

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

CARLOS CESAR DINIZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES  
ZWITTERIÔNICOS DERIVADOS DE TRIAZOL**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2019

CARLOS CESAR DINIZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES  
ZWITTERIÔNICOS DERIVADOS DE TRIAZOL**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado como exigência para obtenção de Título na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do curso de Licenciatura em Química, ministrado pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus de Medianeira.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Walker Tondo  
Coorientador: Prof. Dra. Renata M.Giona

MEDIANEIRA  
2019



Ministério da Educação  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná  
Câmpus Medianeira



Curso de Graduação de Licenciatura em Química

---

## TERMO DE APROVAÇÃO

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES ZWITTERIÔNICOS DERIVADOS DE TRIAZOL

Por

**Carlos Cesar Diniz**

Esse trabalho de conclusão de curso foi apresentado às quinze horas do dia dezesseis de julho de dois mil e dezenove, como requisito parcial para a obtenção do diploma de graduação do curso de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo relacionados. Após deliberação, a banca examinadora considerou o trabalho **aprovado**.

---

Prof. Dr. Daniel Walker Tondo (Orientador – DAQUI – UTFPR/MD)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Mello Giona (Co-orientadora – DAQUI – UTFPR/MD)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelle B. Costa (Banca – DAQUI – UTFPR/MD)

---

Prof. Dr. Oldair T. Leite (Banca – DAQUI – UTFPR/MD)

**\*A versão assinada encontra-se arquivada na Coordenação do curso de  
Licenciatura em Química**

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço a minha família, meu pai, Paulo Cesar Diniz, minha mãe, Maria de Lurdes Medeiros de Freitas Diniz, meu irmão Arthur Diniz e minha namorada Amanda Netto, pelo apoio, paciência, amor, compreensão e auxílio recebido durante este período de graduação e sem vocês nada disso seria possível.

Em especial ao meu querido orientador Prof<sup>o</sup>. Dr. Daniel Walker Tondo e a minha coorientadora, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Renata Mello Giona, pela: orientação e ensinamentos, além da amizade formada ao longo do curso. Agradeço a oportunidade de ter feito parte do grupo de pesquisa LAMAFI. Aos professores do curso de Licenciatura em Química (Departamentos de química, ciências humanas, física e matemática), pelas valiosas contribuições em minha formação e pelos ensinamentos compartilhados, em especial ao Professor Emerson Luis Pires e ao Professor Tiago de Oliveira Brito, pelas conversas produtivas ao longo dos semestres.

Aos colegas do curso, Felipe, Thiago, Eduarda e Nathalia, pelas boas conversas e risadas ao longo do curso.

Enfim, agradeço a todos aqueles que de alguma forma fizeram parte de minha trajetória acadêmica.

*“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo”.*

(Albert Einstein)

## RESUMO

DINIZ, Carlos Cesar. **Síntese e caracterização de surfactantes zwitteriônicos derivados de triazol**. 2019. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.

Embora sejam eletricamente neutros, os surfactantes zwitteriônicos apresentam em sua estrutura, as cargas negativa e positiva (grupos aniônico e catiônico) localizadas em sua cabeça polar e hidrofílica. Além de possuírem uma variada gama de aplicações, como as demais classes de tensoativos, eles apresentam propriedades específicas e dependendo do pH da solução, eles podem adquirir carga positiva, negativa ou permanecerem neutros. Eles são uma ótima opção para serem empregados na formulação de produtos de cosméticos e higiene pessoal, visto que possuem uma baixa toxicidade, baixa irritabilidade para a pele e mucosa, além de uma boa solubilidade em água. Recentemente, os surfactantes zwitteriônicos vem sendo empregados em nanotecnologia, no preparo de nanopartículas e no recobrimento de materiais nanoestruturados magnéticos, os quais podem ser utilizados para a remediação de substâncias presentes em um efluente, por exemplo, além de serem facilmente removidas do meio, utilizando-se um campo magnético externo. Assim sendo, neste trabalho foram realizadas a síntese e caracterização de quatro surfactantes zwitteriônicos inéditos, contendo o anel triazol como sítio catiônico. Dois deles contendo como sítio aniônico o grupo sulfonato (TRS3-14 e TRS3-10) e outros dois, o grupo carboxilato (TRC2-14 e TRC2-10), os rendimentos totais da síntese foram 14%, 15%, 9,02% e 8,86%, para TRS-14, TRS3-10, TRC2-14 e TRC2-10, respectivamente. Os produtos foram caracterizados por Espectroscopia de absorção no Infravermelho e Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono ( $^1\text{H}$  RMN e  $^{13}\text{C}$  RMN). Os produtos sintetizados neste trabalho abrem novas possibilidades de aplicação em formulações de produtos, adsorção em nanopartículas e catalise micelar.

**Palavras chave:** Triazol. Zwitteriônico. Surfactante.

## ABSTRACT

DINIZ, Carlos Cesar. **Synthesis and characterization of zwitterionic surfactants derived from triazole**. 2019. 56f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2019.

Although electrically neutral, zwitterionic surfactants present in their structure the negative and positive charges (anionic and cationic groups) located on their polar and hydrophilic heads. In addition to having a wide range of applications, like the other surfactant classes, they have specific properties and depending on the pH of the solution, they can acquire positive, negative charge or remain neutral. They are a great choice for use in the formulation of cosmetic and personal care products as they have low toxicity, low irritation to skin and mucosa, and good water solubility. Recently, zwitterionic surfactants have been employed in nanotechnology, nanoparticle preparation and coating of magnetic nanostructured materials, which can be used for the remediation of substances present in an effluent, for example, and are easily removed from the medium using become an external magnetic field. Thus, in this work the synthesis and characterization of four unpublished zwitterionic surfactants, containing the triazole ring as cationic site, were performed. Two of them containing as an anionic site the sulfonate group (TRS3-14 and TRS3-10) and two others, the carboxylate group (TRC2-14 and TRC2-10), total synthesis yields were 14%, 15%, 9.02 % and 8.86% for TRS-14, TRS3-10, TRC2-14 and TRC2-10, respectively. The products were characterized by Infrared Absorption Spectroscopy and Hydrogen and Carbon Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR). The products synthesized in this work open new possibilities for application in product formulations, nanoparticle adsorption and micellar catalysis.

**Keywords:** Triazole. Zwitterionic. Surfactant.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplos de agregados micelares. ....	15
Figura 2: Estrutura de um surfactante .....	19
Figura 3: Mercado global de tensoativos por subsegmento. ....	21
Figura 4: Mercado brasileiro de tensoativos por subsegmento. ....	22
Figura 5: Reação entre um álcool dodecílico e uma molécula de óxido de eteno. ....	23
Figura 6: Esquema ilustrando o ponto isoelétrico. ....	24
Figura 7: Representação da interação líquido-ar e líquido-sólido de um surfactante. Fonte: O autor (2019) .....	25
Figura 8: Representação esquemática da tensão superficial. A - Gota de água em superfície hidrofóbica. B – Gota de água em uma superfície hidrofóbica, após adição do surfactante. Fonte:FELIPE e DIAS (2017).....	26
Figura 9: A): Monômero de surfactante. B), C), D), E), e F): Estruturas de diferentes agregados micelares formados a partir de do monômero A).....	26
Figura 10: Propriedades físicas de uma solução aquosa em função da concentração de surfactante. O espaço entre as linhas tracejadas corresponde à CMC.....	28
Figura 11: Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-14.....	41
Figura 12: Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-10.....	42
Figura 13: Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-14 .....	43
Figura 14: Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-10 .....	44
Figura 15: Espectro de infravermelho do ácido palmítico (ácido Hexadenóico) .....	45
Figura 16:Espectro de infravermelho do ácido esteárico (ácido octadenóico) .....	45
Figura 17: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do TRC2-14 em DMSO-D <sub>6</sub> .....	46
Figura 18: Estrutura molecular do 1,2,4 triazol.....	46
Figura 19: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do TRC2-10 em água (D <sub>2</sub> O).....	47
Figura 20: Espectro de <sup>1</sup> H RMN do TRC2-10 em metanol-D <sub>4</sub> .....	48
Figura 21: Espectro de <sup>13</sup> C RMN e DEPT 135 do TRC2-10 em metanol-D <sub>4</sub> . ....	49
Figura 22: CCD após a terceira etapa (solução alcoólica com iodo).....	50
Figura 23: CCD para o surfactante TRS3-14 (solução de KMnO <sub>4</sub> /K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	51



## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Exemplo de reação de saponificação entre um ácido graxo e hidróxido de sódio.....	18
Esquema 2: Rota sintética para preparação do surfactante zwitteriônico derivado do triazol em duas etapas: i) Alquilação do 1,2,4-triazol e ii) sulfonação do triazol.....	30
Esquema 3: Rota sintética para preparação do surfactante zwitteriônico derivado do triazol em duas etapas: i) Alquilação do 1,2,4-triazol e ii) Carboxilação do triazol ....	31

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 : Classificação e tipos de surfactantes .....	20
Tabela 2: Rendimento dos surfactantes sintetizados. ....	37
Tabela 3: Teste de solubilidade dos surfactantes zwitteriônicos .....	38
Tabela 4: Correlação entre as estruturas dos tensoativos sulfonados.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATR	Refletância total atenuada
CCD	Cromatografia em camada delgada
CMC	Concentração micelar crítica
ImS3-14	3-(1-tetradecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato
FTIR	Espectroscopia de infravermelho
LaMaFi	Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface
LAS	Alquilbenzeno sulfonato linear
LESS	Lauriléter sulfato de sódio
Nag	Número de agregação
NP	Nanopartícula
pH	Potencial hidrogeniônico
RMN	Ressonância magnética nuclear
SB3-14	<i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato
SB3-18	3-[dimetil(octadecil)amônio]-1-propanosulfonato
TRC2-10	4-(carboximetil)-1-decil-1H-1,2,4-triazol-4-ium
TRC2-14	4-(carboximetil)-1-tetradecil-1H-1,2,4-triazol-4-ium
TRS3-10	3-(1-decil-1H-1,2,4-triazol-4-ium-4-il) propano-1-sulfonato
TRS3-14	3-(1-tetradecil-1H-1,2,4-triazol-4-ium-4-il) propano-1-sulfonato
UV	Ultravioleta

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>17</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>18</b>
3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS .....	18
3.2 TENSOATIVOS OU SURFACTANTES.....	19
3.2.1. Surfactante aniônico .....	20
3.2.2. Surfactante catiônico .....	22
3.2.3. Surfactante não-iônico.....	23
3.2.4. Surfactantes zwitteriônicos .....	24
3.3 FORMAÇÃO DE AGREGADOS.....	25
3.4 APLICAÇÕES.....	28
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
4.1 REAGENTES.....	31
4.2 SÍNTESE DOS ALQUILTRIAZÓIS .....	32
4.2.1. Síntese do deciltriazol e tetradeciltriazol.....	32
4.3 SÍNTESE DO TRS3-14 E TRS3-10 .....	33
4.4 SÍNTESE DO ÁCIDO CLORO ACÉTICO .....	33
4.5 SÍNTESE DOTRC2-14 E TRC2-10 .....	34
4.6 CARACTERIZAÇÃO .....	34
4.6.1. Cromatografia em camada delgada (CCD).....	34
4.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	35
4.6.3. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono (RMN <sup>1</sup> H e RMN <sup>13</sup> C) .....	35
4.6.4. Teste de solubilidade.....	36
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>37</b>
5.1 RENDIMENTO DOS SURFACTANTES.....	37
5.2 TESTE DE SOLUBILIDADE PARA OS SURFACTANTES TRS3-10, TRS3-14, TRC2-10, TRC2-14. ....	37

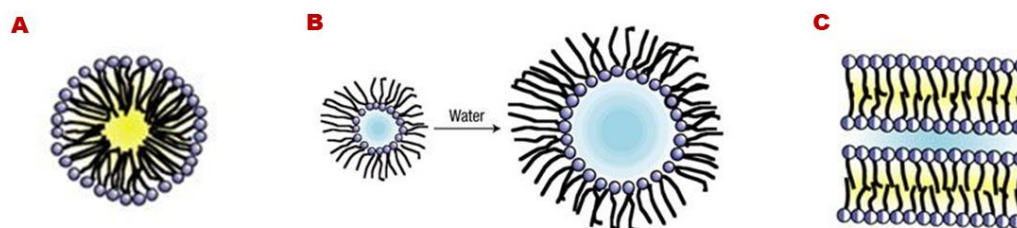
5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO .....	41
5.3.1. Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-14 .....	41
5.3.2. Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-10 .....	42
5.3.3. Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-14.....	42
5.3.4. Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-10.....	43
5.4 ESPECTRO DE <sup>1</sup> H RMN DO TRC2-14 E TRC2-10 .....	45
5.5 ESPECTRO DE <sup>13</sup> C RMN DO TRC2-10 EM METANOL-D <sub>4</sub> .....	48
5.6 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA .....	50
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>52</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>53</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Os surfactantes ou tensoativos são empregados em diversas áreas da indústria, podendo ser utilizados na produção de produtos de limpeza doméstica e industrial, produtos de higiene e cuidados pessoais, tintas, agroquímicos, entre outros. No Brasil, a maior utilização de tensoativos, destina-se as áreas de uso comercial e industrial, seguido por limpeza doméstica e pelo setor de cosmético e higiene pessoal, os quais correspondem a 22%, 61% e 13% do volume total, respectivamente (COMPANY *et al.*, 2014; FELIPE e DIAS, 2017).

Em escala global, as proporções para o consumo são bem semelhantes, apresentando uma maior utilização do setor industrial e comercial. Entretanto, vale ressaltar que os tensoativos destinados a limpeza doméstica, tendem a possuir um custo menor do que os destinados a indústria e comércio. Já os tensoativos destinados ao setor de cosmético e higiene pessoal, correspondem somente a 13% em volume, entretanto 20% em faturamento, por possuírem formulações contendo surfactantes e matérias primas de alta qualidade, como, por exemplo, surfactantes zwitteriônicos, agregando assim um alto valor (COMPANY *et al.*, 2014).

No geral, os surfactantes zwitteriônicos apresentam uma boa solubilidade em água e uma alta estabilidade de espuma (CHENG *et al.*, 2012). Nesse sentido, ao unir esses fatores com sua ótima biodegradabilidade, baixa toxicidade e um alto poder detergente, os surfactante zwitteriônicos resultam em uma ótima opção tanto para a indústria cosmética quanto para a farmacêutica, pois eles podem ser empregados em formulações de shampoos, hidratantes, detergentes, demaquilantes entre outros (DRINKEL *et al.*, 2013). Como qualquer tensoativo, esses compostos possuem uma estrutura anfifílica, ou seja, possuem a capacidade de interagir com meios com polaridades completamente distintas (polar/apolar), por meio da sua estrutura, a qual apresenta uma cadeia apolar e uma cabeça polar (MANIASSO, 2001; TONDO, 2012; FELIPE e DIAS, 2017). Além do mais, esses compostos podem formar diferentes tipos de agregados dependendo do meio em que estão inseridos, conforme pode ser visualizado na Figura 1, a qual apresenta a representação de alguns exemplos de agregados.



