

SÍNTESE E DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE SUPERFÍCIE E TERMODINÂMICOS DE SURFACTANTES CATIÔNICOS

R. M. ASSIS¹, A. C. P. GUIMARÃES¹ e G. L. V. COELHO¹

¹ Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Química
E-mail para contato: coelho@ufrj.br

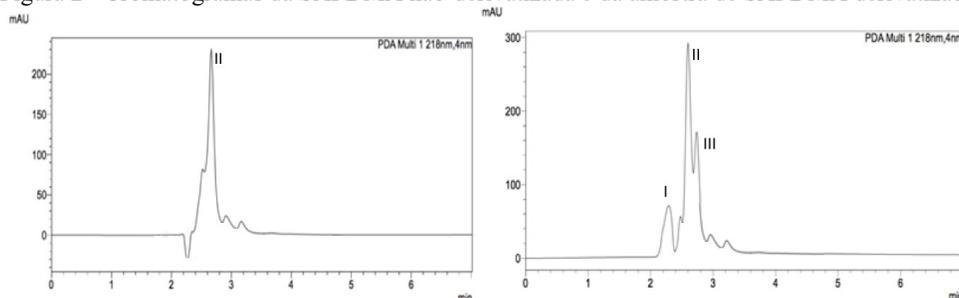
RESUMO – A SAPDMA, surfactante catiônico utilizado como agente anti-estático e emulsificante, principalmente na formulação de condicionadores e como intermediário na produção de sais de amônio quaternários. Neste trabalho, a SAPDA foi sintetizada através da reação entre o ácido esteárico e a DMAPA. O controle da pureza da amidoamina foi feito utilizando uma metodologia de análise do produto em HPLC, fazendo-se uma reação de derivatização prévia com aldeído salicílico para adicionar um grupo cromóforo ao composto, possibilitando assim a identificação do mesmo pelo detector UV-visível. Posteriormente, foram feitas medidas de tensão superficial de soluções de diferentes concentrações e temperaturas, preparadas com o surfactante recém-sintetizado, para o estudo das propriedades de superfície termodinâmicas de micelização e adsorção das soluções do surfactante, e discussão da influência da concentração e da temperatura da solução nas mesmas. Como resultado, pôde-se concluir que a porcentagem de DMAPA presente no produto está dentro da quantidade considerada aceitável e que tanto a micelização quanto a adsorção são processos espontâneos, sendo que as moléculas da SAPDA tendem a adsorver primeiro na interface e só então forma agregados micelares em solução.

1. INTRODUÇÃO

Surfactantes são compostos orgânicos cujas propriedades se devem à constituição de sua molécula por uma parte hidrofóbica e uma parte hidrofílica, apresentando um comportamento muito específico em solução (TADROS, 2006). Estas substâncias possuem grande importância na manufatura de cosméticos por suas propriedades cosméticas e por conferir estabilidade e homogeneidade à formulação (AIAD et al., 2014).

A síntese dos surfactantes catiônicos, os quais grupo hidrofílico carregado positivamente, é considerado sustentável, uma vez que a quantidade de resíduos é mínima e os produtos secundários e intermediários produzidos no processo de degradação da amida são biodegradáveis, de baixa toxicidade e são menos agressivos à saúde humana (SHABAN *et al.*, 2014; AIAD *et al.*, 2014). A estereamidopropil dimetilamina (SAPDMA), um surfactante catiônico do grupo das alquilamidoaminas, é extensamente utilizada como agente antiestático e emulsificante, principalmente na formulação de condicionadores e como intermediário na produção de outros surfactantes, como sais quaternários de amônio e betaínas (TADROS, 2005). Um dos principais problemas relacionados à sua utilização é a irritação cutânea

Figura 2 - Cromatogramas da SAPDMA não-derivatizada e da amostra de SAPDMA derivatizada



O tempo de retenção das substâncias na amostra derivatizada foi identificado: (I) 2,3 min excesso de SA; (II) 2,6 min SAPDMA; (III) 2,8 min DMAPA. A DMAPA presente na amostra foi quantificada como sendo menor que 1%. Assim, o produto atende às especificações da indústria.

