

SÍNTESE DE SURFACTANTES “GEMINI” CATIÔNICOS A PARTIR DE AMIDAS GRAXAS

Leonardo Zborowski – IQ -UFRGS, leonardo.zborowski@gmail.com

Cesar Petzhold – IQ -UFRGS, petzhold@iq.ufrgs.br

RESUMO

Uma classe especial de surfactantes, denominada “gemiini” apresenta emprego potencial em diversos setores tais como medicina, desenvolvimento de novos materiais, fármacos e em recuperação em exploração de petróleo. Isso ocorre devido a um número de propriedades superiores que possui em comparação aos surfactantes convencionais, tais como menores valores de concentração micelar crítica (CMC) e maior estabilidade térmica. Assim sendo, foi realizada a síntese de surfactantes catiônicos gemini em duas etapas: a primeira, amidação do ácido graxo (ácido esteárico ou oleico) com 3-dimetilamino-1-propilamina; a segunda, uma reação da amida obtida com 1,2-dibromoetano. Tanto a amida quanto o gemini foram caracterizados quanto à estrutura química, por FT-IR e ¹H RMN, e em valores de CMC por tensiometria. Quanto à caracterização estrutural das moléculas sintetizadas, se evidencia o aparecimento de bandas características da formação de grupo amida na primeira reação e de formação de grupos quaternários de amônio na segunda reação. Foi observada uma redução de 40 vezes entre os valores de CMC da amida esteárica e do gemini esteárico e de seis vezes entre os valores de CMC da amida e do gemini oleico, resultando em surfactante com maior capacidade tensoativa. (Resumo – Apresentação Oral)

PALAVRAS-CHAVE: Ácidos graxos; amidação; surfactantes catiônicos; surfactante gemini.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, uma nova classe de surfactantes está recebendo maior atenção, os surfactantes do tipo “gemiini”. Estes surfactantes são constituídos de duas longas extremidades hidrofóbicas e duas extremidades hidrofílicas conectadas por um espaçador. (BRICKY *et al*, 2017) Esses compostos, em comparação com os surfactantes ditos monoméricos, apresentam maiores atividades superficiais/interfaciais, menores valores de concentração micelar crítica (CMC), maior estabilidade térmica, solubilidade em água e salmoura, além de maior capacidade de formação de estados de agregação únicos. (HUSSEIN *et al*, 2019) Assim sendo, apresentam aplicações potenciais em liberação controlada de fármacos (ZHANG *et al*, 2020), transporte de material genético (JIM *et al*, 2019), síntese de partículas e nanopartículas

(WANG *et al*, 2016, WANG *et al*, 2018; TORRES *et al*, 2019), agente antimicrobiano (AZADOV *et al*, 2019) separação de íons metálicos (LIU *et al*, 2018), recuperação em exploração de petróleo (HUSSEIN *et al*, 2019), na fabricação de fertilizantes (HUANG *et al*, 2018) e como inibidor de corrosão (SHABAN *et al*, 2020). Dessa forma, neste trabalho, foi realizada a síntese de surfactantes do tipo “geminí” a partir de ácidos graxos, utilizando reagentes que podem ser obtidos, majoritariamente, de fontes renováveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese dos surfactantes foi realizada em duas etapas. Na primeira, se adicionou 8,7 mmols de ácido esteárico (2,4750 g) ou oléico (2,4570 g), ambos da Synth, em um balão de 50 mL, e 8,7 mmol (0,8890 g) de 3-dimetilamino-1-propilamina (Sigma-Aldrich), com fluoreto de sódio (Merck) como catalisador e alumina para absorção de água. A reação foi realizada em 6 ou 24 horas, a 110°C ou 160°C em atmosfera inerte. A amida obtida foi purificada via lavagem com acetona entre 5 e 10°C e utilizada como reagente para a segunda etapa da reação com 1,2-dibromoetano em etanol absoluto por 48 horas a 80°C em atmosfera inerte. Depois, foi realizada purificação via sucessivas recristalizações a partir da mistura com acetona e álcool isopropílico. Um esquema da sequência de reações usando o ácido esteárico está apresentado na Figura 1. Para o ácido oleico, a mesma sequência reacional foi utilizada.

