UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Tiago de Angelis Cordeiro

**Novos Tensoativos Não-lônicos
para CO₂-supercrítico:
Síntese e Estudo de Algumas Propriedades**

Versão corrigida da Dissertação defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

02/05/2012

Tiago de Angelis Cordeiro

Novos Tensoativos Não-Iônicos
para CO₂-supercrítico:
Síntese e Estudo de Algumas Propriedades.

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Físico-Química).

Orientador

Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito

São Paulo

2012

Cordeiro, Tiago de Angelis. **Novos Tensoativos Não-lônicos para CO₂-supercrítico: Síntese e Estudo de Algumas Propriedades.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química).

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Cordeiro, Tiago de Angelis
C794n Novos tensoativos não-iônicos para CO₂ supercrítico : síntese
e estudo de algumas propriedades / Tiago de Angelis Cordeiro. --
São Paulo, 2012.
85p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Bazito, Reinaldo Camino

1. Fluido supercrítico : Química verde 2. Tensoativos : Físico-
química : Orgânica 3. Carboidrato I. T. II. Bazito, Reinaldo Camino,
orientador.

540qv

CDD

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Dedico essa dissertação aos meus pais,
Elizabeth e Carlos;
Aos meus irmãos, Daniel e Rafael.*

“A theory is something nobody believes, except the person who made it. An experiment is something everybody believes, except the person who made it.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por todas as oportunidades e conquistas proporcionadas em minha vida. Por elas sou eternamente grato.

Agradeço ao Prof. Reinaldo Camino Bazito, pela orientação e convivência durante estes anos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro, que permitiu com que me dedicasse exclusivamente ao meu projeto.

Aos amigos de GPQVA e demais laboratórios, pela troca de conhecimento e experiência únicos, além de muitos momentos alegres pelos quais passamos juntos.

Aos funcionários do IQ-USP pelo auxílio, direto e indireto, para que o meu projeto fosse concluído.

Por último um agradecimento bastante especial aos meus pais, por todas as oportunidades que me proporcionaram e pelo seu amor, imensurável.

ABSTRACT

Cordeiro, Tiago de Angelis. **New Nonionic Surfactants for Supercritical CO₂: Synthesis and Study of Some Properties**. 2012. 85 p. Master's Dissertation presented to the Instituto de Química of the Universidade de São Paulo for the obtention of the Master's in Chemistry (Physical Chemistry).

Supercritical CO₂ (sc-CO₂) is a good solvent for non-polar or almost non-polar substances with low molecular mass. In order to turn this medium into a better solvent for a wider range of substances, we developed 8 new surfactants, six of them sugar derivatives (N-methyl-D-glucamine, 2-D-Glucosamine and Sorbitan), and three of them vegetable oil derivatives (palm and linseed). The surfactants have either acetate (peracetylated) or t-butyl-glycidyl ether as CO₂-philic groups, and as CO₂-phobic group, dodecanoate, that can provide an "apolar" environment in aggregates that might be formed in sc-CO₂.

The solubility and phase behavior of these new surfactants in sc-CO₂ were investigated, and they showed to be very soluble presenting low cloud pressures comparable to fluorinated surfactants (that are more aggressive from an environmental perspective). The polarity that these new surfactants brought to the medium was verified through the solvatochromic analysis, using the Reichardt's dye (Betaine-30) and pyrene fluorescence, which showed promising results, with polarities similar to medium chain alcohols or chlorinated solvents.

Keywords: (Supercritical fluids, surfactants, carbohydrates, green chemistry)

RESUMO

Cordeiro, Tiago de Angelis. **Novos Tensoativos Não-Iônicos para CO₂-supercrítico: Síntese e Estudo de Algumas Propriedades**. 2012. 85 p. Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Físico-Química).

O CO₂ supercrítico (CO₂-sc) é um bom solvente para substâncias apolares e pouco polares de baixa massa molecular. A fim de tornar este meio um melhor solvente para uma gama maior de substâncias, desenvolvemos 8 novos tensoativos, sendo seis derivados de açúcares (N-metil-D-glucamina, 2-D-Glucosamina e Sorbitano) e três derivados de óleos vegetais (linhaça e palma). Os tensoativos possuem como grupos CO₂-fílicos, o acetato (peracetilados) ou o t-butil-glicidil-éter, e como grupo CO₂-fóbico o dodecanoato, que pode proporcionar um ambiente “apolar” em eventuais agregados formados em CO₂-sc.

A solubilidade e o comportamento de fase destes novos tensoativos em CO₂-sc foram investigados, mostrando-se bastante solúveis e apresentando pontos de névoa comparáveis a outros tensoativos fluorados (mais agressivos, do ponto de vista ambiental). A polaridade que estes tensoativos agregam ao meio foi verificada através de análises de solvatocromismo, utilizando o corante de Reichardt (Betaína-30) e fluorescência de pireno, as quais mostraram resultados bastante promissores, obtendo-se polaridades baixas e médias (similares a álcoois de cadeia média ou solventes clorados).

Palavras-chave: (Fluidos supercríticos, tensoativos, carboidratos, química verde)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Dióxido de carbono supercrítico	1
1.2. Tensoativos para CO ₂ -sc.....	4
1.3. Interações soluto-solvente em CO ₂ -sc.....	9
1.4. Tensoativos derivados de açúcar	11
1.4.1. Derivados da N-metil-D-glucamina.....	14
1.4.2. Derivados da 2-D-glucosamina	14
1.4.3. Derivados do sorbitano.....	15
1.5. Óleos vegetais para obtenção de tensoativos	16
1.5.1. Óleo de linhaça.....	16
1.5.2. Tensoativos derivados do óleo de palma.....	17
2. OBJETIVOS.....	19
3. PARTE EXPERIMENTAL	21
3.1. Reagentes e solventes	21
3.2. Equipamentos	22
3.3. Métodos cromatográficos	23
3.3.1. Cromatografia gás-líquido	23
3.3.2. Cromatografia em camada delgada (TLC).....	24
3.3.3. Cromatografia “flash” em coluna	24
3.4. Síntese dos precursores dos tensoativos	25
3.4.1. Cloreto de dodecanoíla	25
3.4.2. 2-Dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose	25
3.4.3. N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida.....	27
3.4.4. Ésteres metílicos derivados do óleo de linhaça	28
3.4.5. Oxidação dos ésteres metílicos do óleo de linhaça	29
3.5. Síntese dos Tensoativos Peracetilados	31
3.5.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada	31
3.5.2. N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada	32
3.5.3. Monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado	34

3.5.4.	Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado.....	36
3.5.5.	Dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada	37
3.5.6.	Ésteres metílicos oxidados peracetilados do óleo de linhaça	38
3.6.	Síntese dos tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter.....	38
3.6.1.	2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose derivatizada com t-butil-glicidil éter	39
3.6.2.	N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida derivatizada com tert-butil-glicidil éter	40
3.6.3.	Ésteres metílicos derivados do óleo de linhaça derivatizado com t-butil-glicidil éter	41
3.7.	Análise de massa de alta resolução (MicroTOF)	42
3.8.	Estudo do comportamento de fase dos compostos em CO ₂ -sc (monitor de fases)	42
3.9.	Medidas de solvatocromismo	44
3.10.	Fluorescência de pireno	45
3.11.	Teste de aplicação em organocatálise.....	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1.	Síntese dos tensoativos.....	48
4.2.	Comportamento de fase dos tensoativos em CO ₂ -sc.....	51
4.2.1.	Tensoativos peracetilados	51
4.2.2.	Tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter	56
4.2.3.	Discussão dos resultados obtidos	57
4.3.	Medidas de solvatocromismo utilizando o corante de Reichardt (ET30)	59
4.3.1.	Tensoativos peracetilados	59
4.3.1.1.	2-.....	59
4.3.2.	Tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter	61
4.3.3.	Discussão dos resultados obtidos	62
4.4.	Fluorescência de pireno	63
4.5.	Teste de aplicação em organocatálise.....	64
5.	CONCLUSÃO.....	65
6.	REFERÊNCIAS.....	67
7.	Anexos	78
7.1.	Espectros de RMN- ¹ H dos tensoativos	78

7.1.1.	2-aciloamido-2-deoxi-D-glucopiranoose peracetilada	78
7.1.2.	2-aciloamido-2-deoxi-D-glucopiranoose derivatizada com tert-butil-glicidil éter	79
7.1.3.	N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada	80
7.1.4.	Monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado	81
7.1.5.	Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado	82
7.1.6.	Óleo de linhaça (ésteres) peracetilados	83
7.1.7.	Óleo de linhaça (ésteres) derivatizados com tert-butil-glicidil éter	84
7.1.8.	Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada	85

Lista de Figuras

Figura 1 – Diagrama de fase (plano p-T) para o dióxido de carbono calculado usando a equação de estado de Span e Wagner (Span; Wagner, 1996).....	1
Figura 2 - Diagrama de densidade x pressão para o CO ₂ , mostrando sua grande variação, especialmente em condições próximas ao ponto crítico (Landau; Lifshitz, 1980).	2
Figura 3 - Representação de uma micela e de uma micela reversa(Sun, 2002).....	5
Figura 4 - Esquema de uma micela reversa em CO ₂ -sc.	6
Figura 5 - Influência do solvente na banda de transferência de carga intramolecular da Betaína (Nunes, 2010).	10
Figura 6 - Alguns precursores para novos tensoativos à base de açúcares (aldoses e dissacarídeos) (Ruiz, 2008).....	12
Figura 7 - Representação esquemática do monitor de fases: 1- Cilindro de CO ₂ , 2- Bomba de pressurização do CO ₂ , 3- Célula de volume variável, 4- Recipiente de vidro para inserção do tensoativo na célula, 5- Bomba de pressurização da célula, 6- Janela de Safira, 7- Instrumentos, 8- Monitor e 9- Tubo de ensaio para coleta de resíduos da despressurização da célula.	43
Figura 8 - Aparelhagem adaptada para as medidas de fluorescência de pireno em condições de CO ₂ -sc.....	46
Figura 9 - Medidas de fluorescência para o sistema contendo dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada	46

Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Absorvância vs. comprimento de onda referente à Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada	45
Gráfico 2 - Pressão de névoa vs. Temperatura para a 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.....	52
Gráfico 3 - Pressão de névoa vs. Temperatura para o Monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.....	53
Gráfico 4 - Pressão de névoa vs. Temperatura para o Monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.....	54
Gráfico 5 - Pressão de névoa vs. Temperatura ao Óleo de linhaça (ésteres) peracetilado em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas	55
Gráfico 6 - Pressão de névoa vs. Temperatura referente ao Óleo de linhaça (ésteres) derivatizado com t-butil-glicil éter em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas	57

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Pontos críticos de algumas substâncias de interesse como fluidos supercríticos (Arai; Sako; Takebayashi, 2002).	3
Tabela 2 – Algumas aplicações do CO ₂ -sc (Chattopadhyay et al., 2001; Kajimoto, 1999; Sun, 2002)	3
Tabela 3 - Alguns tensoativos usados em CO ₂ -sc.	7
Tabela 4 - Aplicações dos tensoativos em CO ₂ -sc (Munshi; Bhaduri, 2009; Noyori, 1999; Sun, 2002).....	8
Tabela 5 - Disponibilidade de matérias-prima à base de carboidratos.....	11
Tabela 6 - Campos de aplicação e capacidade de produção estimada para alguns tensoativos à base de açúcar (Ruiz, 2008).	13
Tabela 7 - Dados de RMN- ¹ H para a 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (DMSO-d ₆ , 200MHz).	27
Tabela 8 - Dados de RMN- ¹ H da N,N-metil-dodecanoil-D-Glucamida (DMSO-d ₆ , 200MHz).....	28
Tabela 9 - Dados de RMN- ¹ H para a 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose peracetilada.....	32
Tabela 10 - Dados de RMN- ¹ H para a N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada.....	34
Tabela 11 - Dados de RMN- ¹ H para o monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado.	36
Tabela 12 - Dados de RMN- ¹ H para o Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado.	36
Tabela 13 - Dados de RMN- ¹ H para a dietanolamida peracetilada.....	37
Tabela 14 - Dados de RMN- ¹ H para a 2-aciloamido-2-deóxi-D-glucopiranosose derivatizada com tert-butil-glicidil éter.	40
Tabela 15 – Tensoativos peracetilados sintetizados neste trabalho.	48
Tabela 16 – Tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter sintetizados neste trabalho.	50
Tabela 17 – Pressões de névoa para a 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada (1% m/m) em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.....	52

Tabela 18 - Pressões de névoa para o monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado (1% m/m) em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.	53
Tabela 19 - Pressões de névoa para o monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado (1% m/m) em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.	54
Tabela 20 - Pressões de névoa para os ésteres metílicos do óleo de linhaça (1% m/m) em CO ₂ -sc.	55
Tabela 21 - Pressões de névoa para os ésteres metílicos do óleo de linhaça (1% m/m) em CO ₂ -sc, a diversas temperaturas.	57
Tabela 22 - Valores de λ Max obtidos experimentalmente e seu respectivo valor de ET (30).	59
Tabela 23 - Valores de λ Max obtidos experimentalmente e seu respectivo valor de ET (30).	61
Tabela 24 - Valores de λ_{Max} obtidos experimentalmente e seu respectivo valor de ET (30).	61
Tabela 25 - Valores de E _T (30), a 35 °C, para alguns tensoativos estudados.	62
Tabela 26 - Valores da razão I ₁ /I ₃ para os tensoativos testados.	63

1. INTRODUÇÃO

1.1. Dióxido de carbono supercrítico

O ponto crítico de uma substância é a condição de pressão e temperatura acima da qual não é mais possível liquefazê-la, tornando os estados, líquido e vapor, indistinguíveis (Clifford, 1999; Mills, 1995). A curva de equilíbrio de fases (linha de coexistência) líquido-vapor da substância termina no seu ponto crítico (p_c , T_c), o que é ilustrado para o dióxido de carbono na Figura 1. Nessa condição o seu estado físico passa a ser descrito como um “*fluido supercrítico*”, com propriedades únicas, intermediárias entre líquido e gás (Mills, 1995). Eles possuem, por exemplo, densidades semelhantes às de líquidos, mas difusividades e viscosidades semelhantes às de gases (Clifford, 1999).

Figura 1 – Diagrama de fase (plano p-T) para o dióxido de carbono calculado usando a equação de estado de Span e Wagner (Span; Wagner, 1996).

A pressão e a temperatura podem ser ajustadas para alterar essas propriedades, em especial a densidade e, consequentemente, a capacidade destes fluidos como solventes, conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Diagrama de densidade x pressão para o CO₂, mostrando sua grande variação, especialmente em condições próximas ao ponto crítico (Landau; Lifshitz, 1980).

A Tabela 1 mostra os pontos críticos para algumas substâncias com potencial aplicação como solventes supercríticos ou similares. Normalmente o ponto crítico de uma substância (temperatura e pressão críticos) aumenta com o aumento de sua polaridade (Bartscherer; Minier; Renon, 1995; Gale; Fulton; Smith, 1987), o que torna o uso de solventes supercríticos polares, como a água e a amônia, impraticável para a maioria das aplicações. Em contrapartida, o uso de fluidos apolares limita-se a algumas aplicações, devido à baixa solubilidade de compostos polares nestes fluidos, tornando necessário o uso de co-solventes ou tensoativos para auxiliar na solubilização destes compostos (Sun, 2002).

