.

Tabela 17. – Valores das CMC dos surfactantes catiónicos sintetizados e do comercial e da respetiva tensão superficial mínima medida a 25 °C.

Surfactante	CMC (mM)	γ (mN/m)
Hidrocloreto de <i>N</i> -decilglucosilamina	15,1	35,5
Hidrocloreto de <i>N</i> -dodecilglucosilamina	2,85	28,9
Hidrocloreto de <i>N</i> -decilgalactosilamina	26,7	27,4
Hidrocloreto de <i>N</i> -dodecilgalactosilamina	2,54	29,8
DTAC	16,1	32,2

Com base nos resultados acima apresentados podemos verificar que os surfactantes catiónicos sintetizados apresentam valores de CMC inferiores quando comparados com o valor da CMC do comercial (16,1 mM), com exceção do hidrocloreto de *N*-dodecilgalactosilamina. Este último pode apresentar uma CMC muito superior ao seu equivalente da glucose, devido à possível presença de impurezas que impossibilitem a determinação correta deste parâmetro. Futuramente, pretende-se efetuar a confirmação deste valor, sintetizando novamente este surfactante e medindo os valores de tensão superficial.

Ao comparar o valor da CMC do DTAC com os valores da literatura (20,0 mM), verificamos que este se encontra abaixo do valor tabelado.[65, 66] Esta diferença de valores pode ser devido ao método de determinação da CMC, à pureza do próprio surfactante, ou à presença de algum tipo de contaminação/impureza nas soluções analisadas.

Observando as cadeias alquílicas dos surfactantes catiónicos em estudo é possível observar uma relação entre o aumento da cadeia hidrocarbonada com a diminuição da CMC. Este comportamento é semelhante ao previsto uma vez que quanto maior for a parte hidrofóbica, maior é o carácter hidrofóbico do surfactante e, conseqüentemente maior será a eficiência na adsorção na interface líquido-ar.

A concentração micelar crítica dos surfactantes não-iónicos é relativamente inferior à dos surfactantes catiónicos, o que pode dever-se ao facto de nos últimos haver repulsões entre as cargas existentes na parte hidrofílica, dado que a presença de carga nos grupos polares aumenta a interação desta com o solvente.[6] Esta observação pode ser comprovada pelos resultados apresentados, uma vez que os surfactantes não iónicos estudados apresentam todos CMCs inferiores às dos surfactantes catiónicos.

3.2.2. *Dynamic Light Scattering*

Os surfactantes, para além de apresentarem capacidade de reduzir a tensão superficial da água, também apresentam capacidade de se auto-agregar em solução aquosa e, conseqüentemente, formar diversos tipos de estruturas devido ao seu comportamento anfifílico. Desta forma para a determinar o tamanho e prever o tipo de estruturas formadas pelos surfactantes sintetizados neste trabalho, em solução aquosa, foram realizados ensaios de DLS.

Nas **Figura 22 e 23** estão representados os valores dos diâmetros hidrodinâmicos (D_H) dos agregados formados em solução aquosa pelas alquilaminas não-iónicas de glucose e galactose, respetivamente, obtidos para as concentrações 0.01, 0.1, 1, 10 e 25 mM, a 20 °C. No caso em que os surfactantes apresentam mais do que uma população de agregados, (1) corresponde à população do tipo de agregados que se encontra em maior número na curva de distribuição de tamanhos, e (2) corresponde à que se encontra em menor número, ou seja com uma percentagem de intensidade menor.

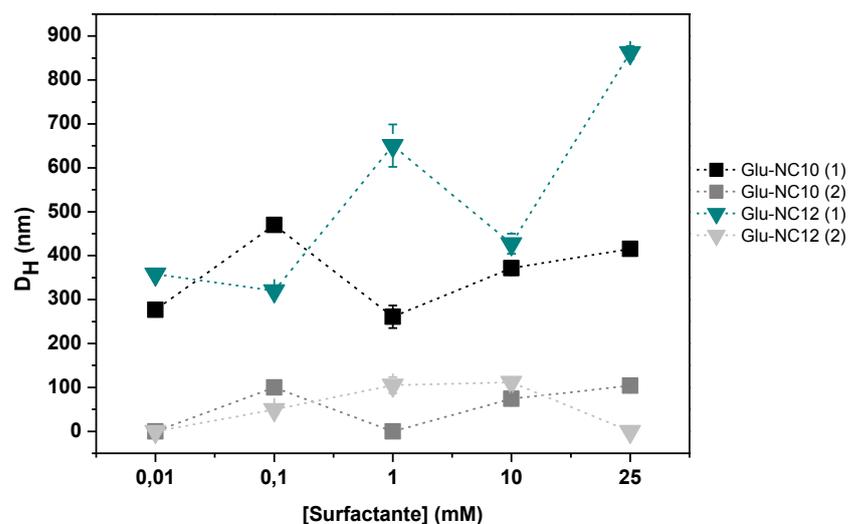


Figura 22. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes aminados derivados de glicose sintetizados, a 20 °C.

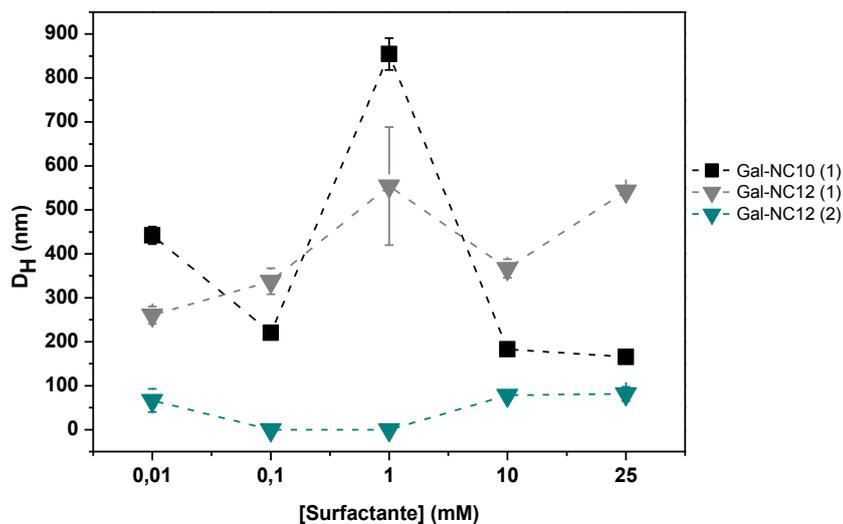


Figura 23. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes aminados derivados de galactose sintetizados, a 20 °C.

Na Figura 24 estão representados os valores dos diâmetros hidrodinâmicos (D_H) dos agregados formados em solução aquosa do surfactante não-iônico comercial (DEA COCO).

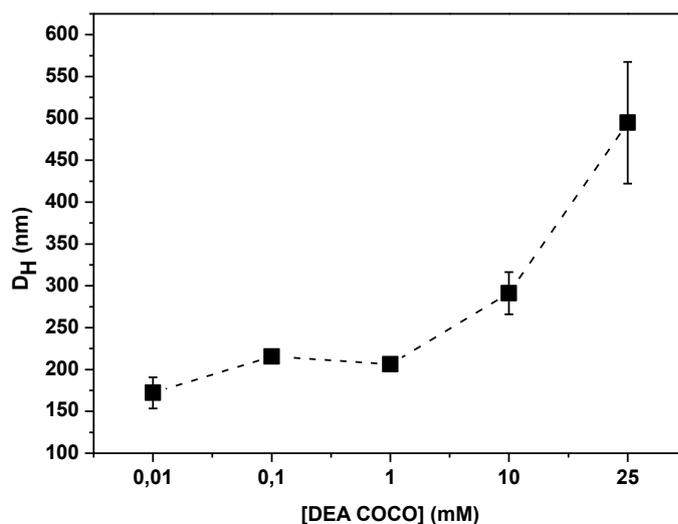


Figura 24. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pela DEA COCO, a 20 °C.

Através dos valores de tensiometria é possível calcular os valores da CMC de cada um dos surfactantes derivados de açúcar não-iônicos sintetizados. Estes valores variam entre 0,14-1,0 mM e para concentrações inferiores a estes valores não se observa a presença de agregados formados. Assim, os valores obtidos poderão ser relativos a tamanhos de partículas ou impurezas que se encontravam em suspensão nas soluções, e que foram detetadas pelo aparelho. Desta forma, após o valor de CMC de cada surfactante é possível observar a formação de micelas.

Nas **Figuras 25 e 26** estão representados os valores de D_H dos agregados formados em solução aquosa dos surfactantes catiónicos de glucose e galactose sintetizados, respetivamente, nas concentrações 0.01, 0.1, 1, 10 e 25 mM, a 20 °C.

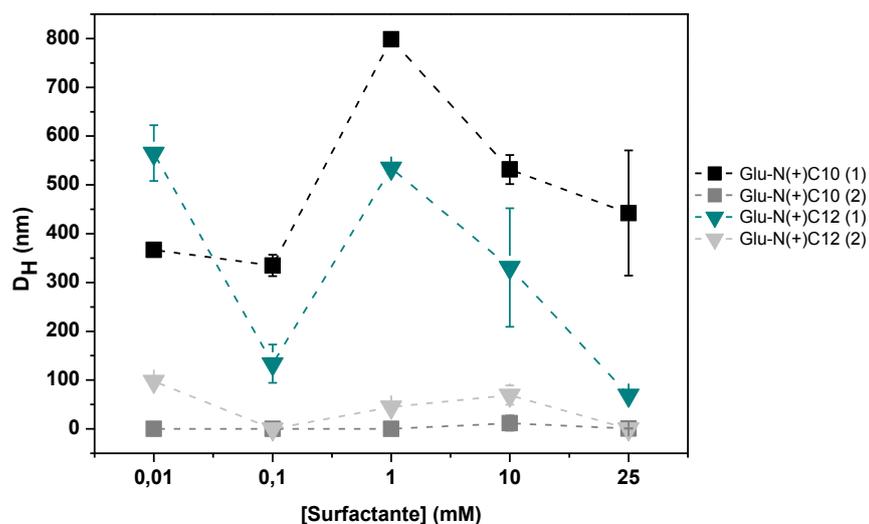


Figura 25. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes catiónicos aminados derivados de glicose sintetizados, a 20 °C.

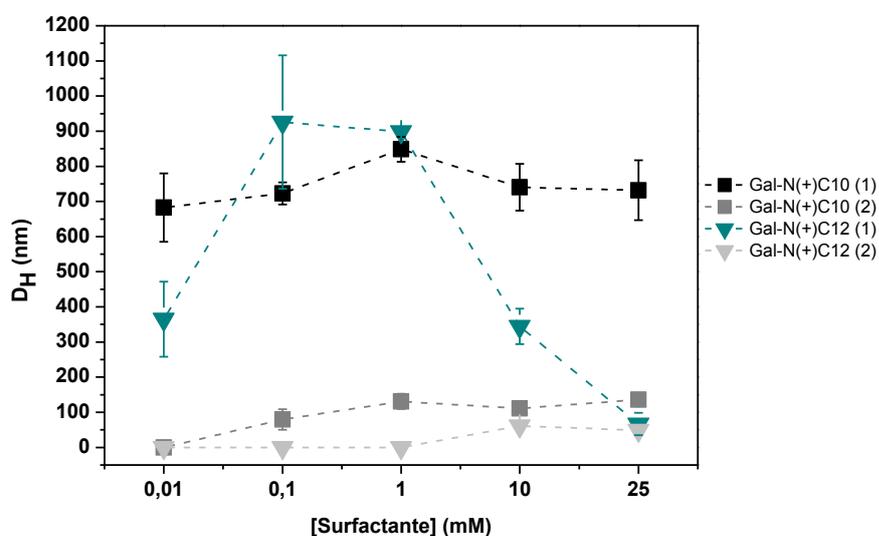


Figura 26. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa pelos surfactantes catiónicos aminados derivados de galactose sintetizados, a 20 °C.