**Figura 1: Exemplos de agregados micelares.**  
**Fonte: Adaptado de PILENI (2003)**

A estrutura “A”, observada na Figura 1, representa uma micela, na qual o tensoativo está inserido em meio aquoso (polar), ou seja, a cabeça polar está em contato com o meio polar e cauda apolar (hidrofóbica) está voltada para o meio da estrutura micelar, formando no núcleo um ambiente hidrofóbico. Já no exemplo “B”, tem-se a estrutura de uma micela reversa, na qual o tensoativo está inserido em um ambiente apolar com uma pequena quantidade de água no centro, nota-se que nesse caso a cabeça polar (hidrofílica) está voltada ao núcleo aquoso, enquanto as caudas hidrofóbicas ficam voltadas para o meio apolar e que adição de uma pequena quantidade de água resulta num ligeiro aumento do volume da estrutura. Já para a estrutura “C”, nota-se a semelhança que este agregado micelar possui com a bicamada lipídica da membrana celular. Nesse sentido, por apresentar essa similaridade, esses compostos podem ser utilizados como um modelo para mimetizar essa região das células, tendo em vista que, o surfactante apresenta uma porção hidrofílica zwitteriônica e uma porção hidrofóbica, assim como a bicamada lipídica que compõe a membrana celular (PRIEBE *et al.*, 2008; EEMAN e DELEU, 2010). Dessa forma, pode-se citar dois exemplos de surfactantes que estão presentes nos seres vivos, sendo eles a fosfatidilcolina e a esfingomiolina, os quais fazem parte da constituição da membrana celular (NELSON, 2002).

Os surfactantes zwitteriônicos possuem propriedades únicas, o que os tornam úteis no contexto científico e tecnológico. Na pesquisa, eles são usados em estudos de catálise e também são empregados na preparação de diversos materiais funcionais, principalmente em compostos nanoestruturados (CHORRO *et al.*, 1996; SOUZA *et al.*, 2011; FERNANDES *et al.*, 2012; DRINKEL *et al.*, 2013; ZAPP *et al.*, 2013; DRINKEL *et al.*, 2014; SCHLENOFF, 2014; SOUZA *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2016). Essa classe de surfactantes possui uma porção catiônica e outra aniônica, e por isso suas moléculas são eletricamente neutras. Sabe-se, porém, que essas

podem adquirir um pequeno potencial eletrostático ao ligarem ânions em sua superfície, podendo conseqüentemente atrair cátions, o que inclui prótons presentes na solução. Uma vez que alguns íons interagem mais facilmente com a micela, seu caráter aniônico aumenta, tornando a incorporação de cátions também eficiente, tornando assim essa classe de surfactantes muito interessante, quando pretende-se realizar a remoção de íons da solução.

Nesse sentido, pretende-se com esse trabalho, realizar a síntese e caracterização de quatro surfactantes zwitteriônicos, sendo dois deles compostos por uma cadeia com 10 grupos metilenos e os outros dois com 14 grupos metilenos, ambos terão como parte catiônica o grupo triazol e a variação ocorrerá na parte aniônica da cabeça polar, onde serão dois dos surfactantes com o grupo sulfonato e os outros dois com o grupo carboxilato.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é preparar novos tensoativos zwitteriônicos contendo o anel triazol como sítio catiônico.

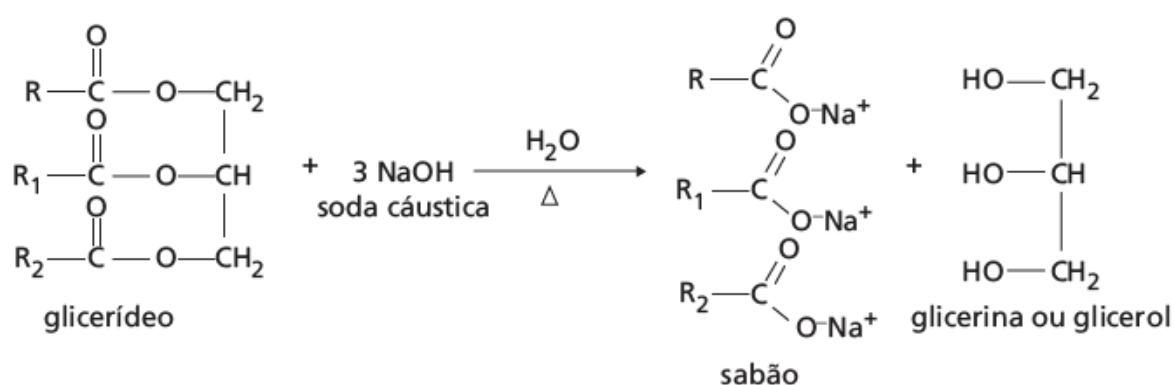
### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e purificar os surfactantes zwitteriônicos contendo anéis triazólicos como parte catiônica.
- Caracterizar os compostos obtidos através de técnicas de espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN  $^{13}\text{C}$  e RMN  $^1\text{H}$  respectivamente).
- Realizar testes de solubilidade em solventes puros, com os produtos obtidos.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ASPECTOS HISTÓRICOS

Os sabões de metais alcalinos são utilizados há pelo menos 2300 anos. Originalmente para a sua confecção, os produtores utilizavam como matéria prima a gordura animal e cinzas de madeiras, as quais deveriam ter em sua composição o carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ), pois ele é o responsável pela reação de saponificação do ácido graxo que está presente na gordura animal, formando assim um sal de ácido graxo, exemplo ilustrado no Esquema 1. Os primeiros surfactantes sintetizados artificialmente, surgiram na Alemanha durante a primeira guerra mundial, em uma tentativa de tentar suprir a escassez de matéria prima (óleos e gorduras de origem animal e vegetal) que o país estava sofrendo, durante aquele período (MYERS, 2005; PEDRO, 2012). Dentre os surfactantes sintetizados naquela época, destacam-se o sulfonato de alquilnaftaleno de cadeia curta, na qual misturava-se álcool propílico/butílico com naftaleno, seguido de uma sulfonação. Entretanto, esses produtos não apresentaram uma boa detergência, mas possuíam características para serem utilizados como umectantes, os quais ainda são utilizados atualmente para essa finalidade (MYERS, 2005; ALEXANDER, 2006; PEDRO, 2012).

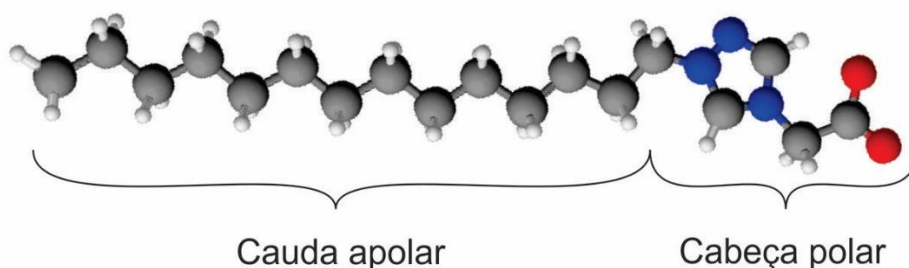


Esquema 1: Exemplo de reação de saponificação entre um ácido graxo e hidróxido de sódio.

Fonte: DALTIM (2011)

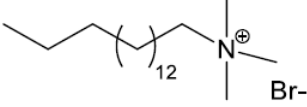
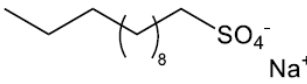
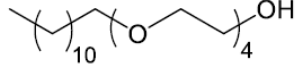
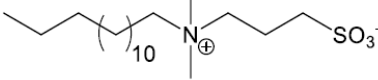
### 3.2 TENSOATIVOS OU SURFACTANTES

Tensoativos ou surfactantes (contração do termo em inglês *surface-active agents*), são moléculas que possuem características anfifílicas, ou seja, são substâncias que apresentam em sua estrutura porções totalmente distintas (Figura 2), na qual uma delas é polar e a outra apolar. A parte polar também denominada de cabeça, é a região hidrofílica da molécula, ou seja, é a parte responsável por realizar a interação com a água, já a parte apolar também denominada de cauda, é a responsável pela interação da molécula com o meio apolar (MANIASSO, 2001; TONDO, 2012; FELIPE e DIAS, 2017). Nesse sentido, a cauda pode ser formada por uma ou duas cadeias de hidrocarbonetos (saturados ou insaturados), fluorocarbono ou ainda uma cadeia de siloxano. Quanto à natureza da cabeça polar, o surfactante poderá ser classificado como sendo, aniônico, catiônico, não-iônico ou anfótero (também conhecido como zwitteriônico) (MANIASSO, 2001; MYERS, 2005; FARN, 2008; FELIPE e DIAS, 2017) . Alguns exemplos de surfactantes estão apresentados na Tabela 1.



**Figura 2: Estrutura de um surfactante**  
**Fonte: O autor (2019).**

Em virtude de suas características anfifílicas e de suas propriedades tensoativas, os surfactantes podem ser empregados nas mais variadas formulações, tais como na produção de cosméticos, agentes umectantes, emulsificantes, espumantes, catalisadores, detergentes, lubrificantes, entre outros (DALVIN, 2011; COMPANY *et al.*, 2014; SOUZA, 2016).

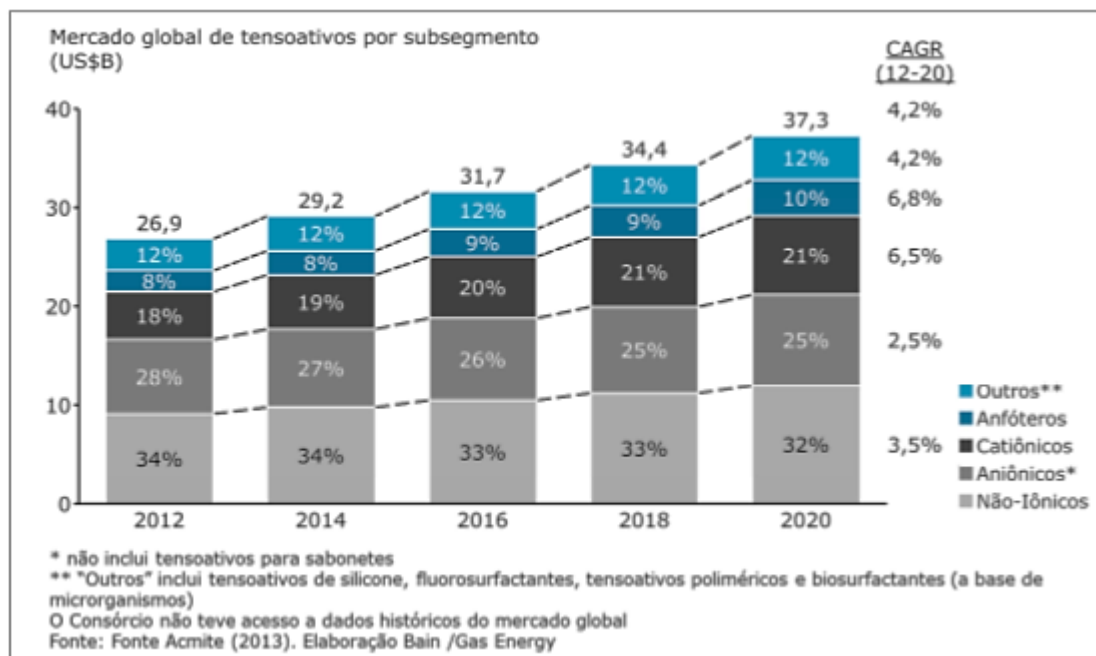
Tabela 1 : Classificação e tipos de surfactantes	
Classificação	Surfactantes
Catiônico	 Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr)
Aniônico	 Dodecilsulfato de sódio (SDS)
Não iônico	 Éter dodecil-(4)-polioxietilênico (Brij-30)
Zwitteriônico	 <i>N</i> -tetradecil- <i>N,N</i> -dimetilamônio-1-propanosulfonato (SB3-14)

Fonte: SOUZA (2016).

### 3.2.1. Surfactante aniônico

Os surfactantes do tipo aniônico apresentam em sua estrutura um grupo funcional com uma carga negativa, sendo os grupos funcionais mais comuns o sulfonato, carboxilato, sulfatos e o fostato, tendo como contra íons mais frequentes o potássio e o sódio (SOUZA, 2016). De acordo com Myers (2005) no ano de 2004, o consumo de surfactante aniônico representava 70 a 75% do consumo total de surfactantes. Entretanto, segundo Company *et al.* (2014) a partir de 2012 houve a predominância dos surfactantes não-iônicos no mercado mundial (34%) conforme o gráfico da Figura 3, todavia, vale destacar que nos 28% pertencentes aos aniônicos, não estavam inclusos os tensoativos utilizados na síntese de sabões e sabonetes, o que talvez poderia aumentar essa porcentagem. Já para o ano de 2018, ao compararmos os mercados global (Figura 3) e brasileiro (Figura 4), observa-se que no Brasil os tensoativos aniônicos representavam 51%, ou seja, basicamente o dobro do mercado mundial. Essa diferença está relacionada com o baixo custo para produzir esses tensoativos, além do fato, deles poderem ser utilizados na fabricação de

sabões, shampoos, sabonetes e detergentes (FARN, 2008; COMPANY *et al.*, 2014; SOUZA, 2016).



**Figura 3: Mercado global de tensoativos por subsegmento.**  
 Fonte: COMPANY *et al.* (2014).

Company *et al.* (2014) destaca, que o alquilbenzeno sulfonato linear (LAS) corresponde ao produto mais utilizado, chegando à marca de 84%. Essa marca deve-se ao seu baixo custo, além disso, quando comparado a outros surfactantes semelhantes, ele apresenta uma maior aplicabilidade, o qual pode ser utilizado como detergente, promotor de espuma, agente emulsificante e agente molhante; e quando utilizado em associação ao Lauril Éter Sulfato de Sódio (LESS), apresenta uma baixa remoção da gordura presente na epiderme, provocando assim uma menor irritabilidade.

A maior parte dos tensoativos aniônicos em soluções, formam espumas acima da concentração micelar crítica (CMC), sendo esta uma boa característica, quando o surfactante é destinado a limpeza, entretanto acaba reduzindo a sua aplicabilidade, tendo em vista que ele não poderá ser utilizado em ambientes que exijam pouca ou nenhuma espuma (FARN, 2008).