O dióxido de carbono no seu estado supercrítico (CO₂-sc) é um dos solventes alternativos com bom potencial de aplicação, pois ele é barato, abundante, atóxico, não inflamável e é facilmente removido do sistema (uma simples despressurização), além de apresentar um ponto crítico acessível ($P_c = 73,8$ bar e $T_c = 31,1^\circ\text{C}$). Ele é considerado uma alternativa “verde” com relação aos solventes orgânicos tradicionais por não ser considerado um composto orgânico volátil e por não ter restrições para sua aplicação na indústria alimentícia ou farmacêutica. A Tabela 2 traz algumas aplicações do dióxido de carbono no estado “supercrítico” (Chattopadhyay et al., 2001; Kajimoto, 1999; Mchugh; Krukonis, 1994; Sun, 2002).

Tabela 1 – Pontos críticos de algumas substâncias de interesse como fluidos supercríticos (Arai; Sako; Takebayashi, 2002).

Substância	T_c (°C)	P_c (bar)
CH₄	-82	45
CO₂	31	73
C₂H₆	32	48
C₃H₈	97	42
NH₃	133	111
H₂O	374	218

Tabela 2 – Algumas aplicações do CO₂-sc (Chattopadhyay et al., 2001; Kajimoto, 1999; Sun, 2002)

Aplicações do CO₂-sc	Exemplo
Extrações	Descafeinação do café
Limpeza	Remoção de máscara em semicondutores
Reações químicas	Produção do Teflon
Micronização	PGSS = particle generation from gas-saturated solutions
Veículo (revestimento)	Processo UNICARB (Union Carbide)
Cromatografia	---

A grande desvantagem do CO₂ é o fato dele ser um fraco solvente para muitos compostos polares e apolares, sendo um bom solvente para pequenas moléculas. Acreditava-se que o CO₂ possuía propriedades similares às do hexano, baseado em cálculos de parâmetro de solubilidade; até que McFann et. al. mostrou que o momento de quadrupolo do CO₂ aumenta o parâmetro de solubilidade

calculado em 20%(Mcfann; Johnston; Howdle, 1994; Mcfann et al., 1993). Consequentemente, o uso apenas do parâmetro de solubilidade pode ser errôneo. Para contornar esse problema, o uso da razão polarizabilidade / volume foi sugerido como um melhor parâmetro para se estimar a capacidade do CO₂ como solvente, o que indicou que ele é um solvente fraco(Mcfann; Johnston; Howdle, 1994). O CO₂ possui baixa polarizabilidade.

Algumas interações intermoleculares específicas foram estudadas entre o CO₂ e alguns polímeros solúveis neste meio(Kazarian et al., 1996; Meredith et al., 1996; Mertdogan; Dinoia; Mchugh, 1997; Rindfleisch; Dinoia; Mchugh, 1996). O CO₂ é um ácido de Lewis fraco e pode participar em interações do tipo ácido-base de Lewis. Estudos utilizando espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier demonstraram que o CO₂ interage com polímeros contendo grupos funcionais doadores de elétrons(Kazarian et al., 1996; Meredith et al., 1996).

Embora os fatores que governam a solubilidade em CO₂ não estejam totalmente elucidados, algumas classes de compostos já foram identificadas por apresentarem uma elevada solubilidade em CO₂-sc, tais como os compostos fluorados, siliconados, peracetilados e hidrocarbônicos oxigenados.

1.2. Tensoativos para CO₂-sc

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, que possuem duas regiões de polaridade diferentes: polar (ou hidrofílica) e apolar (ou hidrofóbica). São compostos capazes de reduzir a tensão superficial e auxiliam na solubilização de compostos hidrofílicos em solventes hidrofóbicos, ou vice-versa, devido à sua natureza anfifílica. Os tensoativos são capazes de formar micelas, agregados esféricos dispostos de modo que o segmento hidrofílico interaja com a fase aquosa, enquanto que o segmento lipofílico interage com a fase orgânica.

A estrutura de uma micela típica é representada pela Figura 3. A estrutura oposta, chamada de micela reversa, também pode ser formada (Figura 3), onde o segmento lipofílico interage com a fase orgânica e contínua, enquanto que o grupo de cabeça, hidrofílico, direciona-se para o núcleo da micela, interagindo com a fase aquosa. A classificação mais comum dos surfatantes é através da carga do grupo hidrofílico. Eles podem ser aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou Zwitteriônicos.

Figura 3 - Representação de uma micela e de uma micela reversa(Sun, 2002).

Devido aos seus baixos valores de constante dielétrica, ξ , e polarizabilidade por volume, α/v , o CO_2 é um solvente fraco para moléculas de alto peso molecular ou para moléculas hidrofílicas (polares), como aminoácidos, proteínas e muitos polímeros. Uma forma de tornar o CO_2 apropriado para essas moléculas é através do uso de moléculas anfifílicas (tensoativos) para criar micelas reversas ou microemulsões(Goetheer; Vorstman; Keurentjes, 1999).

No caso do CO_2 -sc, a molécula de tensoativo precisa apresentar uma região com afinidade por esse meio (CO_2 -fílica, equivalente a região hidrofóbica de um tensoativo comum em meio aquoso) e uma região sem afinidade pelo meio (CO_2 -fóbica, equivalente à região hidrofílica num tensoativo comum em meio aquoso). Alguns exemplos de tensoativos para CO_2 -sc estão na Tabela 3.

A região CO_2 -fóbica é constituída por grupos iônicos ou não-iônicos e é denominada de cabeça ou grupo polar do tensoativo. A região CO_2 -fílica constitui-se normalmente de uma ou mais cadeias carbônicas, fluorocarbônicas ou siloxânicas, contendo de oito a dezesseis átomos de carbono, sendo denominada cauda ou grupo apolar do tensoativo.

Devido à sua estrutura (parte hidrofóbica, parte hidrofílica) os tensoativos tendem a formar agregados (a fim de diminuir a energia livre do sistema) quando se atinge uma determinada concentração em solução, chamada de concentração

micelar crítica (c.m.c.). A parte CO_2 -fóbica (comumente chamada de grupo de cabeça) se mantém em contato com a fase polar, enquanto que a parte CO_2 -fílica (chamada de cauda do tensoativo) se mantém em contato com a fase apolar, formando uma micela reversa. A figura 4 esquematiza uma micela reversa.

Figura 4 - Esquema de uma micela reversa em CO_2 -sc.

Em 1987 foram publicadas as primeiras observações da formação de micelas reversas em fluido supercrítico (Gale et. al., 1987). Usando o bis(2-etil-hexil) sulfosuccinato de sódio (AOT) é possível dissolver até 10 moléculas de água por molécula de tensoativo (w_0) em propano líquido à 110°C e 250 bar (Gale; Fulton; Smith, 1987).

Mais de 130 tensoativos comercialmente utilizados foram testados por Consani e Smith no intuito de verificar a formação de micelas reversas em CO_2 -sc (Consani; Smith, 1990). O fato da maioria dos tensoativos apresentarem baixa solubilidade fez com que Consani e Smith atribuíssem esse fato à três fatores: baixa interação CO_2 -cauda do tensoativo, à favorável interação água-grupo de cabeça do tensoativo, e associações grupo de cabeça-cauda do tensoativo. Isto sugere que as interações cauda-cauda se sobrepõem à interação cauda- CO_2 nesses sistemas. Tensoativos não-iônicos, no entanto, exibiram razoável solubilidade em CO_2 a pressões moderadas.

Para contornar estes problemas, Hoefling sintetizou tensoativos com favorável interação cauda- CO_2 (Hoefling et al., 1993). Para este propósito, grupos funcionais com baixo parâmetro de solubilidade, baixo parâmetro de polarizabilidade e ácidos de Lewis, tais como dimetil siloxanos, óxidos de hexafluoropropilenos e grupos fluoroalquils, foram escolhidos. Os tensoativos sintetizados apresentaram alta solubilidade em CO_2 a pressões moderadas.

Tabela 3 - Alguns tensoativos usados em CO₂-sc.

Fluorados	
<p>$m, n = 7, 4 ; 8, 4 ; 7, 7 ; 8, 8$</p>	FmHn (sulfatos de cadeia dupla)
<p>$n = 4, 6$</p>	Bis(1 <i>H</i> ,1 <i>H</i> , ω <i>H</i> -perfluoroalquil) fosfato de amônio (di-HCFn-P)
Siloxânicos	
	Monasil PCA
<p>PE= (CH₂)₃-O-(C₂H₄O)_x-(C₃H₆O)_y-H</p>	KF-6017
Hidrocarbônicos e Oxigenados	
	Bis(2-etilexil)- 2-sulfossuccinato de sódio (AOT)
	TRITON $n=10$, TX-100 / $n=8$, TX-45 poli(etilenoglicol) <i>t</i> -octilfenil éteres
Acetilados	
	Poli (acrilato de metila)
	sorbitol hexaacetato

Referências: (Da Rocha; Johnston, 2000; Dupont et al., 2004; Eastoe et al., 2005; Eastoe et al., 2001; Fan et al., 2005; Gold et al., 2006; Hoeffling et al., 1993; Potluri et al., 2002; Shen et al., 2003; Steytler et al., 2001)

Hoefling identificou três critérios para a formação de micelas reversas em CO₂-sc:

- i) A(s) cauda(s) deve apresentar CO₂-filicidade, o que requer uma baixa densidade de energia coesiva. Elevada interação CO₂-cauda favorece tanto o particionamento em CO₂ quanto a curvatura da interface em torno da fase água (fase polar), bem como enfraquece as interações micela-micela;
- ii) O tensoativo deve conter duas caudas ligadas ao grupo de cabeça ou uma cauda ramificada, para favorecer a curvatura da interface em torno da água (fase polar);
- iii) O grupo de cabeça deve formar ligação de hidrogênio com a água, como força motriz para a agregação. Caso contrário o tensoativo pode preferir formar uma fase condensada ao invés de uma micela reversa.

A CO₂-filicidade da cauda do tensoativo pode ser aumentada incorporando grupos com baixo parâmetro de solubilidade, baixa polarizabilidade e/ou doadores de elétrons (considerando o fato de que o CO₂ é um ácido de Lewis fraco). A Tabela 4 apresenta algumas aplicações dos tensoativos em CO₂-sc.

Tabela 4 - Aplicações dos tensoativos em CO₂-sc (Munshi; Bhaduri, 2009; Noyori, 1999; Sun, 2002).

Aplicações
Separações ambientais
Lavagem a seco
Catálise enzimática
Polimerização em dispersão
Polimerização em emulsão
Cromatografia
Reações heterogêneas

1.3. Interações soluto-solvente em CO₂-sc

Numerosos estudos experimentais foram, e têm sido conduzidos, a fim de elucidar as interações soluto-solvente em fluidos supercríticos (Dupont et al., 2002; Eastoe; Dupont; Steytler, 2003; Eastoe; Gold, 2005; Eastoe et al., 2002; Fan et al., 2005; Fink et al., 1999; Gold et al., 2006; Hoeffling et al., 1993; Kajiya; Mouri; Saitow, 2008; Keiper et al., 2002; Potluri et al., 2003; Shen et al., 2003). Em particular, questões como o papel do fluido supercrítico na solvatação e a dependência das interações soluto-solvente em relação à densidade do fluido têm sido amplamente estudadas.

Resultados obtidos mostram que o volume molar parcial, v_2 , se torna muito alto e negativo conforme nos aproximamos do ponto crítico do solvente (Debenedetti, 1987; Eckert et al., 1986; Ehrlich; Fariss, 1969; Ehrlich; Wu, 1973; Ji et al., 1995; Johnston; Haynes, 1987; Peck; Mehta; Johnston, 1989; Simmons; Mason, 1972; Wu; Ehrlich, 1973). Os resultados foram interpretados em termos de um colapso do solvente sobre o soluto em condições próximas ao ponto crítico do solvente, o qual serviu como um precursor para o conceito de *clustering* soluto-solvente. Técnicas de espectroscopia molecular, especialmente a absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis) e fluorescência (Chen; Shen; Han; Yonker; Smith, 1988), têm sido amplamente utilizadas na investigação destas interações em fluidos supercríticos, com o auxílio de sondas moleculares, tais como as sondas de Kamlet-Taft (escala π^*) para polaridade / polarizabilidade (Kamlet; Abboud; Taft, 1977; Kamlet et al., 1979), pireno (escala Py) (Dong; Winnik, 1982, 1984) e corantes orgânicos solvatocrômicos.

Solvatocromismo é uma técnica utilizada para investigar as interações moleculares em solução, onde mudanças na polaridade do meio podem afetar substancialmente as propriedades fotofísicas de betaínas, merocianinas e outros corantes, levando a modificação na forma, posição e intensidade de absorção no espectro destas moléculas (Pinheiro; De Melo).

Dentre os corantes mais utilizados, um interesse especial tem sido dado à Betaína-30, ou corante de Reichardt (2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-N-piridínio)-fenolato), no qual a transferência de carga do fenolato para o anel piridínio corresponde a uma transição bem definida em uma posição distinta no espectro visível. Devido à natureza zwitteriônica do estado fundamental da betaína-30, as transições $S_0 \rightarrow S_1$ e

$\pi \rightarrow \pi^*$ são muito sensíveis à polaridade do meio (diferença - GAP - entre o estado fundamental e o estado excitado aumenta com o aumento da polaridade do meio) (Pinheiro; De Melo; Yonker; Smith, 1988).

Esta elevada variação na frequência levou Reichardt a propor uma escala denominada E_T (30), uma classificação empírica da polaridade de diferentes solventes em comparação ao solvatocromismo observado utilizando-se a betaína-30 (Nunes, 2010).

A escala de polaridade E_T (30) é, em si, definida como a energia de transição molar $\pi \rightarrow \pi^*$ da banda de absorção solvatocrômica de maior comprimento de onda, associada à transferência de carga intramolecular.

A mudança da posição de uma banda de absorção com o aumento da polaridade do solvente pode conduzir a um deslocamento hipsocrômico (desvio para o azul) também designado solvatocromismo negativo, ou a um deslocamento batocrômico (desvio para o vermelho) também denominado solvatocromismo positivo. O solvatocromismo negativo ocorre quando o estado fundamental é mais dipolar que o primeiro estado excitado e, portanto, mais estabilizado por solventes polares (estado de Franck-Condon), enquanto o solvatocromismo positivo ocorre na situação inversa (estado excitado mais dipolar que o estado fundamental).

Figura 5 - Influência do solvente na banda de transferência de carga intramolecular da Betaína (Nunes, 2010).

1.4. Tensoativos derivados de açúcar

Os tensoativos a base de açúcar são caracterizados, principalmente, por possuir um grupo hidrofílico derivado de carboidrato em sua parte polar. Esta característica estrutural, juntamente com as inúmeras possibilidades de interação entre o grupo de cabeça hidrofílico do açúcar com a cadeia alquila hidrofóbica, fornece propriedades físico-químicas únicas para estes tensoativos(Ruiz, 2008).