Na Figura 27 estão representados os valores dos diâmetros hidrodinâmicos (D_H) dos agregados formados em solução aquosa do surfactante catiónico comercial (DTAC).

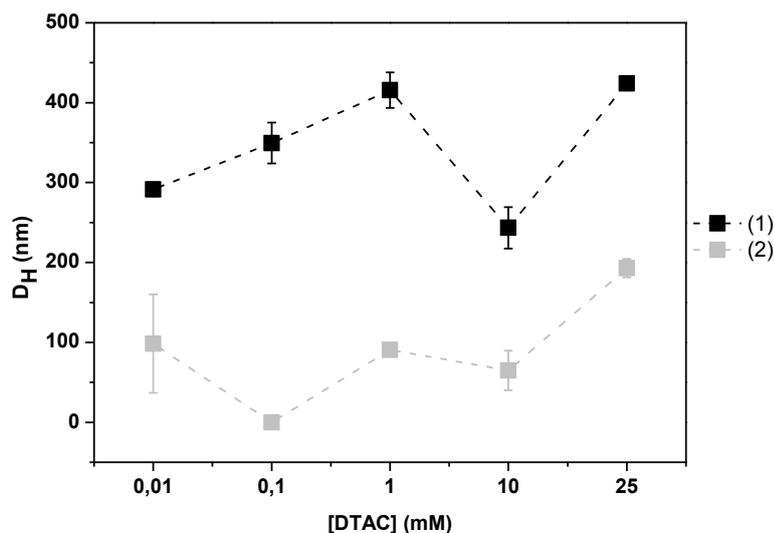


Figura 27. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em água pelo DTAC (surfactante comercial catiónico), a 20 °C.

Tal como nos surfactantes não-iônicos, é possível observar que à medida que aumentamos a concentração, o tamanho dos agregados formados é menor. Uma possível explicação prende-se com o facto de as CMC das aminas de açúcar sintetizadas se encontrarem no intervalo de aproximadamente 2-20 mM. Ou seja, nas concentrações mais baixas em estudo (0,01; 0,1 e 1 mM), ainda não temos a presença de agregados formados, e os valores obtidos poderão ser relativos a tamanhos de partículas que se encontravam em suspensão nas soluções, e que foram detetadas pelo aparelho.

Observando as duas classes de surfactantes em estudo, podemos verificar que os surfactantes catiónicos, em solução aquosa, têm D_H maiores que os surfactantes não-iônicos, para a mesma concentração. Este comportamento é esperado, devido à existência de repulsão entre as cargas existentes na parte hidrofílica do surfactante catiónico, provocando um aumento do CPP, o que causa um aumento da distância entre as partes polares do surfactante no agregado formado em relação à distância existente entre as partes polares do surfactante não-iônico no agregado formado. Desta forma o estudo não é conclusivo, surgindo algumas questões que serão abordadas futuramente.

3.2.3. Potencial Zeta

O Potencial Zeta (ζ) é usado como medida das forças repulsivas ou atrativas entre as partículas em solução, que permite prever e avaliar a estabilidade da dispersão coloidal.[67, 68] Neste trabalho, foi medido o Potencial Zeta de soluções aquosas, de diferentes concentrações, das aminas de açúcar catiónicas sintetizadas, assim como o para o DTAC. Na **Figura 28** estão representados os valores obtidos do Potencial Zeta para os surfactantes catiónicos sintetizados e comercial, em solução aquosa, para diferentes concentrações (25, 10, 15 e 10 mM), a 20 °C.

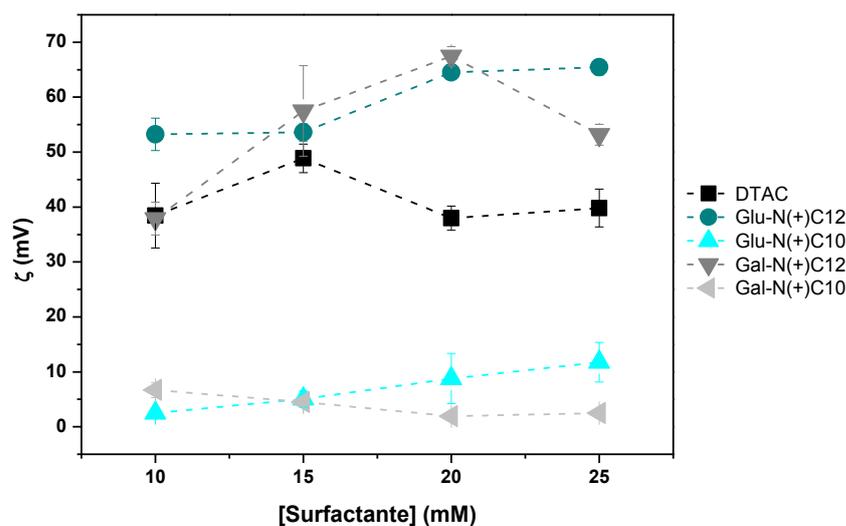


Figura 28. – Valores obtidos do Potencial Zeta dos surfactantes de açúcar catiónicos sintetizados e do comercial, a 20 °C.

O Potencial Zeta é a diferença de potencial elétrico através da camada iónica em torno do ião carregado. Como referido, o Potencial Zeta é um indicador de estabilidade das dispersões coloidais. Em solução, quanto maior for a magnitude do Potencial Zeta, em absoluto, mais estável é a solução coloidal, pois as partículas, neste caso os surfactantes, carregados repelem-se, essa força supera a tendência natural de agregação.[69]

Através dos resultados obtidos verificamos que os surfactantes com maior cadeia carbonada, ou seja, uma cadeia carbonada de 12 carbonos (hidroclorato de *N*-dodecilglucosilamina, hidroclorato de *N*-dodecilgalactosilamina e o DTAC) apresentam valores do Potencial Zeta superiores aos dos surfactantes que possuem uma cadeia carbonada de 10 átomos de carbonos (hidroclorato de *N*-decilglucosilamina, hidroclorato de *N*-decilgalactosilamina), uma vez que grupos apolares maiores estão associados a uma maior capacidade de adsorção por parte dos surfactantes. Isto pode ser explicado atendendo ao facto de quanto maior é a cadeia alquílica, maiores são as

interações hidrofóbicas entre as cadeias, desta forma a estabilidade da solução coloidal que é estabelecida pela adsorção dos surfactantes passa a ser sobretudo através de interações deste tipo.[70] Assim, é possível concluir que quanto maior a parte hidrofóbica, mais estável é a solução coloidal. Comparando os valores obtidos para os surfactantes catiónicos sintetizados, com um grupo apolar de 12 átomos de carbonos, com o comercial em estudo, podemos verificar que os primeiros apresentam maior estabilidade.

3.2.4. Índice de emulsificação

Dada a importância da capacidade de emulsificação por parte dos surfactantes, de modo a prever possíveis aplicações dos mesmos, esta foi avaliada para os surfactantes de açúcares sintetizados. De modo a analisar o poder emulsificante e de estabilização de emulsões foi medido o índice de emulsificação de emulsões O/A dos surfactantes sintetizados e dos surfactantes comerciais em estudo com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h. Os valores calculados do IE, através da **Equação 4**, para os surfactantes não-iônicos aminados derivados de glucose e de galactose sintetizados, estão representados nas **Figuras 29 e 30**, respetivamente.

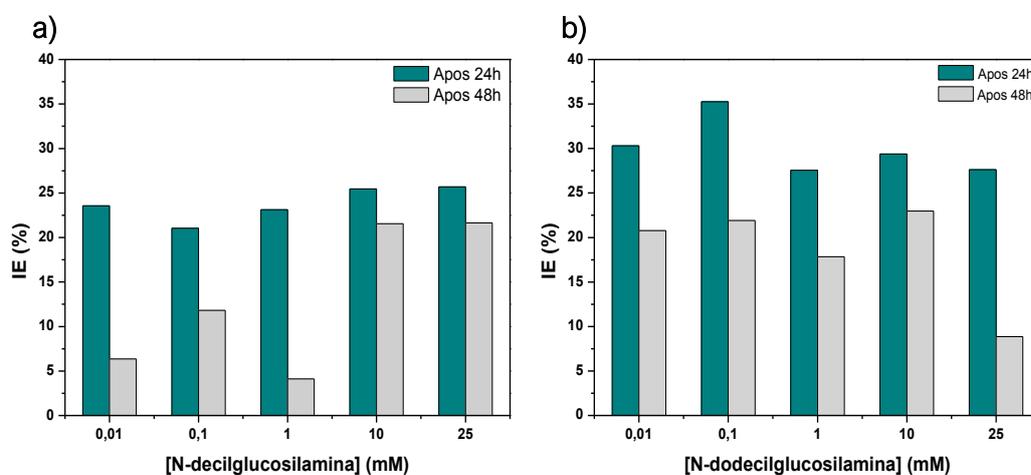


Figura 29. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de glucose não-iônicas sintetizadas a) *N*-decilglucosilamina e b) *N*-dodecylglucosilamina, com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

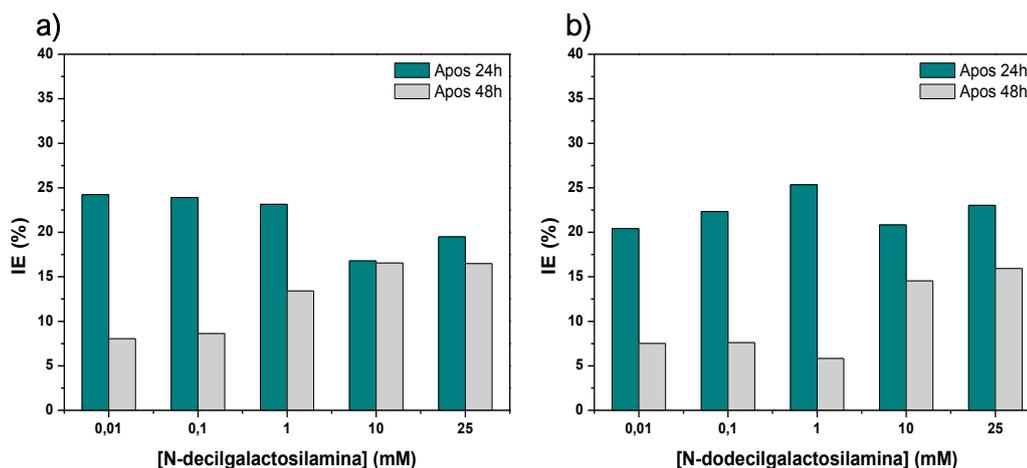


Figura 30. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de galactose não-iônicas sintetizadas a) *N*-deciligalactosilamina e b) *N*-dodeciligalactosilamina com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

Na **Figura 31** estão representados os valores de IE para o surfactante não-iônico comercial (DEA COCO), com o óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

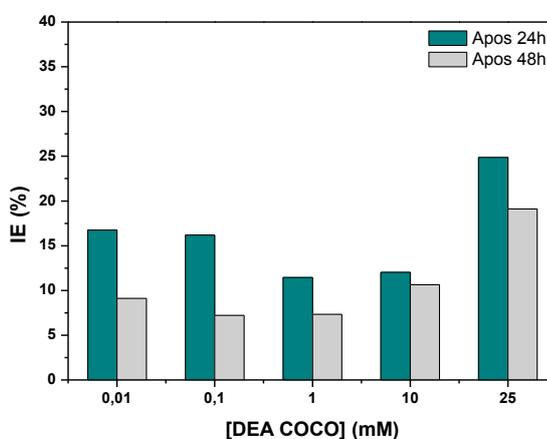


Figura 31. – Valores do Índice de Emulsificação obtidos para a DEA COCO (surfactante comercial não-iônico), com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

Através dos valores obtidos podemos rapidamente notar que os surfactantes sintetizados, após 24 h, apresentam um IE superior que o comercial. Comparando as duas famílias de surfactantes sintetizados podemos verificar que os surfactantes cuja parte polar é uma molécula de glucose, após 24 h, apresentam um IE superior ao dos surfactantes derivados de galactose, para todas as concentrações analisadas.

