UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO LUIZ CÁSSIO SILVA

Novos tensoativos oxigenados
para fluidos supercríticos

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890

O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

19 de dezembro de 2011

FERNANDO LUIZ CÁSSIO SILVA

**Novos tensoativos oxigenados
para fluidos supercríticos**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química*

Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito

São Paulo

2011

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Novos tensoativos oxigenados para fluidos supercríticos”

FERNANDO LUIZ CÁSSIO SILVA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito
(Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Frank Herbert Quina
IQ - USP

Profa. Dra. Iolanda Midea Cuccovia
IQ - USP

Profa. Dra. Maria Elisabete Darbello Zaniquelli
FFCLRP - USP

Prof. Dr. Alexandre Gurgel
UFV

SÃO PAULO
19 de dezembro de 2011

Para a minha avó materna, Ana Maria, e meu avô paterno, Loredano
– de quem acho que herdei a vontade de saber.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Reinaldo Camino Bazito, meu orientador, excepcional químico e ser humano.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) e à Pró-Reitoria de Pós-Graduação da Universidade de São Paulo, pela bolsa (2006/03034-0) e auxílios concedidos.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Química Verde e Ambiental (GPQVA), em especial a Beatriz do Nascimento, Daniela Batistela, Geórgia Delmilio, Giovana Liutti, Larissa Ciccotti, Lígia Maia, Prof. Renato S. Freire e, sobretudo, a Luciane Góes e Tatiana Pereira, que contribuíram em pontos fundamentais do presente trabalho. Agradeço especialmente a dois grandes amigos, Denise Cordeiro e Thiago Hower, cuja parceria foi fundamental para a existência deste trabalho.

Ao Prof. Sandro R. P. da Rocha e aos colegas da Wayne State University (Detroit, MI) pelos excelentes momentos de trabalho, em especial a Balaji Bharatwaj, Denise Conti e Juliana Carneiro.

Ao Prof. Frank H. Quina e a todos aqueles que estiveram por perto durante esses meus anos nas bancadas do IQ-USP, particularmente às queridas Chang Yihwa (*in memoriam*) e Shirley Possidonio.

À Turma 12 (2002) do Curso de Ciências Moleculares da USP, parte de tudo o que sou.

Às Profas. Carmen Fernandez e Paola Corio, cuja amizade e paridade intelectual me levaram a explorar outras possibilidades da vida universitária.

A todos os meus amigos, especialmente a Jennifer Nagy e Valéria Sampaio, grandes amores.

Ao Ricardo Santhiago, que mesmo sem saber o que significa “fluido supercrítico” ou “tensoativo”, foi a pessoa que mais contribuiu com esta tese.

Aos meus irmãos e eternos protegidos: Tatiana, Luiz Felipe, Clara e Maria Catarina.

Aos meus pais, Inês e João Luiz, por acreditarem que um livro a mais nunca é demais, e por sempre responderem às minhas perguntas. Não parei mais de fazê-las.

O Sr. Keuner não era a favor de despedidas, nem de saudações, nem de aniversários, nem de festas, nem do término de um trabalho, nem do começo de um novo período de vida, nem de acertos de contas, nem de vingança; nem de juízos conclusivos.

Bertolt Brecht

RESUMO

Dióxido de carbono supercrítico (scCO₂) é um solvente pouco eficiente para substâncias polares em geral. Uma maneira interessante de superar esta limitação e explorar todo o seu potencial como solvente verde, possível substituto para os solventes orgânicos voláteis comuns, é a introdução de tensoativos específicos para scCO₂ no sistema. No presente trabalho, foram sintetizadas três novas séries de tensoativos oxigenados para scCO₂. As moléculas possuem cabeças CO₂-fóbicas mono e poli-hidroxiladas, em sua maioria à base de açúcares, e três tipos de cadeias CO₂-fílicas, duas delas perfluoradas (–C₇F₁₅ e –C₉F₁₉) e uma peracetilada (derivada do ácido *D*-glucônico). Foram investigadas as suas solubilidades e comportamentos de fase em CO₂ e em sistemas ternários (água-CO₂-tensoativo), bem como a atividade na interface CO₂-água. Todos eles dispersaram água em scCO₂ com [água] / [tensoativo] (W) igual a 10, exibindo pressões de névoa comparáveis àsquelas do sistema “a seco”. Adicionalmente, os tensoativos reduziram a tensão interfacial CO₂-água. O efeito das cabeças CO₂-fóbicas e cadeias CO₂-fílicas nessa redução pôde ser analisado separadamente. Os resultados dos experimentos de tensão interfacial dinâmica sugerem que tanto a difusão das moléculas da fase contínua para a subinterface, quanto a sua inserção e migração na interface contribuem para o decaimento das tensões interfaciais.

Palavras-chave: Fluidos supercríticos, tensoativos, carboidratos, tensão interfacial, química verde, solventes alternativos.

ABSTRACT

Supercritical carbon dioxide (scCO₂) is a poor solvent for polar substances in general. An interesting way to overcome this limitation and fulfill its potential as a green solvent, a possible substitute for common volatile organic solvents, is the introduction of scCO₂-suitable surfactants in the system. In the present work, three series of novel oxygenated surfactants for scCO₂ were synthesized. The amphiphiles contain mono and poly-hydroxylated CO₂-phobic heads, most of them sugar-based, as well as three types of CO₂-philic tails, two of them perfluorinated (–C₇F₁₅ and –C₉F₁₉) and one peracetylated (*D*-gluconic acid derivative). Their solubilities and phase behaviors in CO₂ and in ternary systems (water-CO₂-surfactant), as well as their activities at the CO₂-water interface, were investigated. All of them dispersed water in scCO₂ with water-to-surfactant ratio (W) of 10, exhibiting cloud pressures comparable to those of “dry” systems. Also, the surfactants reduced the CO₂-water interfacial tension. The effect of both the CO₂-phobic heads and the CO₂-philic tails could be analyzed separately. Dynamic interfacial tension results suggest that both diffusion from bulk CO₂ to subinterface and insertion and migration of molecules within the interface contribute to the time-dependent decay of the interfacial tensions.

Keywords: Supercritical fluids, surfactants, carbohydrates, interfacial tension, green chemistry, alternative solvents.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – PLANO P–T DO DIAGRAMA DE FASES DO DIÓXIDO DE CARBONO (CO ₂)	2
FIGURA 1.2 – PLANO ρ–P DO DIAGRAMA DE FASES DO CO ₂	3
FIGURA 1.3 – TENSOATIVOS PERFLUORADOS PARA SCCO ₂	16
FIGURA 1.4 – TENSOATIVOS SILOXÂNICOS PARA SCCO ₂	19
FIGURA 1.5 – TENSOATIVOS NÃO FLUORADOS PARA SCCO ₂	21
FIGURA 1.6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE UMA “GOTA” NANOMÉTRICA EM UMA MICROEMULSÃO W C	24
FIGURA 1.7 – FOTOGRAFIAS ILUSTRANDO A DETERMINAÇÃO DE P _{NÉVOA} DE UM POLÍMERO EM SCCO ₂	25
FIGURA 1.8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS EFEITOS DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA (EIXO HORIZONTAL) NO COMPORTAMENTO DE FASE E TENSÃO INTERFACIAL (γ) DE UM SISTEMA TERNÁRIO ÁGUA-CO ₂ -TENSOATIVO NÃO IÔNICO.....	27
FIGURA 3.1 – ESPECTROS DE FTIR DOS CLORETOS DE PERFLUOROACILA A E B	37
FIGURA 3.2 – CORTE TRANSVERSAL (ILUSTRATIVO, SEM ESCALA) DA CELA DE VOLUME VARIÁVEL DO MONITOR DE FASES	63
FIGURA 3.3 – VISTA LONGITUDINAL (ILUSTRATIVA, SEM ESCALA) DA CONFIGURAÇÃO DO MONITOR DE FASES	65
FIGURA 3.4 – DIAGRAMA DE FASES ρ–P PARA CO ₂ PURO OBTIDO A PARTIR DA EQUAÇÃO DE ESTADO DE SPAN E WAGNER PARA VÁRIAS TEMPERATURAS	67
FIGURA 3.5 – IMAGENS DO MONITOR DE FASES NA GEOMETRIA HORIZONTAL UTILIZADA.....	68
FIGURA 3.6 – VISTA LATERAL (ILUSTRATIVA, SEM ESCALA) DO TENSÍÔMETRO DE GOTA PENDENTE PARA ALTAS PRESSÕES	70
FIGURA 3.7 – IMAGEM DO TENSÍÔMETRO DE GOTA PENDENTE PARA ALTAS PRESSÕES	71
FIGURA 3.8 – VISTA SUPERIOR (ILUSTRATIVA, SEM ESCALA) DO TENSÍÔMETRO DE ALTA PRESSÃO	73