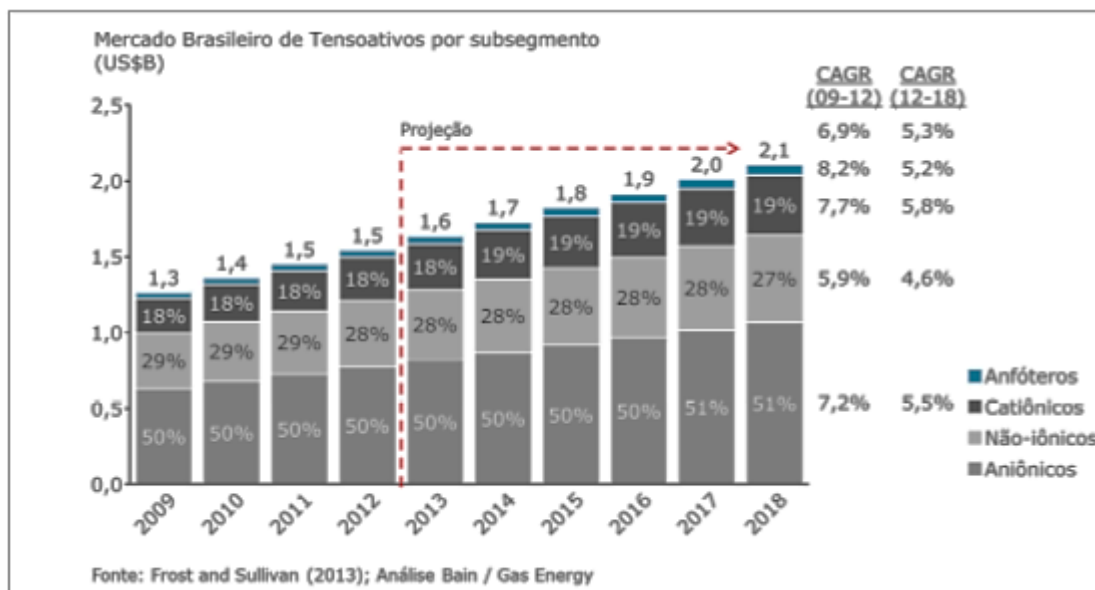


Figura 4: Mercado brasileiro de tensoativos por subsegmento.  
Fonte: COMPANY et al. (2014).

### 3.2.2. Surfactante catiônico

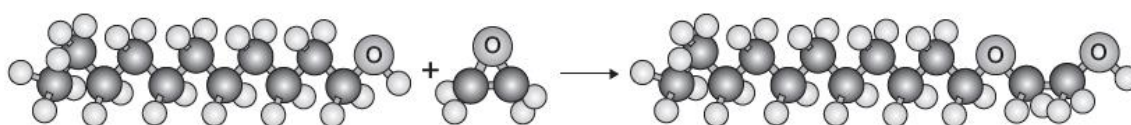
Segundo Farn (2008), os surfactantes catiônicos representam uma das menores classes de tensoativos, quando comparados a classe dos aniônicos e aos não iônicos, conforme pode ser observado na Figura 4. O seu grande diferencial está na carga positiva presente no grupo hidrofílico, o qual geralmente é um nitrogênio quaternário, obtido a partir de aminas primárias e secundárias. Entretanto, existem outros grupos catiônicos que podem ser utilizados como núcleo hidrofílico, como por exemplo o sulfônio e o fosfônio, embora praticamente não existam produtos comerciais com esses grupos (FARN, 2008; DALTIM, 2011).

Nesse sentido, os surfactantes catiônicos produzidos a partir de aminas, podem apresentar uma carga positiva parcial, tendo em vista que nitrogênio é mais eletronegativo que o carbono, apresentando assim uma maior atração pelos elétrons, reduzindo assim a polaridade no núcleo hidrofílico da molécula, afetando consequentemente a solubilidade do tensoativo em água. Outro fator a se destacar é o tamanho da cadeia hidrofóbica, que reflete a quantidade de grupos alquil substituídos na estrutura molecular, o qual também influenciará na solubilidade (FARN, 2008; DALTIM, 2011; TADROS, 2014; SOUZA, 2016). Consequentemente, os

tensoativos catiônicos terão aplicações diferentes das observadas nos aniônicos, pois os catiônicos apresentam um baixo poder detergente, deste modo, a sua maior aplicação resulta na capacidade de aderir e modificar a superfície de sólidos, sendo portanto utilizados como amaciantes de tecidos, além de agentes antissépticos, dispersantes, agentes antiestéticos e anticorrosivos (SCHMITT, 2001; MYERS, 2005; FARN, 2008; MEHTA *et al.*, 2010; DALTIM, 2011; COMPANY *et al.*, 2014; TADROS, 2014).

### 3.2.3. Surfactante não-iônico

Os surfactantes não-iônicos representam o subsegmento de tensoativo com o maior índice na escala mundial, na qual no ano de 2012 correspondiam a 34% dos tensoativos presentes no mercado, conforme pode ser observado na Figura 4 (COMPANY *et al.*, 2014). Esses tensoativos geralmente são formados por óxidos de etileno e diferentemente das outras classes não apresentam em sua estrutura molecular um átomo que concentre carga, ou seja, nesse tipo de tensoativo a densidade de carga está dispersa entre vários átomos de oxigênio, provenientes das ligações formadas pelos óxidos de etenos e conforme forem adicionados uma maior quantidade de monômeros, a polaridade tende a aumentar, consequentemente aumentando a sua hidrofiliicidade (MYERS, 2005; DALTIM, 2011). Conforme pode ser visualizado na Figura 5.



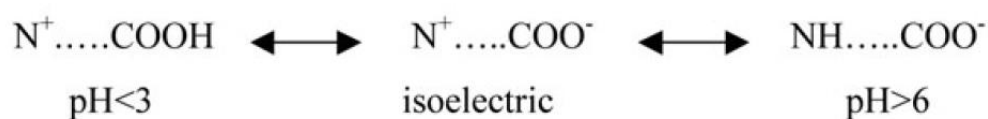
**Figura 5: Reação entre um álcool dodecílico e uma molécula de óxido de eteno.**  
**Fonte: (DALTIM, 2011)**

Por terem essas características, tensoativos não-iônicos podem ser empregados em conjunto com os outros surfactantes, por não apresentarem cargas localizadas, tornando assim menor o risco de neutralizar outros surfactantes, diferentemente do que pode ocorrer ao misturar um surfactante aniônico e um

catiônico (MEHTA *et al.*, 2010; DALVIN, 2011; COMPANYY *et al.*, 2014; TADROS, 2014).

### 3.2.4. Surfactantes zwitteriônicos

Os surfactantes anfóteros ou zwitteriônicos, apresentam em sua estrutura molecular ambos grupos iônicos, ou seja, na parte hidrofílica, há a presença de um grupo aniônico (sulfato, carboxilato, fosfato, etc...) e um catiônico (geralmente um nitrogênio quaternário) (CHEVALIER *et al.*, 1991; SCHMITT, 2001; MEHTA *et al.*, 2010; TADROS, 2014). Portanto, esses tensoativos apresentam uma característica bastante interessante, na qual eles podem ter diferentes comportamentos conforme ocorre uma variação no potencial hidrogeniônico (pH) da solução. Por exemplo, caso o pH da solução esteja ácido, o grupo aniônico será protonado e o tensoativo terá características catiônicas, ao mesmo tempo que o pH da solução esteja alcalino o grupo catiônico será protonado e o tensoativo se comportará como um composto aniônico, entretanto há também um pH na qual a substância não apresentará carga, ou seja, os dois grupos apresentarão a mesma ionização, o qual é conhecido como ponto isoelétrico (MANIASSO, 2001; MEHTA *et al.*, 2010; TADROS, 2014). Na Figura 6, observa-se um esquema ilustrando essa mudança.



**Figura 6: Esquema ilustrando o ponto isoelétrico.**  
**Fonte: MEHTA et al. (2010)**

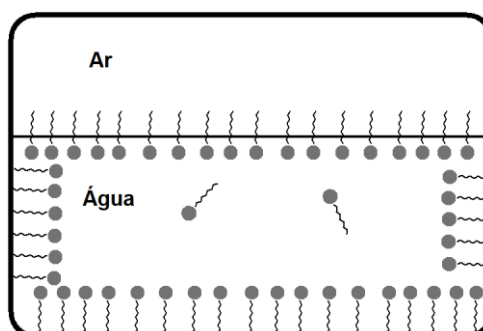
Nessa perspectiva, a mudança do pH além de mudar a estrutura da molécula, altera também as suas propriedades, como por exemplo a capacidade de detergência, formação de espumas, etc. E quando os surfactantes zwitteriônicos estão nos seus pontos isoelétricos, eles apresentam um comportamento semelhante aos tensoativos não-iônicos (MEHTA *et al.*, 2010). De modo geral os tensoativos zwitteriônicos apresentam uma boa solubilidade em água, entretanto vale ressaltar que a solubilidade está relacionada diretamente com o tamanho da cadeia carbônica e com



o par iônico presente no grupo hidrofílico (HERRMANN, 1966; SINGH e MARANGONI, 2007; CHENG *et al.*, 2012; TADROS, 2014). Os tensoativos zwitteriônicos apresentam ainda outras propriedades, como por exemplo, uma boa biodegradabilidade, uma baixa toxicidade, alto poder detergente, além de não causar irritação na pele e em mucosas, transformando-o assim em uma ótima opção para a confecção de produtos destinados a higiene pessoal (cosméticos), como por exemplo, shampoos, hidratantes, demaquilantes, etc (SCHMITT, 2001; SINGH e MARANGONI, 2007; FARN, 2008; DALTIM, 2011; COMPANY *et al.*, 2014; TADROS, 2014).

### 3.3 FORMAÇÃO DE AGREGADOS

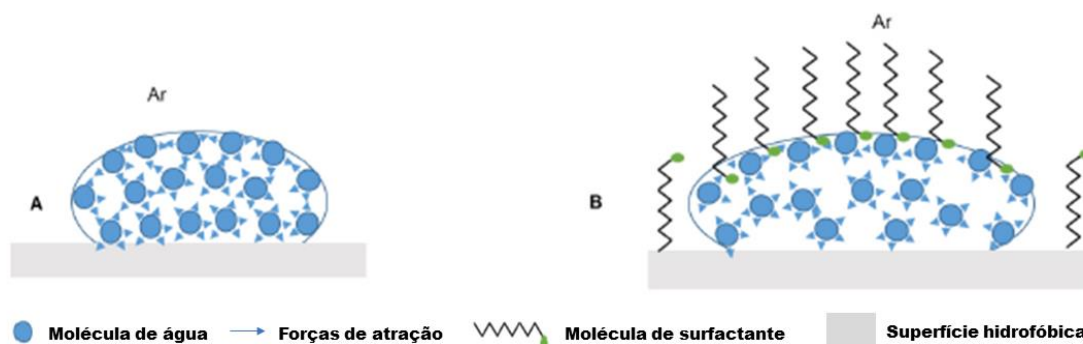
Os surfactantes são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem a capacidade de interagir com meios completamente distintos, sendo eles o meio polar e o apolar (MANIASSO, 2001; TONDO, 2012; FELIPE e DIAS, 2017). Nesse sentido, ao adicionar o surfactante em um solvente polar, como por exemplo a água, o surfactante tende a se acumular na superfície do solvente (líquido-ar) e do recipiente (líquido-sólido), na qual a parte apolar tende a ficar em contato com ar e a parede do recipiente, já a parte hidrofílica permanecerá em contato com o solvente (FARN, 2008; DALTIM, 2011; FELIPE e DIAS, 2017). Conforme pode ser visualizado na Figura 7.



**Figura 7: Representação da interação líquido-ar e líquido-sólido de um surfactante.**  
Fonte: O autor (2019)

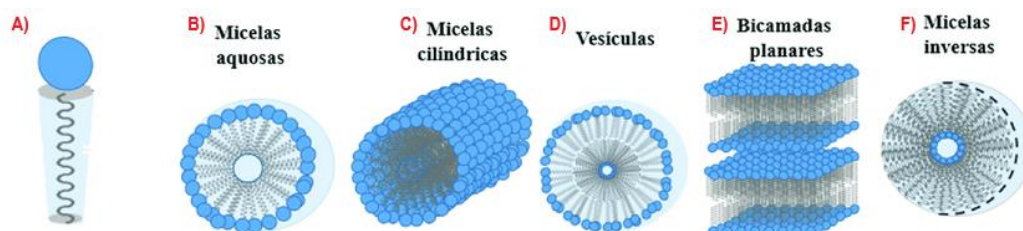
De acordo com Farn (2008), Daltin (2011), Tondo (2012), Tadros (2014) e Felipe e Dias (2017), o aumento da concentração do surfactante na superfície do solvente, levará a uma diminuição das forças de atração intermolecular entre as

moléculas presentes na superfície, acarretando em uma diminuição da tensão superficial, conseqüentemente aumentando a área superficial e a capacidade de umectação do solvente (Figura 7).



**Figura 8: Representação esquemática da tensão superficial. A - Gota de água em superfície hidrofóbica. B – Gota de água em uma superfície hidrofóbica, após adição do surfactante. Fonte:FELIPE e DIAS (2017)**

Nesse sentido, caso haja adição de mais surfactante após a solução tornar-se saturada, os monômeros do tensoativo ficarão na solução, pois a superfície estará repleta de tensoativo (Figura 8), impedindo assim, que mais monômeros interajam com a superfície, por esse motivo não haverá uma diminuição da tensão superficial, entretanto outro fenômeno poderá ser observado, na qual os monômeros do tensoativo em solução irão interagir entre si, formando agregados, também denominados de micelas (MANIASSO, 2001; MAXIMIANO, 2003; FARN, 2008; TONDO, 2012; TADROS, 2014; FELIPE e DIAS, 2017). Alguns exemplos de agregados micelares podem ser visualizados na Figura 9.