Comparando as partes hidrofóbicas dos surfactantes em estudo, podemos verificar visivelmente nos surfactantes aminados derivados de glucose, que existe uma relação entre o IE e o aumento da cadeia carbonada, ou seja, quanto maior é cadeia carbonada maior é o IE. Desta forma é possível verificar que os surfactantes com parte hidrofóbica maior apresentam maior capacidade de formação e estabilização da emulsão, algo que vai ao encontro dos resultados obtidos pela determinação das CMC, dado que os surfactantes mais hidrofóbicos tendem a deslocar-se mais rapidamente para as interfaces, tanto líquido-ar como líquido-líquido, adsorvendo mais eficientemente as mesmas, originando, assim, uma maior capacidade em reduzir tensões interfaciais.

Para além de avaliar a capacidade de emulsificar de cada surfactante, este parâmetro permite-nos avaliar a estabilidade da emulsão formada. Neste parâmetro é avaliada a quebra da emulsão após 48 h. Se este for mais acentuado significa que as emulsões formadas não são estáveis. A partir dos resultados obtidos é possível verificar que quanto maior é a concentração de surfactante maior é estabilidade da emulsão, o que seria esperado, uma vez que quando maior a concentração de surfactantes, mais agregados são formados de modo a encapsular o óleo de soja.

Nas **Figuras 32 e 33** estão representados os valores do IE calculados para os surfactantes catiónicos aminados derivados de glucose a galactose, com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

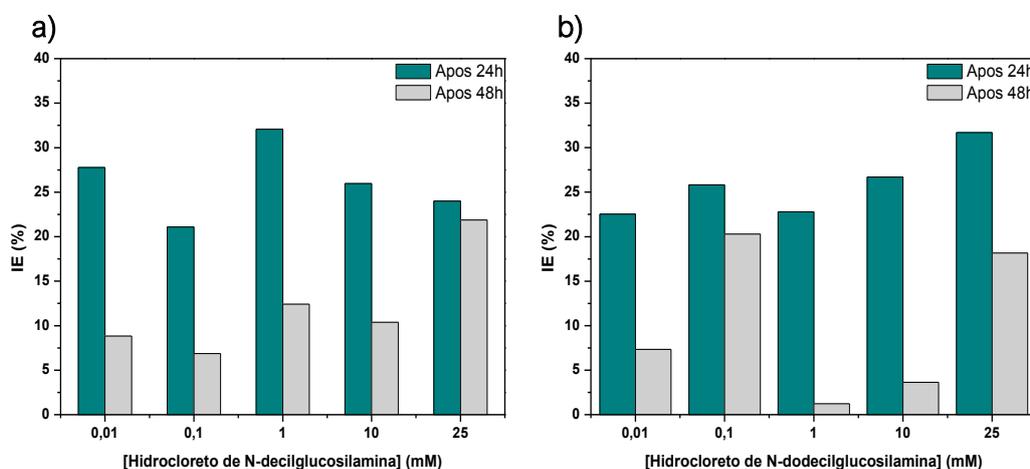


Figura 32. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de glucose catiónicas sintetizadas a) hidrocloreto *N*-decilglucosilamina e b) hidrocloreto de *N*-dodecilglucosilamina com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

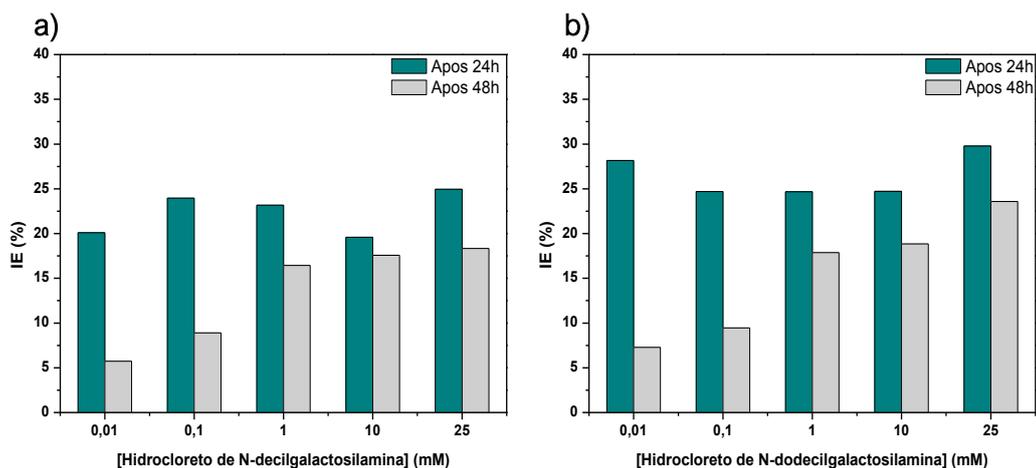


Figura 33. – Valores do Índice de Emulsificação (IE) obtidos para as alquilaminas de galactose catiônicas sintetizadas a) hidrocloro *N*-decilgalactosilamina e b) hidrocloro de *N*-dodecylgalactosilamina com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

Na **Figura 34** estão representados os valores de IE para o surfactante catiônico comercial (DTAC), com o óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

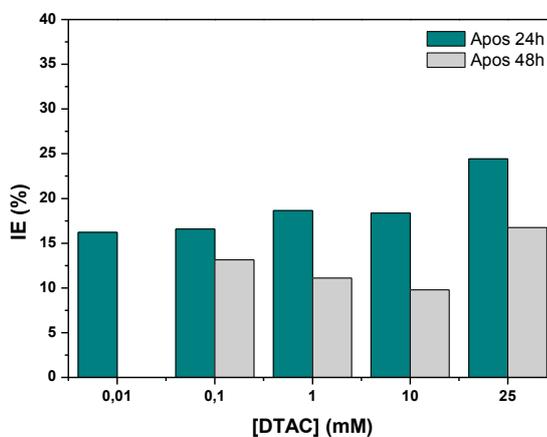


Figura 34. – Valores do Índice de Emulsificação obtidos para a DTAC, com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h.

Tal como acontece com os surfactantes não-iônicos sintetizados, os surfactantes catiônicos aminados derivados da glucose e da galactose apresentam IE superiores ao do surfactante comercial em estudo. Comparando as duas famílias de surfactantes sintetizados é possível verificar

que os surfactantes derivados de glucose apresentam IE, após 24 h, superiores aos dos surfactantes derivados de galactose.

Comparando as partes hidrofóbicas das duas famílias de surfactantes não é possível observar uma relação direta entre o aumento da cadeia carbonada com o aumento do IE. No entanto, a alteração da cabeça polar justifica a alteração da polaridade e conseqüentemente adsorção na interface. Isto deve-se ao facto de surfactantes com menor cabeça hidrofílica tendem a deslocar-se mais rapidamente para as interfaces, diminuindo a tensão superficial.

A estabilidade das emulsões formadas pelos surfactantes catiónicos preparados também foi estudada. Através dos resultados obtidos, observa-se que, após 48 h, ainda se verifica a presença de emulsão e que quanto maior a concentração de surfactante maior é o IE. Este facto está de acordo com o esperado, uma vez que quanto maior a concentração de surfactante maior é a estabilidade da emulsão, existem mais moléculas para auto-agregarem de modo a encapsular melhor o óleo.

Numa emulsão, os surfactantes iónicos atuam como barreiras eletrostáticas, enquanto que os surfactantes não-iónicos vão atuar como barreiras estéreas. Ambas as interações são uma forma de estabilização da emulsão, impedindo a sua coalescência e, conseqüentemente, a sua quebra. Através dos IE obtidos para os surfactantes não-iónicos e catiónicos em análise, seria esperado que os surfactantes não-iónicos apresentassem um IE superior à dos catiónicos, tendo por base os valores de CMC inferiores observados para os surfactantes não-iónicos quando comparados com os dos surfactantes catiónicos. No entanto, não é possível observar qualquer dependência entre a carga da parte hidrofílica e a capacidade de emulsificar o óleo de soja, após 24 e 48 h.

3.3. Misturas de surfactantes para a preparação de detergentes de loiça

Atualmente os detergentes líquidos são os preferidos dos consumidores, sendo principalmente utilizados em limpeza doméstica, como por exemplo na lavagem da loiça. Estes são escolhidos devido à sua estabilidade, viscosidade moderada e fácil manuseio, e são compostos por um só surfactante ou uma mistura de surfactantes (não-iónicos, iónicos e/ou zwitteriónicos) e um solvente, que normalmente é a água. A esta composição pode ainda ser-lhe acrescentada perfume, branqueadores, espessantes e hidrótopos. Estas formulações são estruturadas de modo a dar ao produto estabilidade, evitando a separação de fases, para controlar a sua viscosidade e incorporar ingredientes que são insolúveis em água.[71]

A larga maioria dos produtos comercializados atualmente, envolvem misturas de classes de surfactantes. Estas misturas têm comportamentos e propriedades completamente diferentes das

dos surfactantes isolados, o que torna bastante interessante o estudo das mesmas. Uma das grandes diferenças quando estamos na presença de misturas de classes de surfactantes, é o facto de estes formarem agregados mistos em solução. No caso concreto de misturas para aplicação em formulações de detergentes, verifica-se a formação de micelas mistas. Dependendo da natureza e das interações dos surfactantes da mistura, as micelas mistas podem apresentar comportamentos ideais, sinérgicos ou antagónicos.[72]

Neste trabalho foram realizadas misturas de surfactantes compostas pelos surfactantes de açúcar não-iónicos sintetizados, por um surfactante aniónico (SLES) e um surfactante zwitteriónico (betaína), sendo que estes últimos foram escolhidos por serem dos surfactantes mais utilizados em várias formulações de detergentes. Estas misturas foram realizadas de modo a compreender o comportamento das alquilaminas de açúcar não-iónicas sintetizadas com outros surfactantes, e também para avaliar o potencial destas aminas em futuras formulações de detergentes. Assim, foram realizadas misturas de SLES com os diferentes surfactantes não-iónicos sintetizados, variando as suas concentrações (M1 e M2), e misturas de SLES com betaína e com aminas de açúcares sintetizadas, variando novamente as suas concentrações (M3 e M4). De forma a comparar o potencial dos surfactantes de açúcar, foram realizadas as mesmas misturas, mas utilizando a DEA COCO como surfactante não-iónico. A constituição e concentração das misturas preparadas está descrita na Seção Experimental.

3.3.1. Tensiometria

Com o objetivo de calcular as concentrações micelares críticas (CMC) das misturas de surfactantes foi medida a tensão superficial das misturas em função da concentração da matéria ativa (em detergentes, considera-se matéria ativa a soma das concentrações de todos os surfactantes que constituem a formulação). Nas **Figuras 35-38** estão representados os valores da tensão superficial para as quatro misturas realizadas (M1, M2, M3 e M4), variando o surfactante não-iónico.