FIGURA 4.1 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO APARATO DE SFE UTILIZADO PARA REMOVER NaCl DOS TENSOATIVOS F2A(B)	86
FIGURA 4.2 – ESPECTROS DE FTIR DOS COMPOSTOS PERACETILADOS EM COMPARAÇÃO (PASTILHA DE KBr, cm^{-1})	100
FIGURA 4.3 – SOLUBILIZAÇÃO DO TENSOATIVO F2A EM scCO_2	102
FIGURA 4.4 – CURVAS-PADRÃO DE SOLUBILIDADE PARA OS TENSOATIVOS PERFLUORADOS OBTIDAS POR ^1H -RMN	104
FIGURA 4.5 – CURVAS-PADRÃO DE SOLUBILIDADE PARA OS TENSOATIVOS PERACETILADOS OBTIDAS POR ^1H -RMN	105
FIGURA 4.6 – SOLUBILIDADE MOLAR DOS TENSOATIVOS A 25 E A 35 °C	107
FIGURA 4.7 – PRESSÃO DE NÉVOA DO SISTEMA scCO_2 /ÁGUA/ F1A	116
FIGURA 4.8 – COMPORTAMENTO DE FASE DOS TENSOATIVOS PERFLUORADOS F1A(B) E F1A(B)-OSO₃Na	119
FIGURA 4.9 – COMPORTAMENTO DE FASE DOS TENSOATIVOS PERFLUORADOS F2A(B) E F3A(B)	120
FIGURA 4.10 – INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA DA CELA NO COMPORTAMENTO DE FASE DO TENSOATIVO PERFLUORADO F1B	122
FIGURA 4.11 – PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE CALCULADOS PARA O scCO_2	124
FIGURA 4.12 – MAPA DAS PRESSÕES DE NÉVOA DOS TENSOATIVOS PERFLUORADOS EM COMPARAÇÃO COM OS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE CALCULADOS PARA O scCO_2	127
FIGURA 4.13 – COMPORTAMENTO DE FASE DOS TENSOATIVOS PERACETILADOS GnA	131
FIGURA 4.14 – MAPA DAS PRESSÕES DE NÉVOA DOS TENSOATIVOS PERACETILADOS EM FUNÇÃO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE CALCULADOS PARA O scCO_2	132
FIGURA 4.15 – PRESSÕES DE NÉVOA PARA AS TRÊS SÉRIES DE TENSOATIVOS	134
FIGURA 4.16 – TENSÕES INTERFACIAIS DE EQUILÍBRIO (γ_{eq}) EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO TIPO DE CABEÇA CO_2 -FÓBICA (HIDROFILICIDADE DA MOLÉCULA)	138
FIGURA 4.17 – TENSÕES INTERFACIAIS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO TIPO DE CADEIA CO_2 -FÍLICA	142

FIGURA 4.18 – TENSÕES INTERFACIAIS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DA SOLUBILIDADE DOS TENSOATIVOS EM CO ₂ E DA TEMPERATURA	144
FIGURA 4.19 – TENSÕES INTERFACIAIS DE EQUILÍBRIO EM FUNÇÃO DOS VALORES ESTIMADOS DE HCB PARA OS TENSOATIVOS.....	146
FIGURA 4.20 – DECAIMENTOS DA TENSÃO INTERFACIAL PARA AS MOLÉCULAS GnA	149
FIGURA 4.21 – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA DIT PARA O TENSOATIVO F1A	150
FIGURA 4.22 – INFLUÊNCIA DA GOTA PENDENTE NA DIT PARA O TENSOATIVO F1B	152
FIGURA 4.23 – VALORES DE k_1 (PROCESSOS RÁPIDOS) E k_2 (PROCESSOS LENTOS) PARA OS DIFERENTES TENSOATIVOS	155
FIGURA 4.24 – CORRELAÇÃO ENTRE OS VALORES DE k_2 PARA OS DIFERENTES TENSOATIVOS E SEUS RESPECTIVOS VALORES ESTIMADOS DE HCB.....	158
FIGURA 4.25 – CONTRIBUIÇÕES RELATIVAS DOS PROCESSOS LENTOS E RÁPIDOS NO DECAIMENTO DA TENSÃO INTERFACIAL DOS DIFERENTES TENSOATIVOS	159
FIGURA 4.26 – INFLUÊNCIA DA CONTRIBUIÇÃO RELATIVA DOS PROCESSOS LENTOS E RÁPIDOS (A_2/A_1) NAS TENSÕES INTERFACIAIS DE EQUILÍBRIO DOS SISTEMAS TERNÁRIOS CO ₂ /ÁGUA/TENSOATIVO	161
FIGURA 4.27 – TENSÃO INTERFACIAL <i>VERSUS</i> $t^{1/2}$ PARA OS TENSOATIVOS F(G)1 EM SISTEMAS SATURADOS	163

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – COMPARAÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICAS TÍPICAS DE GASES, FLUIDOS SUPERCRÍTICOS E LÍQUIDOS	4
TABELA 1.2 – CONSTANTES CRÍTICAS DE ALGUMAS SUBSTÂNCIAS TIPICAMENTE EMPREGADAS COMO SCF	6
TABELA 3.1 – DADOS DE ^1H -RMN PARA OS TENSOATIVOS F3A(B)	45
TABELA 4.1 – ESTRUTURAS DOS NOVOS TENSOATIVOS OXIGENADOS E SUAS RESPECTIVAS DENOMINAÇÕES.....	76
TABELA 4.2 – SOLUBILIDADE DO CLORETO DE SÓDIO EM DIVERSOS SOLVENTES.....	84
TABELA 4.3 – TESTES DE SOLUBILIDADE DOS TENSOATIVOS.....	90
TABELA 4.4 – PONTOS DE FUSÃO DOS TENSOATIVOS SINTETIZADOS	92
TABELA 4.5 – SOLUBILIDADE DOS TENSOATIVOS EM CO_2 A 25 E A 35 °C	106
TABELA 4.6 – VALORES DE HCB (OU HLB) E APLICAÇÕES	147
TABELA 4.7 – PARÂMETROS DAS CURVAS DE DIT.	154
TABELA 4.8 – CONCENTRAÇÕES MOLARES DOS TENSOATIVOS E SEU EFEITO NOS VALORES DE k_1	157
TABELA 4.9 – COEFICIENTES DE DIFUSÃO APARENTES DOS TENSOATIVOS F(G)1 EM SISTEMAS SATURADOS.	163

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 3.1 – CLORAÇÃO DE ÁCIDOS PERFLUORADOS COM CLORETO DE TIONILA	35
ESQUEMA 3.2 – SÍNTESE DOS TENSOATIVOS F1A(B)	38
ESQUEMA 3.3 – SÍNTESE DOS TENSOATIVOS F2A(B)	40
ESQUEMA 3.4 – SÍNTESE DOS TENSOATIVOS F3A(B)	42
ESQUEMA 3.5 – NUMERAÇÃO DOS PRÓTONS USADA NA ATRIBUIÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS TENSOATIVOS F3A(B)	46
ESQUEMA 3.6 – SULFATAÇÃO DOS TENSOATIVOS F1A(B)	46
ESQUEMA 3.7 – REAÇÃO DE <i>O</i> -ACETILAÇÃO DA <i>D</i> -GLUCONO- δ -LACTONA	49
ESQUEMA 3.8 – NUMERAÇÃO DOS PRÓTONS USADA NA ATRIBUIÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS DERIVADOS DO ÁCIDO 2,3,4,5,6-PENTA- <i>O</i> -ACETIL- <i>D</i> -GLUCÔNICO	50
ESQUEMA 3.9 – REAÇÃO DE PER- <i>O</i> -ACETILAÇÃO DO ÁCIDO 2,3,4,6-TETRA- <i>O</i> -ACETIL- <i>D</i> -GLUCÔNICO	51
ESQUEMA 3.10 – CLORAÇÃO DO ÁCIDO 2,3,4,5,6-PENTA- <i>O</i> -ACETIL- <i>D</i> -GLUCÔNICO COM PENTACLORETO DE FÓSFORO	53
ESQUEMA 3.11 – SÍNTESE DO TENSOATIVO G1A	54
ESQUEMA 3.12 – NUMERAÇÃO DOS GRUPOS USADA NA ATRIBUIÇÃO DOS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DOS TENSOATIVOS PERACETILADOS	56
ESQUEMA 3.13 – SÍNTESE DO TENSOATIVO G2A	56
ESQUEMA 3.14 – SÍNTESE DO TENSOATIVO G3A	58
ESQUEMA 4.1 – QUADRO-RESUMO DOS TENSOATIVOS SINTETIZADOS	75
ESQUEMA 4.2 – MECANISMO PARA A CLORAÇÃO DE ÁCIDOS CARBOXÍLICOS COM CLORETO DE TIONILA	79
ESQUEMA 4.3 – EFEITO DA TEMPERATURA NAS REAÇÕES DE PERFLUOROACILAÇÃO	81
ESQUEMA 4.4 – MECANISMO PROPOSTO PARA A ACILAÇÃO DE AMINAS NAS CONDIÇÕES DE SCHOTTEN-BAUMANN	83