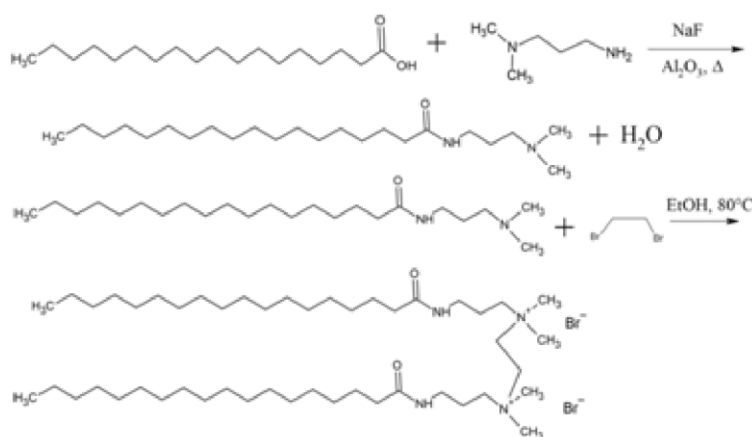


Figura 1. Síntese de surfactante gemini a partir do ácido esteárico.

A conversão de ambas as reações foi obtida gravimetricamente. Os mesmos produtos foram caracterizados por espectroscopia de absorção no FTIR em equipamento modelo

Nicolet 6700 em modo ATR, em cristal de germânio, e por ^1H RMN via equipamento Bruker Avance I, com frequência de operação de 400 MHz e CDCl_3 como solvente. Para a medição da CMC, foi utilizado um tensiômetro modelo K6, da Krüss.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quanto aos rendimentos da amidação, se observa que, com o aumento do tempo de reação, houve aumento de conversão, independente do ácido graxo utilizado (62% a 110 °C e 6 h e 75% a 110°C e 24 h no caso do ácido esteárico). Entretanto, com o aumento da temperatura, houve redução da conversão do ácido esteárico (75% a 110 °C e 72% a 160°C) e do ácido oleico (75% a 110 °C e 54% a 160°C), possivelmente à propensão da degradação do ácido graxo a temperaturas mais elevadas. Quanto ao rendimento da reação entre as amidas e o 1,2-dibromoetano, a conversão foi de 98%.

Nos espectros de absorção em FT-IR (Figura 2), se observa uma banda em 1697 cm^{-1} no espectro do ácido esteárico, relacionado à carbonila do grupo carboxílico, que desaparece ou reduz de maneira drástica no espectro da amida esteárica. Simultaneamente, no mesmo espectro, surge uma banda, entre 1620 e 1640 cm^{-1} , relacionado à carbonila da amida formada. Quanto ao gemini esteárico, a principal diferença em comparação ao espectro do ácido esteárico é a formação de uma banda em $3600 - 3200\text{ cm}^{-1}$, decorrente da presença do cátion quaternário de amônio. Quando o ácido graxo utilizado na síntese foi o ácido oleico, os espectros da amida e do gemini sintetizados apresentaram alterações semelhantes.



Figura 2. Espectros de FT-IR do ácido esteárico, da amida esteárica e do surfactante gemini obtido a partir da amida esteárica.