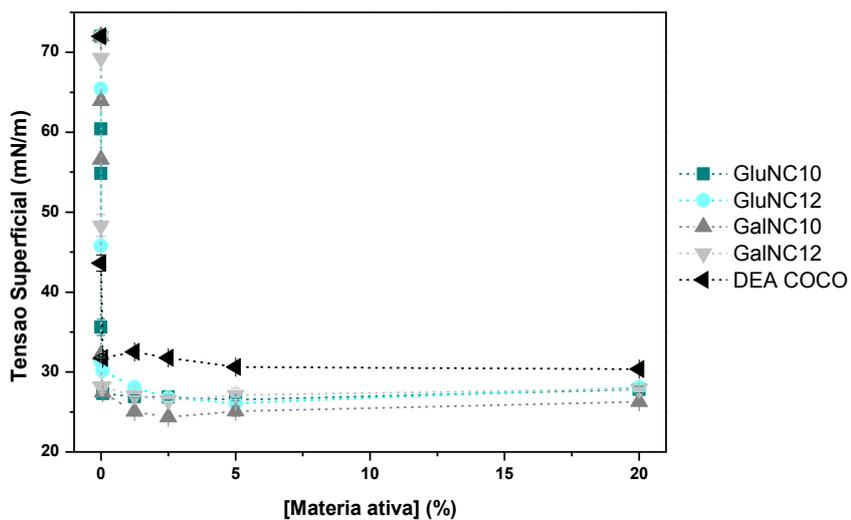


Figura 35. – Valores da tensão superficial da mistura 1 (M1) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C

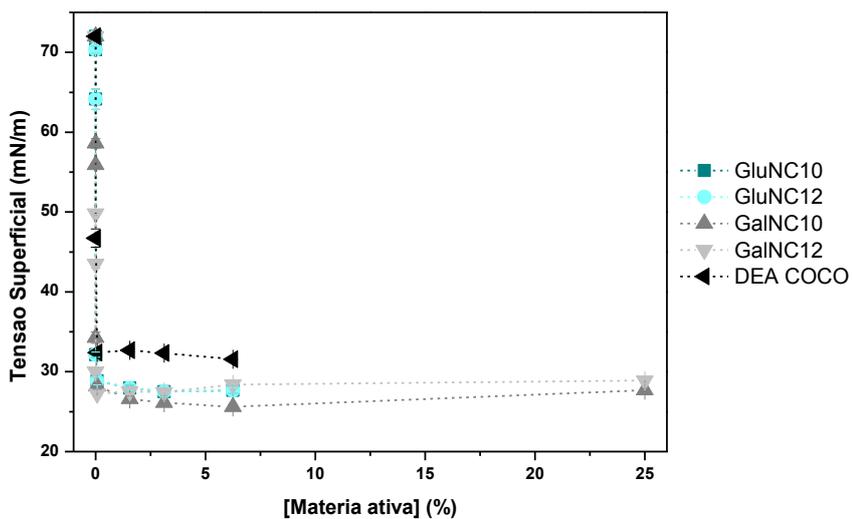


Figura 36. – Valores da tensão superficial da mistura 2 (M2) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C.

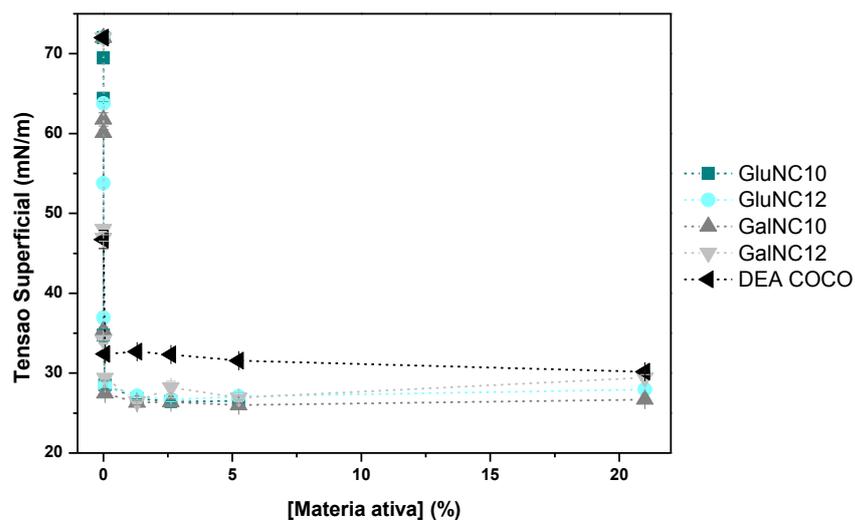


Figura 37. – Valores da tensão superficial da mistura 3 (M3) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C.

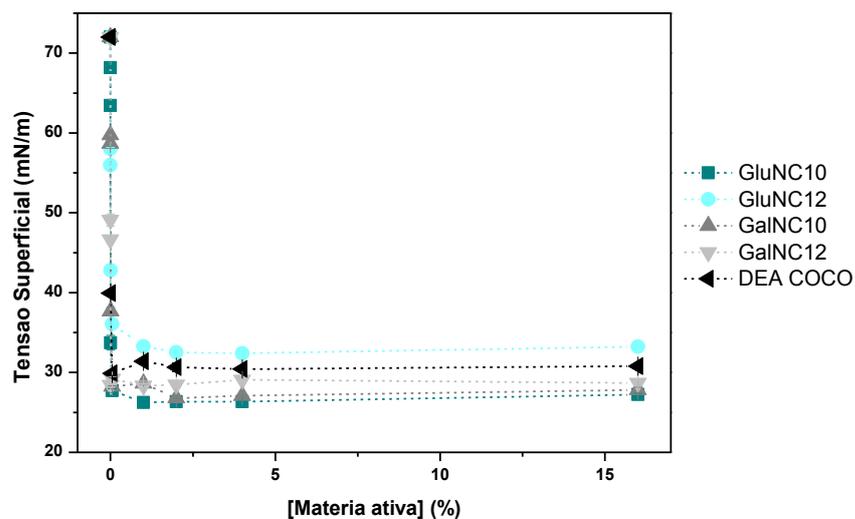


Figura 38. – Valores da tensão superficial da mistura 4 (M4) em função da concentração de matéria ativa, a 25 °C.

Através dos resultados obtidos podemos verificar que à medida que aumentamos a concentração de matéria ativa na mistura verificamos um decréscimo acentuado da tensão superficial, até que esta estabiliza sendo possível calcular a CMC, tal como acontece com os surfactantes estudados isoladamente.

Em todas as misturas analisadas é possível verificar que as misturas que possuem os surfactantes não-iônicos sintetizados neste trabalho têm melhor capacidade de reduzir a tensão superficial da água do que as misturas que têm na sua composição o surfactante não-iônico comercial (DEA COCO), exceto a mistura 4, contendo *N*-decilglucosilamina, que não se mostrou mais eficaz em baixar a tensão superficial do que a formulação contendo DEA COCO.

Na **Tabela 18** apresentam-se os valores das CMC calculadas para as quatro misturas realizadas.

Tabela 18. - Valores de CMC calculados para as misturas de surfactantes.

CMC (%)	GluNC10	GluNC12	GalNC10	GalNC12	DEA COCO
M1	0,030	0,030	0,080	0,080	0,096
M2	0,020	0,030	0,070	0,070	0,100
M3	0,004	0,060	0,020	0,020	0,070
M4	0,016	0,008	0,090	0,060	0,140

Através das CMC calculadas podemos verificar que as misturas que possuem na sua composição os surfactantes não-iônicos sintetizados neste trabalho apresentam CMC inferiores às que possuem a DEA COCO, o não-iônico comercial em estudo.

Comparando M1 e M2, que têm na sua constituição apenas SLES e surfactante não-iônico, verifica-se que, de uma maneira geral, o aumento da concentração de surfactante não-iônico (M1: 5%, M2:10%), diminui ligeiramente os valores de CMC (CMC das M2 inferior às CMC das M1). Verifica-se também que a mistura destas duas classes de surfactantes apresenta um efeito sinérgico dado que os valores de CMC obtidos são inferiores aos valores de CMC dos mesmos individualmente ($CMC_{SLES} = 0,09\%$) (Anexo A.1). Este facto é também observado para as misturas 3 e 4, em que é acrescentada à sua constituição o surfactante zwitteriônico (betaína). Assim, é possível concluir que as alquilaminas de açúcar sintetizadas neste trabalho continuam a apresentar menores valores de CMC e maior capacidade de interação com os surfactantes aniônico e zwitteriônico em estudo, do que a DEA COCO.

3.3.2. *Dynamic Light Scattering*

Com o objetivo de analisar os tamanhos dos agregados formados pelas misturas realizadas, mediu-se o diâmetro hidrodinâmico (D_H), fazendo ensaios de *dynamic light scattering* (DLS) das várias diluições das misturas e da mistura inicial, variando o surfactante não-iônico. Nas **Figuras 39-42** estão representados os valores dos D_H , a 20 °C. Tal como acontece com os surfactantes isolados, a maioria das misturas de surfactantes apresenta mais do que uma população de agregados, a

população 1 corresponde sempre ao tipo de agregados que se encontra em maior número na curva de distribuição de tamanhos, e a população 2 corresponde à que se encontra em menor número, ou seja com uma percentagem de intensidade menor.

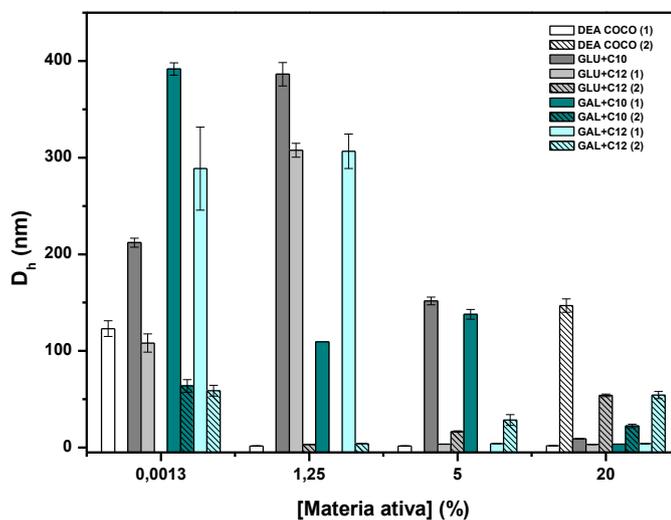


Figura 39. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 1 (M1), a 20 °C.

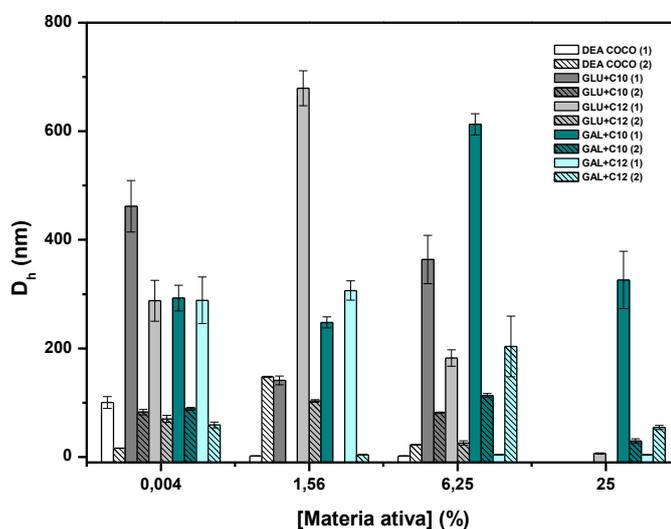


Figura 40. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 2 (M2), a 20 °C.