ESQUEMA 4.5 – PREPARAÇÃO DO CLORETO DE 2,3,4,5,6-PENTA- <i>O</i> -ACETIL- <i>D</i> -GLUCONILA (GA).....	95
ESQUEMA 4.6 – MECANISMO PROPOSTO PARA A ACETILAÇÃO DE ALCOÓIS CATALISADA POR ZnCl ₂	96
ESQUEMA 4.7 – LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO A PARTIR DO GRUPO METILA (PRÓTON α), COOPERATIVAS COM A INTERAÇÃO ÁCIDO-BASE DE LEWIS ENTRE A CARBONILA DO GRUPO ACETILA E O CARBONO ELÉTRON-DEFICIENTE DO CO ₂	114

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

γ_{cmc} = tensão superficial na cmc

γ_{eq} = tensão interfacial de equilíbrio

cmc = concentração micelar crítica

DIT = tensão interfacial dinâmica

DLS = espalhamento de luz dinâmico

FTIR = espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

J = constante de acoplamento spin-spin (RMN)

(micro)emulsão C|W = (micro)emulsão CO₂-em-água (água fase contínua)

(micro)emulsão W|C = (micro)emulsão água-em-CO₂ (CO₂ fase contínua)

P_c = pressão crítica

PF = Ponto de fusão

P_{névoa} = pressão de névoa

ppm = partes por milhão

RMN = ressonância magnética nuclear

SANS = espalhamento de nêutrons a baixos ângulos

SAXS = espalhamento de raios-X a baixos ângulos

scCO₂ = dióxido de carbono supercrítico

SCF = fluido supercrítico

SFC = cromatografia por fluido supercrítico

SFE = extração por fluido supercrítico

T_c = temperatura crítica

TMS = tetrametilsilano

W = razão [água]/[tensoativo]

δ = deslocamento químico, ou parâmetro de solubilidade de Hildebrand

ρ_c = densidade crítica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. FLUIDOS SUPERCRÍTICOS	1
1.2. SOLVENTES ALTERNATIVOS E O CO ₂ SUPERCRÍTICO	4
1.3. APLICAÇÕES DO CO ₂ SUPERCRÍTICO	8
1.4. ALGUMAS PROPRIEDADES DO CO ₂ SUPERCRÍTICO	9
1.4.1. Transporte	9
1.4.2. Polaridade	10
1.4.3. Solubilidade	11
1.5. TENSOATIVOS PARA CO ₂ SUPERCRÍTICO	14
1.5.1. Moléculas perfluoradas	15
1.5.2. Siloxanos	19
1.5.1. Hidrocarbonetos	20
1.5.2. Tensoativos acetilados	22
1.6. ALGUMAS DEFINIÇÕES IMPORTANTES	23
1.7. INSTRUMENTAÇÃO	28
2. OBJETIVOS.....	29
3. PARTE EXPERIMENTAL	31
3.1. MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	31
3.1.1. Solventes.....	31
3.1.2. Reagentes e materiais.....	32
3.1.3. Equipamentos de uso geral.....	33

3.2. SÍNTESE DOS TENSOATIVOS E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	35
3.2.1. Precursores: cloretos de perfluoroacila.....	35
3.2.2. N-(2-hidróxietil)-perfluoroalquilamidas	38
3.2.3. N-metil-N'-[penta-hidróxiexil]perfluoroalquil amidas	40
3.2.4. 2-Perfluoroalquilamido-2-desóxi-D-glucopiranoses	42
3.2.5. 2-[(Perfluoroalcanoil)amino]etil-sulfatos de sódio	46
3.2.6. Precursores: derivados acetilados do ácido D-glucônico.....	49
3.2.7. N-(2-hidróxietil)-penta-O-acetil-D-gluconamida (G1A)	54
3.2.8. N-metil-N'-[penta-hidróxiexil]-penta-O-acetil-D-gluconamida (G2A)	56
3.2.9. 2-[penta-O-acetil-D-gluconamido]-2-desóxi-D-glucopiranosose (G3A) ...	58
3.3. SOLUBILIDADE EM CO ₂	60
3.4. COMPORTAMENTO DE FASE.....	61
3.5. ATIVIDADE INTERFACIAL	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1. SÍNTESE DOS TENSOATIVOS E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	75
4.1.1. Tensoativos perfluorados.....	78
4.1.2. Tensoativos peracetilados	93
4.2. SOLUBILIDADE EM CO ₂	101
4.3. COMPORTAMENTO DE FASE.....	115
4.3.1. Comentários iniciais.....	115
4.3.2. Tensoativos perfluorados.....	118
4.3.3. Tensoativos peracetilados	130
4.4. ATIVIDADE INTERFACIAL	136

4.4.1. Tensões interfaciais de equilíbrio	136
4.4.2. Tensão interfacial dinâmica (DIT).....	148
5. CONCLUSÕES.....	165
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167

1. Introdução

1.1. Fluidos supercríticos

Quando duas moléculas aproximam-se em um fluido, em uma temperatura na qual a sua velocidade relativa seja baixa, a sua mútua força de atração dará efeito a uma associação temporária entre elas. Se houver uma densidade suficiente de moléculas, poderá haver condensação para formar um líquido. Por outro lado, se a temperatura e as velocidades relativas das moléculas forem altas, a força de atração entre as moléculas será muito fraca e a condensação não ocorrerá, mesmo que a densidade das moléculas seja elevada. Seria razoável esperar, portanto, que para cada substância há uma temperatura acima da qual a condensação (ou a evaporação, seguindo o mesmo raciocínio) não será mais possível (CLIFFORD, 1999). Esta descrição simplificada, baseada em rudimentos da termodinâmica das transições de fase, permite que se intua a existência de um estado físico no qual as propriedades de líquidos e gases não são mais distinguíveis.

A temperatura crítica (T_c) foi observada pela primeira vez em 1822, pelo Barão Charles Cagniard de La Tour (DE LA TOUR, 1822; 1823). Ele aqueceu substâncias, inicialmente presentes como líquido e vapor, em um canhão selado. A peça foi continuamente agitada e ele observou que, acima de determinada temperatura, o barulho da passagem de uma bola de pedra pela interface gás-líquido desaparecia – o sistema passou a ser composto por uma única fase. Mais tarde, com um aparato de vidro, o fenômeno pôde ser observado diretamente (CLIFFORD, 1999; BERCHE *et al.*, 2009). O conceito de *ponto crítico*, que se generalizou mais tarde para um sem-número de transições de fase (magnéticas, ordem-desordem, etc.), foi utilizado pela primeira vez em 1860, por D. I. Mendeleev (LANDAU e LIFSHITZ, 1980).

A curva de equilíbrio de fases (linha de coexistência) de uma substância (no plano P–T, por exemplo) termina no seu ponto crítico (P_c , T_c), o que significa que acima dessas condições, os estados líquido e vapor tornam-se indistinguíveis (figura 1.1). A substância, portanto, não mais pode ser liquefeita e seu estado físico passa a ser descrito como um fluido com propriedades intermediárias entre um líquido e um gás, denominado *fluido supercrítico* (SCF) (GORBATY e BONDARENKO, 1998).

Figura 1.1 – Plano P–T do diagrama de fases do dióxido de carbono (CO_2) (SPAN e WAGNER, 1996a; LEMMON *et al.*, 2003; LEMMON *et al.*, 2007). Na região destacada (SCF), as fases líquida e gasosa são indistinguíveis.

Os SCF são solventes alternativos com propriedades singulares: possuem difusividades e compressibilidades similares às de gases, baixas viscosidades, e

densidades similares às de líquidos. Todas essas propriedades podem ser moduladas por variações de pressão ou temperatura, como ilustram a figura 1.2 (para o caso da densidade) e a tabela 1.1, ou ainda pela adição de agentes modificadores (KENDALL et al., 1999).

Figura 1.2 – Plano ρ - P do diagrama de fases do CO_2 , onde se observa a variação de densidade, especialmente significativa em condições próximas ao ponto crítico (LEMMON *et al.*, 2003; LEMMON *et al.*, 2007). Observando os valores de densidade no eixo vertical, fica fácil perceber as regiões de coexistência de fases e aquelas nas quais o sistema é monofásico (líquido, gás ou supercrítico).

Ao contrário dos solventes comuns, líquidos à temperatura e pressão ambientes, os SCFs, também chamados fluidos compressíveis, costumam

apresentar inhomogeneidades locais em sua estrutura, mesmo na ausência de solutos (CHATTOPADHYAY *et al.*, 2001). No CO₂, por exemplo, observa-se a formação de agregados (*clusters*) dinâmicos de moléculas (com tempo de meia-vida de 1 a 2 ps), sobretudo em pressões e temperaturas próximas ao ponto crítico (KAJIMOTO, 1999; TUCKER, 1999). Como consequência, é comum observar solvatação preferencial nesses sistemas, isto é, um aumento da concentração das moléculas de solvente ao redor do soluto introduzido no sistema. A densidade “efetiva” experimentada pelo soluto é diferente da densidade “macroscópica” do fluido puro naquelas condições de pressão e temperatura (KAJIMOTO, 1999).