Apesar do interesse desses anfifílicos ser tradicionalmente acadêmico (Balzer; Luders, 2000; Király; Findenegg, 2000; Kumpulainen; Persson; Eriksson, 2004a, 2004b; Kumpulainen et al., 2005; Matsson; Kronberg; Claesson, 2004; Muruganathan et al., 2003; Nickel; Förster; Rybinski, 1996; Ruiz, 2008; Stubenrauch, 2001), eles tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, abrindo novas áreas de pesquisa em ciências de superfície e coloidal, de perspectivas fundamentais e tecnológicas. Dentre as propriedades características destes tensoativos uma notória é que, em sua maioria, eles são produzidos a partir de fontes renováveis e possuem excelente comportamento, do ponto de vista ambiental (Holmberg, 2001; Rojas et al., 2009; Ruiz, 2008). Atualmente, existe uma clara tendência em substituir os tensoativos convencionais por outros compostos ambientalmente compatíveis(Holmberg, 2001).

A Tabela 5 apresenta a disponibilidade de algumas matérias-prima utilizadas.

Tabela 5 - Disponibilidade de matérias-prima à base de carboidratos.

	Volume de produção [t/ano]	Preço médio [€/Kg]
Sacarose	150.000.000	0,25
Glicose	30.000.000	0,30
Sorbitol	650.000	1,80

Fonte: Lichtenthaler, F.W., Methods and Reagents for Green Chemistry, Wiley-Interscience, 2007(Lichtenthaler, 2007).

Figura 6 - Alguns precursores para novos tensoativos à base de açúcares (aldoses e dissacarídeos) (Ruiz, 2008).

Com isso, muitos grupos de pesquisa estão se envolvendo no desenvolvimento de novos tensoativos, na caracterização do seu comportamento em solução e na interface, e no estabelecimento das relações estrutura-propriedades, assim como na procura de novas aplicações industriais para estes materiais. A Tabela 6 apresenta os campos de aplicação e a estimativa de produção de alguns tensoativos utilizados.

Tabela 6 - Campos de aplicação e capacidade de produção estimada para alguns tensoativos à base de açúcar (Ruiz, 2008).

	Fornecedores	Aplicação	Capacidade de produção mundial [t/ano]
Ésteres do sorbitano	Akzo Nobel, Cognis, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku, Kao, Riken Vitamin, SEPPIC	Produtos farmacêuticos, higiene pessoal, alimentos, fibras, agrotóxicos, tintas, explosivos	20.000
Ésteres da sacarose	Cognis, Croda, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku, Evonik/ Goldschmidt, Mitsubishi- Kagaku, Sisterna, Jiangsu Weixi	Alimentos, produtos farmacêuticos, higiene pessoal	< 10.000
Alquil poliglicosídeos	Akzo Nobel, BASF, China Research Institute of Daily Chemical Industry, Cognis, Dai-Ichi Kogyo Seiyaku, Kao, LG, SEPPIC	Higiene pessoal, detergentes, agroquímica	85.000

Atualmente os tensoativos a base de açúcares mais importantes são os alquilpoliglicosídeos, os ésteres do sorbitano, as N-metil-glucamidas e os ésteres da sacarose, sendo utilizados também derivados de lactose, de xilose e de resíduos de carboidratos do processamento de hemicelulose (polissacarídeos).

1.4.1. Derivados da N-metil-D-glucamina

A produção de ácidos graxos derivados da glucamida envolve, inicialmente, a reação da glicose com metil amina em condições redutivas (Esquema 1). Em uma etapa posterior, a glucamina reage com ésteres metílicos de ácidos graxos formando a amida correspondente. Comparada com os alquilpoliglicosídeos, os ácidos graxos derivados da glucamida possuem apenas uma molécula de carboidrato ligada à cadeia do tensoativo, sendo esta uma das razões para que estes tensoativos sejam menos solúveis em água e tenham uma tendência maior a se cristalizar nestas condições.

Esquema 1 – Obtenção da N-metil-D-Glucamina

1.4.2. Derivados da 2-D-glucosamina

A 2-D-glucosamina é um amino açúcar produzido comercialmente a partir da hidrólise do exoesqueleto de crustáceos (rico em quitina) ou, mais raramente, por fermentação. A 2-D-glucosamina é uma matéria-prima interessante para a produção de tensoativos derivados de açúcar, pois, assim como no caso da N-metil glucamina, possui, além dos grupos -OH comuns aos demais açúcares, um grupo -NH_2 (ou -NH para a glucamina), que possibilita sua derivatização com um certo grau de seletividade, sem que seja necessário recorrer a esquemas de proteção/desproteção bastante comuns na obtenção de derivados bem definidos de açúcares (Foster; Horton, 1959).

1.4.3. Derivados do sorbitano

Os ésteres do sorbitano têm sido usados nas últimas duas décadas, desde quando os primeiros processos industriais foram desenvolvidos para sua manufatura(Ruiz, 2008).

Num primeiro processo, realizado em duas etapas (Esquema 2), o sorbitol é desidratado na presença de um ácido (p.e., NaH_2PO_3) para formar o 1,4-sorbitano (isômero principal), o qual é, numa segunda etapa, esterificado com ácidos graxos, em uma catálise básica (utilizando p.e., K_2CO_3) à 200-250°C. Em outro processo, estas etapas são realizadas simultaneamente. Ambos os processos foram desenvolvidos para escala industrial(Ruiz, 2008).

Esquema 2 – Obtenção de Polisorbatos

Dependendo do tipo e da quantidade de ácidos graxos utilizados, produtos de diferentes composições, tais como, mistura de mono-, di- ou trisorbitanos (p.e. lauratos, oleatos ou estearatos) são produzidos, com valores de balanço hidrofílico / lipofílico (HLB) entre 1-8. Para modificar estes valores, os ésteres do sorbitano são derivatizados com óxido de etileno, produzindo ésteres de sorbitano etoxilados, ou polisorbatos, com valores de HLB entre 10-17, dependendo do número de unidades de óxido de etileno presentes no éster de sorbitano.

O mercado global dos ésteres de sorbitano (incluindo os produtos etoxilados) é estimado em 20.000 t/ano (Hill; Lehen-Ferrenbach, 2008). Estes ésteres são utilizados, principalmente, como emulsificantes nas indústrias farmacêutica, alimentícia, cosmética, na produção de pesticidas, dentre outras.

1.5. Óleos vegetais para obtenção de tensoativos

Os óleos vegetais são componentes importantes da alimentação humana e animal. Juntamente com os carboidratos e proteínas, são recursos renováveis e que apresentam menor impacto ambiental quando comparados com combustíveis fósseis e matérias-primas minerais.

Um comparativo entre os anos de 1960, 1990 e 2002 mostra um elevado crescimento do uso de óleos no mundo. Em 1960, a produção de óleos naturais e gorduras era de 32,1 milhões de t/ano. Em 1990 esse número aumentou para 80,6 milhões ton./ano e em 2002 esse número já era de 120,3 milhões de t/ano. Dos cerca de 120 milhões produzidos em 2002, 14% foram destinados à indústria química (16,8 milhões de toneladas). Deste montante, 90% destinaram-se apenas para a produção de tensoativos, sendo os outros 10% utilizados para a produção de polímeros e outros materiais (Hill, 2000).

1.5.1. Óleo de linhaça

Os principais óleos vegetais utilizados são derivados da soja, da palma, da canola e do girassol (Brackmann; Hager, 2004). O uso e a diversificação das matérias-primas utilizadas fizeram com que neste projeto desenvolvêssemos dois novos tensoativos a base do óleo de linhaça. O óleo de linhaça é um triglicerídeo que se distingue dos demais por possuir uma quantidade elevada de ácido α -linolênico (um ácido instável, pois pode ser facilmente oxidado). Os ácidos graxos constituintes do óleo de linhaça são (Vereshagin; Novitskaya, 1965):

- α -linolênico (52-55%), contendo três insaturações;

- ácido oléico (18-23%), contendo uma insaturação;

- ácido linoleico (14-17%), contendo duas insaturações;

- ácido palmítico (~7 %) e ácido esteárico (3-5 %), saturados.

Estas ligações duplas podem ser facilmente modificadas quimicamente, tornando estes tensoativos adequados para o uso em CO₂-sc.

1.5.2. Tensoativos derivados do óleo de palma

Dietanolamidas são amidas tensoativas não-iônicas, muito empregadas em formulações cosméticas. As dietanolamidas se apresentam na forma de um líquido viscoso de cor amarelada, que se cristaliza a baixas temperaturas. São obtidas através da reação entre os ácidos graxos correspondentes com dietilaminas

(Esquema 3), catalisadas por base (p.e. KOH)(Lee et al., 2007). Os ácidos graxos, principais, constituintes do óleo de palma são:

- ácido palmítico (44 %), saturado.
- ácido oléico (39%), contendo uma insaturação;
- ácido linoleico (11%), contendo duas insaturações;

Esquema 3

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

- (i) Sintetizar novos tensoativos (peracetilados e derivatizados com t-butil-glicidil éter) derivados da N-metil-D-glucamina, da 2-D-glucosamina, do sorbitano e dos óleos de linhaça e de palmiste;
- (ii) Estudar algumas propriedades desses novos tensoativos em CO₂ supercrítico: o comportamento de fase (incluindo pressões de névoa em diferentes temperaturas) e a polaridade das soluções formadas (através de espectroscopia de fluorescência de pireno e de espectroscopia UV-visível utilizando a sonda solvatocrômica E_T(30)).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e solventes

Os solventes e reagentes utilizados foram tratados ou preparados conforme descrito a seguir (Armarego; Chai, 2003):

- * Anidrido acético (Merck, P.A.) – foi seco pelo tratamento com sódio metálico, seguido de destilação sob pressão reduzida;
- * Cloreto de 2-D-Glucosamínio (Merck, Grau Bioquímico) – recristalizado através da dissolução num pequeno volume de água destilada a quente, seguida pela adição de 3 volumes de etanol e acetona até o surgimento de leve turbidez, e permanência durante a noite num refrigerador, sendo seco sob pressão reduzida;
- * Cloreto de Tionila (Merck, P. Síntese) – foi destilado fracionadamente;
- * Clorofórmio (Vetec, P.A.) – foi lavado com água, seco com K_2CO_3 , refluxado com P_2O_5 e destilado;
- * Dimetilformamida (DMF) (Merck, P.A.) – foi seca através de refluxo com hidreto de cálcio, destilada e armazenada sobre peneira molecular 4Å, previamente ativada;
- * Éter etílico (Synth, P.A.) – foi destilado de ácido sulfúrico concentrado (5% v/v), lavado com solução aquosa de $NaHCO_3$ e duas vezes com água destilada, refluxado com sódio metálico e destilado. Foi armazenado sobre peneira molecular 4 Å;
- * Metanol (Merck, P.A.) – foi seco pelo tratamento com sódio metálico seguido de destilação. O metanol seco foi armazenado sobre peneira molecular 4 Å, previamente ativada;
- * Tetrahidrofurano (THF) – foi seco por refluxo com sódio metálico e benzofenona, seguido de destilação;

Foram utilizados diretamente os seguintes solventes: dimetilsulfóxido deuterado ($DMSO-d_6$) (CIL Inc., 99,9 %D), clorofórmio deuterado ($CDCl_3$) (CIL Inc., 99,8%D), metanol deuterado (CD_3OD-d_4) (CIL Inc., 99,8 %D), todos contendo 0,05 % TMS, água deuterada (Aldrich, 99,9 %D), acetato de etila (Merck, P.A.), acetona (Merck, P.A.) e dioxano (Merck).

Os seguintes reagentes também foram usados como recebidos: sódio metálico (Vetec), hidróxido de sódio em pastilhas (Synth), trietilamina (Vetec, P.S.), ácido sulfúrico concentrado (Merck, P.A.), ácido acético (Merck, P.A.), anisaldeído (Aldrich), sílica-gel 60 63-200 Mesh (Merck), carbonato de potássio (Vetec, P.A.), sulfato de sódio anidro (Synth, P.A.), cloreto de sódio (Merck, P.A.), pentóxido de fósforo (Aldrich), brometo de lítio (Vetec, P.A.), dimetilaminopiridina (Merck, P.S.), ácido láurico (Merck), N-metil-D-glucamina (Sigma), cloreto de glucosamina (Sigma), tert-butil-glicidil éter 99% (Aldrich), dietanolamida de óleo de Palmiste (Oxiten), Monolaurato de Sorbitan 20 EO (ALKEST TW20, Oxiten) e monolaurato de sorbitan 80 EO (Alkest TW327, Oxiten), p-nitrobenzaldeído (Aldrich) e prolina (Aldrich).

Também foi utilizado o óleo de linhaça (Pazze, adquirido em mercado local) como fonte de ésteres para as sínteses.

3.2. Equipamentos

Os espectros de RMN foram obtidos em espectrômetros BRUKER DPX-200, operando a 200 MHz para ^1H , ou BRUKER DPX-500, operando a 500 MHz para ^1H . As atribuições dos espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram baseadas em valores de δ e J, e na literatura (Bazito, 2001; Bazito; El Seoud, 2001a, 2001b).

As medidas de infravermelho foram feitas utilizando um equipamento SHIMADZU IR-Prestige-21. As atribuições de bandas dos espectros de infravermelho foram baseadas na literatura (Cabassi; Casu; Perlin, 1978; Fernandez-Bolanos; Castilla; Guzman, 1986; Foster; Horton, 1959; Lloyd; Dodgson; Orr, 1954; Silverstein; Bassler; Morrill, 1991; Socrates, 2000).

Os espectros de massa de alta resolução foram obtidos em um equipamento Bruker Daltonics, modelo MicroTOF. As amostras foram diluídas em uma solução 1:9 de MeOH : H_2O para injeção direta no espectrômetro (fluxo de injeção de 240 $\mu\text{L/h}$; Temperatura: 180 $^\circ\text{C}$; ionização por impacto de elétrons utilizando tensão de 4.500 V).

As medidas de ponto de névoa foram feitas utilizando um monitor de fases THARTECH modelo SPM20, acoplado a um agitador CROSCHOPP modelo PM 6015 e uma bomba seringa TELEDYNE ISCO modelo 260D.

As medidas de solvatocromismo foram realizadas adaptando-se uma cela de alta pressão (Specac 5925), com 10 mm de caminho óptico, a um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550.

As medidas de fluorescência de pireno foram realizadas utilizando-se uma cela de alta pressão Specac 5925, com 10 mm de caminho óptico, a um espectrofluorímetro Edinburg FLS 900, com fonte de iluminação/detecção por fibra óptica.

O teste de aplicação dos tensoativos em organocatálise foi feito em um reator PARR modelo 4591, de 25 mL, dotado de agitador mecânico, controle de temperatura e transdutor de pressão, conectado a uma bomba seringa TELEDYNE ISCO modelo 500D.

3.3. Métodos cromatográficos

3.3.1. Cromatografia gás-líquido

As análises por cromatografia em fase gasosa (para a análise de ésteres resultantes da transesterificação do óleo de linhaça) foram realizadas no Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente (CEPEMA-USP), com um cromatógrafo a gás modelo CP-3800 (Varian) acoplado a detector de massas (ion-trap) modelo MS - Saturn 2200 (Varian) e injetor automático modelo CP-8400 (Varian). A coluna utilizada foi uma capilar VF-5ms EZguard (Varian) com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro e filme de espessura de 0,25µm.