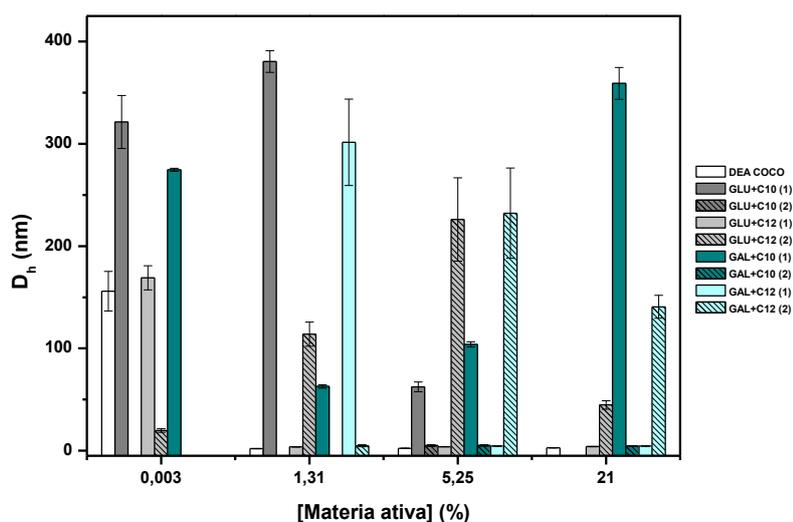


Figura 41. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 3 (M3), a 20 °C.

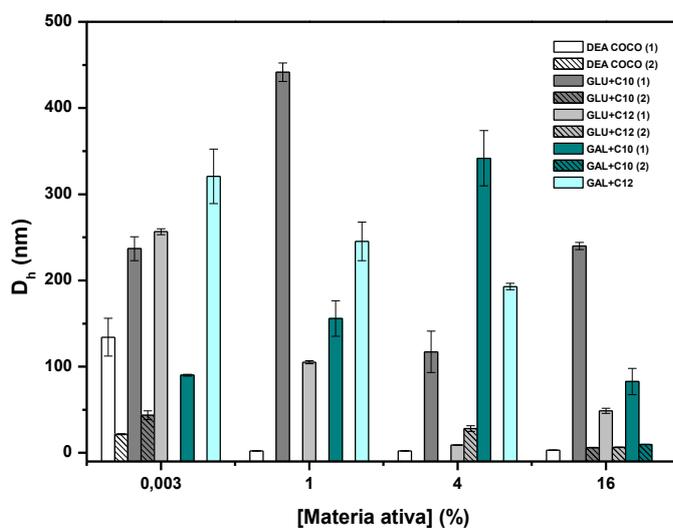


Figura 42. – Valores dos diâmetros hidrodinâmicos obtidos, por DLS, dos agregados formados em solução aquosa da mistura 4 (M4), a 20 °C.

O sinergismo de uma mistura de surfactantes pode ser refletido através do comportamento de agregação mista, devido à forte interação entre os surfactantes de classes diferentes para a formação de agregados. [73]

Através dos valores dos tamanhos dos diâmetros hidrodinâmicos, D_H , obtidos é possível verificar, em quase todas as misturas, se observa uma diminuição do tamanho, com o aumento da concentração. No entanto, seria expectável que houvesse uma relação direta entre a concentração de surfactante e o diâmetro hidrodinâmico dos agregados formados. Uma explicação possível é, como as CMC das misturas se encontram entre 0,004-0,140 %, na concentração mais baixa ainda não temos a presença de agregados formados, e os valores obtidos poderão ser relativos a tamanhos de partículas que se encontravam em suspensão nas soluções, e que foram detetadas pelo aparelho. Contudo, na segunda concentração medida ainda apresenta D_H , apesar de ser acima da CMC, pelo que ainda pode apresentar fragmentos não agregados completamente. Desta forma só para concentrações mais elevadas é que se verifica a formação de agregados micelares, esféricos ou cilíndricos, dado que os tamanhos variam de 1-200 nm.

3.3.3. Reologia

Um dos parâmetros mais importantes no desenvolvimento de um produto é a viscosidade do mesmo, tornando-se imperativo o controlo desta propriedade para um manuseio fácil por parte do consumidor. Nas **Figuras 43-46** estão representados os valores da viscosidade newtoniana (Pa.s) em função da concentração da matéria ativa das várias misturas, a 25 °C.

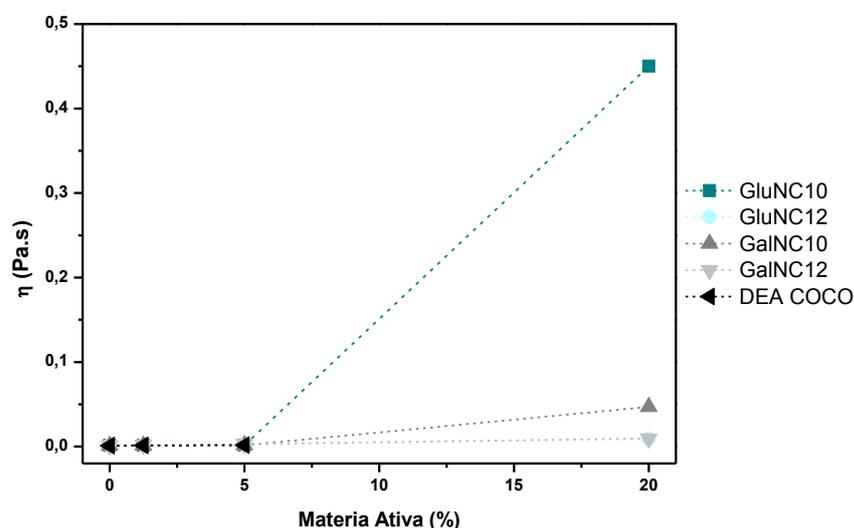


Figura 43. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 1 (M1), a 25 °C

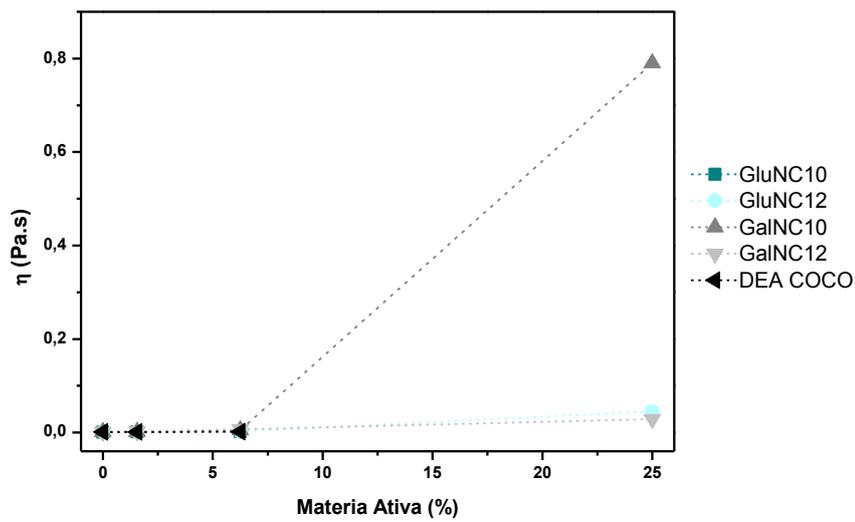


Figura 44. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 2 (M2), a 25 °C

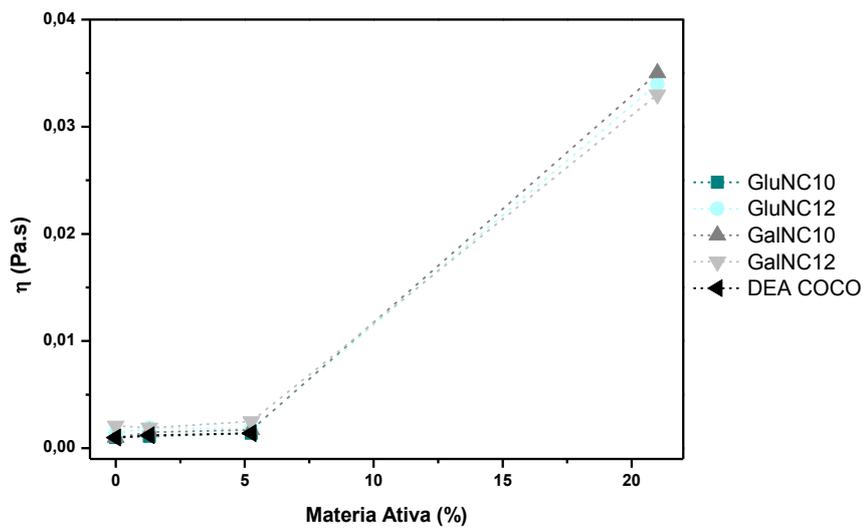


Figura 45. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 3 (M3), a 25 °C

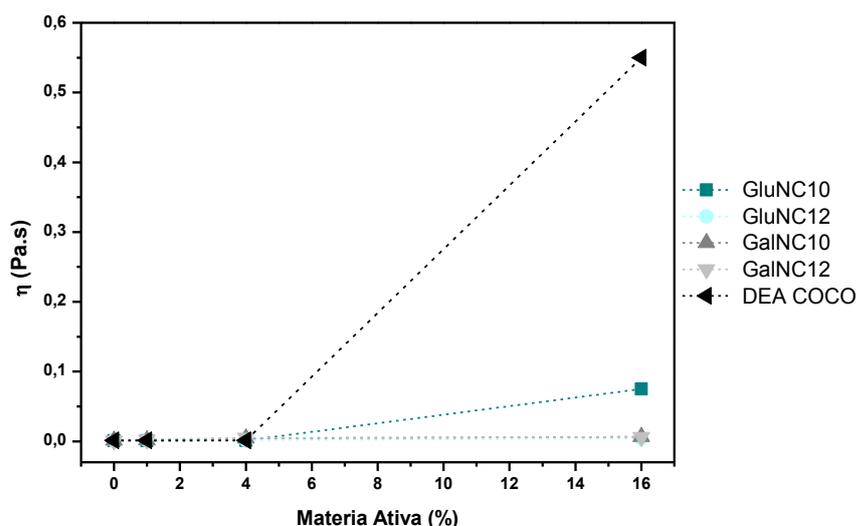


Figura 46. – Valores da viscosidade newtoniana em função da concentração da matéria ativa da mistura 4 (M4), a 25 °C

Com base nos resultados obtidos podemos observar uma relação entre a concentração de matéria ativa e a viscosidade newtoniana. Este resultado pode ser explicado pelo fato de que à medida que aumentamos a concentração de matéria ativa aumentamos a probabilidade de atingir estruturas supramoleculares com viscosidade elevada, como sejam as fases cúbicas, hexagonais, etc.

Comparando as misturas constituídas por SLES e por surfactante não-iónico, M1 e M2, verificamos que à medida que aumentamos a concentração de surfactante não-iónico, a viscosidade aumenta e, desta forma, M2 apresenta valores de viscosidade superiores. É de ressaltar que, tanto para M1 como para M2, os valores da viscosidade, para a concentração mais elevada de matéria ativa envolvendo a DEA COCO, são bastante elevadas, o que poderá ser devido ao facto dos surfactantes não estarem em fases diferentes e como tal não aparece na **Figuras 43 e 44**. (Anexo A.1.)