**Figura 9: A): Monômero de surfactante. B), C), D), E), e F): Estruturas de diferentes agregados micelares formados a partir de do monômero A). Fonte: MEDINA *et al.* (2017)**

Para que ocorra a formação de agregados é necessária uma concentração mínima de surfactante, denominada de Concentração Micelar Crítica (CMC)

(HERRMANN, 1966; CHEVALIER *et al.*, 1991; SINGH e MARANGONI, 2007; CHENG *et al.*, 2012). Deste modo, qualquer concentração que esteja abaixo da CMC, os tensoativos estarão na sua forma livre, ou seja, na forma de monômeros; quando a concentração estiver próxima da CMC, haverá um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas; e no momento que o surfactante atingir a CMC em uma solução aquosa, os monômeros irão se agrupar, de modo a manter a cabeça polar em contato com o meio aquoso, enquanto a cauda hidrofóbica se concentrará no interior da micela, diminuindo assim a energia livre do sistema (MANIASSO, 2001; MEHTA *et al.*, 2010; TONDO, 2012; SOUZA, 2016). A CMC é uma propriedade intrínseca da molécula e característica de cada surfactante, ou seja, ela depende do tamanho da cadeia, do grupo hidrofílico e das condições experimentais (a força iônica, temperatura, presença de eletrólitos), sendo assim, qualquer alteração na estrutura molecular irá alterar o valor da CMC (MANIASSO, 2001; MEHTA *et al.*, 2010; TADROS, 2014; SOUZA, 2016; FELIPE e DIAS, 2017).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, entretanto, são destruídas ao adicionar água, ou seja, ao diluir a solução, os agregados são desfeitos, pois, a concentração do surfactante estará abaixo da CMC (MANIASSO, 2001; TONDO, 2012; TADROS, 2014). Durante o processo de formação de agregados, no momento em que a concentração de tensoativo na solução estiver próxima da CMC, observa-se uma variação de diversas propriedades físico-químicas da solução (Figura 10), tais como viscosidade, espalhamento da luz, pressão osmótica, tensão superficial e condutividade (tensoativos iônicos) (MANIASSO, 2001; DE MORAES e REZENDE, 2004; TONDO, 2012). A partir dessas propriedades é possível determinar o valor da CMC através de diferentes técnicas, onde a tensiometria é a mais utilizada, embora outros métodos como condutividade elétrica, turbidez, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de fluorescência e solubilização também sejam muito frequentes (MAXIMIANO, 2003; FARN, 2008; TADROS, 2014).

Cada micela é composta por um certo número de monômeros, denominado de número de agregação ( $N_{ag}$ ). Ele é o responsável por designar o tamanho e o formato da estrutura micelar (MAXIMIANO, 2003; TONDO, 2012; SOUZA, 2016).

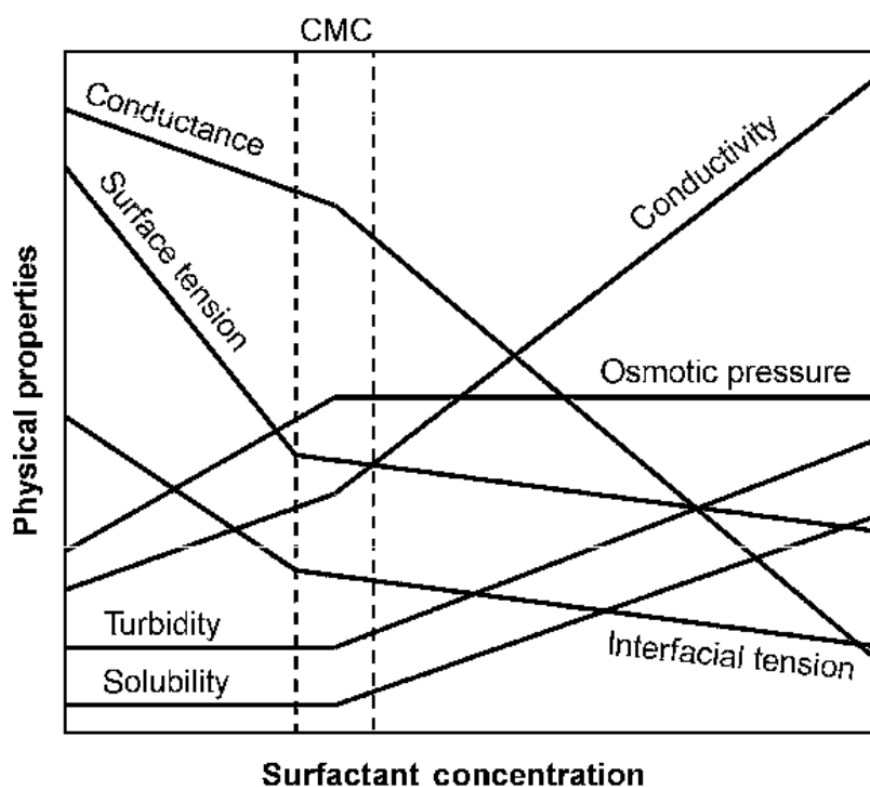


Figura 10: Propriedades físicas de uma solução aquosa em função da concentração de surfactante. O espaço entre as linhas tracejadas corresponde à CMC.  
Fonte: FARN (2008)

### 3.4 APLICAÇÕES

Surfactantes zwitteriônicos possuem propriedades únicas, o que os tornam úteis no contexto científico e tecnológico. Na pesquisa, eles são usados em estudos de catálise e também são empregados na preparação de diversos materiais funcionais, principalmente em compostos nano estruturados (CHORRO *et al.*, 1996; SOUZA *et al.*, 2011; FERNANDES *et al.*, 2012; DRINKEL *et al.*, 2013; ZAPP *et al.*, 2013; DRINKEL *et al.*, 2014; SCHLENOFF, 2014; SOUZA *et al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2016). Além disso, por formarem agregados estruturalmente similares à bicamada lipídica das células vivas, fornecem um modelo viável para mimetizar membranas biológicas (PRIEBE *et al.*, 2008; EEMAN e DELEU, 2010).

Recentemente, a literatura relata um crescimento no uso de surfactantes zwitteriônicos na preparação de nano materiais (SOUZA *et al.*, 2011; FERNANDES *et al.*, 2012; ZAPP *et al.*, 2013; DRINKEL *et al.*, 2014; SCHLENOFF, 2014; SOUZA *et*

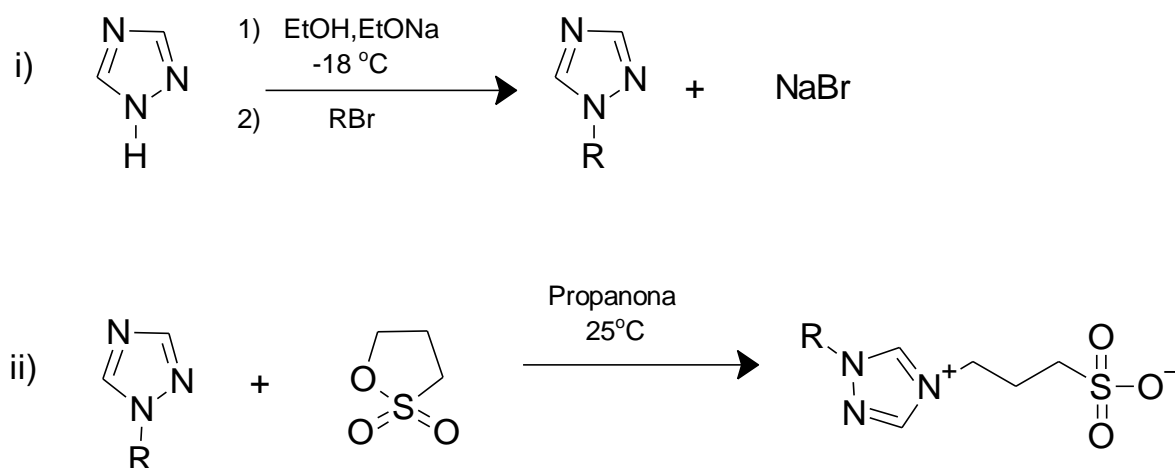
*al.*, 2015; SOUZA *et al.*, 2016). A preparação de materiais adsorventes nano particulados para a remediação de íons poluentes tem atraído bastante interesse, uma vez que esses materiais podem ser usados de uma maneira relativamente simples, possuindo baixo custo e alta eficácia devido à sua alta área superficial (WU *et al.*, 2008; QU *et al.*, 2013). Além disso, o uso de nanopartículas (NPs) magnéticas é algo ainda mais interessante, uma vez que essas podem ser facilmente separadas por um campo magnético e, nesse contexto, as NPs de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  têm sido amplamente estudadas (ZHANG *et al.*, 2008; GOON *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013; ANDRIOLLI, 2018).

Nesse sentido, pode-se utilizar as nanopartículas magnéticas para realizar a recuperação de metais, recobrando-se a superfície com um tensoativo. O uso de surfactantes para modificação da superfície é imprescindível, pois fornecem características específicas ao material, incluindo estabilidade contra agregação e carga superficial otimizada. Além de surfactantes, a funcionalização das NPs com macromoléculas também permite controlar a quantidade de tensoativo adsorvido na superfície da partícula, o que é essencial para se obter o perfil ótimo de adsorção, uma vez que a quantidade de surfactante irá determinar a carga superficial da partícula, sua resistência à agregação e o número de grupos funcionais disponíveis na superfície da partícula. Estudos prévios sugerem que o formato e dimensões das NPs, tamanho da cadeia polimérica e de surfactante, além de concentração, e concentração total de sais, são fatores que afetam a adsorção nas NPs (ZENG *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2013).

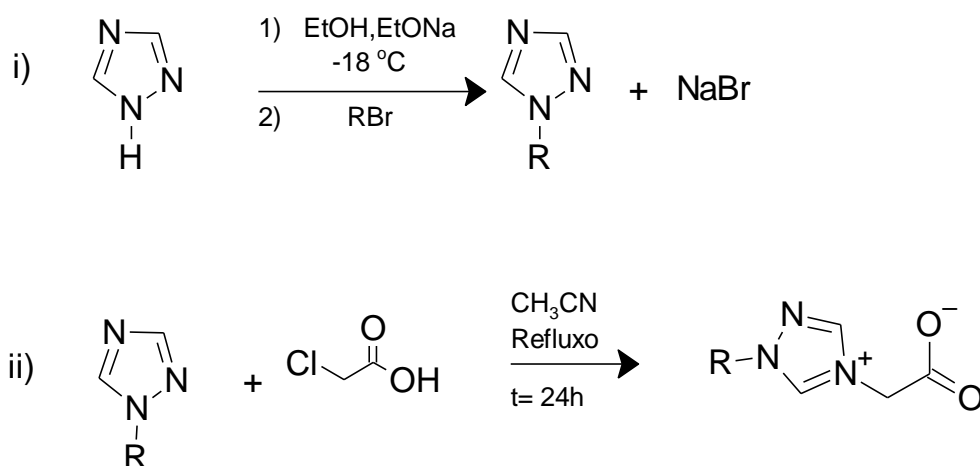
## 4 METODOLOGIA

A pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Materiais e Fenômenos de Interface (LaMaFI), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Medianeira, Paraná, Brasil.

Pretende-se nesse trabalho sintetizar 4 tensoativos inéditos, sendo a diferença entre eles a parte aniônica, na qual dois deles serão sintetizados com um grupo sulfonato e os outros dois com um grupo carboxilato, tendo em ambos o anel triazólico como grupo catiônico e a cadeia hidrofóbica variando em 10 e 14 grupos metilenos para ambos surfactantes. As sínteses serão executadas conforme os Esquemas 2 e 3, os quais mostram a rota sintética sendo dividida em duas etapas. A primeira etapa é a mesma para ambos tensoativos, a qual ocorre a alquilação do triazol. A segunda etapa, consiste na reação do *N*-alquiltriazol com 1,3-propanosulfona e para o Esquema 2, será a reação do *N*-alquiltriazol com o ácido cloro acético.



**Esquema 2: Rota sintética para preparação do surfactante zwitteriônico derivado do triazol em duas etapas: i) Alquilação do 1,2,4-triazol e ii) sulfonação do triazol alquilado (R = decil e tetradecil).**



**Esquema 3: Rota sintética para preparação do surfactante zwitteriônico derivado do triazol em duas etapas: i) Alquilação do 1,2,4-triazol e ii) Carboxilação do triazol N-alkilado (R = decil e tetradecil)**

Os intermediários e produtos serão purificados conforme adaptações de métodos descritos nas literaturas (MIRZAEI *et al.*, 2002; LIN *et al.*, 2011).

#### 4.1 REAGENTES

Os reagentes precursores para a síntese dos surfactantes, sendo eles, o 1,2,4 triazol (98%), etóxido de sódio (95%), 1-bromodecano (98%), 1-bromotetradecano (97%), 1,3 propanosultona (98%), foram obtidos da Sigma-Aldrich e foram utilizados sem tratamento prévio. O ácido cloro acético foi preparado conforme descrito a seguir na seção 4.3 e os demais solventes eram de qualidade P.A., foram adquiridos comercialmente.

## 4.2 SÍNTESE DOS ALQUILTRIAZÓIS

### 4.2.1. Síntese do deciltriazol e tetradeciltriazol

A metodologia de síntese adotada é uma adaptação do estudo realizado por Mirzaei *et al.* (2002), na qual, inicialmente para sintetizar o deciltriazol, transferiu-se 4,4822 g (62,972 mmol) de 1,2,4 triazol para um balão de fundo redondo. Em seguida, dissolveu-se 4,5240 g (62,972 mmol) de etóxido de sódio (EtONa) em etanol (99,5%), utilizando-se somente o volume necessário para a completa solubilização do etóxido, após, transferiu-se a solução de EtONa lentamente (gota a gota), com auxílio do funil de adição, para o balão contendo o 1,2,4-triazol, o qual encontrava-se sob agitação e imerso em banho refrigerante (propanona, gelo e NaCl), o qual alcançou uma temperatura de -18,0 °C. Seguidamente, solubilizou-se 13,2950 g (48,44 mmol) de 1-Bromodecano em 40 mL de etanol. Prontamente, transferiu-se a solução a um funil de adição, o qual estava acoplado ao balão contendo 1,2,4-triazol e EtONa dissolvidos em etanol e prontamente iniciou-se o gotejamento de forma lenta e sob agitação. Após finalizada a adição, retirou-se o balão do banho refrigerante, deixando-o a temperatura ambiente e sob agitação, por um período de 2 horas. Em seguida, colocou-se o balão em um sistema de refluxo (55 °C ~ 65 °C), o qual permaneceu por 20 h, seguidamente o etanol foi removido com auxílio do rotaevaporador, restando somente um grume no fundo do balão, o qual foi solubilizado em diclorometano, filtrado por gravidade para remoção do precipitado (NaCl+1,2,4Triazol+EtONa). O filtrado foi transferido a um balão e o solvente foi removido com auxílio do rotaevaporador, após, deixou-se o balão em refrigeração por 1h e seguidamente solubilizou-se em propanona e filtrou-se (sem precipitado), prontamente retirou-se o solvente no rotaevaporador, lacrou-se o balão deixando-o sob refrigeração em geladeira.

Para a síntese do tetradeciltriazol, utilizou-se a mesma metodologia aplicada para o deciltriazol, na qual alterou-se somente as massas e volumes dos reagentes utilizados, onde utilizou-se a massa de 5,1732 g (73,32 mmol) de 1,2,4 triazol, 5,2453 g (73,32 mmol) de etóxido de sódio e 16,1240 g (56,4 mmol) de 1-bromotetradecano em 50 mL de etanol.