O programa de aquecimento foi: temperatura inicial do injetor de 200 °C, temperatura inicial da coluna de 80°C, aquecimento a 120°C a taxa de 20°C por minuto (mantida por 3 minutos); aquecimento a 300°C a taxa de 7°C por minuto (mantida por 5 minutos), perfazendo um tempo total de análise igual a 35,71 minutos.

A concentração dos ésteres presentes na amostra foi obtida pela integração das áreas dos picos obtidos e a identificação dos mesmos se deu através da análise por espectroscopia de massas.

3.3.2. Cromatografia em camada delgada (TLC)

Foi realizada utilizando sílica-gel 60 em folhas de alumínio previamente recobertas (Aldrich). As fases móveis empregadas foram: hexano:acetato de etila nas proporções 75:25 (eluente A), 50:50 (eluente B) e 30:70 (eluente C). Todas as proporções indicadas são em volume.

Os cromatogramas foram revelados através da aspensão de uma solução anisaldeído:ácido sulfúrico:etanol (1:1:10, em volume), seguida de aquecimento a aproximadamente 150-180°C. Uma cor amarela, laranja ou avermelhada surge em alguns segundos, evidenciando os derivados de açúcar presentes. Compostos não derivados de açúcares aparecem como manchas pretas ou cinzas.

3.3.3. Cromatografia “flash” em coluna

Utilizou-se uma coluna 30 x 3 cm (Mogiglass) preenchida com sílica-gel 60 (63-200 Mesh) até uma altura entre 10-15 cm (dependendo da purificação a ser realizada). A eluição foi feita com o eluente A seguido pelo eluente C para todos os casos exceto para os derivados peracetilados, os quais se utilizaram o eluente A seguindo do eluente B (item anterior).

A técnica empregada na montagem e eluição da coluna foi a indicada por Still e colaboradores (STILL et al., 1978).

Para uma carga de aproximadamente 1 g a 1,5 g de amostra na coluna, utilizou-se 1,0 a 1,5 L de eluente, coletando-se frações de aproximadamente 30 mL, posteriormente analisadas por TLC. As frações com composição similar foram misturadas e o solvente removido sob pressão reduzida em um evaporador rotativo (“rotaevaporador”).

3.4. Síntese dos precursores dos tensoativos

A seguir são descritas as sínteses dos compostos utilizados como precursores na obtenção de todos os tensoativos peracetilados e dos tensoativos derivatizados com ter-butil-glicidil éter.

3.4.1. Cloreto de dodecanoíla

Foi preparado de acordo com o Esquema 4, através de método adaptado da literatura (Vogel; Furniss; Vogel, 1989).

Esquema 4

Colocaram-se 20,0 g (100 mmol) de ácido dodecanóico (láurico) em um balão de fundo redondo de três bocas de 125 mL, acoplado de funil de adição, condensador de refluxo e sob agitação magnética. O balão foi aquecido em banho de óleo (80 °C) e adicionaram-se 8,7 mL (14 g – 120 mmol) de cloreto de tionila, gota-a-gota, através do funil de adição, num período de 50 min. A mistura foi refluxada por mais 30 min após o término da adição. Removeu-se o excesso de cloreto de tionila por destilação a pressão ambiente e, em seguida, a mistura foi destilada fracionadamente sob pressão reduzida, obtendo-se 14,4 g (65,8 mmol) de cloreto de dodecanoíla. P.E. = 93°C^{25mmHg} (P.E._{liter.} = 89 °C^{20mmHg}) (LIDE, 1992), rendimento = 66%.

3.4.2. 2-Dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopirranose

Foi preparada de acordo com o método descrito por Inoue e colaboradores (Inoue et al., 1956), de acordo com o Esquema 5.

Dissolveram-se 10 g (46,4 mmol) de cloreto de 2-D-glucosamínio em 46,4 mL de hidróxido de sódio 1mol/L (46,4 mmol), resfriados a -10 °C (banho de gelo e sal). Adicionaram-se, lentamente (em 1h), em pequenas porções alternadas, 12,17 g (55,6 mmol) de cloreto de dodecanoíla e 47,4 mL de hidróxido de sódio (47,4 mmol), sob agitação intensa. Após o término da adição, agitou-se a suspensão obtida por mais 2h, à temperatura ambiente.

A suspensão foi então filtrada, e o sólido branco obtido foi lavado com água destilada até remoção dos íons Cl^- (água de lavagem não forma precipitado com solução de nitrato de prata 0,1 g/mL em ácido nítrico 0,1 g/mL) e seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

Esquema 5

O material obtido foi lavado com éter etílico anidro (2x20 mL), recristalizado 2 vezes em etanol anidro, e novamente seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 . Obtiveram-se 9,33 g (25,8 mmol) de 2-dodecanoilamido-2-deóxi- α,β -D-glucopiranosose, na forma de um sólido branco de P.F. = 198-199 °C (decomposição) (P.F. = 208 – 209 °C), com rendimento de 56%.

IV (KBr, cm^{-1}): 1643 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária), 1621 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária), 1555 ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$, amida secundária). Não foi observada banda em 1740, indicando a ausência de O-acilação.

Tabela 7 - Dados de RMN-¹H para a 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose (DMSO-d₆, 200MHz).

H-1 (J _{1,2})	H-2 (J _{2,3})	H-3 (J _{3,4})	H-4 (J _{4,5})	H-5 (J _{5,6'})	H-6 (J _{5,6})	H-6' (J _{6,6'})	NH (J _{2,NH})	OH-1 (J _{1,OH})	OH-3 (J _{3,OH})	OH-4 (J _{4,OH})	OH-6 (J _{6,OH})
4,91 (3,7)	3,0-3,2 (nd)	3,6-3,7 (nd)	3,5-3,6 (nd)	3,4-3,5 (nd)	3,2-3,4 (nd)	3,2-3,4 (nd)	7,5 (7,9)	6,38 (3,8)	4,55 (5,5)	4,88 (5,4)	4,41 (5,4)

O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,85 ppm (3H), 1,23 ppm (16H), 1,46 ppm (2H) e 2,05 (2H), correspondendo à acilação exclusivamente no nitrogênio da glucosamina.

3.4.3. N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida

Foi preparada de acordo com o **Esquema 6**.

Esquema 6

Em um balão de duas bocas acoplado de funil de adição e sob agitação magnética dissolveram-se 10,0 g (51,2 mmol) de N-metil-D-glucamina em 50 mL de uma solução Dioxano:H₂O (40% v/v). Em seguida adicionou-se, lentamente, 51,2 mL de solução de hidróxido de sódio 1mol/L (51,2 mmol) e 13,4 g (61,5 mmol) de cloreto de dodecanoíla (adição feita em banho de gelo e sal), sob agitação intensa. Após o término da adição, agitou-se a suspensão obtida por mais 2h, à temperatura ambiente. A suspensão foi então filtrada e o sólido branco obtido foi lavado com água destilada até remoção dos íons Cl⁻ (água de lavagem não forma precipitado

com solução de nitrato de prata 0,1 g/mL em ácido nítrico 0,1 g/mL) e seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 .

O material obtido foi lavado com éter etílico anidro (2x20 mL), recristalizado 2 vezes em etanol anidro e, novamente, seco sob pressão reduzida na presença de P_2O_5 . Obtiveram-se 2,4 g (6,3 mmol) ($R_f = 0,38$; Eluente B) de N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida, na forma de um sólido branco. Rendimento de 12%.

Pelo espectro de IV observamos um sinal em torno de 1650 cm^{-1} atribuído a carbonila da amida e ausência de sinal em torno de 1730 cm^{-1} , evidenciando a não formação de ésteres.

Tabela 8 - Dados de RMN- ^1H da N,N-metil-dodecanoil-D-Glucamida (DMSO- d_6 , 200MHz).

H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	NCH_3
($J_{1,2}$)	($J_{2,3}$)	($J_{3,4}$)	($J_{4,5}$)	($J_{5,6}$)	($J_{5,6}$)	
3,5-3,8	4,2-4,4	4,4-4,6	4,7-4,9	4,2-4,5	4,4	2,8-3,0
(nd)	(nd)	(5.0)	(7.0)	(nd)	(nd)	---

- O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,84 ppm (3H), 1,23 ppm (16H), 1,60 ppm (2H) e 2,05 (2H), correspondendo à acilação exclusivamente no nitrogênio da glucosamina.
- Os sinais dos grupos OH não puderam ser observados, devido à presença de água no sistema

3.4.4. Ésteres metílicos derivados do óleo de linhaça

Foi realizada (Bretanha et al., 2007) conforme o Esquema 7.

Esquema 7

Em um balão adicionou-se 250,0 mL de óleo de linhaça. Em seguida adicionou-se 2,5 g (44,5 mmol) de hidróxido de potássio dissolvidos em 12,5 mL de metanol anidro (previamente tratado). O balão foi levado ao ultrassom durante 1,5 horas, sob atmosfera inerte.

O produto resultante da reação foi vertido em um funil de separação e a parte de cima (menos densa), contendo a mistura de ésteres, foi recolhida. Em seguida, os ésteres foram extraídos com acetato de etila : água e o produto sêco com sulfato de sódio anidro e concentrado em um evaporador rotativo, resultando em 220 mL de uma mistura de ésteres metílicos de composição majoritária (analisado por cromatografia gasosa): i) 9,12,15-octadecatrienoato de metila (84%), ii) 9,12-Octadecadienoato de metila (6%) e iii) hexadecanoato de metila (6%), entre outros.

3.4.5. Oxidação dos ésteres metílicos do óleo de linhaça

Foi preparado de acordo com o Esquema 8 (Emmanuvel; Shaikh; Sudalai, 2005) (exemplificado para o 9,12,15-octadecatrienoato de metila, éster majoritário).

Esquema 8

Esta reação foi realizada em duas etapas. Numa primeira etapa adicionou-se, em um balão dotado de agitador magnético, 10 g (34,2 mmol) da mistura de ésteres metílicos do óleo de linhaça, 6,92 g (32,3 mmol) de periodato de sódio e 1,73 g (19,9 mmol) de brometo de lítio. Em seguida adicionou-se ácido acético até dissolução dos reagentes. A reação foi mantida sob agitação a 95 °C durante 18 horas.

Após o término da reação (etapa 1), o produto foi extraído com acetato de etila, solução saturada de tiosulfato de sódio, água e solução aquosa de bicarbonato de sódio. A fase orgânica foi recolhida, seca com sulfato de sódio e concentrada no evaporador rotativo.

O produto resultante foi novamente vertido em um balão e nele adicionou-se 20,61 g (149,1 mmol) de carbonato de potássio. Em seguida adicionou-se metanol até dissolução total dos reagentes. A reação foi mantida sob agitação durante 24 horas em temperatura ambiente.

Após o término da reação (etapa 2) o produto foi extraído com acetato de etila e água. A fase orgânica foi recolhida, seca com sulfato de sódio e concentrada no evaporador rotativo. O produto resultante foi purificado por cromatografia “flash”, resultando em 3,4 g (8,6 mmol) de produto oxidado. Rendimento de 25%.

Pela análise de IV vemos o desaparecimento de uma banda em torno de 3020 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H em ligações duplas e o aparecimento de um sinal em torno de 3400 cm^{-1} , referente ao estiramento O-H, indicando que a reação ocorreu.

O espectro de RMN- ^1H também mostrou o desaparecimento dos sinais de CH em alcenos (ao redor de 6 ppm) e o aparecimento dos sinais de C-H carbinólicos (ao redor de 4 ppm). A integração relativa dos sinais é compatível com oxidação completa das duplas em álcoois.

3.5. Síntese dos Tensoativos Peracetilados

A seguir são descritas as sínteses dos diversos tensoativos peracetilados obtidos neste trabalho.

3.5.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada

Foi preparada de acordo com o Esquema 9.

Esquema 9

Em um balão acoplado de agitador magnético adicionou-se 1,00 g (2,8 mmol) de 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose e 1,70 g (16,6 mmol) de anidrido acético. Em seguida, adicionou-se clorofórmio (até dissolução total dos reagentes), seguido de adição de 16,9 mg (0,140 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP, catalisador) e 2,3 mL (16,6 mmol) de trietilamina. Após o término da adição agitou-se vigorosamente a solução por um período de 8h. O material obtido foi extraído com acetato de etila / água, concentrado no evaporador rotativo e purificado por cromatografia “flash” em coluna, resultando em 1,46 g (2,8 mmol) ($R_f = 0,34$; Eluente B) de um sólido levemente amarelado (2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada). Rendimento de 100%.

Pela análise do espectro de IV do produto obtido, verificamos o aparecimento de uma banda em 1750 cm^{-1} , atribuída à carbonila do éster formado, o que evidencia a formação do produto esperado.

Tabela 9 - Dados de RMN-¹H para a 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopirranose peracetilada.

H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	NH	CH ₃ CO ₂ ⁻
(J _{1,2})	(J _{2,3})	(J _{3,4})	(J _{4,5})	(J _{5,6'})	(J _{5,6})	(J _{2,NH})	
5,4	4,2-4,3	5,0-5,3	5,0-5,3	4,3-4,6	4,0-4,2	7,5	2,05/2,10/2,19
(3,6)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)		

- O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,87 ppm (3H), 1,23 ppm (16H), 1,46 ppm (2H) e 2,05 (2H), correspondendo à acilação exclusivamente no nitrogênio da glucosamina.
- A integração dos sinais do grupo acetato mostra um grau de substituição de 5 (5 grupos acetato/molécula).

3.5.2. N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada

Foi preparada (Silva et al., 1999) de acordo com o Esquema 10.

Esquema 10

Em um balão acoplado de agitador magnético adicionou-se 1,0 g (2,6 mmol) de N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida e 1,6 g (15,7 mmol) de anidrido acético. Em seguida, adicionou-se clorofórmio (até dissolução total dos reagentes), seguido de adição de 16,2 mg (0,13 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP, catalisador) e 1,61 g (15,9 mmol) de trietilamina. Após o término da adição agitou-se vigorosamente a solução por um período de 8h. O material obtido foi extraído com acetato de etila / água, concentrado no evaporador rotativo e purificado por cromatografia “flash” em coluna, resultando em 0,876 g (1,5 mmol) ($R_f = 0,79$; Eluente B) de um óleo levemente amarelado (N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada). Rendimento de 56%.

Pelo espectro de IV do produto observa-se um sinal em 1750 cm^{-1} , atribuído à carbonila de éster formado.

Tabela 10 - Dados de RMN-¹H para a N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada.

H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	NCH ₃
(J _{1,2})	(J _{2,3})	(J _{3,4})	(J _{4,5})	(J _{5,6})	(J _{5,6})	
3,5-3,8	4,0-4,2	5,0	5,4-5,5	4,2-4,4	5,2-5,4	2,8-3,0
(nd)	(nd)	(5.0)	(7.0)	(nd)	(nd)	

- O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,87 ppm (3H), 1,23 ppm (16H), 1,60 ppm (2H) e 2,15 (2H), correspondendo à acilação exclusivamente no nitrogênio da glucosamina.
- A integração dos sinais do grupo acetato mostra um grau de substituição de 5 (5 grupos acetato/molécula).

3.5.3. Monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado

Foi preparado (Silva et al., 1999) conforme o

Esquema 11. Em um balão acoplado de agitador magnético adicionou-se 5,0 g (4,1 mmol) de Monolaurato de Sorbitan 20 EO e 1,51 g (14,7 mmol) de anidrido acético. Em seguida, adicionou-se clorofórmio (até dissolução total dos reagentes), seguido de adição de 25 mg (0,2 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP, catalisador) e 1,24 g (12,2 mmol) de trietilamina.