No espectro de ^1H RMN da amida esteárica (Figura 3, em azul), um sinal muito evidente está localizado em δ 1,27 ppm, relacionado às longas sequências metilênicas; em δ 2,5 ppm, a presença de H de grupos CH_3 ligados ao átomo de N, e em δ 7,03 ppm, de menor intensidade, pode estar relacionado ao átomo de H do grupo amida. Na comparação entre os espectros da amida esteárica e do surfactante gemini esteárico (Figura 3, em verde), no último aparecem os seguintes sinais: em δ 2,12 ppm, que corresponde ao H do carbono α da ligação C-N; em δ 2,80 ppm, relacionado à sequência $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ que liga os átomos de N quaternários; em δ 3,14 ppm, (triplete, $J = 4,8$ Hz), indicando presença de grupos metila ligados ao N quaternário; e em δ 8,01, relacionado ao H do grupo amida, presente em um valor de deslocamento químico maior em comparação com o sinal relacionado ao mesmo grupo funcional no espectro da amida, de acordo com a literatura (HUSSEIN *et al*, 2019).

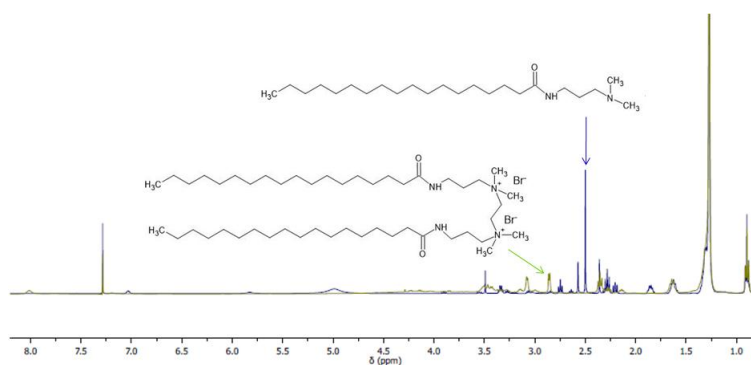


Figura 3. Espectros de ^1H RMN do produto da amida, em azul, e do gemini, em verde. (CDCl_3 , 400 MHz)

Na determinação dos valores de CMC (Figura 4), foi observada uma diferença dos valores da amida ($4,03 \times 10^{-4}$ M) e do gemini ($1,03 \times 10^{-5}$ M) esteárico, resultando em CMC do gemini esteárico ser quase 40 vezes menor que da amida esteárica. No caso da amida e do gemini oleico, a diferença entre os valores de CMC não foi tão alta, sendo de $2,41 \times 10^{-4}$ M para a amida e de $4,29 \times 10^{-5}$ M para o gemini oleico, sendo o CMC do gemini oleico aproximadamente seis vezes menor que o CMC da amida oleica. Esse comportamento de valor reduzido de CMC para os surfactantes gemini pode ser atribuído ao fato dos surfactantes gemini obtidos a partir das amidas graxas possuírem dois grupos hidrofóbicos, enquanto que as amidas graxas, somente um grupo. Esses menores valores de CMC permitem menor concentração molar necessária para formulações em eventuais aplicações, por exemplo, na polimerização em emulsão. Dessa forma é facilitada a purificação do polímero obtido,

contornando uma das principais desvantagens desse processo, a dificuldade de se purificar o produto obtido.

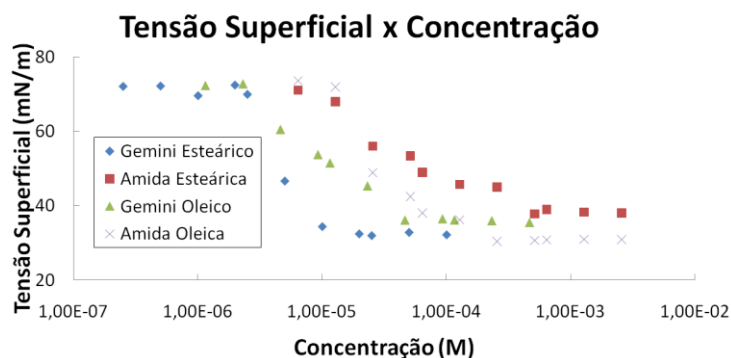


Figura 4. Tensão superficial em função da concentração de surfactantes do tipo amida e do tipo gemini obtidos a partir do ácido esteárico.

CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos, é possível obter surfactantes gemini via processo com duas reações e evidenciar a ocorrência dessas reações, através da caracterização da estrutura química dos produtos resultantes. Ademais, é possível mensurar a capacidade tensoativa dos surfactantes obtidos e averiguar a diferença entre valores de CMC das amidas graxas e dos surfactantes gemini catiônicos, com menores valores de CMC para os surfactantes gemini, evidenciando maior capacidade tensoativa destes últimos. Dessa forma, se permite utilização de menor concentração de tensoativos em eventuais aplicações futuras.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental da UFRGS pela autorização do uso do tensiômetro.

EIXO TEMÁTICO: Química Orgânica

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASADOV, Z. H.; AHMADOVA, G. A.; RAHIMOV, R. A.; HUSEYNOVA, S. M.; GULIYEV, A. D.; ALIYEV, B. M.; MAMEDBEYLI, E. H.; ZUBKOV, F. I.; AHMADBAYOVA, S. F.; Counterion-coupled gemini (Cocogem) surfactants based on dodecylisopropylol amine and dicarboxylic acids: synthesis, characterization and evaluation as biocide against SRB, *Chem. Eng. Commun.*, v. 206, n. 7, p. 861 – 870, 2019.

BRICKY, B. E.; KOWALCZUK, I. H.; SZULC, A.; KACZEREWKA, O.; PAKIET, M.; Multifunctional Gemini Surfactants: Structure, Synthesis, Properties and Applications, in: NAJJAR, R. (ed), Application and Characterization of Surfactants, Londres, InTech, 2017.

HUANG, Z.; CHENG, C.; LI, L.; GUO, Z.; HE, G.; YU, X.; LIU, R.; HAN, H.; DENG, L.; FU, W.; Morpholine-Based Gemini Surfactant: Synthesis and Its Application for Reverse Froth Flotation of Carnallite Ore in Potassium Fertilizer Production, *J. Agric. Food Chem.*, v. 66, p. 13126 – 13132, 2018.

HUSSAIN, S. M. S.; KAMAL, M. S.; SOLLING, T.; MURTAZA, M.; FOGANG, L. T.; Surface and thermal properties of synthesized cationic poly(ethylene oxide) gemini surfactants: the role of the spacer, *RSC Adv.*, v. 9, p. 30154 – 30163, 2019.

JIN, W.; AL-DULAYMI, M.; BADEA, I.; LEARY, S. C.; REHMAN, J.; EL-ANEED, A.; The determination of gemini surfactants used as gene delivery agents in cellular matrix using validated tandem mass spectrometric method, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v. 164, p. 164 – 172, 2019.

LIU, Z.; FAN, Y.; WANG, Y.; Selective separation of heavy metal ions from dilute aqueous solutions by foams and micelles of surfactants, *Soft Matter*, v. 14, p. 9830 – 9837, 2018.

SHABAN, S. M.; ELSAMAD, S. A.; TAWFIK, S. M.; ABDEL-RAHMAN, A. A-H.; AIAD, I.; Studying surface and thermodynamic behavior of a new multi-hydroxyl Gemini cationic surfactant and investigating their performance as corrosion inhibitor and biocide, *J. Mol. Liq.*, v. 316, n. 113881, 2020.

WANG, H.; CHAN, E.; BREGU, S.; REMPEL, G. L.; Preparation of Poly(styrene-co-butadiene) Fine Latex via a Gemini Surfactant-Induced Low-Temperature Initiation Semibatch Emulsion Polymerization System, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, v. 54, p. 1669 – 1678, 2016.

ZHANG, M.; ZHAO, S-X.; DING, B.; ZHANG, Y-Q.; Sodium N-lauryl amino acids derived from silk protein can form catanionic aggregates with cytarabine as novel anti-tumor drug delivery systems, *Drug Delivery*, v. 27, n. 1, p. 482 – 490, 2020.