### 4.3 SÍNTESE DO TRS3-14 E TRS3-10

A síntese é uma adaptação do estudo realizado por Tondo *et al.* (2010), na qual inicialmente realizou-se a solubilização de 1,1725 g (9,5996 mmol) de 1,3 propanosultona em 50 mL de propanona, seguidamente, transferiu-se a solução de 1,3 propanosultona para um funil de adição. Concomitantemente, realizou-se a solubilização de 2,5482 g (9,600 mmol) do tetradeciltriazol com propanona gelada em um balão, o qual encontrava-se em banho refrigerante (-10 °C) e sob agitação. Em seguida, acoplou-se o funil ao balão, iniciando-se a adição de forma lenta (gota-a-gota). Após finalizada a adição, deixou-se em agitação a temperatura ambiente por 11 dias. Posteriormente, após ter passado o tempo da reação, a solução foi filtrada por gravidade utilizando-se um papel filtro do tamanho de 3 micas (pois o sólido passou pelos poros dos papeis filtros “comum”), o precipitado foi lavado com propanona gelada, deixando-o em estufa com circulação de ar para secagem.

Para a síntese do TRS3-10, utilizou-se a mesma metodologia para a síntese do TRS3-14, na qual foram utilizados para sintetizar o TRS3-10, 3,0274 g (2,48 mmol) de 1,3 propanosultona em 50 mL de propanona, 5,1886 g (2,48 mmol) do deciltriazol.

### 4.4 SÍNTESE DO ÁCIDO CLORO ACÉTICO

Inicialmente misturou-se 10,0295 (86,10 mmol) de cloro acetato de sódio e 7,11 mL (85,90 mmol) de ácido clorídrico em um balão de fundo redondo. Seguidamente, acoplou-se um condensador ao balão, o qual ficou em banho de óleo, sob refluxo e agitação por 1 h, após, deixou-se o sistema aberto por mais 1 h dentro da capela. Seguidamente, retirou-se o solvente com auxílio do rotaevaporador, após ter retirado completamente o solvente, lavou-se o balão com propanona e prontamente filtrou-se a solução por gravidade. O precipitado foi descartado e o solvente do filtrado foi removido no rotaevaporador, posteriormente o balão foi lacrado e armazenado em refrigeração.

## 4.5 SÍNTESE DOTRC2-14 E TRC2-10

A metodologia de síntese adotada é uma adaptação do estudo realizado por Lin *et al.* (2011). Para sintetizar o TRC2-14, inicialmente em um balão de fundo redondo foi dissolvido 9,2105 g (44,00 mmol) do tetradeciltriazol em 60 mL de acetonitrila, após, com auxílio de um funil a adição 4,15 g (44,00 mmol) mol de ácido cloro acético sobre a solução presente no balão, a qual ficou em refluxo (85 a 90°C) por 24 h. Após, retirou-se o balão do aquecimento, deixando-o em repouso até que o mesmo atingisse a temperatura ambiente. Após o sistema estar resfriado, observou-se a formação de um precipitado e prontamente levou-se o balão ao rotaevaporador, no qual retirou-se a acetonitrila, seguidamente lavou-se o grume com propanona, seguidamente filtrou-se por gravidade, o sólido presente no filtro foi lavado 3 vezes com propanona gelada, o qual foi posto para secar em estufa com circulação de ar.

Para a síntese do TRC2-10, utilizou-se a mesma metodologia para a síntese do TRC2-14, na qual foram utilizados para sintetizar o TRC2-10, 28,463 g (135,97 mmol) do deciltriazol em 200mL de acetonitrila, 12,84 g (135,97 mmol) do ácido cloro acético.

## 4.6 CARACTERIZAÇÃO

### 4.6.1. Cromatografia em camada delgada (CCD)

Durante o processo de síntese dos alquiltriazóis, realizou-se a utilização de placas em alumínio de cromatográfica em camada delgada (CCD), na qual cortou-se as placas nas dimensões de 6 cm x 3cm. Seguidamente, realizou-se a adição do produto a ser verificado sobre a placada de CCD, ou seja, realizou-se duas marcações equidistantes na placa e pingou-se uma gota do produto em um dos pontos, e no outro o 1,2,4 triazol. Entretanto, foi necessário a utilização de reveladores, pois o 1,2,4

triazol não absorve na região do ultravioleta (UV). Para a confecção dos reveladores, utilizou-se a metodologia descrita por Boland *et al.* (2007), na qual os autores confeccionaram 3 reveladores. Sendo assim, inicialmente realizou-se uma imersão em uma solução aquosa de  $\text{CoSO}_4$ , após a lâmina estar completamente seca, realizou-se a imersão em uma solução ácida de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , após estar seca, finalizou-se com uma imersão em uma solução alcoólica de iodo.

#### 4.6.2. Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de absorção do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro PerkinElmer FT-IR Spectrometer modelo Frontier, na região de  $600\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros foram obtidos em uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e com 4 acumulações. Para a obtenção dos espectros de infravermelho (FTIR) foi utilizado o módulo de refletância total atenuada (ATR).

#### 4.6.3. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio e carbono (RMN $^1\text{H}$ e RMN $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetro Bruker modelo Avance III operando a 400 MHz para  $^1\text{H}$  de  $^{13}\text{C}$ , equipado com sondas multinucleares de 5 mm. Este espectro foi registrado utilizando TMS como padrão interno. Para calibração dos espectros RMN de  $^1\text{H}$  foram adotados os valores de 0,00 ppm para TMS.

Os solventes utilizados para os surfactantes TRS3-10, TRC2-14 e TRC2-10 foram, metanol deuterado ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ), dimetil sulfóxido deuterado ( $\text{DMSO-}D_6$ ), água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ), respectivamente.

Os sinais observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foram descritos como simpleto (s), duplete (d), tripleto (t), quarteto (q) e multiplete (m). As constantes de acoplamento (J) foram relatadas em Hz.

#### 4.6.4. Teste de solubilidade

Além dos testes citados, realizou-se também testes de solubilidades com uma série de solventes, na qual adicionou-se uma pequena quantidade do tensoativo (0,05 g) sobre 1 mL do solvente, o qual encontrava-se em um tubo de ensaio, após, levou-se os tubos até o ultrassom (marca Elmasonic p), os quais permaneceram por 15 minutos a uma frequência de 37 MHz e uma temperatura de 45 °C. Para aquelas amostras que solubilizaram, deixou-se resfriar até a temperatura ambiente (25 °C), afim de verificar o possível turvamento da solução. Caso não houvesse turvamento foi considerado solúvel.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RENDIMENTO DOS SURFACTANTES

Na Tabela 2, estão ilustrados os rendimentos globais, obtidos nas sínteses dos tensoativos, na qual utilizou-se as metodologias descritas nas seções 4.3 e 4.5. Nesse sentido, destaca-se o baixo rendimento alcançado ao final da síntese, para todos os surfactantes apresentados nesse trabalho. Assim sendo, esse baixo rendimento pode estar relacionado a diversos fatores, como por exemplo, não realizar a purificação do produto obtido durante a reação de alquilação (seção 4.2), na qual durante essa etapa há a formação de produtos mono e dialquilado, sendo somente o monoalquilado o produto de interesse. Outro fator a se destacar é a realização da purificação do tensoativo somente na etapa final, ou seja, em decorrência do produto da alquilação não estar puro, destaca-se a possibilidade de haverá formação de subprodutos, os quais podem ter uma relação com a diminuição do rendimento global. Sendo assim, o ideal seria purificar os produtos, para que pudesse dar prosseguimento na síntese, tornando assim o rendimento melhor, pois o produto estaria puro e além disso também realizar a recuperação desses reagentes, pois os mesmos possuem um alto valor de custo.

**Tabela 2: Rendimento dos surfactantes sintetizados.**

<b>Tensoativo</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>%</b>
TRS3-10	0,0524	14,00
TRS3-14	1,2330	15,00
TRC2-10	3,2325	8,86
TRC2-14	1,2852	9,02

### 5.2 TESTE DE SOLUBILIDADE PARA OS SURFACTANTES TRS3-10, TRS3-14, TRC2-10, TRC2-14.

Conforme descrito anteriormente, foi realizado o teste de solubilidade dos surfactantes TRS3-10, TRS3-14, TRC2-10 e TRC2-14, na qual utilizou-se para o teste somente solventes puros. Nesse sentido, o teste tinha por finalidade encontrar um solvente que solubilizasse o surfactante, possibilitando assim a realização da espectroscopia de RMN de hidrogênio ( $^1\text{H}$ ) e carbono ( $^{13}\text{C}$ ), além de possibilitar a comparação com outros surfactantes similares. Os resultados obtidos para o teste de solubilidade estão representados na Tabela 3.

**Tabela 3: Teste de solubilidade dos surfactantes zwitteriônicos**

Solventes	TRS3-14		TRS3-10		TRC2-14		TRC2-10	
	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Solúvel
Diclorometano	x		x		x		x	
Clorofórmio	x		x		x		x	
Acetato de etila	x		x			x		x
Água	x		x			x		x
Hexano	x		x		x		x	
Acetonitrila	x		x		x		x	
Metanol	x			x		x		x
Propanona	x		x		x		x	
DMSO	x		x			x		x
Etanol	x			x				x
1-Butanol		x	-	-	-	-	-	-
1,4 - Dioxano	x		-	-	-	-	-	-
Éter etílico	x		-	-	-	-	-	-
Tolueno	x		-	-	-	-	-	-
Álcool isopropílico	x		-	-	-	-	-	-

(-) = testes que não foram realizados.

Fonte: Autoria própria.

Ao observar a Tabela 3, nota-se que o tensoativo TRS3-14 foi solúvel apenas em 1-butanol. Nesse sentido, em decorrência do surfactante apresentar uma baixa solubilidade nos solventes mais comuns utilizados para a análise de RMN, como por exemplo,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$  e  $\text{CDCl}_3$ , não foi possível a realização da análise por RMN em solução. Além disso, o alto preço do 1-butanol deuterado torna impraticável a análise, tendo em vista, que o preço de um grama de 1-butanol

deuterado é aproximadamente 80 vezes o valor de um grama de água deuterada, e em relação ao metanol deuterado, o valor é de aproximadamente 8 vezes.

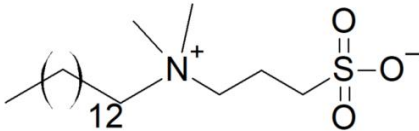
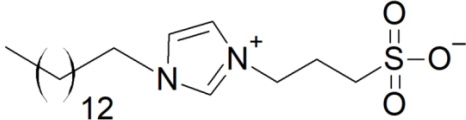
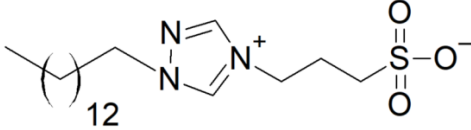
Um fator relevante que exerce uma influência na solubilidade, é o tipo de grupo funcional presente na parte hidrofílica do tensoativo. Assim, neste trabalho foram utilizados os grupos funcionais carboxilato e sulfonato, como parte aniônica da molécula. Nesse sentido, ao analisar a Tabela 3, observa-se um comportamento diferente entre os tensoativos TRS3-14 e o TRC2-14, e para efeito de comparação analisou-se somente os 10 primeiros solventes. Assim sendo, nota-se que o primeiro surfactante apresenta uma insolubilidade para todos os solventes, entretanto essa característica não é observada para o TRC2-14, o qual apresenta uma boa solubilidade, inclusive em água, a qual tem uma relação direta com a formação de micelas. Nessa continuidade, pode-se citar Tondo *et al.* (2010) e Gerola *et al.* (2017), na qual eles destacam que os tensoativos zwitteriônicos betaínas e fosfocolinas apresentam uma alta solubilidade em soluções aquosas. Entretanto, a solubilidade das sulfobetaínas diminuem conforme aumenta-se o tamanho da cadeia lipofílica. Já as carboxibetaínas, apresentam uma maior solubilidade em água do que as sulfobetaínas, pois os carboxilatos são mais hidrofílicos do que os grupos sulfonatos, o que acaba justificando o comportamento diferente entre os surfactantes TRS3-14 e TRS3-10, enquanto estão em solução aquosa, na qual conforme diminuiu-se o tamanho da cadeia hidrocabonilíca, observou-se um aumento na solubilidade, além disso, os resultados obtidos experimentalmente para o TRS3-14 e TRC2-14, estão em consonância com a teoria.

Além dos fatores citados anteriormente, há também a influência do anel triazolínico presente na estrutura molecular do tensoativo. De acordo o estudo realizado por Tondo (2012) e Gerola *et al.* (2017), as betaínas e sulfobetaínas apresentam uma alta solubilidade em água, na qual observa-se uma solubilidade em meio aquoso para sulfobetaínas com uma cadeia alquílica de até 18 carbonos, entretanto ao substituir o grupo catiônico amônio quaternário presente em uma sulfobetaína por um grupo imidazólio, observa-se uma diminuição dessa solubilidade em temperatura ambiente. Tal fator pode ser explicado devido ao sistema aromático e rígido do anel imidazol, que contribui para a limitação nos graus de liberdade do movimento molecular. Tais surfactantes só se tornam solúveis em água na temperatura ambiente, pela adição de NaCl em concentração maior ou igual a 0,08

M, mesmo com cadeias alquílicas contendo até 16 carbonos. A adição de eletrólitos como o NaCl, ajuda na estabilização e na formação das micelas.

Nesse sentido, ao observar a Tabela 4 e comparar a solubilidade em meio aquoso para as estruturas dos tensoativos com diferentes grupos catiônicos: SB3-14, ImS3-14 e o TRS3-14, à medida que a parte catiônica se torna mais complexa, isto é, substituindo-se o grupo amônio por um anel aromático rígido (imidazol/triazol).

**Tabela 4: Correlação entre as estruturas dos tensoativos sulfonados.**

Nomenclatura	Estrutura	Solubilidade em meio aquoso (25°C)
SB3-14		1) Solúvel
ImS3-14		2) Solúvel, em solução [NaCl] ≥ 0,08M
TRS3-14		Insolúvel, mesmo com aumento de temperatura e banho de ultrassom

Referências: 1) BOOK (2019), 2) TONDO (2012). Fonte: TONDO et al. (2010); TONDO (2012); GEROLA et al. (2017).

Assim sendo, conforme explanam Tondo (2012) e Gerola *et al.* (2017), a diminuição da solubilidade tem relação com o aumento da rigidez e empacotamento, provocado pela presença do anel ressonante na estrutura do tensoativo, pois, a rigidez e o volume do anel impedem a molécula de se rearranjar, justificando desta forma, o decréscimo da solubilidade.



### 5.3 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

#### 5.3.1. Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-14

Na Figura 11 destacam-se os seguintes picos:  $3037\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $1466\text{ cm}^{-1}$ ,  $1181\text{ cm}^{-1}$  e  $1042\text{ cm}^{-1}$ , os quais estão relacionados ao estiramento da ligação entre C-H  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , ao dobramento dos grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-), ao estiramento simétrico da ligação S=O e ao estiramento da ligação C-N presente no 1,2,4 triazol, respectivamente.