Tabela 1.1 – Comparação de propriedades físicas típicas de gases, fluidos supercríticos e líquidos (água) (LUCIEN e FOSTER, 1999).

Propriedade	Gás	SCF	Líquido
Densidade (g·mL ⁻¹)	10 ⁻³	0,3	1,0
Viscosidade (Pa·s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Difusividade (cm ² ·s ⁻¹)	10 ⁻¹	10 ⁻³	5 x 10 ⁻⁶

1.2. Solventes alternativos e o CO₂ supercrítico

Os solventes utilizados em processos químicos e atividades industriais diversas, produzidos e consumidos na escala de 10⁶ toneladas/ano (KEMMERE e MEYER, 2005), representam enorme impacto ambiental. Desde o começo dos anos 1990, a emergência de movimentos e conferências sobre meio ambiente sinalizou a necessidade da racionalização dos processos químicos de larga escala, com vistas à minimização (ou reaproveitamento) de subprodutos e rejeitos. Uma das grandes

linhas de pesquisa da assim denominada *Química Verde* tem sido o desenvolvimento de substitutos viáveis para os solventes orgânicos voláteis, tencionando desenvolver processos químicos sustentáveis (verdes) (ANASTAS e KIRCHHOFF, 2002; LANCASTER, 2002; ANASTAS e HORVATH, 2007). É neste vasto território de pesquisa que se encontram os SCF. Para além de objetos de curiosidade da área de termodinâmica ou termoquímica, a sua fácil remoção, reciclabilidade e o manejo de propriedades como a densidade e a qualidade do solvente, permitem que os SCFs substituam diversos compostos orgânicos voláteis (VOC) em uma infinidade de processos químicos (IKUSHIMA, 1997). Saliente-se, entretanto, que as temperaturas e pressões críticas desses solventes podem ser inconvenientemente altas (tabela 1.2).

Tabela 1.2 – Constantes críticas de algumas substâncias tipicamente empregadas como SCF (ARAI *et al.*, 2002).

Substância	T _c K	T _c °C	P _c bar	Z _c P _c V _c / RT _c
Ar	151	-122	49	0,296
CH ₄	191	-82	45	0,287
Xe	290	17	58	0,287
CF ₃ H	299	26	47	0,259
CO ₂	304	31	73	0,274
C ₂ H ₆	305	32	48	0,285
C ₃ H ₈	370	97	42	0,281
NH ₃	406	133	111	0,244
H ₂ O	647	374	218	0,235

A partir dos dados da tabela, conclui-se que diversas substâncias têm potencial de aplicação como SCF. Gases nobres como argônio e xenônio, apesar de possuírem condições supercríticas brandas, são extremamente caros para serem empregados em larga escala. Hidrocarbonetos, por outro lado, são inflamáveis, o que introduz riscos consideráveis nos processos industriais de que façam parte (um dos paradigmas da Química Verde é justamente a minimização dos riscos à saúde e ao ambiente). Compostos hemifluorados como CF₃H também são caros, e quimicamente semelhantes aos CFCs, cujo impacto na depleção do ozônio estratosférico é notório desde 1974 (MOLINA e ROWLAND, 1974). Substâncias polares como água e amônia exigem altas temperaturas e pressões para existirem como SCF.

Apesar disso, uma infinidade de aplicações específicas para a água supercrítica (BRÖLL *et al.*, 1999; SAVAGE, 1999), cujas propriedades são bastante distintas da água nas condições normais de temperatura e pressão (WEINGÄRTNER e FRANCK, 2005), justifica o seu uso comercial, por exemplo, em plantas para tratamento de esgotos via processos de oxidação hidrotérmica (GRIFFITH e RAYMOND, 2002) – em condições supercríticas, a água é um poderoso agente oxidante, e pode até solubilizar hidrocarbonetos (BARNER *et al.*, 1992; BAUR *et al.*, 2005). Solventes polares como metanol também têm sido empregados em condições supercríticas como meio reacional para converter óleos vegetais em biocombustíveis (DEMIRBAS, 2002).

O dióxido de carbono apresenta um ponto crítico facilmente acessível ($P_c = 73,8$ bar, $T_c = 31,1$ °C), além de ser ambientalmente benigno, barato e biocompatível, o que o torna um dos solventes alternativos mais utilizados hodiernamente, solvente verde por excelência. Ademais, o CO₂ é abundante (uma das moléculas mais abundantes do planeta), atóxico¹, inodoro e pouco reativo, sendo um dos poucos solventes não regulados como VOC por agências como EPA (*Environmental Protection Agency*, EUA) e FDA (*Food and Drug Administration*, EUA) (BECKMAN, 2004). O *status* de “gás estufa” é outro fator de estímulo ao uso do CO₂ em processos de larga escala, que poderiam, no limite, reaproveitar o CO₂ lançado na atmosfera como solvente supercrítico em outros processos da cadeia produtiva (ECKERT *et al.*, 1996; IKUSHIMA, 1997; DESIMONE, 2002; LEITNER, 2002; LICENCE *et al.*, 2003).

¹ Ressalte-se que, se inalado em altas concentrações, em substituição ao ar atmosférico, o CO₂ pode causar diminuição do pH sanguíneo a níveis letais (acidose respiratória).

1.3. Aplicações do CO₂ supercrítico

Em termos muito breves, já que há excelentes revisões na literatura sobre o assunto (ECKERT *et al.*, 1996; KAISER, 1996; ABRAHAM e SUNOL, 1997; BLANCHARD *et al.*, 1999; ARAI *et al.*, 2002), as aplicações mais importantes do scCO₂ – das pesquisas dos laboratórios às plantas industriais, passando por processos de limpeza de superfícies e análises cromatográficas – podem ser categorizadas da seguinte maneira:

1. Processos analíticos

- Extração por fluido supercrítico (SFE) (BECKMAN, 1996; MEIRELES, 2003);
- Cromatografia com fluido supercrítico (SFC);

2. Processamento de materiais

- Micronização (JOHNSTON e SHAH, 2004);
- Limpeza e recobrimento de superfícies (WELLS e DESIMONE, 2001; DESIMONE, 2002; WOOD *et al.*, 2004);

3. Meio reacional

- Síntese assimétrica (JACOBSON *et al.*, 1999; JESSOP e LEITNER, 1999; BONRATH e KARGE, 2002; LEITNER, 2002; JESSOP *et al.*, 2003);
- Biocatálise (HOLMES *et al.*, 1998; HOBBS e THOMAS, 2007; GARIANI *et al.*, 2011);

- Reações de polimerização (DESIMONE *et al.*, 1994; COOPER e DESIMONE, 1996; CANELAS *et al.*, 1998);

1.4. Algumas propriedades do CO₂ supercrítico

1.4.1. Transporte

As aplicações em larga escala do CO₂ supercrítico (scCO₂) dependem necessariamente do entendimento de suas propriedades de transporte. Como exemplo, cite-se as reações de polimerização, importante área de aplicação do scCO₂. Elas são geralmente exotérmicas, o que implica que o calor da reação deverá ser absorvido e transportado pelo fluido (KEMMERE e MEYER, 2005). Nesse caso, conhecer a condutividade térmica do fluido em uma variedade de condições é imprescindível.

As propriedades de transporte mais estudadas para o scCO₂ são a difusão, a viscosidade e a condutividade térmica, que podem ser determinadas como coeficientes numéricos. A difusão descreve o transporte de massas (as componentes de uma mistura, por exemplo) em um gradiente de concentração (ou de densidade). A condutividade térmica, analogamente, descreve o transporte de energia em um gradiente de temperatura. Posto que os SCFs são meios compressíveis em que propriedades como densidade e temperatura podem ser moduladas e, além disso, meios nos quais as propriedades variam abruptamente em determinadas regiões (em particular, perto do ponto crítico), fica clara a necessidade de medidas rigorosas das propriedades de transporte.

Voltando à tabela 1.1, verifica-se que, em comparação com líquidos, em SCFs a difusão é mais rápida e a viscosidade é menor, e isso advém, em parte, por

conta das densidades menores dos SCFs e, em parte, porque as substâncias utilizadas como SCFs são geralmente compostas por moléculas pequenas e com elevada mobilidade. Solventes nos quais se observam difusões mais rápidas, por exemplo, propiciam processos de extração e separação cromatográfica mais eficientes, além de aplicações em reações químicas controladas por difusão, que podem ser observadas com velocidades mais elevadas (CLIFFORD, 1999). Baixas viscosidades, por sua vez, facilitam o bombeamento de um fluido por tubulações com diâmetro reduzido ou a sua penetração em sólidos microporosos (LUCIEN e FOSTER, 1999).