Após o término da adição agitou-se vigorosamente a solução por um período de 8h. O material obtido foi extraído com acetato de etila / água, concentrado no evaporador rotativo e purificado por cromatografia “flash” em coluna, resultando em 2,8g (2 mmol) (R_f= 0,72; Eluente C) de um óleo amarelado. Rendimento de 49%.

Esquema 11

Tabela 11 - Dados de RMN-¹H para o monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado.

$-(O-CH_2-CH_2)_n-$	$-O-CH_2-CH-$	$-CO-CH_3$	$-CO_2-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_3$
3,5-3,8	2,3	2,0	1,6	1,2	1,8

- O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,75 ppm (3H), 1,10 ppm (16H), 1,47 ppm (2H) e 2,23 (2H).
- A integração dos sinais do grupo acetato mostra um grau de substituição de 3 (3 grupos acetato/molécula).

3.5.4. Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado

Foi sintetizado conforme o item 3.5.3, utilizando-se 5,0 g (1,3 mmol) de monolaurato de sorbitan 80 EO, 0,4 g (3,9 mmol) de anidrido acético, 6,6 mg (0,05 mmol) de DMAP e 0,33 g (3,25 mmol) de trietilamina. (R_f= 0,67, Eluente C) de um óleo amarelado. Rendimento de 33 %.

Os dados de RMN-¹H obtidos se encontram a seguir:

Tabela 12 - Dados de RMN-¹H para o Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado.

$-(O-CH_2-CH_2)_n-$	$-O-CH_2-CH-$	$-O-CH_3$	$-CO_2-CH_2-$	$-CH_2-$	$-CH_3$
3,5-3,8	2,3	2,0	1,6	1,2	1,8

- O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,75 ppm (3H), 1,10 ppm (16H), 1,47 ppm (2H) e 2,23 (2H).
- A integração dos sinais do grupo acetato mostra um grau de substituição de 3 (3 grupos acetato/molécula).

3.5.5. Dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada

Foi preparada conforme o Esquema 12.

Esquema 12

Em um balão acoplado de agitador magnético adicionou-se 5 g (15,1 mmol) de dietanolamida de óleo de palmiste e 3,71 g (36,3 mmol) de anidrido acético. Em seguida, adicionou-se clorofórmio (até dissolução total dos reagentes), seguido de adição de 93,4 mg (0,76 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP, catalisador) e 3,06 g (30,3 mmol) de trietilamina. Após o término da adição agitou-se vigorosamente a solução por um período de 8h. O material obtido foi extraído com acetato de etila / água, concentrado no evaporador rotativo e purificado por cromatografia “flash” em coluna, resultando em 4,1 g (9,9 mmol) de um óleo de cor amarela. Rendimento de 65% ($R_f = 0,84$, Eluente C).

Tabela 13 - Dados de RMN-¹H para a dietanolamida peracetilada.

-N-CH ₂ -	-CH ₂ -OAc	COCH ₂	COCH ₂ CH ₂	COCH ₃	(CH ₂) _n	CH ₃
(J _{1,2})	(J _{1,2})	(J _{3,4})				
4	3,4	2,2	1,4	1,9	1,1	0,8
5,4-5,6	5,4-5,5	7,2-7,7	nd	nd	nd	nd

3.5.6. Ésteres metílicos oxidados peracetilados do óleo de linhaça

Foi preparado (Silva et al., 1999) de acordo com o Esquema 13 (exemplificado pelo 9,12,15-octadecatrienoato de metila, majoritário).

Esquema 13

Em um balão acoplado de agitador magnético adicionou-se 1 g (2,5 mmol) de óleo de linhaça (ésteres) oxidado e 2,2 g (21,5 mmol) de anidrido acético. Em seguida, adicionou-se clorofórmio (até dissolução total dos reagentes), seguido de adição de 21 mg (0,17 mmol) de dimetilaminopiridina (DMAP, catalisador) e 2,18 g (21,6 mmol) de trietilamina. Após o término da adição agitou-se vigorosamente a solução por um período de 8h. O material obtido foi extraído com acetato de etila / água, concentrado no evaporador rotativo e purificado por cromatografia “flash” em coluna, resultando em 0,99 g (1,5 mmol) de um óleo pouco viscoso de coloração marrom. Rendimento de 60%.

O espectro de RMN-¹H também mostrou, através da integração relativa dos sinais dos grupos acetato, que houve completa acetilação dos grupos OH.

3.6. Síntese dos tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter

A seguir são descritos os métodos de síntese dos tensoativos obtidos através da derivatização com t-butil-glicidil éter.

3.6.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose derivatizada com *t*-butil-glicidil éter

Foi preparada de acordo com o Esquema 14.

Esquema 14

Em um balão de três bocas, acoplado de funil de adição, condensador de refluxo e agitador magnético adicionou-se 1,0 g (2,7 mmol) de 2-dodecanoil-2-deoxi-D-glucopiranosose e THF (até dissolução do produto). Em seguida adicionou-se 0,38 g (16,5 mmol) de sódio metálico, até que este fosse consumido (desaparecimento dos pedaços de sódio) pelos reagentes, seguido da adição, lenta, de 2,16 g (16,6 mmol) de *tert*-butil-glicidil éter. Após adição de todos os reagentes a reação foi mantida em refluxo durante 36 horas.

O material obtido foi extraído com acetato de etila : água e o solvente foi removido com o auxílio de um evaporador rotativo. O produto obtido foi purificado com o auxílio de cromatografia “flash”, resultando em 0,19 g (0,25 mmol) ($R_f = 0,7$; Eluente B) do produto desejado. Rendimento de 9,2 %.

Pelo espectro de IV podemos observar um sinal em 1100 cm^{-1} , o qual pode ser atribuído a ligação C-O- em éteres.

Tabela 14 - Dados de RMN-¹H para a 2-aciloamido-2-deóxi-D-glucopirranose derivatizada com tert-butil-glicidil éter.

H-1 (J _{1,2})	H-2 (J _{2,3})	H-3 (J _{3,4})	H-4 (J _{4,5})	H-5 (J _{5,6'})	H-6 (J _{5,6})	H-6' (J _{6,6'})	NH (J _{2,NH})	OH-1 (J _{1,OH})	OH-3 (J _{3,OH})	OH-4 (J _{4,OH})	OH-6 (J _{6,OH})	-CH ₃
4,91 (3,7)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	3,0-3,7 (nd)	7,5 (7,9)	6,38 (3,8)	4,55 (5,5)	4,88 (5,4)	4,41 (5,4)	0,8 ---

- O grupo dodecanoila apresentou ainda os seguintes deslocamentos: 0,87 ppm (3H), 1,23 ppm (16H), 1,46 ppm (2H) e 2,05 (2H), correspondendo à acilação exclusivamente no nitrogênio da glucosamina.
- A integração dos sinais do grupo *t*-butil mostra um grau de substituição de 2 (2 grupos *t*-butil/molécula).

3.6.2. *N,N*-metil-dodecanoil-D-glucamida derivatizada com tert-butil-glicidil éter

Foi preparada de acordo com o Esquema 15.

Esquema 15

Em um balão de três bocas, acoplado de funil de adição, condensador de refluxo e agitador magnético adicionou-se 1,0 g (2,6 mmol) de *N,N*-metil-dodecanoil-D-glucamida e THF (até dissolução do produto). Em seguida adicionou-se 0,30 g

(12,5 mmol) de sódio metálico até que este fosse consumido (desaparecimento dos pedaços de sódio) pelos reagentes, seguido da adição, lenta, de 1,72 g (13,2 mmol) de *tert*-butil-glicidil éter. Após adição de todos os reagentes a reação foi mantida em refluxo durante 36 horas.

O material obtido foi extraído com acetato de etila : água e o solvente foi removido com o auxílio de um evaporador rotativo. O produto obtido foi purificado com o auxílio de cromatografia “flash”, resultando em 0,05 g (0,05 mmol) ($R_f = 0,76$; Eluente B) do produto desejado. Rendimento de 2 %.

3.6.3. Ésteres metílicos derivados do óleo de linhaça derivatizado com *t*-butil-glicidil éter

Foi preparado de acordo com o Esquema 16 (exemplificado pelo 9,12,15-octadecatienoato de metila, majoritário).

Em um balão de três bocas, acoplado de funil de adição, condensador de refluxo e agitador magnético adicionou-se 1 g (2,5 mmol) de óleo de linhaça (ésteres) oxidado e THF (até dissolução do produto). Em seguida adicionou-se 0,47 g (20,4 mmol) de sódio metálico até que este fosse consumido (desaparecimento dos pedaços de sódio) pelos reagentes, seguido da adição, lenta, de 2,67 g (20,5 mmol) de *tert*-butil-glicidil éter. Após adição de todos os reagentes a reação foi mantida em refluxo durante 36 horas.

O material obtido foi extraído com acetato de etila: água, e o solvente foi removido com o auxílio de um evaporador rotativo. O produto obtido foi purificado

com o auxílio de cromatografia “flash”, resultando em 1,21 g (1,1 mmol) do produto desejado. Rendimento de 44 %.

3.7. Análise de massa de alta resolução (MicroTOF)

As análises de Injeção direta (massa de alta precisão) foram efetuadas utilizando-se um equipamento Bruker Daltonics, modelo MicroTOF. As amostras foram diluídas em uma solução 1 : 9, MeOH : H₂O e injetadas no aparelho, até obtenção do espectro.

Dados: fluxo de injeção: 240 μ L / h; Temperatura: 180 °C; Voltagem do analisador (impacto de elétrons): 4500 V

Para esta análise foi escolhido um tensoativo, a dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose peracetilada, obtendo-se o seguinte resultado:

- 2-dodecanoilamido-2-deóxi-D-glucopiranosose peracetilado

$$mEAR = 552,2867 \text{ g.mol}^{-1}$$

Esta massa (sinal mais intenso no espectro) corresponde à massa esperada (529,6203 g.mol^{-1} somado a um átomo de sódio). O segundo sinal mais intenso do espectro possui massa igual a 1082,2304 g.mol^{-1} e pode ser atribuído a um dímero do produto somado a um átomo de sódio.

3.8. Estudo do comportamento de fase dos compostos em CO₂-sc (monitor de fases)

Os estudos de comportamento de fase dos compostos foram realizados em um monitor de fases Thar Instruments SPM20, formado por uma cela de alta pressão de volume variável (5 – 15,5 mL) com agitação mecânica magneticamente acoplada, controlador de pressão e cartuchos de aquecimento. A cela é monitorado

por câmera CCD através de uma janela de safira e alimentada por CO₂ pressurizado por uma bomba de seringa Teledyne Isco 260D.

As massas dos compostos estudados foram determinadas em balança analítica (Precisa XR205 SM-DR) e a do CO₂, utilizando os dados de densidade disponíveis no banco de dados do NIST, o volume da cela de alta pressão e a temperatura e pressão depois de carregado o equipamento.

O experimento consiste em pressurizar o sistema até cerca de 300 bar, pela diminuição do volume interno da cela e posterior abaixamento gradual da pressão a fim de se determinar o ponto no qual havia separação de fase, observada através da formação de névoa, ponto de pressão que é chamado de ponto de névoa (ou Pressão de Névoa). Os pontos de névoa foram determinados visualmente no mínimo três vezes (no mesmo sistema).

Figura 7 - Representação esquemática do monitor de fases: 1- Cilindro de CO₂, 2- Bomba de pressurização do CO₂, 3- Célula de volume variável, 4- Recipiente de vidro para inserção do tensoativo na célula, 5- Bomba de pressurização da célula, 6- Janela de Safira, 7- Instrumentos, 8- Monitor e 9- Tubo de ensaio para coleta de resíduos da despressurização da célula.

3.9. Medidas de solvatocromismo

O estudo do comportamento da polaridade do sistema, após adição dos tensoativos, foi realizado acoplando-se o monitor de fases a um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550, contendo uma cela de alta pressão no caminho óptico.

As massas dos compostos estudados, assim como nas medidas de pressão de névoa, foram determinadas em balança analítica (Precisa XR205 SM-DR) e a do CO₂, utilizando os dados de densidade disponíveis no banco de dados do NIST, o volume da cela de alta pressão e a temperatura e pressão depois de carregado o equipamento.

O experimento consiste na adição de uma massa conhecida do tensoativo juntamente com o corante de Reichardt's (Betaína 30 ou ET(30)). O sistema é pressurizado e, com o auxílio do espectrofotômetro, verifica-se uma mudança na banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$, associada à transferência de carga intramolecular do 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridínio) fenolato, o corante de Reichardt's. Esta mudança na posição da banda nos dá uma medida indireta da polaridade do sistema, referente a energia de transição molar (expressa em Kcal.mol⁻¹).

$$E_T(30) = h c \sigma N_A = 2,859 \cdot 10^{-3} \sigma = 28590 / \lambda \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde h , c , N_A , σ e λ são, respectivamente, a contante de Planck, a velocidade da luz, a constante de Avogadro, o número de onda e o comprimento de onda da banda característica.

No gráfico a seguir observamos um resultado típico para as análises de solvatocromismo, onde podemos observar o sinal da banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$ em torno de 600 nm.

Gráfico 1 - Absorvância vs. comprimento de onda referente à Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada

Com o valor de $\lambda_{\max}$ obtido da curva (referente à banda de absorção $\pi \rightarrow \pi^*$) e, com o auxílio da equação 3.1 encontramos o valor de $E_T(30)$.

3.10. Fluorescência de pireno

As medidas de fluorescência de pireno em CO_2 -supercrítico foram efetuadas com o auxílio de um espectrofluorímetro da marca Edinburgh, modelo FLS 900, equipado com fibras ópticas para análise direta da amostra (externa ao aparelho).

O sistema consiste em uma cela de alta pressão recoberta com uma manta térmica (acoplada a um termopar e sistema de controle de temperatura PID); de um manômetro; de um cilindro de CO_2 (grau de pureza 99,995%); e de uma bomba manual (para pressurização do sistema), todas ligadas por conexões e válvulas próprias para sistemas de alta pressão (Figura 8).

Figura 8 - Aparelhagem adaptada para as medidas de fluorescência de pireno em condições de CO₂-sc.

O experimento consiste na adição de uma massa conhecida de tensoativo (0,024g, 1%*m/m*) e de pireno (até concentração 10⁻⁵ mol/L). Em seguida, o sistema é preenchido com CO₂, aquecido até 50°C e, com o auxílio da bomba manual, pressurizado até 140 bar.

As medidas de fluorescência foram feitas utilizando-se o comprimento de onda de excitação igual a 315 nm (lâmpada de xenônio); as fendas de entrada e saída foram de, respectivamente, 9,0 e 0,25 mm.

Figura 9 - Medidas de fluorescência para o sistema contendo dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada ($I_1 = 372$ nm, $I_3 = 384$ nm).

3.11. Teste de aplicação em organocatálise

Utilizamos como reação-modelo a condensação aldólica entre acetona e p-nitrobenzaldeído, catalisada por prolina. Foi empregada a dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada como tensoativo. O procedimento envolveu a reação entre 20 mmol de acetona, 1 mmol de p-nitrobenzaldeído, na presença de 0,0345g (30% mol) de prolina e 0,06g do tensoativo, em CO₂-sc.