2.3 Parâmetros de Superfície e Termodinâmicos da SAPDMA

A tensão superficial da água pura, γ_0 , foi medida a 25, 40 e 60°C, obtendo-se, respectivamente, 73,5; 69,4 e 64,8 mN.m⁻¹. Então, foram medidas as tensões superficiais (γ) das demais soluções preparadas a partir do padrão, resultados apresentados na tabela 1. Todas as medidas foram feitas em triplicata. Os dados γ versus log C, a 25, 40 e 60°C, foram plotados e são apresentados, respectivamente, nas figuras 3, 4 e 5.

Tabela 1 – Média das medidas de tensão superficial em mN.m⁻¹ de diferentes soluções de SAPDMA.

C (mol/L)	Temperatura (°C)		
	25	40	60
$1,25 \times 10^{-7}$	$61,17 \pm 0,17$	$55,30 \pm 0,14$	$50,03 \pm 0,01$
$1,01 \times 10^{-6}$	$55,00 \pm 0,00$	$48,97 \pm 0,07$	$43,37 \pm 0,01$
$5,53 \times 10^{-6}$	$48,47 \pm 0,01$	$43,10 \pm 0,06$	$37,10 \pm 0,00$
$1,00 \times 10^{-5}$	$45,20 \pm 0,08$	$41,00 \pm 0,00$	$35,50 \pm 0,00$
$4,51 \times 10^{-5}$	$40,33 \pm 0,67$	$36,33 \pm 0,17$	$31,37 \pm 0,01$
$9,87 \times 10^{-5}$	$38,00 \pm 0,00$	$35,20 \pm 0,00$	$30,07 \pm 0,01$
$5,03 \times 10^{-4}$	$66,83 \pm 0,17$	$34,03 \pm 0,17$	$30,00 \pm 0,01$
$1,00 \times 10^{-3}$	$36,33 \pm 0,17$	$33,00 \pm 0,00$	$30,00 \pm 0,00$
$5,57 \times 10^{-3}$	$36,13 \pm 0,03$	$32,90 \pm 0,00$	$29,50 \pm 0,00$
$9,97 \times 10^{-3}$	$36,00 \pm 0,00$	$32,83 \pm 0,01$	$28,90 \pm 0,00$
$5,01 \times 10^{-2}$	$36,00 \pm 0,00$	$32,80 \pm 0,00$	$28,60 \pm 0,00$

Figura 3– Gráfico de γ (mN.m⁻¹) versus log C, a 25°C

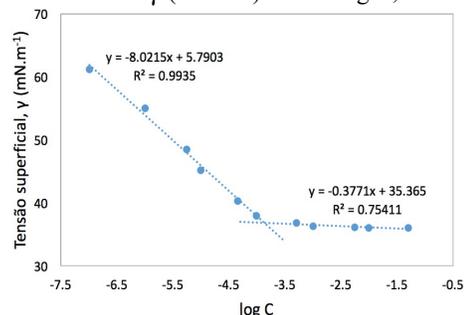


Figura 4 – Gráfico de γ (mN.m⁻¹) versus log C, a 40°C

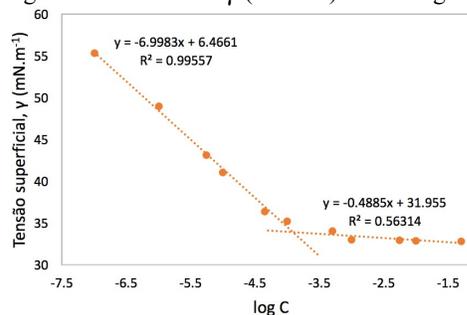
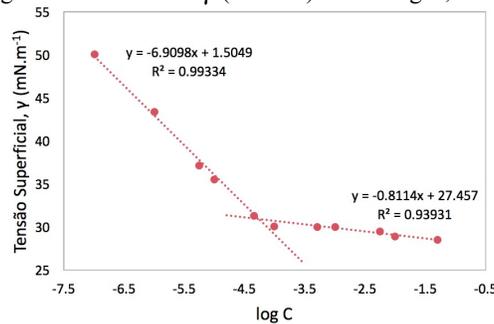


Figura 5 – Gráfico de γ (mN.m⁻¹) versus log C, a 60°C



Pode se observar que a tensão superficial diminuiu à medida que se aumentou a concentração e a temperatura da solução. Com o aumento da concentração, aumenta-se a hidrofobicidade da solução, e com o aumento da temperatura, aumenta-se o grau de agitação das moléculas em solução, reduzindo a energia coesiva entre as moléculas, e em consequência a energia livre do sistema é reduzida (FARN, 2006).