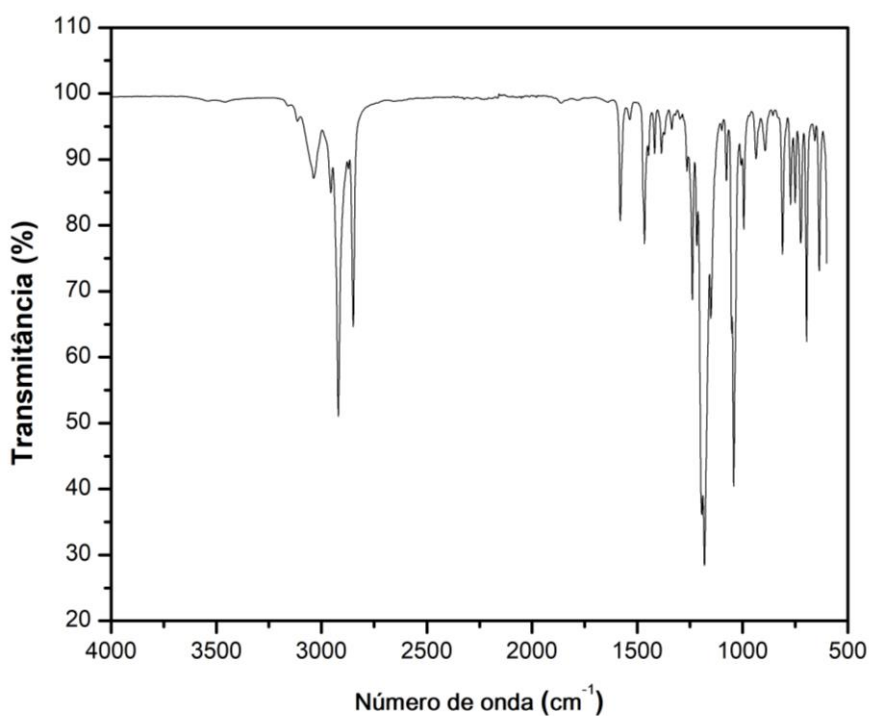


Figura 11: Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-14

### 5.3.2. Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-10

Na Figura 12 destacam-se os seguintes picos:  $3032\text{ cm}^{-1}$ ,  $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $1465\text{ cm}^{-1}$ ,  $1386\text{ cm}^{-1}$ ,  $1180\text{ cm}^{-1}$  e  $1039\text{ cm}^{-1}$ , os quais estão relacionados ao estiramento da ligação entre C-H  $sp^2$  e  $sp^3$ , ao dobramento dos grupos metilenos (-CH<sub>2</sub>-), ao dobramento do grupos metila (-CH<sub>3</sub>), ao estiramento simétrico da ligação S=O e ao estiramento da ligação C-N presente no 1,2,4 triazol, respectivamente.

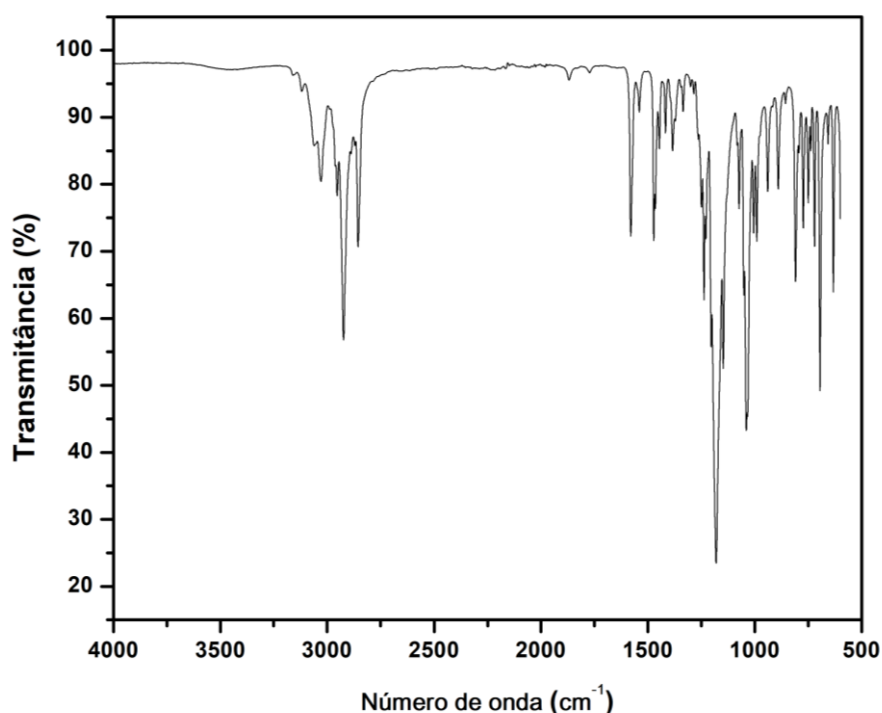


Figura 12: Espectro de infravermelho do surfactante TRS3-10

### 5.3.3. Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-14

Na Figura 13 destacam-se os seguintes picos:  $3039\text{ cm}^{-1}$ ,  $2919\text{ cm}^{-1}$ ,  $1732\text{ cm}^{-1}$ ,  $1219\text{ cm}^{-1}$  e  $1167\text{ cm}^{-1}$ , os quais estão relacionados ao estiramento da ligação entre C-H  $sp^2$  e  $sp^3$ , ao estiramento da ligação do grupo carbonílico (C=O), ao estiramento simétrico da ligação C-O e ao estiramento da ligação C-N presente no 1,2,4 triazol,

respectivamente. No espectro não foi observado o estiramento O-H relativo à hidroxila do grupo ácido carboxílico, a qual normalmente está presente como uma banda larga entre  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $2400\text{ cm}^{-1}$  podendo inclusive sobrepor aos estiramentos C-H  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ .

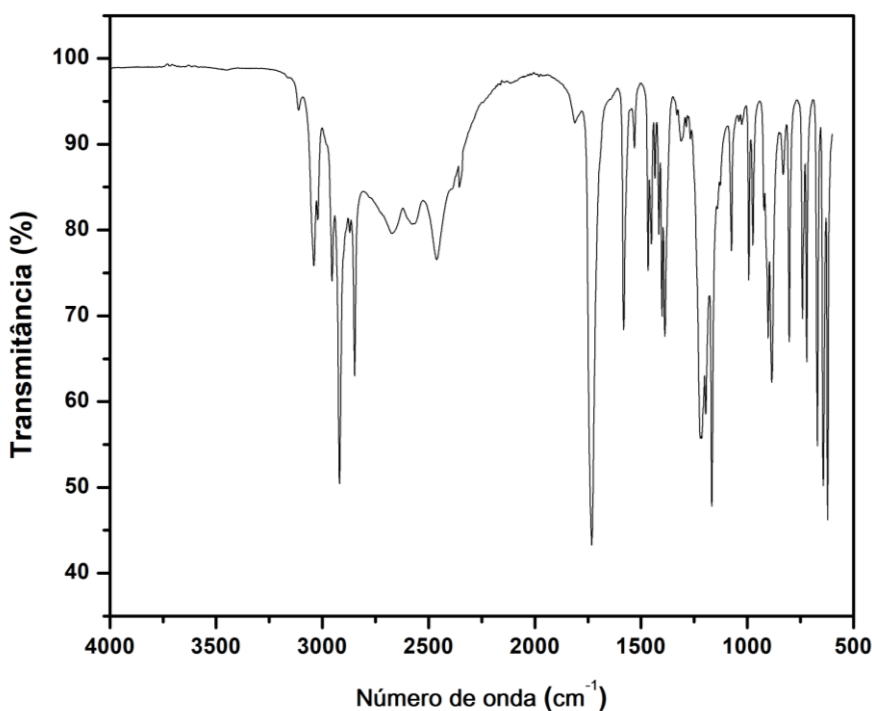
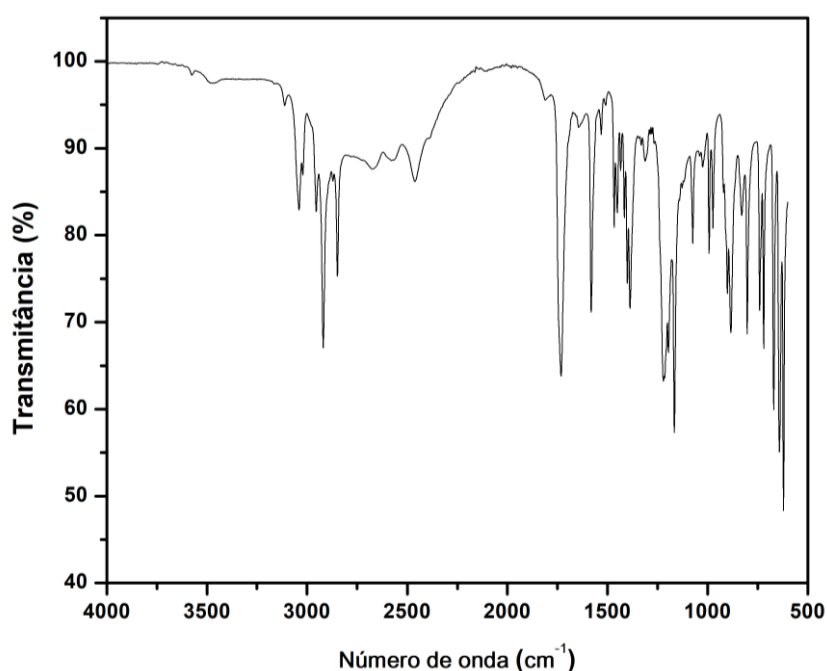


Figura 13: Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-14

#### 5.3.4. Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-10

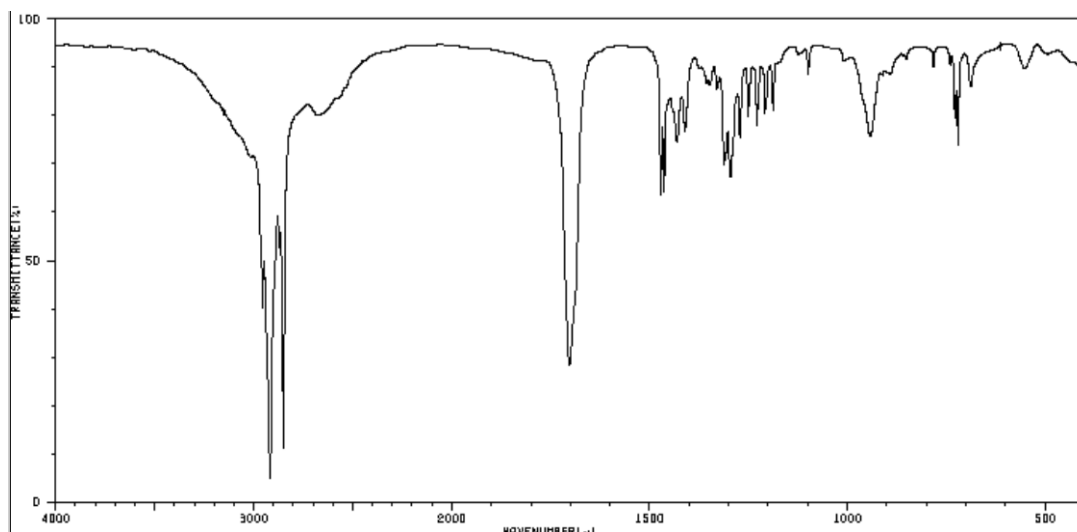
Na Figura 14 destacam-se os seguintes picos:  $3039\text{ cm}^{-1}$ ,  $2919\text{ cm}^{-1}$ ,  $1732\text{ cm}^{-1}$ ,  $1219\text{ cm}^{-1}$  e  $1167\text{ cm}^{-1}$ , os quais estão relacionados ao estiramento da ligação entre C-H  $\text{sp}^2$  e  $\text{sp}^3$ , ao estiramento da ligação do grupo carbonílico (C=O), ao estiramento simétrico da ligação C-O e ao estiramento da ligação C-N presente no 1,2,4 triazol, respectivamente. Novamente, como no caso do TRC2-14, não é evidenciado o estiramento O-H da hidroxila relativa ao grupo ácido carboxílico presente na cabeça hidrofílica do surfactante.



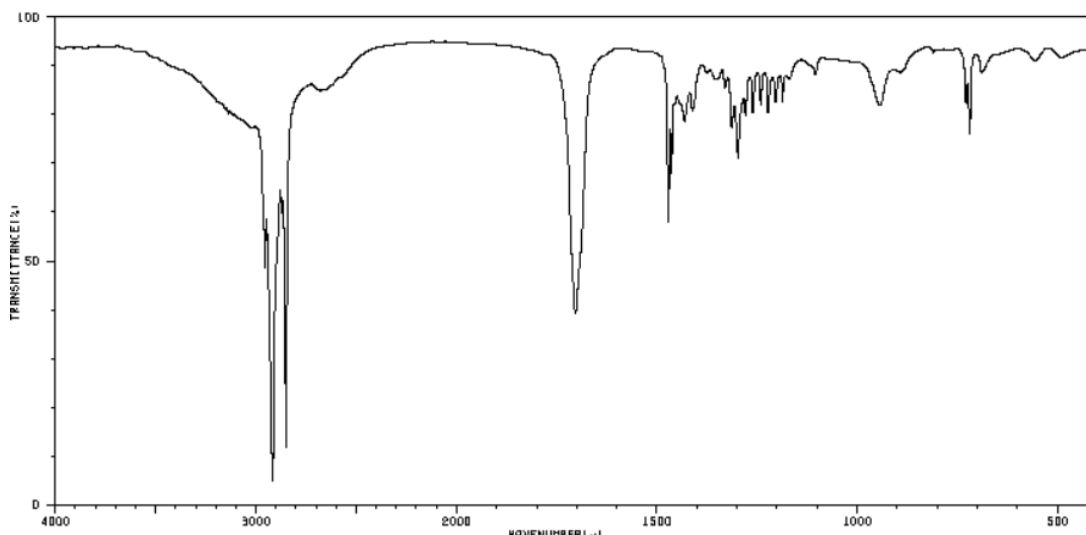
**Figura 14: Espectro de infravermelho do surfactante TRC2-10**

Nesse sentido, ao consultar o banco de dados SDBS (Spectral Database for Organic Compounds), notou-se que as substâncias que apresentam uma grande cadeia alquílica em sua composição e que contêm uma hidroxila, não apresentam o estiramento da ligação entre O-H no espectro de infravermelho, como no caso de álcoois ou ácidos carboxílicos de cadeia longa. Assim sendo, para efeito comparativo, nas Figuras 15 e 16, estão ilustrados dois exemplos, os quais foram analisados em pastilhas de KBr, na qual um deles é o ácido palmítico e o outro é o ácido esteárico., respectivamente.