As propriedades de transporte do scCO_2 têm sido estudadas desde os anos 1970, e se encontram documentadas em diversas compilações (VESOVIC *et al.*, 1990; LIONG *et al.*, 1991), que vêm sendo utilizadas nos estudos mais aplicados e, principalmente, nos estudos de *scale-up* de processos de interesse industrial. Mais recentemente, com o avanço da instrumentação para altas pressões, técnicas como voltametria cíclica e ressonância magnética nuclear (RMN) têm sido utilizadas para determinar coeficientes de difusão de moléculas e agregados em scCO_2 (LEE *et al.*, 2001b; YONKER e HOFFMANN, 2002; GROß *et al.*, 2004).

1.4.2. Polaridade

Não obstante suas qualidades “verdes”, o uso do scCO_2 puro como solvente é um tanto limitado. Interações do tipo van der Waals são fracas no CO_2 : sua constante dielétrica ($\epsilon = 1,0\text{--}1,6$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$) (SAITO, 1995) e razão polarizabilidade/volume ($\alpha/V = 0,012\text{--}0,032$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$) (O'SHEA *et al.*, 1991) são baixas se comparadas às de solventes polares ($\epsilon_{\text{água}} = 79$ e $\alpha/V_{\text{água}} = 0,065$, a $25\text{ }^\circ\text{C}$), o que significa que apenas moléculas apolares e com baixa massa molecular

são solúveis em scCO_2 puro. Ele não solubiliza compostos polares e iônicos, além da maioria dos polímeros e tensoativos comerciais (CONSANI e SMITH, 1990; ADAM, 2000; EASTOE e GOLD, 2005). Isso não significa, contudo, que o CO_2 não interaja com outras moléculas.

Contornar essas dificuldades, portanto, exige a utilização de substâncias modificadoras no CO_2 , que podem ser cossolventes, moléculas polares que permitem melhorar a interação do solvente com as substâncias – e isso encontra importantes aplicações nos processos de SFE (EKART *et al.*, 1993; LUQUE DE CASTRO e TENA, 1996; MEIRELES, 2003) – ou, ainda, tensoativos, moléculas com comportamento anfifílico. Estes últimos serão detalhados na seção 1.5, já que tocam os objetivos centrais do presente trabalho.

Também é fundamental ressaltar que, apesar de a molécula de CO_2 possuir momento de dipolo nulo, as ligações $\text{C}=\text{O}$ são altamente polares, o que implica em momentos multipolares elevados. Isso terá, como veremos posteriormente, implicações importantes na solubilização de determinadas classes de moléculas em scCO_2 (RAVEENDRAN *et al.*, 2005).

1.4.3. Solubilidade

A solubilidade de solutos em scCO_2 , a despeito da vasta quantidade de dados disponível na literatura, ainda é um tema muito investigado – muitos desses trabalhos são produzidos por grupos que estudam processos de SFE.

Estudar a solubilidade de uma molécula em scCO_2 é uma tarefa difícil. Em primeiro lugar, por conta da instrumentação, que precisa atender a pressões elevadas e permitir um controle rígido das condições. Esse, atualmente, não é o maior dos problemas, já que existem reatores e celas de pressão de alta qualidade

no mercado. A maior dificuldade para se estudar a solubilidade de uma substância em scCO_2 é, por mais prosaico que pareça, o tempo despendido.

Dado que a solubilidade de uma substância em scCO_2 pode ser influenciada por uma miríade de fatores – para citar alguns: pressão, temperatura, densidade, agitação (convecção forçada), presença de cossolventes, presença de tensoativos, interações específicas soluto-solvente – e, além disso, o tempo necessário para a medida da solubilidade em uma única condição (P, T, ρ , [soluto], [modificador]) é elevado (e deve ser considerado, pelo menos, em triplicata), conclui-se que é difícil decidir quais condições estudar: quais variáveis observar e quais fixar. É aí que residem, em ambivalência, a força e a fragilidade de estudos desse tipo. Se por um lado são rigorosos, e permitem que se conheça com alguma precisão o comportamento de diversos sistemas, também trazem dificuldades no que toca à comparação dos resultados de diferentes grupos de pesquisa. Trabalhando com sistemas compressíveis, ainda há a dificuldade adicional de que, nas celas e reatores de volume variável, pequenos gradientes de densidade/temperatura podem causar grandes distorções nos dados. Isso exige um cuidado adicional no planejamento e na execução dos experimentos, que só poderão ser comparados com outros se realizados em condições semelhantes.

Pode-se ter uma ideia da profusão de trabalhos sobre solubilidade em scCO_2 fazendo uma busca de trabalhos no periódico mais importante da área, o *Journal of Supercritical Fluids* (cujo fator de impacto em 2011 é 2,986). Se a pesquisa for restrita somente ao ano de 2011, serão encontrados dez trabalhos cujo foco principal é a medida da solubilidade de uma substância em scCO_2 e outros 188 que utilizam medidas de solubilidade em scCO_2 como ferramentas para outros tipos de investigação (novos materiais, SFE, SFC, etc.). Levando-se em conta que a revista

tem publicado, em média, 20 artigos de pesquisa originais em números com periodicidade mensal (240 contribuições anuais, portanto), verifica-se que, só no ano de 2001, cerca de 80% dos trabalhos publicados reportaram alguma medida de solubilidade em scCO_2 . Isso dá a dimensão da importância do tema e da dificuldade enfrentada por quem o estuda, já que comparar dados e validar metodologias envolverá, praticamente, conhecer parte significativa da literatura publicada na área.

Diversos livros produziram boas revisões localizadas da literatura, concentradas em métodos e/ou tipos específicos de solutos (JOHNSTON e PENNINGER, 1989; ABRAHAM e SUNOL, 1997; CLIFFORD, 1999; JESSOP e LEITNER, 1999; ARAI *et al.*, 2002; KEMMERE e MEYER, 2005). Todavia, o grande número de trabalhos publicados resulta na rápida desatualização de obras ditas “de referência”.

Didaticamente, a produção científica sobre solubilidade de solutos não voláteis em scCO_2 pode ser classificada dentro de três eixos temáticos:

- equações de estado e novos modelos teóricos para o equilíbrio de fases, incluindo métodos de contribuição de grupos (BALBUENA *et al.*, 1991; GOLDMAN *et al.*, 1996; LEE *et al.*, 2000b; ARAI *et al.*, 2002; KRASKA *et al.*, 2004; CABRAL *et al.*, 2007; ANDERSON e SIEPMANN, 2008);
- medidas diretas da solubilidade de solutos por diferentes técnicas: espectroscópicas (HYATT, 1984; CARROTT e WAI, 1998; TUMA *et al.*, 2004; HAINES *et al.*, 2008), gravimétricas (KABOUDVAND e GHAZIASKAR, 2008), cromatográficas (SU *et al.*, 2008), entre outras;
- estudos do comportamento de fase das substâncias: curvas de pressões de névoa determinadas visual ou espectroscopicamente (RINDFLEISCH *et al.*, 1996; O'NEILL *et al.*, 1998a; ABLAN *et al.*, 2005; HONG *et al.*, 2005).

Os trabalhos teóricos do primeiro eixo, *grosso modo*, propõem novas formas de prever a solubilidade das substâncias em scCO_2 . O desenvolvimento de modelos com espectros preditivos mais amplos é central para o avanço das aplicações tecnológicas do scCO_2 . Os trabalhos do segundo eixo, de outra forma, suprem necessidades experimentais mais imediatas, tanto do ponto de vista da pesquisa básica, quanto da busca por novas aplicações industriais. Por fim, os trabalhos do terceiro eixo visam entender o comportamento de solutos em scCO_2 de maneira mais geral, em termos de regiões de solubilidade.

1.5. Tensoativos para CO_2 supercrítico

A primeira observação de agregação de tensoativos em fluidos supercríticos se deu no final da década de 1980 (GALE *et al.*, 1987), em um sistema scC_2H_6 /água/AOT. A solubilidade e capacidade de agregação do AOT (sigla para aerossol-OT, ou bis(2-etilexil)-2-sulfossuccinato de sódio) em hidrocarbonetos já eram conhecidas pelos químicos de interfaces, sendo, a partir de então, estudadas em hidrocarbonetos (etano e propano) supercríticos (BLITZ *et al.*, 1988; FULTON e SMITH, 1988; SMITH *et al.*, 1988; LEMERT *et al.*, 1990; OLESIK e MILLER, 1990; SMITH *et al.*, 1990; TINGEY *et al.*, 1990; YAZDI *et al.*, 1990; EASTOE *et al.*, 1991; BARTSCHERER *et al.*, 1995; IKUSHIMA *et al.*, 1997; SHERVANI e IKUSHIMA, 1999; SHERVANI e IKUSHIMA, 2002). Além do AOT, estudou-se o comportamento de tensoativos não iônicos comerciais em etano supercrítico (BECKMAN e SMITH, 1990). Nessa época, o estudo de sistemas dispersos em CO_2 supercrítico ainda não se movia pelas intenções de cunho ambiental, estando circunscrito a aplicações pontuais na recuperação de petróleo (SMITH e JOHNSTON, 1988).