A mistura foi mantida em um reator a 150 bar e 40°C, por 4h. Após este período os produtos foram isolados por cromatografia em coluna, e quantificados.

Esquema 17

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos tensoativos

Os tensoativos peracetilados sintetizados neste trabalho estão listados na Tabela 15.

Tabela 15 – Tensoativos peracetilados sintetizados neste trabalho.

1	2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranoose peracetilada	<p>R = C₁₁H₂₃</p> <p>Ac = </p>
2	N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada	<p>R = C₁₁H₂₃</p> <p>Ac = </p>
3	Monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado e Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado	<p>n1 + n2 + n3 = 20 ou 80</p> <p>Ac = </p>
4	Dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada	<p>RCO = dodecanoil, tetradecanoil e outros</p>
5	Ésteres metílicos oxidados peracetilados do óleo de linhaça	<p>Ac = </p>

Em todos os casos os tensoativos propostos puderam ser preparados com bons rendimentos e com acetilação completa (peracetilação) de todos os grupos OH disponíveis nas moléculas utilizadas como material de partida. É importante frisar, entretanto, que os tensoativos listados nas entradas 3, 4 e 5 da Tabela 15 são derivados, direta ou indiretamente, de óleos vegetais e, portanto, constituem uma mistura de compostos.

Os monolauratos de sorbitano (entrada 3 da Tabela 15), por exemplo, são uma mistura de ésteres de “ácido láurico” (principalmente ácido dodecanóico, mas com pequenas proporções de ácidos de cadeia mais curta ou mais longa) do sorbitano, etoxilados e peracetilados. O éster predominante é fruto da esterificação da hidroxila primária, mas por ser um produto industrial, a mistura pode conter ésteres de hidroxilas secundárias também. Além disso, a quantidade de unidades de “óxido de etileno” é uma média, havendo ésteres com cadeias mais curtas ou mais compridas na mistura. Em todos os casos, entretanto, há 3 hidroxilas disponíveis para acetilação, as quais foram acetiladas com sucesso.

Já a dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada (entrada 4 da Tabela 15) é uma mistura de amidas de ácidos graxos de diferentes comprimentos de cadeia hidrocarbônica, predominando os ácidos láurico (12 carbonos, ao redor de 48%), mirístico (14 carbonos, ao redor de 15%), oleico (18 carbonos com 1 insaturação, ao redor de 15%) e palmítico (16 carbonos, ao redor de 8%). Em todos os casos, entretanto, há duas hidroxilas disponíveis para acetilação, as quais foram acetiladas com sucesso.

Finalmente, os ésteres metílicos oxidados peracetilados do óleo de linhaça (entrada 5 da Tabela 15) são uma mistura de ésteres metílicos derivados do óleo de linhaça e submetidos a um processo de oxidação das duplas ligações gerando um diálcool vicinal por dupla ligação oxidada. O componente principal, nesse caso, é o 9,12,15-octadecatrienoato de metila oxidado e peracetilado (do ácido alfa-linolênico, com aproximadamente 84%), ou 9,10,12,13,15,16-hexa-acetóxi-octadecanoato de metila. Uma pequena porcentagem da mistura (ao redor de 6 a 10%) é composta por ésteres de metila saturados, não sujeitos à oxidação a álcoois e, portanto, não acetilados posteriormente.

Os tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter que se tentou obter neste trabalho estão listados na Tabela 16.

Tabela 16 – Tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter sintetizados neste trabalho.

1	2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranoose derivatizada com t-butil-glicidil éter
2	N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida derivatizada com tert-butil-glicidil éter
3	Ésteres metílicos oxidados do óleo de linhaça derivatizados com tert-butil-glicidil éter

Ao contrário dos tensoativos peracetilados, foi difícil obter os tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter propostos. Mesmo após diversas tentativas de síntese, alterando a metodologia, bases utilizadas, tempos de reação, etc, não se conseguiu chegar a um método que fornecesse rendimentos satisfatórios e substituição completa, como no caso da acetilação, provavelmente devido ao grande volume destes grupos e à proximidade dos grupos hidroxila disponíveis para derivatização.

No caso da 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranoose derivatizada com t-butil-glicidil éter (Entrada 1 da Tabela 16), o rendimento foi de apenas 9%, para um grau de substituição de 2 grupos t-butil-glicidil éter por molécula de tensoativo. Para

a N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida derivatizada com tert-butil-glicidil éter (Entrada 2 da Tabela 16), a situação foi ainda pior, com um rendimento de apenas 2%. Isso provavelmente foi resultado do grande volume do grupo substituinte (t-butil) conjugado à grande proximidade das hidroxilas nos derivados de carboidratos utilizados.

Apenas no caso dos ésteres metílicos oxidados do óleo de linhaça derivatizados com tert-butil-glicidil éter (Entrada 3 da Tabela 16) conseguiu-se um rendimento satisfatório (44%), com bom grau de substituição. Provavelmente o menor impedimento estérico das hidroxilas no éster oxidado permitiu tanto o melhor rendimento como o maior grau de substituição.

4.2. Comportamento de fase dos tensoativos em CO₂-sc

Os tensoativos sintetizados foram avaliados no monitor de fases. Para os resultados obtidos observamos que, acima do ponto de névoa, temos uma região monofásica. Na região abaixo do ponto de névoa temos uma região bifásica, onde observamos separação do tensoativo (ponto de névoa), antes dissolvido no CO₂-sc. A curva representada em cada gráfico é apenas uma linha de tendência para facilitar a visualização.

4.2.1. Tensoativos peracetilados

4.2.1.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranoose peracetilada

A 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranoose peracetilada solubilizou totalmente em CO₂-sc em concentração de 1% (m./m.), para pressões acima da pressão de névoa (pressão onde ocorre separação de fases) em cada temperatura testada. Os dados de pressão de névoa e o diagrama de fases simplificado (monitor de fases) para o sistema testado se encontram a seguir (Tabela 17 e Gráfico 2):

Tabela 17 – Pressões de névoa para a 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosse peracetilada (1% m/m) em CO₂-sc, a diversas temperaturas.

Temperatura / °C	Densidade do CO ₂ (g/mL)	Pressão de névoa / bar
25	0,75	83,7
35	0,48	98,4
45	0,65	130
55	0,66	153,8

Gráfico 2 - Pressão de névoa vs. Temperatura para a 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosse peracetilada em CO₂-sc, a diversas temperaturas

4.2.1.2. *N,N*-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada

A *N,N*-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada solubilizou totalmente em CO₂-sc, a uma concentração de 1% m/m, em pressões iguais ou superiores a 54 bar (pressão de CO₂ no cilindro, que foi a mínima testada), não apresentando pressão de névoa, ou seja, não se observa separação de fases durante o experimento no monitor de fases (o tensoativo é totalmente solúvel nas condições de pressão e temperatura estudadas).

4.2.1.3. Monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado

O monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado solubilizou parcialmente em CO₂-sc, restando parte do material sem dissolver, a uma concentração de 1% m/m, acima das pressões de névoa a cada temperatura. Os dados obtidos estão descritos na Tabela 18 e Gráfico 3.

Tabela 18 - Pressões de névoa para o monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado (1% m/m) em CO₂-sc, a diversas temperaturas.

Temperatura / °C	Densidade do CO ₂ (g/mL)	Pressão de névoa / bar
25	0,75	115,5
35	0,48	148,0
45	0,65	220,0
55	0,66	254,0

Gráfico 3 - Pressão de névoa vs. Temperatura para o Monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado em CO₂-sc, a diversas temperaturas

4.2.1.4. Monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado

O monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado solubilizou parcialmente em CO₂-sc, solubilizou parcialmente em CO₂-sc, restando parte do material sem dissolver, a uma concentração de 1% m/m, acima das pressões de névoa a cada temperatura. Os dados obtidos estão na Tabela 19 e no Gráfico 4.

Tabela 19 - Pressões de névoa para o monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado (1% m/m) em CO₂-sc, a diversas temperaturas.

Temperatura / °C	Pressão de névoa / bar
25	118,4
35	151,0
45	223,2
55	258,2

Gráfico 4 - Pressão de névoa vs. Temperatura para o Monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado em CO₂-sc, a diversas temperaturas

4.2.1.5. Óleo de linhaça (ésteres) peracetilado

Os ésteres peracetilados do óleo de linhaça solubilizaram parcialmente em CO₂-sc, restando parte do material sem dissolver, a uma concentração de 1% m/m, acima das pressões de névoa a cada temperatura. Os dados obtidos estão na Tabela 20 e no Gráfico 5.

Tabela 20 - Pressões de névoa para os ésteres metílicos do óleo de linhaça (1% m/m) em CO₂-sc.

Temperatura / °C	Pressão de névoa / bar
25	104
35	112,6
45	132
55	158,9

Gráfico 5 - Pressão de névoa vs. Temperatura ao Óleo de linhaça (ésteres) peracetilado em CO₂-sc, a diversas temperaturas

4.2.1.6. Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada

A dietanolamida peracetilada solubilizou totalmente em CO₂-sc, a uma concentração de 1% m/m, não apresentando pressão de névoa, ou seja, não se observa separação de fases durante o experimento no monitor de fases (o tensoativo é totalmente solúvel nas condições de pressão e temperatura estudadas).

4.2.2. Tensoativos derivatizados com *t*-butil-glicidil éter

4.2.2.1. 2-dodecanoil-2-deoxi-D-glucopiranosose derivatizada com *tert*-butil-glicidil éter

A 2-dodecanoil-2-deoxi-D-glucopiranosose derivatizada com *tert*-butil-glicidil éter solubilizou totalmente em CO₂-sc, a uma concentração de 1% m/m, não apresentando pressão de névoa, ou seja, não se observa separação de fases durante o experimento no monitor de fases (o tensoativo é totalmente solúvel nas condições de pressão e temperatura estudadas).

4.2.2.2. Óleo de linhaça (ésteres) derivatizado com *tert*-butil-glicil éter

O derivados do óleo de linhaça derivatizado com *tert*-butil-glicidil éter solubilizaram completamente em CO₂-sc, para concentrações de 1% m./m., em pressões acima da pressão de névoa (pressão onde ocorre separação de fases) em cada temperatura testada. Os dados de pressão de névoa e o diagrama de fases simplificado (monitor de fases) para o sistema testado se encontram a seguir:

Tabela 21 - Pressões de névoa para os ésteres metílicos do óleo de linhaça (1% m/m) em CO₂-sc, a diversas temperaturas.

Temperatura / °C	Pressão de névoa / bar
25	86,8
35	105,8
45	138,8
55	163,9

Gráfico 6 - Pressão de névoa vs. Temperatura referente ao Óleo de linhaça (ésteres) derivatizado com t-butil-glicil éter em CO₂-sc, a diversas temperaturas

4.2.3. Discussão dos resultados obtidos

Tensoativos à base de açúcar tem sido amplamente empregados em solução devido às suas características de atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Porém, seu uso em CO₂-sc ainda é bastante limitado. Diversos autores (Fan et al., 2005; Potluri et al., 2002; Raveendran; Wallen, 2002) têm utilizado derivados de açúcar peracetilados em seus estudos de solubilidade em CO₂-sc, devido, também, à facilidade de funcionalizar estes açúcares e modificá-los para aumentar a solubilidade no meio.

Os resultados obtidos neste projeto, para a maior parte dos tensoativos preparados, apresentam solubilização total com pressões de névoa numa faixa de 83 a 258 bar, para uma concentração de tensoativo igual a 1 %m/m, o que são bons resultados quando comparados à outros descritos na literatura. Fan et al. testou a solubilidade de diversos derivados iônicos peracetilados, obtendo pressões de névoa acima de 300 bar para concentrações de tensoativos abaixo de 1% m/m (Fan et al., 2005). Potluri et al. conseguiu melhores resultados para compostos peracetilados não-iônicos, apresentando pressões de névoa na faixa de 372 a 414 bar e concentrações de 1% m/m.

No caso dos tensoativos peracetilados, os derivados de glucosamina apresentaram boa solubilidade e baixas pressões de névoa (83 a 158 bar), ao passo que os derivados de glucamina foram totalmente solúveis a pressões iguais a do cilindro de CO₂-sc. Já os derivados de sorbitano foram apenas parcialmente solúveis e apresentaram uma faixa de pressões de névoa sensivelmente maior (115 a 260 bar), não havendo, praticamente, diferença de comportamento para os derivados com graus de etoxilação diferentes (20 ou 80 EOs). Finalmente, os derivados de ésteres metílicos de óleo de linhaça peracetilados apresentaram comportamento similar ao dos derivados de glucosamina. Os derivados de dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada foram completamente solúveis.

Para os tensoativos derivatizados com t-butil-glicidil éter, obtivemos resultados na faixa de 87 a 164 bar, a uma concentração de 1% m/m (resultado obtido para os ésteres do óleo de linhaça). Shen et al. demonstrou alguns resultados para polímeros oxigenados, obtendo valores de pressão de névoa acima de 400 bar (1% m/m) (Shen et al., 2003).

4.3. Medidas de solvatocromismo utilizando o corante de Reichardt (ET30)

4.3.1. Tensoativos peracetilados

4.3.1.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada

As medidas de solvatocromismo com a 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose peracetilada foram realizadas conforme o procedimento experimental descrito no item 3.5 da parte experimental. O tensoativo não foi capaz de dissolver o corante de Reichardt (Betaína-30) no sistema (ele não é solúvel em CO₂-sc puro), não sendo observado sinal no espectro de UV-Vis.

4.3.1.2. N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida peracetilada

Para a medida de solvatocromismo com a N,N-metil-dodecanoil-D-glucamida paracetilada foi obtida variação no comprimento de onda da banda de absorção da Betaína-30, obtendo-se o seguinte conjunto de resultados:

Tabela 22 - Valores de λ Max obtidos experimentalmente e seu respectivo valor de ET (30).

Temperatura (°C)	λ max (nm)	E _T (30) (Kcal.mol ⁻¹)
25	695,1	41,1
35	688,1	41,6
45	706,2	40,5
55	685,6	41,7

Comparando os valores obtidos com valores encontrados na literatura (Nunes, 2010; Reichardt; Welton, 2010; Tada; Novaki; El Seoud, 2000) verificamos que os valores obtidos de E_T(30) nos sugerem uma polaridade próxima à de

compostos como o diclorometano, 1,2-dicloroetano, nitrobenzeno e piridina, ou seja, um ambiente razoavelmente apolar como sítio de solubilização do corante.

4.3.1.3. Monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado

O monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado não dissolveu a Betaína-30 e, conseqüentemente, não resultou em sinais no espectro de UV-Vis, provavelmente devido à maior polaridade desse tensoativo.

4.3.1.4. Monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado

O monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado, assim como seu análogo contendo 20 EO, também não apresentou sinal da banda da Betaína-30, pelo fato da mesma não ter dissolvido no sistema.

4.3.1.5. Óleo de linhaça (ésteres) peracetilado

Para os ésteres peracetilados do óleo de linhaça observou-se que a Betaína-30 se dissolveu no sistema, porém não observamos mudança do sinal referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$, o que nos permite dizer que o tensoativo testado não alterou significativamente a polaridade do sistema em questão.