Além disso, vale ressaltar que ambos os surfactantes carboxilados (TRC2-14 e TRC2-10), encontram-se na forma de ácidos carboxílicos, ou seja, eles estão protonados, conforme podem ser visualizados nas Figuras 13 e 14, na qual, os picos referentes ao estiramento C=O encontram-se em  $1732\text{ cm}^{-1}$ , estando assim de acordo com Pavia *et al.* (2014), na qual ele estabelece que o estiramento C=O para o ácido carboxílico, estará próximo de  $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$  e caso estivesse na forma do sal de ácido carboxílico, o estiramento assimétrico estaria próximo a  $1600\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento simétrico seria um valor próximo a  $1400\text{ cm}^{-1}$ , tendo para ambos um sinal forte.



**Figura 15: Espectro de infravermelho do ácido palmítico (ácido Hexadenóico)**  
**Fonte: SDBS No.: 908**



**Figura 16: Espectro de infravermelho do ácido esteárico (ácido octadenóico)**  
**Fonte: SDBS No.: 1493**

#### 5.4 ESPECTRO DE $^1\text{H}$ RMN DO TRC2-14 E TRC2-10

Ao analisar os espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TRC2-14 (Figura 17) e TRC2-10 (Figura 19), nota-se os seguintes deslocamentos para os hidrogênios, sendo os valores obtidos em ppm, para o TRC2-14: 10.1241 s (1H), 9.1781 s (1H), 5.2084 s (2H), 4.4428 t (2H), 3.2837 (H<sub>2</sub>O), 2.5072 (DMSO-D<sub>6</sub>), 1.8396 m (2H), 1.2332 s (22H), 0.8504 t (3H); e para o TRC2-10: 9.8581 s (1H), 8.8235 s (1H), 5.0019 s (2H), 4.3338 t (2H), 1.8596 t (2H), 1.285 m (22H), 0.7834 t (3H).

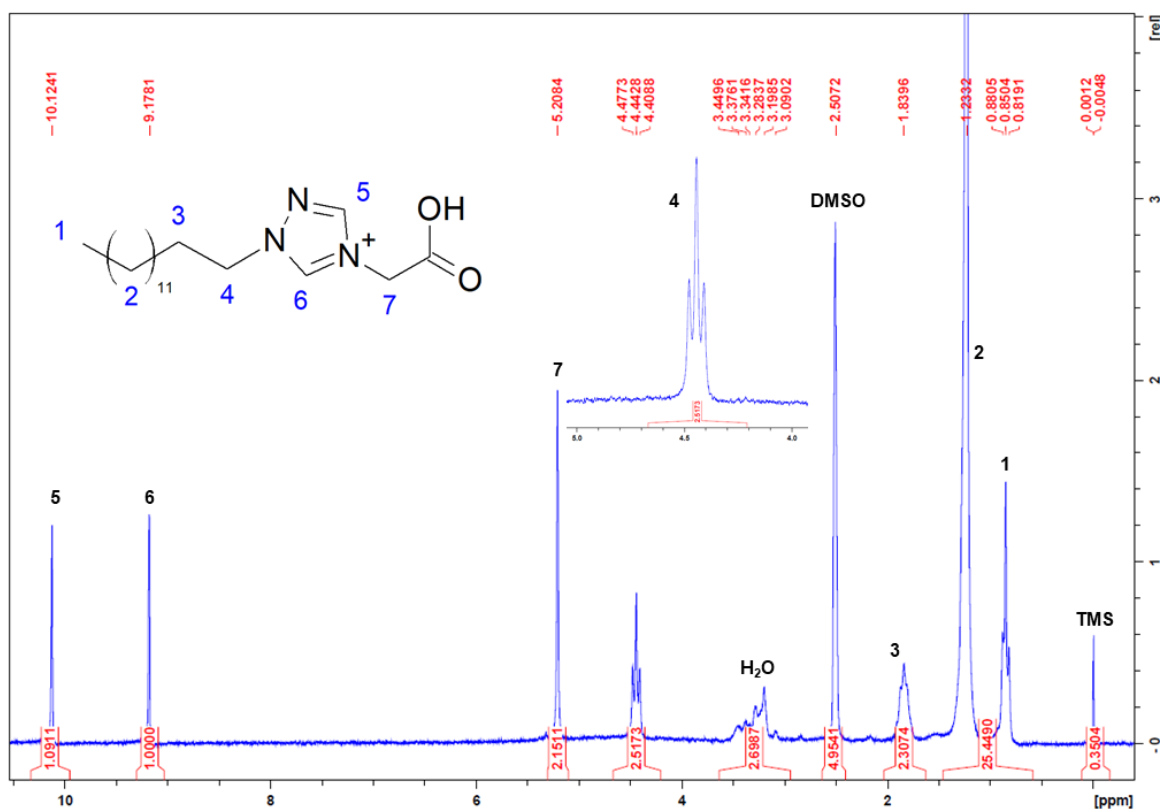


Figura 17: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TRC2-14 em  $\text{DMSO-D}_6$

Destacam-se os deslocamentos para o TRC2-14, 4.4428 ppm e 5.2084 ppm; e para o TRC2-10, 4.3338 ppm e 5.0019 ppm, os quais indicam as substituições nos nitrogênios 1 e 4 do triazol (Figura 18), respectivamente.



Figura 18: Estrutura molecular do 1,2,4 triazol.

Outro fator importante a se observar nos espectros (Figuras 17 e 19), é a ausência do pico relacionado ao hidrogênio presente na hidroxila do grupo carboxílico, o qual deveria estar presente no espectro em valor próximo a 12 ppm. A ausência desse pico deve-se ao fato desses hidrogênios serem lábeis, ou seja, há uma troca entre o hidrogênio da hidroxila do surfactante TRC2-14 (Figura 17) com o deutério do solvente  $\text{DMSO-D}_6$ , assim como a troca do hidrogênio presente na hidroxila do tensoativo TRC2-10 (Figura 19) com o deutério presente na água deuterada. E

conforme ocorrem as trocas entre o deutério do produto com o hidrogênio lábil do produto, o pico característico desse hidrogênio diminui e concomitantemente aparece o pico referente a esses hidrogênios, agora ligados ao solvente. Os picos relacionados aos solventes são bem característico e são tabelados.

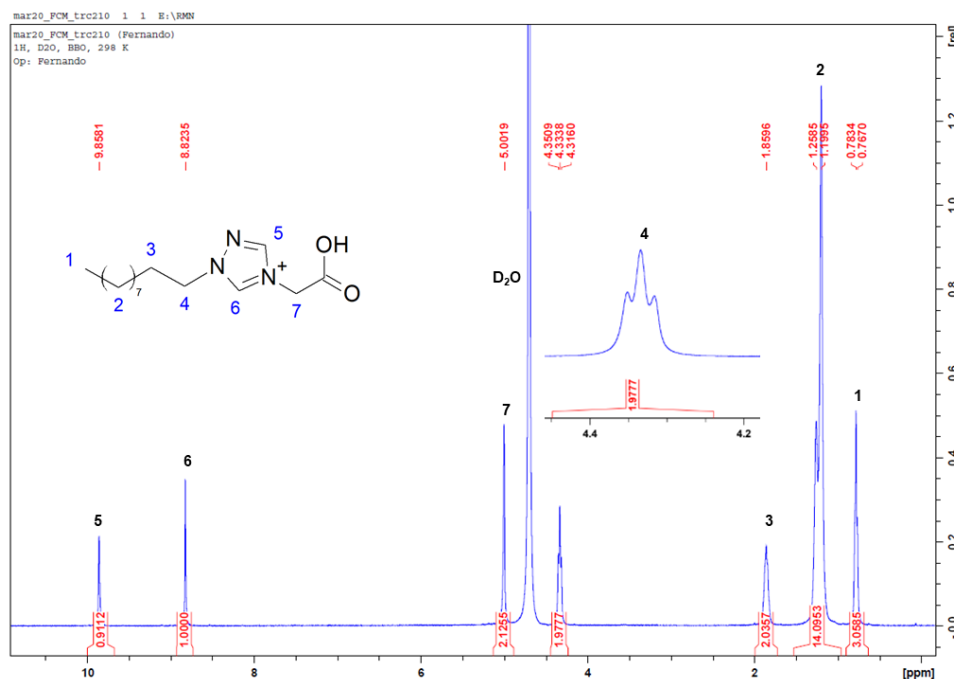


Figura 19: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TRC2-10 em água ( $\text{D}_2\text{O}$ )

O espectro do TRC2-10 em metanol- $\text{D}_4$ , o qual está apresentado na Figura 20, foi realizado aproximadamente 100 dias após a análise do TRC2-10 em água deuterada. Nesse sentido, ao visualizar os dois espectros e realizar algumas comparações, destacam-se alguns pontos importantes. Assim sendo, conforme já foi mencionado e discutido anteriormente sobre a presença de um hidrogênio lábil presente na hidroxila, notou-se também a existência de outro hidrogênio lábil, o qual está presente na ligação carbono e hidrogênio do anel triazolínico. Nessa sequência, ao comparar a área integrada dos dois espectros para o pico número 5, nota-se que com o passar do tempo o valor referente a essa integração diminui, essa diminuição deve-se a uma menor presença desse hidrogênio, o qual é facilmente trocado pelo deutério, pelo fato desse hidrogênio ser um hidrogênio ácido, pois, o mesmo encontra-se entre dois nitrogênios, sendo que um deles apresenta uma carga positiva.

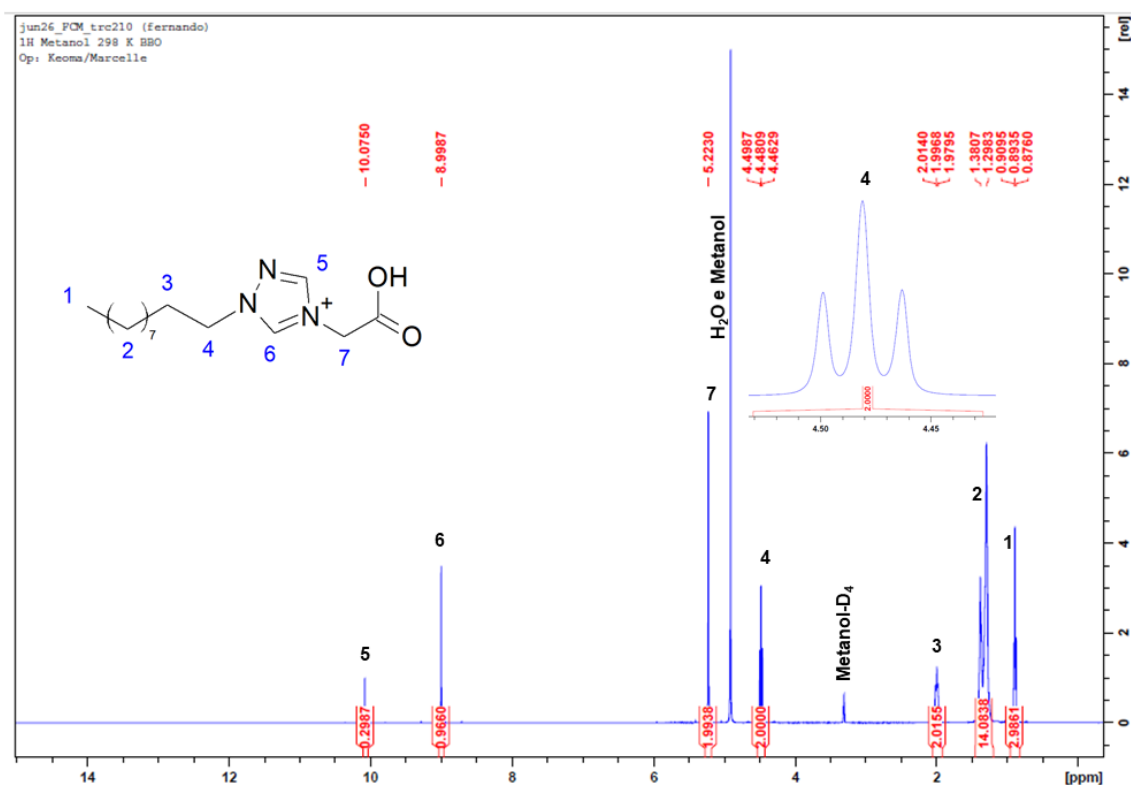


Figura 20: Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do TRC2-10 em metanol- $\text{D}_4$

Outro ponto a se destacar, é a área de integração para o pico 4, que corresponde exatamente a dois hidrogênios ( $-\text{CH}_2$ ) na qual observa-se um tripleto perfeito. Além disso, a integração de todos os outros sinais corresponde ao número de hidrogênios previsto para a molécula, como pode ser observado nos espectros das Figuras 17, 19 e 20.

### 5.5 ESPECTRO DE $^{13}\text{C}$ RMN DO TRC2-10 EM METANOL- $\text{D}_4$

Na Figura 21, há a representação do espectro de  $^{13}\text{C}$  RMN convencional desacoplado e o DEPT 135. Nesse sentido, no DEPT 135 nota-se que os carbonos com números pares de hidrogênio, possuem o sinal negativo, ou seja, os carbonos ( $-\text{CH}_2$ ) e os carbonos com o número de hidrogênios ímpares ( $-\text{CH}_3$  e  $-\text{CH}$ ), apresentam sinais positivos. Sendo assim, destacam-se os seguintes deslocamentos, referentes as ligações dos carbonos presentes na estrutura molecular do surfactante TRC2-10.



Sendo o sinal mais blindado observado em, 14.5 ppm, o qual é referente ao carbono do grupo  $-CH_3$ . Ao observar o DEPT 135, fica bastante evidente a presença dos carbonos  $CH_2$ , os quais estão entre os sinais 23.7 ppm e 33.0 ppm, sendo referentes aos carbonos da cadeia alquílica. Já os sinais 49.6 ppm e 53.7 ppm referem-se aos carbonos da ligação C-N, sendo o maior sinal atribuído ao carbono 13 (Figura 21), por estar mais próximo ao carbono carbonílico, o qual tem um caráter retirador de elétrons, tornando assim esse núcleo mais desblindado, destaca-se também a importância do DEPT 135, pois sem ele torna-se difícil a interpretação do espectro, pois o sinal que está em 49.6 ppm foi sobreposto pelo sinal do solvente. Os sinais 144.5 ppm e 146.6 ppm referem-se ao carbono 5 e carbono 3 do anel triazolínico, os quais estão ligados aos nitrogênios 1-4 e 2-4 (Figura 18), respectivamente. Nota-se que o carbono 3 possui um deslocamento levemente maior, por ele está mais próximo ao grupo carboxílico, o qual acaba aumentando a desblindagem do mesmo. E o sinal com maior desblindagem refere-se ao carbono carbonílico, o qual está deslocado em 168.7 ppm. A estrutura molecular está inserida dentro do espectro (Figura 21), sendo que cada um dos picos estão numerados e correlacionados com os seus respectivos carbonos.