Observando as formulações M3 e M4, a cuja constituição acresce a presença de surfactante zwitteriónico, é possível verificar um aumento da viscosidade nas concentrações mais elevadas, em relação a M1 e a M2. Desta forma podemos concluir que a presença de um surfactante zwitteriónico, numa formulação que seja constituída por surfactantes não-iónicos e aniónicos, para concentrações elevadas, o que conduz a um aumento da viscosidade, exceto para a DEA COCO. Este comportamento pode ser explicado pelas atrações electrostáticas existentes entre os surfactantes aniónico e zwitteriónico, levando à transformação de micelas esféricas em cilíndricas, aumentando assim a viscosidade.[74, 75] No surfactante comercial este facto não se verifica devido à possibilidade de existência de impurezas.

3.3.4. Índice de emulsificação

O índice de emulsificação (IE), como referido, é um excelente parâmetro para avaliar o poder emulsificante e de estabilização de emulsões, e como tal foi medido este índice para as misturas realizadas. Nas **Figuras 47-50** estão representados os IE para as misturas de surfactantes, com óleo de soja alimentar, após 24 e 48 h, a 25 °C.

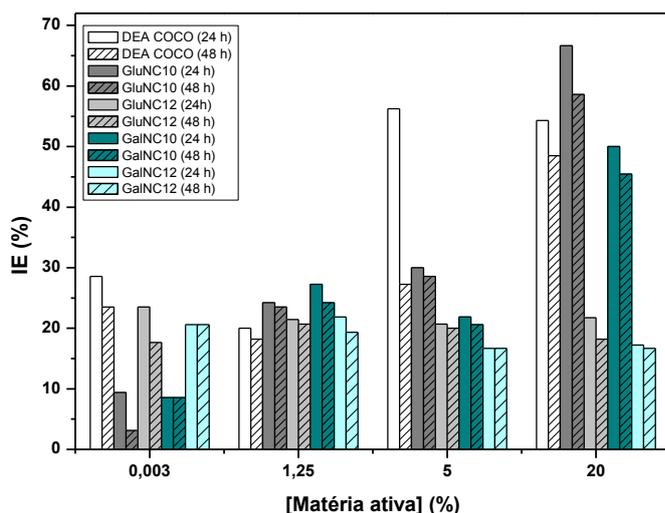


Figura 47. – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 1 (M1), após 24 e 48 h, a 25 °C.

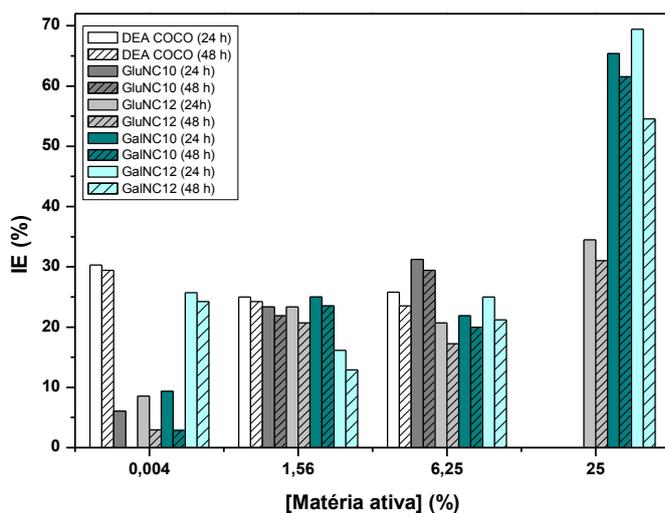


Figura 48. – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 2 (M2), após 24 e 48 h, a 25 °C.

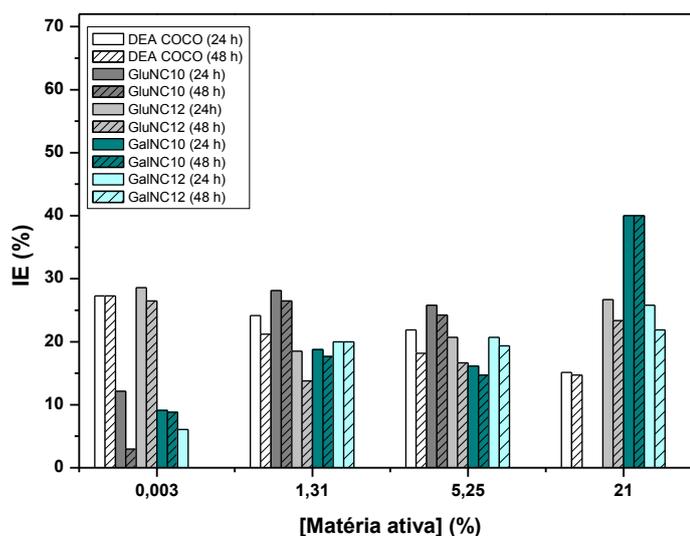


Figura 49. – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 3 (M3), após 24 e 48 h, a 25 °C.

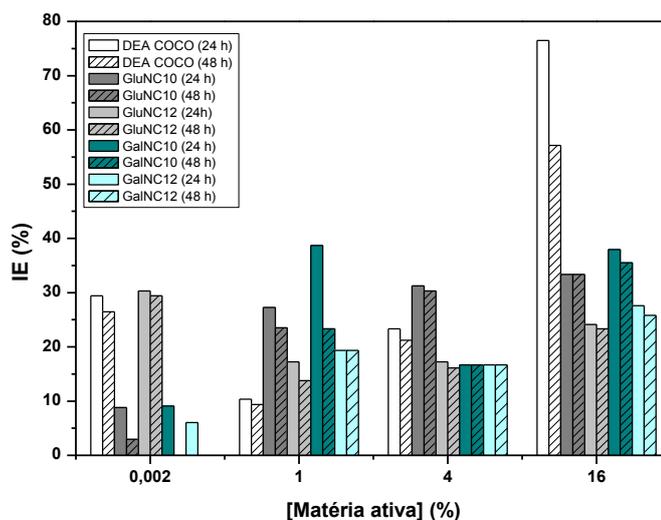


Figura 50. – Valores do índice de emulsificação (%) em função da concentração da matéria ativa da mistura 4 (M4), após 24 e 48 h, a 25 °C.

A análise dos resultados obtidos, em todas as misturas apresentadas, permite verificar que para concentrações mais elevadas o IE é superior, o que é expectável, uma vez que existe uma relação direta entre a concentração e o número de moléculas de surfactante capazes de emulsificar o óleo.

Comparando as formulações M1 e M2, cujas misturas são constituídas por SLES e por surfactante não-iónico em diferentes concentrações (M1: 5 %, M2: 10 %), é possível verificar que não existe dependência entre a concentração de surfactante não-iónico e o IE, após 24 h, para concentrações mais baixas. No entanto, para concentrações mais elevadas, o aumento da percentagem de surfactante aniónico faz aumentar significativamente este parâmetro, após 24 h. Este valor, para a concentração mais elevada, não foi medido devido à impossibilidade de manuseio da mistura com GluNC10 e com a DEA COCO. Após 48 h, os valores de IE obtidos, quando comparados com os valores dos IE dos surfactantes isolados, tanto para M1 como para M2, não sofrem uma alteração significativa, o que reflete uma boa estabilidade da emulsão criada. Isto deve-se ao facto destas emulsões serem estabilizadas pela combinação de dois mecanismos de estabilização, ou seja, é estabilizada por estabilização eletrostática pela presença de SLES e por estabilização estérea pelos surfactantes não-iónicos.

Observando as formulações M3 e M4, que na sua constituição acresce um surfactante zwitteriónico, e comparando com as misturas M1 e M2, verifica-se uma diminuição dos valores de IE para a concentração mais alta. Este comportamento pode dever-se ao facto da presença do surfactante zwitteriónico na mistura poder aumentar a interação eletrostática com o SLES e diminuir a capacidade de formação de emulsão.

Através dos resultados obtidos, podemos concluir que, de uma forma geral, as alquilaminas de açúcares sintetizadas neste trabalho mostraram mais eficiência em emulsificar o óleo de soja, dado que as misturas com estes surfactantes na sua composição apresentaram maiores valores de IE.

Aquando da formação das emulsões verificou-se a formação de uma quantidade significativa de espuma. A espuma é formada pelo encapsulamento das moléculas de ar por parte dos surfactantes e é um dos parâmetros mais importantes a ser avaliado na caracterização de novas formulações, principalmente nos detergentes de loiça. De modo a avaliar a quantidade de espuma mediu-se a altura desta, logo após a agitação, após 24 e após 48 h. Nas **Figuras 51-54** estão representadas as alturas de espuma medidas em função da concentração.

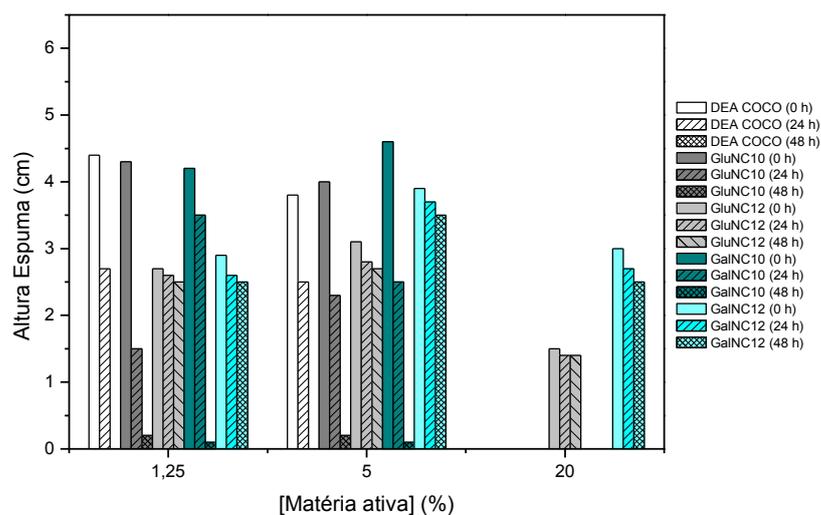


Figura 51. – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 1 (M1), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C.

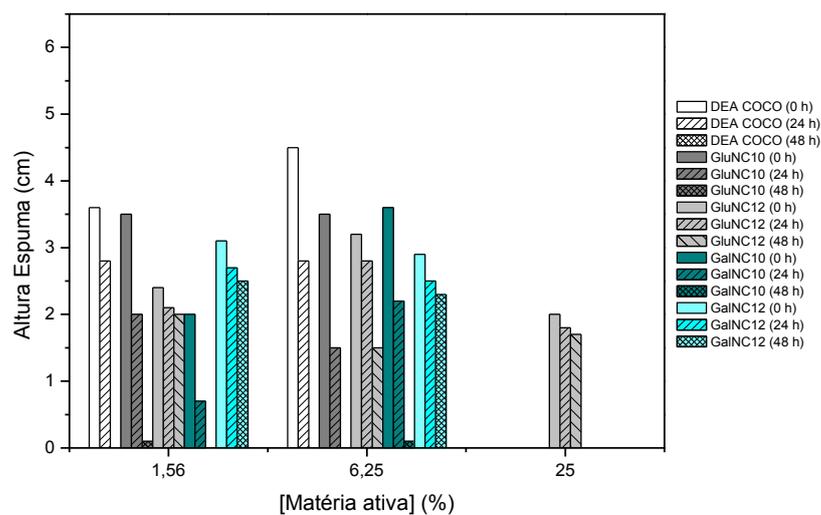


Figura 52. – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 2 (M2), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C.