A CMC é obtida no ponto em que a curva muda de inclinação, a partir da interseção entre as retas. Os resultados de CMC obtidos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de CMC obtidos para soluções de SAPDMA em diferentes temperaturas

T(°C)	Log CMC (mol.L ⁻¹)	CMC (mol.L ⁻¹)	γ_{CMC} (mN.m ⁻¹)
25	-3,87	1,35 x 10 ⁻⁴	36,80
40	-3,91	1,23 x 10 ⁻⁴	33,83
60	-4,25	5,62 x 10 ⁻⁵	30,87

O aumento da temperatura provoca a quebra das ligações de hidrogênio das moléculas de água, o que reduz a hidratação do grupo hidrofílico das moléculas do tensoativo e favorece a micelização. Ao mesmo tempo, o aumento da temperatura também quebra a estrutura da água ao redor do grupo hidrofóbico, desfavorecendo a micelização. A magnitude desses efeitos é o que determina se a CMC aumenta ou diminuiu dentro de uma determinada faixa de temperatura (ROSEN, 2004).

2.3.1 Parâmetros de Superfície

Os parâmetros de superfície para a SAPDMA foram calculados a partir das Equações 1 a 4, e os resultados podem ser observados na Tabela 3.

$$PC_{20} = -\log C_{20} \quad (1)$$

$$\pi_{CMC} = \gamma^o - \gamma_{CMC} \quad (2)$$

$$\Gamma_{max} = -\left(\frac{1}{2,303 RT}\right)\left(\frac{\delta\gamma}{\delta \log C}\right)_T \quad (3)$$

$$A_{min} = \frac{10^{16}}{\Gamma_{max} N} \quad (4)$$

Tabela 3 – Propriedades de Superfície

T(°C)	CMC (mol.L ⁻¹)	π_{CMC} (mN.m ⁻¹)	PC ₂₀ (mol.L ⁻¹)	$\Gamma_{m\acute{a}x} \times 10^{10}$ (mol.cm ⁻²)	A _{min} (Å ²)
25	1,35 x 10 ⁻⁴	36,70	5,95	1,67	99,64
40	1,23 x 10 ⁻⁴	35,57	6,13	1,44	115,02
60	5,62 x 10 ⁻⁵	33,93	6,27	1,14	145,76

A efetividade π_{CMC} é um indicativo das propriedades e da eficiência de adsorção. Quanto maior a redução da tensão superficial na CMC, mais efetivo é o surfactante (AIAD *et al.*, 2014). Os valores de π_{CMC} diminuíram com o aumento da temperatura, pois a tensão superficial diminui em função da maior agitação das moléculas na solução. Assim como, os valores de eficiência, PC₂₀, aumentaram com a temperatura da solução, mostrando que o tensoativo possui maior a eficiência em adsorver na interface da solução-ar em maiores temperaturas, reduzindo a tensão superficial (SHABAN *et al.*, 2014). Enquanto o excesso de superfície, $\Gamma_{m\acute{a}x}$, concentração de moléculas na interface por unidade de área, diminuiu com o aumento da temperatura, pois a agitação das moléculas enfraquece o empacotamento e aumenta A_{min}, área ocupada por molécula adsorvida na interface (FARN, 2006).