4.3.1.6. Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada

As medidas de solvatocromismo para a dietanolamida de óleo de palmiste peracetilada demonstraram os melhores resultados dentre os tensoativos testados, deslocando a banda referente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da Betaína-30 para uma região de maior polaridade. Os resultados obtidos para este tensoativo se encontram a seguir:

Tabela 23 - Valores de λ Max obtidos experimentalmente e seu respectivo valor de ET (30).

Temperatura (°C)	λ max (nm)	E_T (30) (Kcal.mol ⁻¹)
25	546,6	52,3
35	566,4	50,5
45	574,6	49,8
55	544,4	52,5

Comparando-se os valores obtidos com valores encontrados na literatura (Nunes, 2010; Reichardt; Welton, 2010; Tada; Novaki; El Seoud, 2000) verificamos que os valores obtidos de E_T (30) nos sugerem uma polaridade próxima à de compostos como 2-metóxi-etanol, dietanolamina, 2-metilfenol, 4-bromofenol, 4-cianofenol e de misturas binárias e terciárias tais como 0,050 : 0,500 : 0,450 metanol : propanol : acetonitrilo; 0,375 : 0,625 propanol : acetonitrilo e 0,375 : 0,625 metanol : propanol.

4.3.2. Tensoativos derivatizados com *t*-butil-glicidil éter

4.3.2.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose derivatizada com *tert*-butil-glicidil éter

Para a medida de solvatocromismo com a 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopiranosose derivatizada com *tert*-butil-glicidil éter, obteve-se variação no comprimento de onda da banda de absorção da Betaína-30, obtendo-se o seguinte conjunto de resultados:

Tabela 24 - Valores de λ_{Max} obtidos experimentalmente e seu respectivo valor de ET (30).

Temperatura (°C)	λ_{max} (nm)	E_T (30) (Kcal.mol ⁻¹)
25	564,5	50,6
35	610,6	46,8
45	637,5	44,8
55	623,8	45,8

Comparando-se os valores obtidos com valores encontrados na literatura (Nunes, 2010; Reichardt; Welton, 2010; Tada; Novaki; El Seoud, 2000) verificamos que os valores obtidos de $E_T(30)$ nos sugerem uma polaridade próxima à de compostos como o 1-propanol, álcool isoamílico, álcool benzílico e acetonitrilo e à de misturas binárias e ternárias tais como 0,09 : 0,91 propanol : acetonitrilo; 0,1 : 0,9 formamida : acetonitrilo; 0,025 : 0,025 : 0,95 metanol : propanol : acetonitrilo e 0,025:0,025:0,95 metanol:formamida:acetonitrilo

4.3.2.2. Óleo de linhaça (ésteres) derivatizado com tert-butil-glicidil éter

As medidas de solvatocromismo para os ésteres do óleo de linhaça derivatizados com o tert-butil-glicidil éter não mostraram resultados significativos. Observou-se um sinal com fraca intensidade por volta de 830 nm. Nesta região esperamos um sinal referente à própria Betaína-30, fracamente dissolvida no CO₂-sc, o que nos permite dizer que o tensoativo não alterou a polaridade do sistema em questão.

4.3.3. Discussão dos resultados obtidos

A tabela a seguir mostra os resultados de $E_T(30)$, a 35°C, de todos os tensoativos (que mostraram resultados), para fim de comparação.

Tabela 25 - Valores de $E_T(30)$, a 35 °C, para alguns tensoativos estudados.

Tensoativo	$E_T(30)$ (Kcal.mol ⁻¹)
N,N-metil-D-glucamida peracetilada	41,6
Monolaurato de sorbitan (20EO) peracetilado	----
Monolaurato de sorbitan (80EO) peracetilado	----
Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada	50,5
Óleo de linhaça (ésteres) peracetilados	----

2-dodecanoilamido-2-deoxi-glucopiranoose derivatizada com tert-butil glicidil éter	46,8
Óleo de linhaça (ésteres) derivatizados com tert-butil-glicidil éter	----

De um modo geral, os tensoativos mais polares não dissolveram o ET(30) (derivados de glucosamina e de sorbitano). Os demais solubilizaram o ET(30) em um ambiente com polaridade baixa a média, dependendo do tensoativo.

4.4. Fluorescência de pireno

Os sinais observados em 372 e 384 nm correspondem, respectivamente, às bandas vibrônicas 1 e 3 do espectro do pireno. A banda 3 é a única na qual a transição vibracional correspondente (0,2) é permitida por simetria. Todas as demais correspondem a transições proibidas por simetria, tendo baixa intensidade em solventes apolares (Dong; Winnik, 1984; Kalyanasundaram; Thomas, 1977).

Há, no entanto, uma intensificação destas bandas, especialmente a da banda 1, correspondente à transição vibracional (0,0), em solventes polares, devido à redução da simetria local do pireno. A relação entre as intensidades das bandas 1 e 3 (I_1/I_3) fornece, portanto, uma medida empírica da polaridade do meio no qual o pireno está dissolvido (Dong; Winnik, 1984; Kalyanasundaram; Thomas, 1977).

Para as medidas de fluorescência apenas dois tensoativos foram analisados: N,N-metil-D-glucamida peracetilada e dietanolamida (de óleo de palma) peracetilada. Os resultados obtidos com estas análises se encontram a seguir:

Tabela 26 - Valores da razão I_1/I_3 para os tensoativos testados

Tensoativo	I_1/I_3
Dietanolamida (de óleo de palma) peracetilada	0,97
N,N- metil-D- glucamida peracetilada	0,94

Esses valores indicam um ambiente de solubilização do pireno com polaridade intermediária entre a de éter etílico ($I_1/I_3 = 0,98$) e 1-pentanol ($I_1/I_3 = 0,93$).

4.5. Teste de aplicação em organocatálise

A prolina, normalmente insolúvel em $\text{CO}_2\text{-sc}$, foi totalmente solubilizada nas condições experimentais empregadas. Os produtos obtidos foram o de adição (condensação aldólica – produto esperado) e o de eliminação (condensação aldólica seguida por eliminação de água):

produto de adição

produto de eliminação

O rendimento da reação foi de 15%, com uma preponderância do produto de eliminação (70%). Em condições similares, na ausência do tensoativo, obteve-se quase 90% de produto de eliminação.

Isso mostra o potencial de aplicação desses tensoativos em organocatálise. Nosso grupo está atualmente estudando o emprego dos tensoativos quirais sintetizados neste trabalho e em um trabalho anterior (Tese de Doutorado de Fernando Luiz Cassio), para organocatálise nessas condições.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram sintetizados oito novos tensoativos, sendo cinco derivados de açúcar (N-metil-D-glucamina, 2-D-Glucosamina e Sorbitano) e três derivados de óleos (linhaça e palma), mostrando a disponibilidade e a potencialidade do uso de produtos naturais na síntese de tensoativos para CO₂-sc.

Após a síntese destes novos tensoativos analisamos a solubilidade destes com o auxílio do monitor de fases. Os resultados obtidos foram bons e mostraram que estes novos tensoativos possuem uma boa solubilidade em CO₂-sc, sendo melhores ou comparáveis a outros tensoativos encontrados na literatura.

Ainda com o auxílio do monitor de fases e de uma cela de UV-Vis de alta pressão, analisamos a polaridade de agregados desses tensoativos. Alguns deles não foram capazes de dissolver a Betaína (30) (os derivados de glucosamina, por exemplo), enquanto que outros mostraram ser um bom ambiente de solubilização do reagente de Reichardt, com polaridades baixa ou intermediária.

As medidas de polaridade por fluorescência de pireno (razões entre as bandas I₁ e I₃) mostraram que, para os tensoativos testados, a polaridade do meio onde o pireno está solubilizado é similar a de álcoois de cadeia média e a de éteres como o éter etílico.

6. REFERÊNCIAS

ARAI, Y.; SAKO, T.; TAKEBAYASHI, Y., Eds. **Supercritical fluids: molecular interactions, physical properties, and new applications**. Springer Series in Materials Processing. New York: Springer, p.xi, 446 p., Springer Series in Materials Processing. 2002.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of laboratory chemicals**. 5th. Boston: Butterworth-Heinemann, 2003. xv, 609 p. p.

BALZER, D.; LUDERS, H., Eds. **Nonionic Surfactants: Alkyl Polyglucosides**. Surfactant Science. Boca Raton: CRC Press, v.91, p.559 p., Surfactant Science. 2000.

BARTSCHERER, K. A.; MINIER, M.; RENON, H. Microemulsions in compressible fluids - a review. **Fluid Phase Equilibria**, v. 107, n. 1, p. 93-150, 1995.

BAZITO, R. C. **Novos Tensoativos Derivados da 2-D-Glucosamina**. 2001. 185 f. Tese (Doutorado em Química - Área de Química Orgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

BAZITO, R. C.; EL SEOUD, O. A. Sugar-based anionic surfactants: Synthesis and micelle formation of sodium methyl 2-acylamido-2-deoxy-6-O-sulfo-D-glucopyranosides. **Carbohydrate Research**, v. 332, n. 1, p. 95-102, 2001a.

BAZITO, R. C.; EL SEOUD, O. A. Sugar-based cationic surfactants: synthesis and aggregation of methyl 2-acylamido-6-trimethylammonio-2,6-dideoxy-D-glucopyranoside chlorides. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 4, n. 4, p. 395-400, 2001b.

BRACKMANN, B.; HAGER, C.-D. The Statistical World of Raw Materials, Fatty Alcohols and Surfactants In: 6th World Surfactant Congress CESIO, 2004, Berlin. **CD Proceedings...** Berlin: CESIO, 2004. Paper # 112

BRETANHA, L. C.; CAMPOS, P. T.; KRAUSE, L. C.; FREITAG, R. R. A.; RODRIGUES, M. R. A.; SIQUEIRA, G. M. Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais, utilizando o processo de irradiação ultrassônica. In: XVI Congresso de Iniciação Científica / IX Encontro de Pós-Graduação, 2007, Pelotas. **Resumos...** Pelotas: UFPel, 2007. Paper CE-01369

CABASSI, F.; CASU, B.; PERLIN, A. S. Infrared absorption and Raman scattering of sulfate groups of heparin and related glycosaminoglycans in aqueous solution. **Carbohydrate Research**, v. 63, n., p. 1-11, 1978.

CHATTOPADHYAY, N.; SERPA, C.; ISILDA SILVA, M.; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. Benzil fluorescence and phosphorescence emissions: a pertinent probe for the kinematic behaviour and microheterogeneity of supercritical CO₂. **Chemical Physics Letters**, v. 347, n. 4,5,6, p. 361-365, 2001.

CHEN, J. W.; SHEN, D.; HAN, B. X. Fluorescence studies on local density change in supercritical CO₂ mixtures using the order parameter model. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 56, n. 1, p. 1-5, 2011.

CLIFFORD, T. **Fundamentals of Supercritical Fluids**. New York: Oxford University Press, 1999. 210 p.

CONSANI, K. A.; SMITH, R. D. Observations on the solubility of surfactants and related molecules in carbon dioxide at 50°C. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, n. 2, p. 51-65, 1990.

DA ROCHA, S. R. P.; JOHNSTON, K. P. Interfacial thermodynamics of surfactants at the CO₂-water interface. **Langmuir**, v. 16, n. 8, p. 3690-3695, 2000.

DEBENEDETTI, P. G. Clustering in dilute, binary supercritical mixtures: a fluctuation analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 42, n. 9, p. 2203-2212, 1987.

DONG, D. C.; WINNIK, M. A. The Py scale of solvent polarities - solvent effects on the vibronic fine-structure of pyrene fluorescence and empirical correlations with ET-value and Y-value. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 35, n. 1, p. 17-21, 1982.

DONG, D. C.; WINNIK, M. A. The Py scale of solvent polarities. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 62, n. 11, p. 2560-2565, 1984.

DUPONT, A.; EASTOE, J.; MARTIN, L.; STEYTLER, D. C.; HEENAN, R. K.; GUITTARD, F.; DE GIVENCHY, E. T. Hybrid Fluorocarbon-Hydrocarbon CO₂-philic Surfactants. 2. Formation and Properties of Water-in-CO₂ Microemulsions. **Langmuir**, v. 20, n. 23, p. 9960-9967, 2004.

DUPONT, A.; EASTOE, J.; STEYTLER, D. C.; THORPE, M.; GURGEL, A. Novel hydrocarbon surfactants for CO₂. In: 223rd ACS National Meeting, 2002, Orlando. **Abstracts of Papers...** Washington: ACS, 2002. COLL-235

EASTOE, J.; DUPONT, A.; STEYTLER, D. C. Fluorinated surfactants in supercritical CO₂. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 8, n. 3, p. 267-273, 2003.

EASTOE, J.; GOLD, S. Self-assembly in green solvents. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n., p. 1352-1362, 2005.

EASTOE, J.; GOLD, S.; ROGERS, S. E.; PAUL, A.; WELTON, T.; HEENAN, R. K.; GRILLO, I. Ionic liquid-in-oil microemulsions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 20, p. 7302-7303, 2005.

EASTOE, J.; PAUL, A.; DOWNER, A.; STEYTLER, D. C.; RUMSEY, E. Effects of fluorocarbon surfactant chain structure on stability of water-in-carbon dioxide microemulsions. Links between aqueous surface tension and microemulsion stability. **Langmuir**, v. 18, n. 8, p. 3014-3017, 2002.

EASTOE, J.; PAUL, A.; RANKIN, A.; WAT, R.; PENFOLD, J.; WEBSTER, J. R. P. Fluorinated nonionic surfactants bearing either CF₃- or H-CF₂- terminal groups: Adsorption at the surface of aqueous solutions. **Langmuir**, v. 17, n. 25, p. 7873-7878, 2001.

ECKERT, C. A.; ZIGER, D. H.; JOHNSTON, K. P.; KIM, S. Solute partial molar volumes in supercritical fluids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 12, p. 2738-2746, 1986.

EHRlich, P.; FARiss, R. H. Negative partial molar volumes in the critical region. Mixtures of ethylene and vinyl chloride. **Journal of Physical Chemistry**, v. 73, n. 4, p. 1164-1167, 1969.

EHRlich, P.; WU, P. C. Volumetric properties of supercritical ethane-n-heptane mixtures: The isothermal compressibility in the critical region. **AIChE Journal**, v. 19, n. 3, p. 540-546, 1973.

EMMANUVEL, L.; SHAIKH, T. M. A.; SUDALAI, A. NaIO₄/LiBr-mediated Diastereoselective Dihydroxylation of Olefins: A Catalytic Approach to the Prevost-Woodward Reaction. **Organic Letters**, v. 7, n. 22, p. 5071-5074, 2005.

FAN, X.; POTLURI, V. K.; MCLEOD, M. C.; WANG, Y.; LIU, J.; ENICK, R. M.; HAMILTON, A. D.; ROBERTS, C. B.; JOHNSON, J. K.; BECKMAN, E. J. Oxygenated hydrocarbon ionic surfactants exhibit CO₂ solubility. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 33, p. 11754-11762, 2005.

FERNANDEZ-BOLANOS, J.; CASTILLA, I. M.; GUZMAN, J. F. B. Surfactants. 11. Methyl-2-acylamido-2-deoxy-6-thio- α -D-glucopyranosides. **Anales de Quimica**, v. 82, n. 3, p. 200-203, 1986.