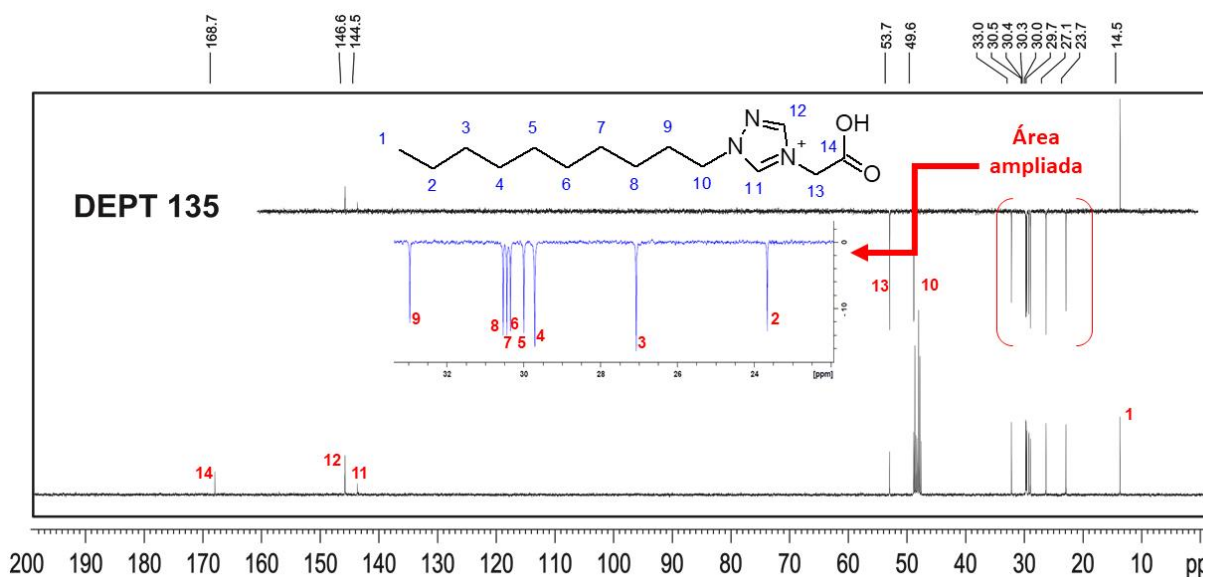
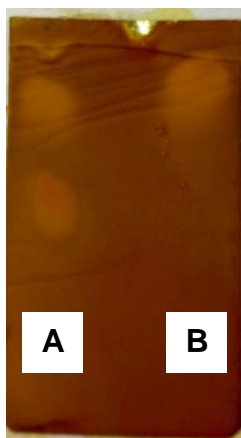


Figura 21: Espectro de  $^{13}C$  RMN e DEPT 135 do TRC2-10 em metanol- $D_4$ .

## 5.6 CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA

Durante a síntese dos surfactantes foram confeccionadas algumas lâminas de cromatografia em camada delgada (CCD), com o intuito de acompanhar o andamento da reação. Nesse sentido, durante a síntese do alquiltriazol foi montada uma lâmina, na qual em “A”, foi depositado uma pequena quantidade do produto (alquiltriazol) e no lado “B” depositou-se o 1,2,4 triazol e efetuou-se a corrida com solvente, utilizando-se como eluente o metanol. Ao observar a Figura 22, nota-se que há a presença de duas manchas na região superior da lâmina, indicando assim a presença do 1,2,4 triazol no produto, pois ambas as manchas encontravam-se na mesma região, mostrando assim que nem todo o reagente foi consumido.



**Figura 22: CCD após a terceira etapa (solução alcoólica com iodo).**

Para a segunda etapa da síntese. Nesse efetuou-se a reação entre o alquiltriazol com a 1,3-propanosultona e prontamente confeccionou-se outra lâmina, conforme pode ser visualizada na Figura 23.



**Figura 23: CCD para o surfactante TRS3-14 (solução de  $\text{KMnO}_4/\text{K}_2\text{CO}_3$ )**

Para a confecção da lâmina da Figura 23, manteve-se a mesma ordem, sendo “A” o produto e “B” o reagente 1,2,4 triazol, entretanto utilizou-se outro solvente como eluente, sendo utilizado o acetato de etila, pois o mesmo é mais apolar que o metanol. Nesse sentido, observa-se por meio da lâmina que não há mais a presença do 1,2,4 triazol no produto sintetizado, evidenciando que o mesmo foi consumido durante a primeira etapa da reação e também removido no processo de purificação.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram desenvolvidas duas rotas sintéticas para a preparação de quatro novos surfactantes zwitteriônicos derivados do triazol: TRS3-14, TRS3-10, TRC2-14 e TRC2-10, com rendimentos de 14,00%, 15,00%, 9,02% e 8,86%, respectivamente. Os mesmos foram caracterizados pelas técnicas de espectroscopia de absorção do infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , sendo analisados posteriormente e confirmando assim a estrutura dos compostos sintetizados.

De modo a melhorar os rendimentos das sínteses, pretende-se em realizar algumas alterações nos esquemas das reações fazendo alterações na rota sintética, sendo uma delas, a troca da base usada na desprotonação do 1,2,4-triazol de etóxido de sódio para carbonato de potássio, uma vez que o etóxido é uma base muito nucleofílica, contribuindo para a formação de produtos paralelos. Também cogita-se alterar algumas condições como, tempo de adição, temperatura e a quantidade de tempo da reação. É necessária também realizar uma caracterização específica para tensoativos, como por exemplo, a determinação dos valores de CMC e  $N_{ag}$ , utilizando técnicas de tensiometria e fluorimetria, respectivamente. Outro passo importante é um teste de solubilidade quantitativo detalhado através de espectroscopia UV-Vis, o qual possibilitará realizar comparações mais precisas. A partir dessas novas caracterizações, será possível pensar uma aplicabilidade para esses produtos sintetizados.

Uma possível aplicação futura para os tensoativos produzidos consiste no recobrimento de nanopartículas com núcleo magnético, de modo a utilizar as mesmas na remoção de poluentes orgânicos de águas, como pesticidas, antibióticos e outros compostos orgânicos de baixa biodegradabilidade.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, M. **Misturas sinérgicas de sulfonatos condensados de (alquil)naftaleno-formaldeído e lignossulfonatos, de utilidade em formulações agroquímicas.** DANNEMANN, S., BIGLER & IPANEMA MOREIRA. Estados Unidos da America. PI 0611503-9 A2 2006.

ANDRIOLLI, C. R. **UTILIZAÇÃO DE SÍLICA MESOPOROSA MAGNÉTICA MODIFICADA PARA ADSORÇÃO DO FÁRMACO TETRACICLINA.** 2018. Departamento de química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

BOLAND, Y. et al. Selective thin-layer chromatography of 4-R-1, 2, 4-triazoles. **Journal of Chromatography A**, v. 1141, n. 1, p. 145-149, 2007. ISSN 0021-9673.

BOOK, C. **N-TETRADECYL-N,N-DIMETHYL-3-AMMONIO-1-PROPANESULFONATE** 2019.

CHENG, C.-J. et al. Thermodynamics of micellization of sulfobetaine surfactants in aqueous solution. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 15, n. 6, p. 757-763, 2012. ISSN 1097-3958.

CHEVALIER, Y. et al. Tensioactive properties of zwitterionic carboxybetaine amphiphiles. **Langmuir**, v. 7, n. 5, p. 848-853, 1991. ISSN 0743-7463.

CHORRO, M. et al. Micellization and adsorption of a zwitterionic surfactant: N-dodecyl betaine—effect of salt. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 110, n. 3, p. 249-261, 1996. ISSN 0927-7757.

COMPANY, B.; ENERGY, G.; (BRASIL), B. N. D. D. E. E. S. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira: Relatório 4 : Tensoativos.** BNDES. Rio de Janeiro: maio, p.52. 2014

DALTIN, D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. **São Paulo: Blucher**, p. 11-35, 2011.

DE MORAES, S. L.; REZENDE, M. O. O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v. 27, p. 701-705, 2004. ISSN 0100-4042.

DRINKEL, E. et al. The chameleon effect in zwitterionic micelles: binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents. **Current opinion in colloid & interface science**, v. 18, n. 1, p. 26-34, 2013. ISSN 1359-0294.

DRINKEL, E. E. et al. Zwitterionic-surfactant-stabilized palladium nanoparticles as catalysts in the hydrogen transfer reductive amination of benzaldehydes. **The Journal of organic chemistry**, v. 79, n. 6, p. 2574-2579, 2014. ISSN 0022-3263.

EEMAN, M.; DELEU, M. From biological membranes to biomimetic model membranes. **Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement**, v. 14, n. 4, p. 719, 2010.

FARN, R. J. **Chemistry and technology of surfactants**. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 1405171790.

FELIPE, L. D. O.; DIAS, S. D. C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. 2017.

FERNANDES, S. C. et al. Gold nanoparticles dispersed in zwitterionic surfactant for peroxidase immobilization in biosensor construction. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 173, p. 483-490, 2012. ISSN 0925-4005.

GEROLA, A. P. et al. Micellization and adsorption of zwitterionic surfactants at the air/water interface. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, 2017. ISSN 1359-0294.

GOON, I. Y. et al. Controlled fabrication of polyethylenimine-functionalized magnetic nanoparticles for the sequestration and quantification of free Cu<sup>2+</sup>. **Langmuir**, v. 26, n. 14, p. 12247-12252, 2010. ISSN 0743-7463.

HERRMANN, K. Micellar properties of some zwitterionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 22, n. 4, p. 352-359, 1966. ISSN 0021-9797.

LIN, J. C. et al. Carboxylic acid functionalized imidazolium salts: sequential formation of ionic, zwitterionic, acid-zwitterionic and lithium salt-zwitterionic liquid crystals. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 22, p. 8110-8121, 2011.

LIN, M. et al. Understanding the growth mechanism of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles through a controlled shape transformation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 21, p. 11242-11250, 2013. ISSN 1932-7447.

MANIASSO, N. Micellar media in analytical chemistry. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001. ISSN 0100-4042.

MAXIMIANO, F. A. **Micelas mistas de surfatantes zwiteriônicos e catiônicos: propriedades físico-químicas e efeito na cinética de reação unimolecular**. 2003. Universidade de São Paulo

MEDINA, D. A. V. et al. Solventes supramoleculares: Uma alternativa na microextração em fase líquida para análises cromatográficas. **Scientia Chromatographica**, v. 9, n. 2, p. 83-100, 2017.

MEHTA, S. et al. Biomimetic amphiphiles: Properties and potential use. In: (Ed.). **Biosurfactants**: Springer, 2010. p.102-120.

MIRZAEI, Y. R.; TWAMLEY, B.; SHREEVE, J. N. M. Syntheses of 1-alkyl-1, 2, 4-triazoles and the formation of quaternary 1-alkyl-4-polyfluoroalkyl-1, 2, 4-triazolium

salts leading to ionic liquids. **The Journal of organic chemistry**, v. 67, n. 26, p. 9340-9345, 2002. ISSN 0022-3263.

MYERS, D. Surfactants in solution: monolayers and micelles. **Surfactant science and technology, 3rd edn.** p, p. 107-159, 2005.

NELSON, D. L. C., M. M.,. **Lehninger Principles of Biochemistry**. In fourth. 2002. p 1119.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to spectroscopy**. Cengage Learning, 2014. ISBN 128546012X.

PEDRO, R. Tensoativos—Considerações gerais e breve histórico. **Revista H &C**, 2012.

PILENI, M.-P. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. **Nature materials**, v. 2, n. 3, p. 145, 2003. ISSN 1476-4660.

PRIEBE, J. P. et al. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: the intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 46, p. 14373-14378, 2008. ISSN 1089-5647.

QU, X.; ALVAREZ, P. J.; LI, Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. **Water research**, v. 47, n. 12, p. 3931-3946, 2013. ISSN 0043-1354.

SCHLENOFF, J. B. Zwitteration: coating surfaces with zwitterionic functionality to reduce nonspecific adsorption. **Langmuir**, v. 30, n. 32, p. 9625-9636, 2014. ISSN 0743-7463.

SCHMITT, T. M. **Analysis of surfactants**. CRC Press, 2001. ISBN 0203908554.

SINGH, K.; MARANGONI, D. G. Synergistic interactions in the mixed micelles of cationic gemini with zwitterionic surfactants: the pH and spacer effect. **Journal of colloid and interface science**, v. 315, n. 2, p. 620-626, 2007. ISSN 0021-9797.

SOUZA, B. S. et al. Imidazolium-based zwitterionic surfactant: A new amphiphilic Pd nanoparticle stabilizing agent. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 833-840, 2011. ISSN 0743-7463.

SOUZA, F. D.; FIEDLER, H.; NOME, F. Zwitterionic surfactant stabilized palladium nanoparticles as catalysts in aromatic nitro compound reductions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 372-381, 2016. ISSN 0103-5053.

SOUZA, F. D. et al. Imidazolium-based zwitterionic surfactants: characterization of normal and reverse micelles and stabilization of nanoparticles. **Langmuir**, v. 31, n. 12, p. 3587-3595, 2015. ISSN 0743-7463.

SOUZA, F. D. D. Surfactantes dipolares iônicos como catalisadores e agentes estabilizantes para a preparação de nanopartículas. 2016.

TADROS, T. F. **An introduction to surfactants**. Walter de Gruyter, 2014. ISBN 3110312131.

TONDO, D. W. Síntese e estudos físico-químicos de surfactantes dipolares iônico: avaliando o efeito da ligação de íons em micelas zwitteriônicas. 2012.

TONDO, D. W. et al. Synthesis of a new zwitterionic surfactant containing an imidazolium ring. Evaluating the chameleon-like behavior of zwitterionic micelles. **Langmuir**, v. 26, n. 20, p. 15754-15760, 2010. ISSN 0743-7463.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies. **Nanoscale research letters**, v. 3, n. 11, p. 397, 2008. ISSN 1556-276X.

ZAPP, E. et al. A bio-inspired sensor based on surfactant film and Pd nanoparticles. **Analyst**, v. 138, n. 2, p. 509-517, 2013.

ZENG, G. et al. Removal and recovery of Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> by imine-functionalized magnetic nanoparticles with tunable selectivity. **Langmuir**, v. 28, n. 1, p. 468-473, 2011. ISSN 0743-7463.

ZHANG, G. et al. Nanostructured iron (III)-copper (II) binary oxide: a novel adsorbent for enhanced arsenic removal from aqueous solutions. **Water research**, v. 47, n. 12, p. 4022-4031, 2013. ISSN 0043-1354.

ZHANG, Q. et al. Arsenate removal from aqueous media by nanosized hydrated ferric oxide (HFO)-loaded polymeric sorbents: effect of HFO loadings. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 11, p. 3957-3962, 2008. ISSN 0888-5885.