2.3.2 Propriedades Termodinâmicas

A partir dos valores de CMC, foram calculados os parâmetros termodinâmicos para as soluções a 25, 40 e 60°C, a partir das Equações 5 a 10. Os resultados podem ser observados na Tabela 4.

$$\Delta G_{mic}^o = RT \log CMC \quad (5)$$

$$\Delta G_{ads}^o = \Delta G_{mic}^o - 6,023 \times 10^{-2} \times \pi_{CMC} \times A_{min} \quad (6)$$

$$\Delta S_{mic} = -d \frac{\Delta G_{mic}^o}{dT} \quad (7)$$

$$\Delta S_{ads} = -d \frac{\Delta G_{ads}^o}{dT} \quad (8)$$

$$\Delta H_{mic}^o = \Delta G_{mic}^o + T \Delta S_{mic} \quad (9)$$

$$\Delta H_{ads}^o = \Delta G_{ads}^o + T \Delta S_{ads} \quad (10)$$

Tabela 4 – Propriedades Termodinâmicas

T(°C)	ΔG_{mic}^o (kJ/mol)	ΔG_{ads}^o (kJ/mol)	ΔS_{mic} (kJ/mol/K)	ΔS_{ads} (kJ/mol/K)	ΔH_{mic}^o (kJ/mol)	ΔH_{ads}^o (kJ/mol)
25	-9,59	-9,81	-	-	-	-
40	-10,17	-10,42	0,0391	0,0408	2,07	2,37
60	-11,77	-12,06	0,0795	0,0821	14,74	15,30

ΔG_{mic}^o e ΔG_{ads}^o são negativos, indicando que os processos de micelização e adsorção são espontâneos, e aumentam com o aumento da temperatura e da concentração. Enquanto ΔS_{mic} e ΔS_{ads} são positivos, mostrando que com o aumento da concentração e da temperatura, e o consequente aumento da hidrofobicidade, aumenta-se a entropia do sistema (AIAD *et al.*, 2014). Os valores de ΔG_{ads}^o e ΔS_{ads} são maiores em módulo do que os valores de ΔG_{mic}^o e

ΔS_{mic} , mostrando que a adsorção é favorecida em relação à micelização. O aumento do módulo de ΔG°_{ads} no sentido negativo reduz a tensão superficial através de forças de expansão que agem contra as forças de contração que resultam da tensão superficial (SHABAN *et al.*, 2014). Ademais, a entalpia é positiva em ambos os processos, sendo estes, portanto, processos endotérmicos.

3. CONCLUSÃO

A SAPDMA foi preparada através da acilação da DMAPA com o ácido esteárico, com rendimentos em torno de 98%. Uma análise em HPLC constatou que a porcentagem de amina livre em todas as amostras estava abaixo de 1,0%; portanto, dentro da faixa permitida. Por fim, os parâmetros termodinâmicos mostraram que os processos de adsorção e micelização são espontâneos e endotérmicos e que o produto tende a adsorver primeiro na superfície e só então as micelas começam a se formar no interior da solução.

4. REFERÊNCIAS

- AIAD, I., EL-SUKKARY, M. M., SOLIMAN, E. A., EL-AWADY, M. Y., & SHABAN, S. M. Characterization, surface properties and biological activity of new prepared cationic surfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), p. 1633-1640, 2014.
- BELSITO, D. V., HILL, R. A., KLAASSEN, C. D., LIEBLER, D. C., MARKS Jr, J. G., SHANK, R. C., & SNYDER, P. W. Safety Assessment of Fatty Acid Amidopropyl Dimethylamines as Used in Cosmetics, 2014.
- FARN, Richard J. (Ed.). *Chemistry and technology of surfactants*. John Wiley & Sons, 2008.
- PIRES, P. A. R.; EL SEOUD, O. A. Surfactants with an amide group spacer: Synthesis of 3-(acylamino-propyl) trimethylammonium chlorides and their aggregation in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, Estados Unidos, v. 304, p. 474-485, 2006.
- PRIETO-BLANCO, M. C.; LOPEZ-MAHIA, P.; RODRÍGUEZ, D. Prada. Determination of dimethylaminopropylamine in alkylaminoamides by high-performance liquid chromatography. *Journal of chromatographic science*, v. 35, n. 6, p. 265-269, 1997.
- ROSEN, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 3. rd. New York: John Wiley & Sons, 2004.
- SHABAN, S. M. AIAD, I., EL-SUKKARY, M. M., SOLIMAN, E. A., & EL-AWADY, M. Y. Synthesis, surface, thermodynamic properties and Biological activity of dimethylaminopropylamine surfactants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 20, n. 6, p. 4194-4201, 2014.
- TADROS, T. F. *Applied surfactants: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2006.