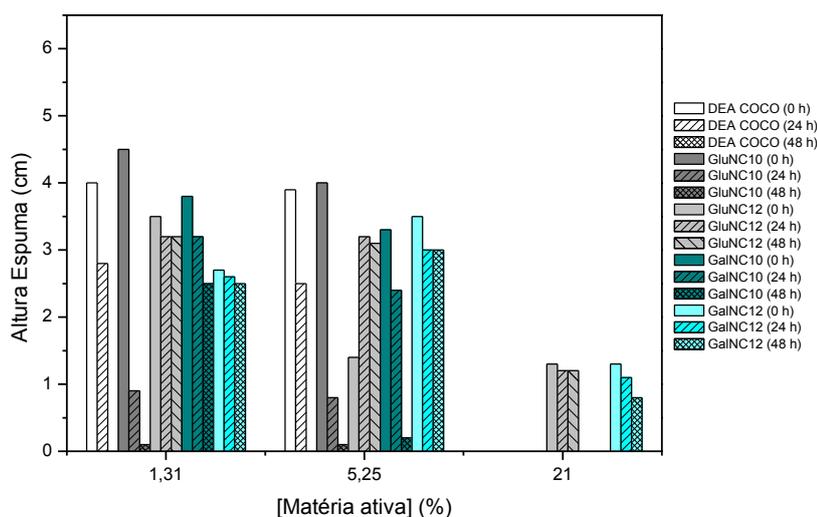


Figura 53. – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 3 (M3), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C.

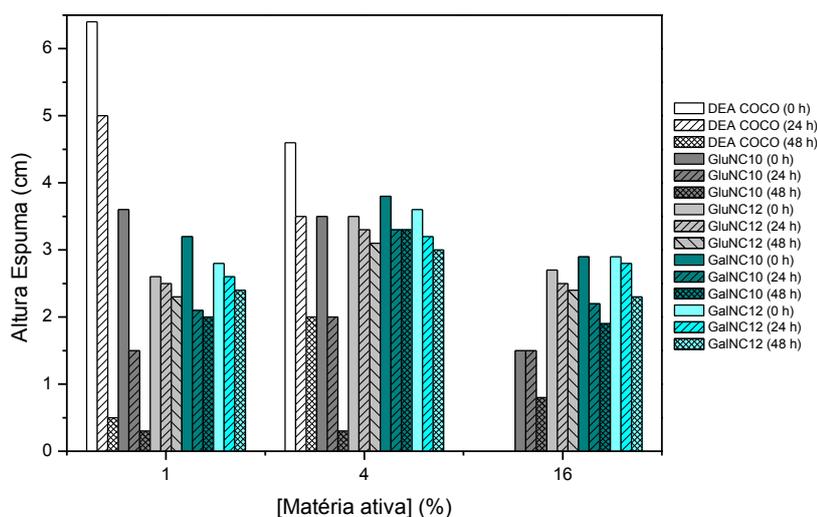


Figura 54. – Valores da altura da espuma (cm) em função da concentração de matéria ativa da mistura 4 (M4), após agitação durante 1 min, 24 e 48h, a 25 °C.

De salientar que para a concentração mais baixa de todas as misturas em que se mediu o IE, não se observou formação de espuma e como tal esses resultados não foram apresentado nas Figuras 51-54. É também possível verificar que para a concentração mais elevada de algumas misturas, também não se verificou a formação de espuma. Este comportamento pode ser relacionado com os valores de IE, ou seja, as amostras com a concentração mais elevada, que não

apresentam formação de espuma, apresentam valores de IE muito elevados e também porque as concentrações mais elevadas apresentam viscosidades mais elevadas do que as restantes e ao aplicar força de modo a formar a emulsão, esta era logo formada e a solução ficava viscosa.

Observando a altura da espuma formada pelas formulações M1 e M2, logo após a formação da emulsão, verifica-se que a presença de uma maior percentagem de SLES em relação ao surfactante não-iónico potencia a formação de uma maior quantidade de espuma. Em relação às formulações M3 e M4, nas quais acresce a presença de betaina, observa-se um aumento ligeiro da altura da espuma.

Após 24 e 48 h verifica-se que, para todas as misturas, as alquilaminas de açúcar com uma cadeia de 12 carbonos têm uma melhor capacidade de manter a espuma em relação à DEA COCO.

Capítulo 4

Conclusão

4. Conclusão

Os surfactantes são moléculas indispensáveis no dia-a-dia, no entanto a maioria destes compostos usados industrialmente são sintetizados através de produtos de origem petrolífera. A extração e o uso deste tipo de matéria-prima têm um impacto brutal nos problemas ambientais que enfrentamos. Desta forma, a descoberta de novos produtos alternativos provenientes de fontes renováveis é hoje uma realidade bastante comum. Neste contexto, surgiram os surfactantes derivados de açúcares, compostos que já são amplamente produzidos e aplicados em várias indústrias. No entanto, a larga maioria destes surfactantes são não-iônicos e aniônicos, havendo um déficit de surfactantes derivados de açúcares catiónicos.

Neste trabalho foram sintetizadas e caracterizadas novas alquilaminas de açúcares, derivadas da glucose e da galactose. Os surfactantes derivados de glucose e galactose aminados, não-iônicos e catiónicos, foram obtidos através de síntese química, baseada na Química Verde, por reação dos açúcares glucose ou galactose e com a decil- ou dodecilamina. Estes compostos foram preparados através de uma sequência sintética simples, demonstrando bons rendimentos.

A caracterização destes compostos foi realizada através da determinação dos seus índices de emulsificação, da avaliação da tensão superficial, pela medição dos agregados por DLS e medição da estabilidade dos surfactantes catiónicos através do Potencial Zeta. Os resultados obtidos foram comparados com dois surfactantes comerciais, a dietanolamina cocoamida (DEA COCO) e o cloreto de dodeciltrimetilamônio (DTAC), um surfactante não-iônico e um catiónico, respetivamente. A análise dos parâmetros obtidos permite concluir que os surfactantes sintetizados apresentam propriedades semelhantes ou superiores às dos surfactantes comerciais em estudo.

Dada a necessidade de substituição dos surfactantes clássicos não-iônicos de base amina em formulações de detergentes, uma vez que está comprovada, na maioria dos casos, a sua elevada toxicidade em meios aquáticos, foi avaliado o potencial de detergência das alquilaminas de açúcares sintetizadas, com vista à sua futura aplicação industrial. Desta forma foram realizadas misturas de surfactantes, tendo como base a constituição de formulações de detergentes de loiça, nas quais os surfactantes não-iônicos sintetizados foram incorporados. O potencial de detergência destas misturas foi avaliado através da determinação de CMC, avaliação de índices de emulsificação e da capacidade de formação de espuma, determinação das suas viscosidades e avaliação dos tipos de agregados em solução e foi comparado com o potencial de detergência de um dos surfactantes não-iônicos mais utilizado como detergentes (DEA COCO). Através da análise dos resultados dos

parâmetros medidos é possível concluir que os surfactantes sintetizados apresentam misturas com melhor sinergia, quando comparada com a DEA COCO.

Assim, podemos concluir que os surfactantes sintetizados, para além de apresentarem propriedades como biodegradabilidade, provável baixa toxicidade para humanos e meios aquáticos e terrestres, ainda apresentam propriedades muito promissoras para a introdução na indústria de detergentes, sendo assim uma alternativa sustentável a considerar no futuro.

Referências

1. Palmer, M. and H. Hatley, *The role of surfactants in wastewater treatment: Impact, removal and future techniques: A critical review*. Water research, 2018. **147**: p. 60-72.
2. Nitschke, M. and G.M. Pastore, *Biossurfactantes: propriedades e aplicações*. Química nova, 2002. **25**: p. 772-776.
3. Israelachvili, J.N., D.J. Mitchell, and B.W. Ninham, *Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers*. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics, 1976. **72**: p. 1525-1568.
4. Abbott, S.J., *Surfactant science: principles & practice*. 2017: DEStech Publications, Incorporated.
5. Kronberg, B. and B. Lindman, *Surfactants and polymers in aqueous solution*. 2003: John Wiley & Sons Ltd., Chichester.
6. Berriche, L., et al., *Mixed micellization and surface properties of non-ionic/cationic surfactants*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019. **40**: p. 378-389.
7. Hou, B., et al., *Wettability Alteration of an Oil-Wet Sandstone Surface by Synergistic Adsorption/Desorption of Cationic/Nonionic Surfactant Mixtures*. Energy & Fuels, 2018. **32**(12): p. 12462-12468.
8. Swope, W.C., et al., *The Challenge to Reconcile Experimental Micellar Properties of the CnEm Nonionic Surfactant Family*. The Journal of Physical Chemistry B, 2019. **123**: p. 1696-1707.
9. Lee, S., et al., *Synthesis of environment friendly nonionic surfactants from sugar base and characterization of interfacial properties for detergent application*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **38**: p. 157-166.
10. Gan, C., et al., *Sugar-based ester quaternary ammonium compounds and their surfactant properties*. Journal of Surfactants and Detergents, 2014. **17**: p. 465-470.
11. Misiak, P., et al., *New gluconamide-type cationic surfactants: interactions with DNA and lipid membranes*. Biophysical chemistry, 2013. **180**: p. 44-54.
12. Salman, A.A., et al., *Alkyl-imidazolium glycosides: non-ionic—cationic hybrid surfactants from renewable resources*. Carbohydrate research, 2015. **412**: p. 28-33.
13. Ruiz, C.C., *Sugar-based surfactants: fundamentals and applications*. 2008: CRC Press.
14. Piispanen, P., *Synthesis and characterization of surfactants based on natural products*, 2002, Kemi.
15. Hill, K. and O. Rhode, *Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications*. Lipid/Fett, 1999. **101**: p. 25-33.

16. Lu, B., et al., *Physico-chemical properties and cytotoxic effects of sugar-based surfactants: Impact of structural variations*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016. **145**: p. 79-86.
17. Rico-Lattes, I. and A. Lattes, *Synthesis of new sugar-based surfactants having biological applications: key role of their self-association*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997. **123**: p. 37-48.
18. Ji, S., et al., *Synthesis and properties of sugar-based surfactants alkoxyethyl β -D-glucopyranoside*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **564**: p. 59-68.
19. Alves, A.A., et al., *Development of sugar based biodegradable nanoencapsulators: Understanding the role of the alcohol injection method on the preparation of aqueous dispersions of sorbitan ester vesicles*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **277**: p. 481-489.
20. Corma, A., et al., *Surfactants from Biomass: A Two-Step Cascade Reaction for the Synthesis of Sorbitol Fatty Acid Esters Using Solid Acid Catalysts*. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2008. **1**: p. 85-90.
21. Ariyaprakai, S., X. Hu, and M.T. Tran, *Spontaneous Formation of Flavor Oil Emulsions by Using Sucrose Esters and Emulsion Stability Study*. Food Biophysics, 2019. **14**(1): p. 41-48.
22. Xiong, H., et al., *Effects of sucrose fatty acid ester addition on the structural, rheological and retrogradation behavior of high amylose starch-based wood adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2019. **89**: p. 51-58.
23. Arcens, D., et al., *6-O-glucose palmitate synthesis with lipase: Investigation of some key parameters*. Molecular Catalysis, 2018. **460**: p. 63-68.
24. Nałęcz-Jawecki, G., E. Grabińska-Sota, and P. Narkiewicz, *The toxicity of cationic surfactants in four bioassays*. Ecotoxicology and environmental safety, 2003. **54**: p. 87-91.
25. Różycka-Roszak, B., et al., *Thermodynamic properties of new gluconamide-based cationic surfactants in aqueous solution: Experimental and modeling approaches*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2013. **66**: p. 1-8.
26. Zhi, L., et al., *Synthesis, adsorption and aggregation properties of new saccharide-cationic surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **436**: p. 684-692.
27. Quagliotto, P., et al., *Synthesis and properties of new glucocationic surfactants: model structures for marking cationic surfactants with carbohydrates*. The Journal of organic chemistry, 2005. **70**: p. 9857-9866.
28. Viscardi, G., et al., *Synthesis and surface and antimicrobial properties of novel cationic surfactants*. The Journal of organic chemistry, 2000. **65**: p. 8197-8203.