Já se sabia que água e CO₂ exibiam uma solubilidade mútua baixa dependendo da pressão e da temperatura em que se encontram (KING *et al.*, 1992). Também era conhecido desde o início dos anos 1990 que a maioria dos tensoativos comercialmente disponíveis não apresentava solubilidade significativa em CO₂ (CONSANI e SMITH, 1990). Assim, para aumentar a solubilidade de moléculas polares e ampliar o espectro de aplicações do scCO₂ seria necessário desenvolver moléculas ativas na interface CO₂-água (JOHNSTON *et al.*, 1989a; LEITNER, 2000; HOFFMANN *et al.*, 2003).

1.5.1. Moléculas perfluoradas

Os primeiros trabalhos de *design* de tensoativos capazes de agregar e estabilizar emulsões em scCO₂ focalizaram as moléculas perfluoradas. Em primeiro lugar, já se observara que compostos fluorados apresentavam solubilidades mais elevadas do que os seus análogos hidrocarbônicos (CONSANI e SMITH, 1990). Ademais, também é bem estabelecido que tensoativos fluorados são extremamente eficientes para uma série de solventes orgânicos (KISSA, 1994).

Diante disso e dos resultados para o AOT nos trabalhos anteriores, o AOT tornou-se a estrutura paradigmática para a síntese de tensoativos específicos para scCO₂, a exemplo do trabalho pioneiro de Hoefling *et al.* com análogos fluorados do AOT (HOEFLING *et al.*, 1991). A primeira microemulsão água/scCO₂ (W|C) descrita na literatura foi estabilizada por um tensoativo híbrido de cadeia dupla (uma delas perfluorada) (HARRISON *et al.*, 1994) (figura 1.3.A).

Figura 1.3 – Tensoativos perfluorados para scCO_2 : **(A)** FmHn (HARRISON et al., 1994); **(B)** di-HCFn (LIU e ERKEY, 2001); **(C)** 8FS(EO) n (SAGISAKA et al., 2003b; SAGISAKA et al., 2011); **(D)** di-HCFn-P (STEYTLER et al., 2001).

A partir desses primeiros resultados, e já sob a influência dos trabalhos da química ambiental e da química verde, diversas classes de moléculas fluoradas foram investigadas, incluindo tensoativos com cadeias CO_2 -fílicas híbridas (DUPONT et al., 2004a; DUPONT et al., 2004b; MOHAMED et al., 2011; CUMMINGS et al., 2012); análogos do AOT (EASTOE et al., 2000; LIU e ERKEY, 2001; SAGISAKA et al., 2003a; SAGISAKA et al., 2003b; PARK et al., 2005; LIU et al., 2006a; LIU et al., 2006b; LIU et al., 2006c; PARK et al., 2006; SHERVANI et al., 2006; NAGAI et al., 2007; SAGISAKA et al., 2011) (figura 1.3.B–C); e perfluorodialquil-fosfatos (STEYTLER et al., 2001; KEIPER et al., 2002; KEIPER et al., 2004) (figura 1.3.D).

O uso desses tensoativos em scCO_2 , porém, depende de muitos fatores. O tensoativo da figura 1.3.C, por exemplo, é capaz de estabilizar microemulsões W|C de modo muito eficiente (permitindo alcançar valores de W da ordem de 40), sendo, porém, menos solúvel em scCO_2 do que diversos outros tensoativos (SAGISAKA et al., 2003a; EASTOE e GOLD, 2005; SAGISAKA et al., 2011). No mesmo estudo,

observou-se o contrário para benzenossulfonatos com cadeias perfluoradas: elevada solubilidade e baixa capacidade de estabilização de microemulsões. A molécula da figura 1.3.D, por sua vez, possui a menor pressão de névoa já reportada na literatura (STEYTLER *et al.*, 2001). Não é, todavia, a mais solúvel e nem permite alcançar os maiores valores de W .

Outros trabalhos investigaram a eficiência de tensoativos em scCO_2 através da incorporação de cadeias fluoradas em tensoativos e polímeros comerciais (HOEFLING *et al.*, 1992; NEWMAN *et al.*, 1993). Tensoativos baseados em perfluoropoliéteres (PFPE), muitos disponíveis comercialmente, são solúveis em scCO_2 e capazes de estabilizar (micro)emulsões W|C (JOHNSTON *et al.*, 1996; CLARKE *et al.*, 1997; HEITZ *et al.*, 1997; LEE *et al.*, 1999). Esses sistemas foram investigados por técnicas de espalhamento (DLS, SAXS, SANS) (FULTON *et al.*, 1995; EASTOE *et al.*, 1997; YATES *et al.*, 1997; ZIELINSKI *et al.*, 1997; LEE *et al.*, 2000a; LEE *et al.*, 2001a; LEE *et al.*, 2003) e tensiometria interfacial (DA ROCHA *et al.*, 1999; DA ROCHA e JOHNSTON, 2000), tendo sido aplicados na solubilização de proteínas em scCO_2 (GHENCIU *et al.*, 1998). Poli(perfluoroacrilatos) (PFOA) também foram estudados como potenciais tensoativos para scCO_2 (HARRISON *et al.*, 1996; MCCLAIN *et al.*, 1996a; MCCLAIN *et al.*, 1996b; HARRISON *et al.*, 1998; LO CELSO *et al.*, 2002; TAYLOR *et al.*, 2002).

Em fase aquosa, tensoativos fluorados reduzem a tensão superficial a $\gamma_{\text{cmc}} \sim 15\text{--}25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, valores inferiores aos observados em tensoativos hidrocarbônicos tradicionais, em que $\gamma_{\text{cmc}} \sim 30\text{--}35 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. Além da maior atividade superficial, os tensoativos fluorados podem suportar condições físico-químicas mais severas devido à força da ligação C–F. São resistentes a altas temperaturas, a ambientes altamente redutores ou oxidantes e a grandes variações de pH. Adicionalmente, a

antipatia entre cadeias perfluoradas e hidrocarbônicas (favorecida por uma entalpia de mistura positiva) também significa que os tensoativos fluorados exibem atividade superficial em meios não aquosos (EASTOE e GOLD, 2005), embora menos intensa do que em água – fenômeno não comumente encontrado em tensoativos com cadeias hidrocarbônicas.

Já a solubilidade de compostos fluorados em CO₂ tem rendido uma intensa discussão na literatura dos últimos 15 anos, que será discutida mais detidamente na seção 4.2. Há um consenso de que interações entre as cadeias fluoradas e a molécula de CO₂ contribuem significativamente para a solubilidade mais elevada desses compostos (DARDIN *et al.*, 1998; TEMTEM *et al.*, 2007). O grau de empacotamento das moléculas na interface, que depende do seu volume e de suas interações (cauda-cauda, por exemplo) também é indicativo de sua CO₂-filicidade (STONE *et al.*, 2003; STONE *et al.*, 2004; MOHAMED *et al.*, 2011).

A despeito de suas propriedades interfaciais desejáveis, compostos perfluorados são frequentemente caros e, sendo muito estáveis, apresentam-se como poluentes persistentes no meio ambiente (SUELVES *et al.*, 2001; KANNAN *et al.*, 2002; PABON e CORPART, 2002; TANIYASU *et al.*, 2003; YAMASHITA *et al.*, 2004; YAMASHITA *et al.*, 2005; NEWSTED *et al.*, 2007; SO *et al.*, 2007; NAILE *et al.*, 2010). Apesar disso, desde que tomadas as devidas precauções quanto à destinação final, essas moléculas continuam servindo de modelos para a investigação de propriedades de grupos CO₂-fílicos (MOHAMED *et al.*, 2011).

1.5.2. Siloxanos

Na década de 1990, em paralelo ao desenvolvimento dos tensoativos perfluorados, ainda que com menor força, foram desenvolvidos os tensoativos contendo grupos siloxano (silicones). Eles podem ser tanto monoméricos (BINKS, 1993; EASTOE *et al.*, 2002; HU *et al.*, 2002; DZIELAWA *et al.*, 2008) (figura 1.4.A), quanto poliméricos (HOEFLING *et al.*, 1993; XIONG e KIRAN, 1995; FINK *et al.*, 1999; PSATHAS *et al.*, 2000; DESIMONE e KEIPER, 2001; TAYLOR *et al.*, 2002) (figura 1.4.B).

Trissiloxanos como os da figura 1.4.A são dispersantes eficientes em scCO_2 , estabilizando emulsões W|C e C|W, a depender do tamanho da cadeia etoxilada à qual estejam ligados (BINKS, 1993; EASTOE *et al.*, 2002; DA ROCHA *et al.*, 2003). O PDMS também foi utilizado como dispersante em reações de polimerização (O'NEILL *et al.*, 1998b; 1998c; YATES *et al.*, 2000), seja sozinho ou combinado na forma de copolímeros dibloco (JOHNSTON, 2000).