FINK, R.; HANCU, D.; VALENTINE, R.; BECKMAN, E. J. Toward the development of "CO₂-philic" hydrocarbons. 1. Use of side-chain functionalization to lower the miscibility pressure of polydimethylsiloxanes in CO₂. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 31, p. 6441-6444, 1999.

FOSTER, A. B.; HORTON, D. Aspects of the chemistry of the amino sugars. **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 14, n., p. 213-281, 1959.

GALE, R. W.; FULTON, J. L.; SMITH, R. D. Organized molecular assemblies in the gas phase: reverse micelles and microemulsions in supercritical fluids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 109, n. 3, p. 920-921, 1987.

GOETHEER, E. L. V.; VORSTMAN, M. A. G.; KEURENTJES, J. T. F. Opportunities for Process Intensification using Reverse Micelles in Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. **Chemical Engineering Science**, v. 54, n. 10, p. 1589-1596, 1999.

GOLD, S.; EASTOE, J.; GRILLI, R.; STEYTLER, D. C. Branched trichain sulfosuccinates as novel water in CO₂ dispersants. **Colloid and Polymer Science**, v. 284, n. 11, p. 1333-1337, 2006.

HILL, K. Fats and oils as oleochemical raw materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, n. 7, p. 1255–1264, 2000.

HILL, K.; LEHEN-FERRENBACH, C. Sugar-based surfactants for consumer products and technical applications. In: RUIZ, C. C. (Ed.). **Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications**. Boca Raton: CRC Press, 2008. cap. 1, p.1-18.

HOEFLING, T. A.; NEWMAN, D. A.; ENICK, R. M.; BECKMAN, E. J. Effect of structure on the cloud-point curves of silicone-based amphiphiles in supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 6, n. 3, p. 165-171, 1993.

HOLMBERG, K. Natural surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, n. 2, p. 148-159, 2001.

INOUE, Y.; ONODERA, K.; KITAOKA, S.; HIRANO, S. Some fatty-acid derivatives of D-glucosamine. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n. 18, p. 4722-4724, 1956.

JI, Q.; EYRING, E. M.; ELDIK, R. V.; JOHNSTON, K. P.; GOATES, S. R.; LEE, M. L. Laser flash photolysis studies of metal carbonyls in supercritical CO₂ and ethane. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 36, p. 13461-13466, 1995.

JOHNSTON, K. P.; HAYNES, C. Extreme solvent effects on reaction rate constants at supercritical fluid conditions. **AIChE Journal**, v. 33, n. 12, p. 2017-2026, 1987.

KAJIMOTO, O. Solvation in Supercritical Fluids: Its Effects on Energy Transfer and Chemical Reactions. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 2, p. 355-389, 1999.

KAJIYA, D.; MOURI, Y.; SAITOW, K. Difference of solute-solvent interactions of cis- and trans-1,2-dichloroethylene in supercritical CO₂ investigated by Raman spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 27, p. 7980-7983, 2008.

KALYANASUNDARAM, K.; THOMAS, J. K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 7, p. 2039-2044, 1977.

KAMLET, M. J.; ABBOUD, J. L.; TAFT, R. W. The solvatochromic comparison method. 6. The .pi.* scale of solvent polarities. **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, n. 18, p. 6027-6038, 1977.

KAMLET, M. J.; HALL, T. N.; BOYKIN, J.; TAFT, R. W. Linear solvation energy relationships. 6. Additions to and correlations with the .pi.* scale of solvent polarities. **Journal of Organic Chemistry**, v. 44, n. 15, p. 2599-2604, 1979.

KAZARIAN, S. G.; VINCENT, M. F.; BRIGHT, F. V.; LIOTTA, C. L.; ECKERT, C. A. Specific Intermolecular Interaction of Carbon Dioxide with Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, n. 7, p. 1729-1736, 1996.

KEIPER, J. S.; SIMHAN, R.; DESIMONE, J. M.; WIGNALL, G. D.; MELNICHENKO, Y. B.; FRIELINGHAUS, H. New phosphate fluorosurfactants for carbon dioxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 9, p. 1834-1835, 2002.

KIRÁLY, Z.; FINDENEGG, G. H. Calorimetric study of the adsorption of short-chain nonionic surfactants on silica glass and graphite: Dimethyldecylamine oxide and octyl monoglucoside. **Langmuir**, v. 16, n. 23, p. 8842-8849, 2000.

KUMPULAINEN, A. J.; PERSSON, C. M.; ERIKSSON, J. C. Headgroup and hydrocarbon tails effects on the surface tension of sugar-based surfactant solutions. **Langmuir**, v. 20, n. 25, p. 10935-10942, 2004a.

KUMPULAINEN, A. J.; PERSSON, C. M.; ERIKSSON, J. C. n-Decyl-glucopyranoside and n-decyl-maltopyranoside Gibbs monolayers. Phase changes in the dilute liquid-expanded range. **Langmuir**, v. 20, n. 24, p. 10534-10541, 2004b.

KUMPULAINEN, A. J.; PERSSON, C. M.; ERIKSSON, J. C.; TYRODE, E. C.; JOHNSON, C. M. Soluble monolayers of n-decyl glucopyranoside and n-decyl maltopyranoside . Phase changes in the gaseous to the liquid-expanded range. **Langmuir**, v. 21, n. 1, p. 305-315, 2005.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics (Part 1)**. 3. Oxford: Butterworth Heinemann, 1980.

LEE, C. S.; OOI, T. L.; CHUAH, C. H.; AHMAD, S. Synthesis of Palm Oil-Based Diethanolamides. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, n. 10, p. 945–952, 2007.

LICHTENTHALER, F. W. Carbohydrates as Renewable Raw Materials: A Major Challenge of Green Chemistry. In: TUNDO, P.; PEROSA, A. ZECCHINI, F. (Ed.). **Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007. cap. 2, p.23-63.

LLOYD, A. G.; DODGSON, K. S. Infrared studies on sulphate esters. II. Monosaccharide sulphates. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 46, n. 1, p. 116-120, 1961.

MATSSON, M. K.; KRONBERG, B.; CLAEISSON, P. M. Adsorption of alkyl polyglucosides on the solid/water interface: equilibrium effects of alkyl chain length and head group polymerization. **Langmuir**, v. 20, n. 10, p. 4051-4058, 2004.

MCFANN, G. J.; JOHNSTON, K. P.; HOWDLE, S. M. Solubilization in nonionic reverse micelles in carbon dioxide. **AIChE Journal**, v. 40, n. 3, p. 543-555, 1994.

MCFANN, G. J.; JOHNSTON, K. P.; HURTER, P. N.; HATTON, T. A. Carbon dioxide regeneration of block copolymer micelles used for extraction and concentration of trace organics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 32, n. 10, p. 2336-2344, 1993.

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction: principles and practice**. 2nd. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994. 512 p.

MEREDITH, J. C.; JOHNSTON, K. P.; SEMINARIO, J. M.; KAZARIAN, S. G.; ECKERT, C. A. Quantitative equilibrium constants between CO₂ and Lewis bases from FTIR spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 26, p. 10837-10848, 1996.

MERTDOGAN, C. A.; DINOIA, T. P.; MCHUGH, M. A. Impact of backbone architecture on the solubility of fluorocopolymers in supercritical CO₂ and halogenated supercritical solvents: Comparison of poly(vinylidene fluoride-co-22 mol% hexafluoropropylene) and poly(tetrafluoroethylene-co-19 %mol hexafluoropropylene). **Macromolecules**, v. 30, n. 24, p. 7511-7515, 1997.

MILLS, A. A. The critical transition between the liquid and gaseous conditions of matter. **Endeavour**, v. 19, n. 2, p. 69-75, 1995.

MUNSHI, P.; BHADURI, S. Supercritical CO₂: a twenty-first century solvent for the chemical industry. **Current Science**, v. 97, n. 1, p. 63-72, 2009.

MURUGANATHAN, R. M.; KRUSTEV, R.; IKEDA, N.; MULLER, H. J. Temperature dependence of the gas permeability of foam films stabilized by dodecil maltoside. **Langmuir**, v. 19, n. 7, p. 3062-3065, 2003.

NICKEL, D.; FÖRSTER, T.; RYBINSKI, W. V. Physicochemical properties of alkyl polyglycosides. In: HILL, K.; RYBINSKI, W. V. STOLL, G. (Ed.). **Alkyl Polyglycosides: Technology, Properties and Applications**. Weinheim: Wiley-VCH, 1996. cap. 4.

NOYORI, R. Supercritical Fluids: Introduction. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 2, p. 353-634, 1999.

NUNES, N. G. C. **Caracterização das interações soluto (ou substrato)-solvente-solvente em misturas ternárias**. 2010. 515 f. Tese (Doutorado em Química - Físico Química) - Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2010.

ORR, S. F. D. Infra-red spectroscopic studies of some polysaccharides. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 14, n., p. 173-181, 1954.

PECK, D. G.; MEHTA, A. J.; JOHNSTON, K. P. Pressure tuning of chemical reaction equilibria in supercritical fluids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 10, p. 4297-4304, 1989.

PINHEIRO, J. M.; DE MELO, C. P. Ab initio study of the anomalous solvatochromic behavior of large betaines. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 27, p. 7994-8002, 2011.

POTLURI, V. K.; HAMILTON, A. D.; KARANIKAS, C. F.; BANE, S. E.; XU, J.; BECKMAN, E. J.; ENICK, R. M. The high CO₂-solubility of per-acetylated α -, β -, and γ -cyclodextrin. **Fluid Phase Equilibria**, v. 211, n. 2, p. 211-217, 2003.

POTLURI, V. K.; XU, J.; ENICK, R. M.; BECKMAN, E. J.; HAMILTON, A. D. Peracetylated sugar derivatives show high solubility in liquid and supercritical carbon dioxide. **Organic Letters**, v. 4, n. 14, p. 2333-2335, 2002.

RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. Sugar acetates as novel, renewable CO₂-philes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 25, p. 7274-7275, 2002.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. 4th. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

RINDFLEISCH, F.; DINOIA, T.; MCHUGH, M. A. Solubility of polymers and copolymers in supercritical CO₂: Why high pressures and temperatures are needed. **Polymeric Materials Science and Engineering**, v. 74, n., p. 178-179, 1996.

ROJAS, O. J.; STUBENRAUCH, C.; LUCIA, L. A.; HABIBI, Y. Interfacial properties of sugar-based surfactants. In: HAYES, D. G.; KITAMOTO, D.; SOLAIMAN, D. K. Y. ASHBY, R. D. (Ed.). **Biobased Surfactants and Detergents - Synthesis, Properties, and Applications**. Urbana: AOCS Press, 2009. cap., p. 457-480.

RUIZ, C. C. **Sugar-based surfactants: fundamentals and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2008.

SHEN, Z.; MCHUGH, M. A.; XU, J.; BELARDI, J.; KILIC, S.; MESIANO, A.; BANE, S.; KARNIKAS, C.; BECKMAN, E.; ENICK, R. CO₂-solubility of oligomers and polymers that contain the carbonyl group. **Polymer**, v. 44, n. 5, p. 1491-1498, 2003.

SILVA, D. J.; WANG, H.; ALLANSON, N. M.; JAIN, R. K.; SOFIA, M. J. Stereospecific Solution- and Solid-Phase Glycosylations. Synthesis of β -Linked Saccharides and Construction of Disaccharide Libraries Using Phenylsulfenyl 2-Deoxy-2-Trifluoroacetamido Glycopyranosides as Glycosyl Donors. **Journal of Organic Chemistry**, v. 64, n. 16, p. 5926-5929, 1999.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 5th. New York: John Wiley & Sons, 1991.

SIMMONS, G. M.; MASON, D. M. Pressure dependency of gas phase reaction rate coefficients. **Chemical Engineering Science**, v. 27, n. 1, p. 89-108, 1972.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies : tables and charts**. 3rd. New York: Wiley, 2000. 347 p. p.

SPAN, R.; WAGNER, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100K at Pressures up to 800 MPa. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 25, n. 6, p. 1509-1596 1996.

STEYTLER, D. C.; RUMSEY, E.; THORPE, M.; EASTOE, J.; PAUL, A.; HEENAN, R. K. Phosphate surfactants for Water-in-CO₂ microemulsions. **Langmuir**, v. 17, n. 25, p. 7948-7950, 2001.

STUBENRAUCH, C. Sugar surfactants - aggregation, interfacial, and adsorption phenomena. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 6, n. 2, p. 160-170, 2001.

SUN, Y.-P. **Supercritical fluid technology in materials science and engineering : synthesis, properties, and applications**. New York: Marcel Dekker, 2002. ix, 582 p. p.

TADA, E. B.; NOVAKI, L. P.; EL SEOUD, O. A. Solvatochromism in pure and binary solvent mixtures: effects of the molecular structure of the zwitterionic probe. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 13, n., p. 679-687, 2000.

VERESHAGIN, A. G.; NOVITSKAYA, G. V. The triglyceride composition of linseed oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 42, n., p. 970-974, 1965.

VOGEL, A. I.; FURNISS, B. S.; VOGEL, A. I. **Vogel's Textbook of practical organic chemistry**. 5th ed. London: Longman Scientific & Technical, 1989.

WU, P. C.; EHRLICH, P. Volumetric properties of supercritical ethane-n-heptane mixtures: molar volumes and partial molar volumes. **AIChE Journal**, v. 19, n., p. 533, 1973.

YONKER, C. R.; SMITH, R. D. Solvatochromism - a dielectric continuum model applied to supercritical fluids. **Journal of Physical Chemistry**, v. 92, n. 1, p. 235-238, 1988.

7. Anexos

7.1. Espectros de RMN-¹H dos tensoativos

7.1.1. 2-dodecanoilamido-2-deoxi-D-glucopirranose peracetilada

7.1.2. 2-aciloamido-2-deoxi-D-glucopiranoose derivatizada com tert-butil-glicidil éter

7.1.3. *N,N*-metil-dodecanoil-*D*-glucamida peracetilada

7.1.4. Monolaurato de sorbitan (20 EO) peracetilado

7.1.5. Monolaurato de sorbitan (80 EO) peracetilado

7.1.6. Óleo de linhaça (ésteres) peracetilados

7.1.7. Óleo de linhaça (ésteres) derivatizados com *tert*-butil-glicidil éter

7.1.8. Dietanolamida (de óleo de palmiste) peracetilada

SÚMULA CURRICULAR

NOME: Tiago de Angelis Cordeiro

LOCAL E DATA DE NASCIMENTO: São Paulo, 10 de Agosto de 1983

EDUCAÇÃO

- Colégio Renovação, São Paulo, 2001
- Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006. Bacharelado em Química e Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas
- Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Mestrado em Química (Físico-Química). “Novos Tensoativos Não-Iônicos para CO₂-supercrítico: Síntese e Estudos de Algumas Propriedades”.

PUBLICAÇÕES/CONGRESSOS

- “Preparação de Adutos de Baylis-Hillman Quirais Intermediários para a Síntese de Alcalóides Pirrolizidínicos e Indolizidínicos”, XIV Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP – PIBIC 2006, realizado nos dias 27 e 28/09/2006, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.
- "Novos surfactantes para CO₂ supercrítico baseados em N-metil-D-glucamina e 2-D-glucosamina", 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, realizado durante os dias 23 a 26/05/2011, Florianópolis, SC, Brasil;