29. Menger, F., W. Binder, and J. Keiper, *Cationic surfactants with counterions of glucuronate glycosides*. Langmuir, 1997. **13**: p. 3247-3250.
30. Bazito, R.C. and O.A. El Seoud, *Sugar-based cationic surfactants: Synthesis and aggregation of methyl 2-acylamido-6-trimethylammonio-2, 6-dideoxy-d-glucopyranoside chlorides*. Journal of Surfactants and Detergents, 2001. **4**: p. 395-400.
31. Lenardao, E.J., et al., "Green Chemistry"-Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. Química Nova, 2003. **26**: p. 123-129.
32. Maillard, L.C., *Action des acides aminés sur les sucres; formation des mélanoidines par voie methodique*. Comptes R. Acad. Sci.(Paris), 1912. **154**: p. 66-68.
33. Zhang, Q., et al., *A perspective on the Maillard reaction and the analysis of protein glycation by mass spectrometry: probing the pathogenesis of chronic disease*. Journal of proteome research, 2008. **8**: p. 754-769.
34. Tamanna, N. and N. Mahmood, *Food processing and maillard reaction products: effect on human health and nutrition*. International journal of food science, 2015. **2015**: p. 1-6.
35. Martins, S.I., W.M. Jongen, and M.A. Van Boekel, *A review of Maillard reaction in food and implications to kinetic modelling*. Trends in food science & technology, 2000. **11**: p. 364-373.
36. Li, Y., et al., *Micellization of glucose-based surfactants with different counter ions and their interaction with DNA*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **443**: p. 224-232.
37. Pasquali, R.C., M.P. Taurozzi, and C. Bregni, *Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system*. International journal of pharmaceutics, 2008. **356**: p. 44-51.
38. Schott, H., *Hydrophilic-lipophilic balance, solubility parameter, and oil-water partition coefficient as universal parameters of nonionic surfactants*. Journal of pharmaceutical sciences, 1995. **84**: p. 1215-1222.
39. Ahmad, M.U. and X. Xu, *Polar lipids: biology, chemistry, and technology*. 2015: Elsevier.
40. Patra, N., et al., *Influence of solvent, electrolytes, β -CD, OTAB on the krafft temperature and aggregation of sodium tetradecyl sulfate*. Journal of Molecular Liquids, 2019. **280**: p. 307-313.
41. Sakamoto, K., et al., *Cosmetic science and technology: theoretical principles and applications*. 2017: Elsevier.
42. Schick, M.J., *Nonionic surfactants: physical chemistry*. 1987: CRC Press.
43. Boullanger, P. and Y. Chevalier, *Surface active properties and micellar aggregation of alkyl 2-amino-2-deoxy- β -D-glucopyranosides*. Langmuir, 1996. **12**: p. 1771-1776.

44. Varjani, S.J. and V.N. Upasani, *Critical review on biosurfactant analysis, purification and characterization using rhamnolipid as a model biosurfactant*. Bioresource technology, 2017. **232**: p. 389-397.
45. Sakai, T., et al., *Influence of oil droplet size on flocculation/coalescence in surfactant-free emulsion*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001, Elsevier. p. 157-160.
46. *Chapter 2 - Stabilising ability of surfactants in emulsification and foam formation*, in *Studies in Interface Science*, P.M. Kruglyakov, Editor. 2000, Elsevier. p. 100-145.
47. Dickinson, E., *Hydrocolloids and emulsion stability*, in *Handbook of hydrocolloids*. 2009, Elsevier. p. 23-49.
48. Schulreich, C., et al., *Bicontinuous microemulsions with extremely high temperature stability based on skin friendly oil and sugar surfactant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013. **418**: p. 39-46.
49. Muller, A.-S., et al., *Winsor behaviour of sucrose fatty acid esters: choice of the cosurfactant and effect of the surfactant composition*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002. **203**: p. 55-66.
50. Barros, F.F.C., C.P.d. Quadros, and G.M. Pastore, *Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por Bacillus subtilis em manipueira*. Food Science and Technology (Campinas), 2008.
51. Lim, Y.S., N.B. Baharudin, and Y.W. Ung, *Methyl ester sulfonate: A high-performance surfactant capable of reducing builders dosage in detergents*. Journal of Surfactants and Detergents, 2019. **22**: p. 549-558.
52. Weerawardena, A., et al., *Removal of a solid organic soil from a hard surface by glucose-derived surfactants: effect of surfactant chain length, headgroup polymerisation and anomeric configuration*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000. **169**: p. 317-328.
53. Hill, K., W. Von Rybinski, and G. Stoll, *Alkyl polyglycosides*. 1997: Wiley Online Library.
54. Rosen, M.J., *Synergism in mixtures containing zwitterionic surfactants*. Langmuir, 1991. **7**: p. 885-888.
55. Hoffmann, H. and G. Pössnecker, *The mixing behavior of surfactants*. Langmuir, 1994. **10**: p. 381-389.
56. Bagheri, A. and P. Khalili, *Synergism between non-ionic and cationic surfactants in a concentration range of mixed monolayers at an air–water interface*. RSC Advances, 2017. **7**: p. 18151-18161.

57. Muherei, M.A. and R. Junin, *Investigating synergism in critical micelle concentration of anionic-nonionic surfactant mixtures before and after equilibration with shale*. J Appl Sci Res, 2009. **5**: p. 181-189.
58. Hunter, R.J., *Zeta potential in colloid science: principles and applications*. Vol. 2. 2013: Academic press.
59. Silva, P.M.L.C.d., *Funcionalização regioselectiva da sacarose e sua aplicação na síntese de novos materiais*. 2012.
60. Bolton, C., L. Hough, and R. Khan, *Sucrochemistry: Part I. New derivatives of sucrose prepared from the 6, 6'-Di-O-tosyl and the octa-O-mesyl derivatives*. Carbohydrate Research, 1972. **21**: p. 133-143.
61. Queneau, Y., et al., *Sucrose chemistry and applications of sucrochemicals*. Advances in carbohydrate chemistry and biochemistry, 2007. **61**: p. 217-292.
62. Barros, M.T., et al., *Library of mild and economic protocols for the selective derivatization of sucrose under microwave irradiation*. Green Chemistry, 2011. **13**: p. 1897-1906.
63. Appel, R., *Tertiary Phosphane/Tetrachloromethane, a Versatile Reagent for Chlorination, Dehydration, and P-N Linkage*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1975. **14**: p. 801-811.
64. Matsumura, S., et al., *Surface activities, biodegradability and antimicrobial properties of n-alkyl glucosides, mannosides and galactosides*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1990. **67**: p. 996-1001.
65. Yan, B., *Analysis and purification methods in combinatorial chemistry*. Vol. 242. 2004: Wiley Online Library.
66. Schramm, L.L., *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. 2000: Cambridge University Press.
67. White, B., et al., *Zeta-potential measurements of surfactant-wrapped individual single-walled carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**: p. 13684-13690.
68. Tunnish, A., E. Shirif, and A. Henni, *Alkaline-ionic liquid slug injection for improved heavy oil recovery*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018. **97**: p. 1429-1439.
69. O'Brien, R.W., *Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 1990. **90**: p. 301-312.
70. Valandro, S.R., et al., *Effect of Hydrocarbon Chain Length Surfactants on Particle Size of SWy-1 Montmorillonite Suspensions*. International Journal of Basic and Applied Sciences IJBAS-IJENS, 2013. **13**: p. 1-6.
71. O'brien, T.P. and L. Benjamin, *Liquid detergent composition*, 1981, Google Patents.

72. Thakkar, K., et al., *Investigations on zwitterionic alkylsulfobetaines and nonionic triton X-100 in mixed aqueous solutions: effect on size, phase separation and mixed micellar characteristics*. Journal of Molecular Liquids, 2015. **209**: p. 569-577.
73. Geng, T., et al., *Synergistic effect of binary mixtures contained newly cationic surfactant: Interaction, aggregation behaviors and application properties*. Journal of Molecular Liquids, 2017. **232**: p. 36-44.
74. Lopez-Diaz, D., I. Garcia-Mateos, and M. Velázquez, *Synergism in mixtures of zwitterionic and ionic surfactants*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005. **270**: p. 153-162.
75. Basheva, E.S., et al., *Properties of the micelles of sulfonated methyl esters determined from the stepwise thinning of foam films and by rheological measurements*. Journal of colloid and interface science, 2019. **538**: p. 660-670.

Anexos

A.1. Valores da tensão superficial da água em função da concentração de SLES

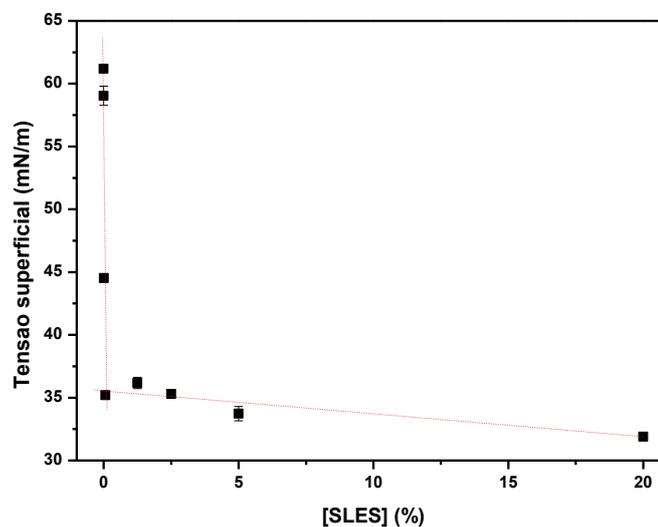


Figura A.1. – Valores da tensão superficial da água em função da concentração de SLES, a 25 °C.

A.2. Valores de viscosidade das misturas de surfactantes

Tabela A.1. – Valores da viscosidade newtoniana mistura 1 (M1), a 25 °C.

M1 (%)	η (Pa. s)				
	GluNC10	GluNC12	GaINC10	GaINC12	DEA COCO
0,003	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
1,25	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
5	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$
20	$4,5 \times 10^{-1}$	$9,1 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-2}$	$9,5 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^4$

Tabela 2. – Valores da viscosidade newtoniana da mistura 2 (M2), a 25 °C.

M2 (%)	η (Pa. s)				
	GluNC10	GluNC12	GaINC10	GaINC12	DEA COCO
0,004	$7,1 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
1,56	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$
6,25	$2,2 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$6,5 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$
25	$1,6 \times 10^5$	$4,5 \times 10^{-2}$	$7,9 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^5$

Tabela A.3. – Valores da viscosidade newtoniana da mistura 3 (M3), a 25 °C.

M3 (%)	η (Pa. s)				
	GluNC10	GluNC12	GalNC10	GalNC12	DEA COCO
0,003	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$
1,31	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
5,25	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
21	88,7	$3,4 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-2}$	$3,3 \times 10^{-2}$	1,9

Tabela A.4. - Valores da viscosidade newtoniana da mistura 4 (M4), a 25 °C.

M4 (%)	η (Pa. s)				
	GluNC10	GluNC12	GalNC10	GalNC12	DEA COCO
0,003	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$
1	$1,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,4 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
4	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$4,2 \times 10^{-3}$	$4,9 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$
16	$7,5 \times 10^{-2}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$6,4 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-1}$