Figura 1.4 – Tensoativos siloxânicos para scCO_2 : **(A)** trissiloxanos (BINKS, 1993; EASTOE *et al.*, 2002; DA ROCHA *et al.*, 2003); **(B)** poli(dimetil-siloxano) (PDMS) (HOEFLING *et al.*, 1993; FINK *et al.*, 1999; PSATHAS *et al.*, 2000; DESIMONE e KEIPER, 2001).

1.5.1. Hidrocarbonetos

Moléculas não fluoradas já se mostraram promissoras como tensoativos para scCO_2 , entre elas tensoativos comerciais à base de cadeias de PEG (SHERVANI, 2004; SHERVANI *et al.*, 2004). Os derivados aniônicos de poli(propilenoglicol)-monobutil-éter (PPGMBE) apresentam-se solúveis em scCO_2 e dispersam quantidades de água. Parecem, porém, não formar micelas (FAN *et al.*, 2005; HONG *et al.*, 2008). Os tensoativos da série do TRITON X[®], contendo cadeias curtas de PEG, também foram estudados e se mostraram promissores devido ao baixo custo e à solubilidade considerável em scCO_2 (EASTOE *et al.*, 2003b). Esses tensoativos, todavia, apresentam pressões de névoa um tanto elevadas em scCO_2 , sendo menos eficientes do que polímeros fluorados e siloxânicos.

Sendo o primeiro tensoativo a exibir agregação em meios supercríticos, o AOT também foi extensivamente estudado em scCO_2 . Mas apesar de apresentar boa solubilidade em scCO_2 , não estabiliza microemulsões W|C eficientemente (EASTOE *et al.*, 2001). Assim, seu uso em scCO_2 restringiu-se a sistemas contendo cossolventes, geralmente alcoóis de cadeia curta (HUTTON *et al.*, 1999; HUTTON *et al.*, 2001), ou cossurfactantes fluorados (LIU *et al.*, 2005). Visando melhorar o seu desempenho na estabilização de microemulsões, diversos derivados do AOT foram sintetizados, alguns com cadeias CO_2 -fílicas maiores e/ou ramificações em posições diferentes (compare-se a estrutura do AOT com o AOT 3 na figura 1.5.A–B) (NAVE *et al.*, 2000a; NAVE *et al.*, 2000b; EASTOE *et al.*, 2001; JOHNSTON *et al.*, 2001; NAVE *et al.*, 2002; NAVE *et al.*, 2005; FAN *et al.*, 2006).

Mais tarde, propôs-se que a estabilização de (micro)emulsões em scCO_2 depende do volume livre interfacial do tensoativo (STONE *et al.*, 2004) e, com isso, moléculas altamente ramificadas seriam melhores candidatas a agentes

dispersantes. Essa tendência foi seguida nos estudos posteriores envolvendo tensoativos hidrocarbônicos, que têm se tornado cada vez mais ramificados (GOLD *et al.*, 2006; TRICKETT *et al.*, 2009; MOHAMED *et al.*, 2010; CUMMINGS *et al.*, 2011; CUMMINGS *et al.*, 2012).

Figura 1.5 – Tensoativos não fluorados para scCO_2 : (A) AOT; (B) AOT 3 (EASTOE *et al.*, 2001; JOHNSTON *et al.*, 2001); (C) poli(acetato de vinila) (PVAc) (KAZARIAN *et al.*, 1996a; SHEN *et al.*, 2003); (D) peracetil-sorbitol (POTLURI *et al.*, 2002); (E) peracetil-gluconato de sódio (FAN *et al.*, 2005); (F) peracetil-D-glicose (RAVEENDRAN e WALLEN, 2002b; HAINES *et al.*, 2008); (G) N-octil-gluconamida peracetilada (POTLURI *et al.*, 2002).

1.5.2. Tensoativos acetilados

No final dos anos 1990 observou-se que polímeros oxigenados – em especial contendo grupos carbonila (na forma de grupos protetores acetila), como o poli(acetato de vinila) (figura 1.5.C) e o poli(éter-carbonato) –, apresentam um caráter CO₂-fílico surpreendentemente alto (KAZARIAN *et al.*, 1996a; RINDFLEISCH *et al.*, 1996; O'NEILL *et al.*, 1998a; SARBU *et al.*, 2000a; SARBU *et al.*, 2000b; SHEN *et al.*, 2003). A justificativa para esse comportamento foi atribuída a uma interação do tipo ácido-base de Lewis, sendo o carbono do CO₂ uma espécie elétron deficiente que aceita pares eletrônicos dos oxigênios carbonílicos das espécies dissolvidas, que funcionam como bases de Lewis (KAZARIAN *et al.*, 1996a; NELSON e BORKMAN, 1998; BLATCHFORD *et al.*, 2002; 2003).

Somando-se isso à facilidade de proteger hidroxilas com grupos acetila, foram desenvolvidas moléculas peracetiladas com alta solubilidade em scCO₂ (POTLURI *et al.*, 2002; RAVEENDRAN e WALLEN, 2002b; 2003a; FAN *et al.*, 2005; HAINES *et al.*, 2008), em sua maioria à base de açúcares (figura 1.5.D–G).

Investigações posteriores avançaram em outras frentes. As β-ciclodextrinas peracetiladas (POTLURI *et al.*, 2002; POTLURI *et al.*, 2003), por exemplo, foram empregadas como agentes complexantes de catalisadores em reações em scCO₂ (GALIA *et al.*, 2007; ESTORACH *et al.*, 2008). Paik *et al.* descreveram a formação de espumas microfibrilares altamente solúveis em scCO₂ (PAIK *et al.*, 2007). Além disso, também foram sintetizados derivados carbonilados/acetilados do AOT, que apresentaram solubilidades elevadas em scCO₂, incluindo a estabilização de microemulsões W|C (FAN *et al.*, 2005; EASTOE *et al.*, 2006a; EASTOE *et al.*, 2006b).

Açúcares são os substratos mais privilegiados para reações de peracetilação, já que possuem diversos grupos hidroxila que podem ser (des)protegidos por meio de métodos sintéticos clássicos. Assim, as propriedades dos tensoativos à base de açúcar podem ser quimicamente controladas, modificando-se os seus grupos CO_2 -fóbicos e CO_2 -fílicos. Modificações com grupos iônicos, por exemplo, através da sulfatação ou amino-trimetilação de hidroxilas primárias, resultarão em um aumento da hidrofiliabilidade do tensoativo, enquanto que a introdução de grupos apolares, através da acetilação, trifluoroacetilação ou alquilação do carboidrato, acarretará um aumento da CO_2 -fobicidade da molécula.

1.6. Algumas definições importantes

A eficiência de um tensoativo em scCO_2 depende de uma variedade de fatores: da natureza química de suas cadeias CO_2 -fílicas à densidade do sistema, passando pela temperatura, pela presença de sais, por seu volume molecular. Convém, já de início, definir o significado de *eficiência*: a capacidade de estabilizar emulsões ou microemulsões W|C (e/ou C|W)

Emulsões são definidas como dispersões de um líquido em um segundo líquido, no qual o primeiro seja essencialmente insolúvel. A formação de uma grande área interfacial entre duas fases normalmente requer um elevado dispêndio energético (agitação vigorosa), mas isso pode ser reduzido pela presença de um tensoativo, que pode atuar como um *dispersante*, ou *agente estabilizante* (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997; HUNTER, 2001). Assim, em uma dispersão W|C, uma monocamada de tensoativo adsorve-se na interface entre a água e o CO_2 formando agregados. As interações entre as cadeias CO_2 -fílicas e a fase contínua de CO_2 impedem, ainda que temporariamente, a coalescência dos agregados.

Alguns sistemas, no entanto, são espontaneamente emulsificáveis, ou seja, só exigem uma pequena quantidade de energia mecânica inicial. O resultado é um sistema estável, opticamente transparente, formado por gotas nanométricas ($r \sim 10$ nm) – esse tipo de emulsão é denominado como *microemulsão*. Ao contrário das emulsões, que podem se separar nas fases iniciais depois de certo tempo, as microemulsões são termodinamicamente estáveis. Além disso, enquanto as emulsões espalham a luz visível (sendo opacas), o tamanho diminuto das nanogotas das microemulsões garante sistemas sempre límpidos, que só podem ser “vistos” utilizando faixas de radiação com maior energia (MYERS, 1999; MYERS, 2006). Em uma microemulsão W|C uma micela inversa (nanogota) exhibe seus grupos CO_2 -fílicos, que solubilizam os agregados na fase contínua de CO_2 . Os grupos CO_2 -fóbicos, que interagem com água e substâncias polares, ficam voltados para dentro do agregado (BARTSCHERER *et al.*, 1995; EASTOE *et al.*, 2003a; EASTOE e GOLD, 2005) (figura 1.6). Em uma microemulsão C|W, ao contrário, a fase contínua é a aquosa. As moléculas tensoativas, portanto, formariam uma micela “normal”.

Figura 1.6 – Representação esquemática de uma “gota” nanométrica (raios da ordem de 10 nm) em uma microemulsão W|C (EASTOE e GOLD, 2005).

Uma das medidas de eficiência mais comuns para tensoativos em scCO_2 é a pressão mínima (densidade mínima de CO_2) na qual a dispersão permanece como uma única fase transparente – também conhecida como *pressão do ponto de névoa* ($P_{\text{névoa}}$). Acima dessa pressão, se houver água suficiente no sistema, o tensoativo poderá estabilizar microemulsões W|C. Abaixo, a densidade do sistema não será suficiente para suportar interações favoráveis entre o CO_2 , o tensoativo e a fase aquosa, e ocorrerá uma separação de fases. A determinação dessas pressões se faz de maneira visual (figura 1.7) ou espectroscópica, utilizando câmeras acopladas às janelas dos reatores (geralmente de safira, resistentes às altas pressões). A partir das pressões de névoa em várias temperaturas e concentrações do tensoativo se constrói um diagrama de fases simplificado, que permite mapear as regiões de estabilidade de (micro)emulsões W|C ou C|W.

Figura 1.7 – Fotografias ilustrando a determinação de $P_{\text{névoa}}$ do mono-*n*-dodecil-éter do etilenoglicol em scCO_2 a 308 K (SHERVANI, 2004): (A) Abaixo de $P_{\text{névoa}}$ e sem agitação observa-se separação de fases; (B) Ainda abaixo de $P_{\text{névoa}}$ e com agitação, observa-se a turvação do sistema; (C) Acima de $P_{\text{névoa}}$ (174 bar), o sistema se torna límpido.

Para estimar a capacidade de estabilização de (micro)emulsões em scCO_2 , além das técnicas de espalhamento (que permitem acessar informações sobre a estrutura dos agregados), podem ser feitas medidas de *tensão interfacial*. O método mais comum utilizado nas condições de pressão supercríticas é o método da gota pendente (DA ROCHA *et al.*, 1999; LEE *et al.*, 1999; EASTOE *et al.*, 2002; DA ROCHA *et al.*, 2003; EASTOE *et al.*, 2003a; DUPONT *et al.*, 2004a; DICKSON *et al.*, 2005). Essas medidas permitem mapear as regiões de interconversão entre (micro)emulsões W|C e C|W (LEE *et al.*, 1999; EASTOE *et al.*, 2002; DA ROCHA *et al.*, 2003) (figura 1.8).

1.7. Instrumentação

Estudar o comportamento de espécies químicas em meios compressíveis exige um aparato instrumental mais sofisticado do que os comumente usados em laboratório. Toda a instrumentação (reatores, tubulações, junções, bombas, celas, etc.) deve ser construída em aço inoxidável e com janelas resistentes a pressões da ordem de 500 atm (BETTS e BRIGHT, 1990; YONKER *et al.*, 1995; HARRISON *et al.*, 1996; JOHNSTON *et al.*, 1996; KAZARIAN *et al.*, 1996b; ADDLEMAN *et al.*, 1998; CARROTT e WAI, 1998; ZHOU *et al.*, 1998; DA ROCHA *et al.*, 1999; HUNT *et al.*, 1999; LEE *et al.*, 1999; EASTOE *et al.*, 2000; HOFFMANN *et al.*, 2000; LEE *et al.*, 2000a; TRIOLO *et al.*, 2000; WALLEN *et al.*, 2000; YE e DESIMONE, 2000; EASTOE *et al.*, 2001; LIU e ERKEY, 2001; DONG *et al.*, 2002; EASTOE *et al.*, 2002; KEIPER *et al.*, 2002; SENAPATI *et al.*, 2002; TAYLOR *et al.*, 2002; EASTOE *et al.*, 2003b; SAGISAKA *et al.*, 2003a; SAGISAKA *et al.*, 2003b; DUPONT *et al.*, 2004a; DUPONT *et al.*, 2004b; KEIPER *et al.*, 2004).

Essas janelas podem variar em material, dependendo da aplicação (LANGENFELD *et al.*, 1992; PAGE *et al.*, 1994). Janelas de monitores de fase, por exemplo, costumam ser feitas de safira, enquanto celas de SAXS ou SANS de altas pressões podem exigir materiais como berílio ou diamante (XIONG e KIRAN, 1998; BERGER e STEFFEN, 2000; KOGA *et al.*, 2001). Os detalhes da instrumentação utilizada na realização do presente trabalho serão particularizados no próximo capítulo.

2. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho compreenderam:

1 – Sintetizar novos tensoativos oxigenados compatíveis com scCO_2 com cadeias CO_2 -fílicas perfluoradas e peracetiladas contendo os mesmos grupos CO_2 -fóbicos (para comparação) e caracterizá-los estruturalmente;

2 – Estudar a eficiência desses tensoativos em scCO_2 , identificando as suas regiões de solubilidade e construindo diagramas de fases simplificados, obtidos pelas pressões do ponto de névoa, na ausência e na presença de água e em diferentes temperaturas;

3 – Estudar a atividade interfacial desses tensoativos em scCO_2 , investigando os efeitos das diferentes cadeias CO_2 -fílicas e cabeças CO_2 -fóbicas nas tensões interfaciais estática e dinâmica.

3. Parte experimental

3.1. Materiais e equipamentos

Os solventes e reagentes utilizados foram tratados ou preparados conforme descrito a seguir (ARMAREGO e CHAI, 2003):

3.1.1. Solventes

- Acetonitrila (Mallinckrodt, grau espectroscópico) foi destilada na presença de P_2O_5 (Aldrich, 99%) a pressão ambiente ;
- *N,N'*-dimetilformamida (Aldrich, 99%; Carlo Erba, PA) foi refluxada sobre CaH_2 (Riedel-de Haën, 99%), destilada a 10 mbar e armazenada sobre peneira molecular 4 Å ativada (Aldrich);
- Éter etílico (Merck, PA; Vetec, PA) foi refluxado sobre sódio metálico (Vetec, PA) na presença de benzofenona (Aldrich, 99%), até coloração azul escura persistente, destilado a pressão ambiente e armazenado sobre fios de sódio;
- Metanol (Merck, grau espectroscópico; Baker, PA) anidro foi obtido via tratamento com peneira molecular 3 Å ativada seguido de destilação a pressão ambiente;
- Piridina (Carlo Erba, PA) foi refluxada sobre CaH_2 (Riedel-de Haën, 99%), destilada a pressão ambiente e armazenada sobre pérolas de KOH (Carlo Erba, PA);
- Tolueno (Merck, PA; Vetec, grau espectroscópico) foi refluxado sobre sódio metálico (Vetec, PA) e destilado a pressão ambiente;
- Acetona (Baker, PA; Vetec, PA), acetato de etila (Carlo Erba, PA), clorofórmio (Merck, PA), diclorometano (Baker, PA; Merck, PA), dimetilsulfóxido (Vetec,

- grau espectroscópico), 1,4-dioxano (Acros Organics, PA), etanol anidro (Carlo Erba, PA; Merck, PA; Vetec, grau espectroscópico), éter de petróleo (Vetec, grau espectroscópico) e *n*-hexano (Merck, PA) foram usados como recebidos;
- Os solventes deuterados CDCl_3 (0,05% TMS, Cambridge Isotope Laboratories), $\text{DMSO}-d_6$ (0,05% TMS, Cambridge Isotope Laboratories) e D_2O (99,9% D, Cambridge Isotope Laboratories) também foram usados como recebidos nas análises por RMN;
 - Toda a água utilizada nos experimentos foi duplamente purificada – por osmose reversa e eletrodeionização (Elix 10, Millipore) e, em seguida, por um sistema de ultrapurificação Milli-Q *Gradient* (Millipore).

3.1.2. Reagentes e materiais

- Anidrido acético (Merck, PA; Vetec, grau espectroscópico) e etanolamina (2-aminoetanol) (Aldrich, 99%) foram destilados fracionadamente a 10 mbar;
- Cloreto de tionila (Merck, PA) foi destilado a pressão ambiente;
- Cloreto de zinco anidro foi obtido fundindo-se o cloreto de zinco hidratado (Aldrich, 98%) em mufla a 400 °C e mantendo-se os cristais resultantes em dessecador com P_2O_5 (Aldrich, 99%) a pressão reduzida durante 6 h;
- Acetato de sódio (Aldrich, 99%), ácido acético glacial (Merck, PA), ácido clorídrico (Merck, 37%), ácido nítrico (Merck, 65%), ácido nonadecafluorodecanoico (Aldrich, 96%), ácido pentadecafluoro-octanoico (Fluka, 95%), ácido sulfúrico (Merck, 95 – 97%), cloreto de cálcio anidro granulado (Carlo Erba, PA), cloreto de 2-*D*-glucosamínio (Aldrich, 98%), cloreto de prata (Vetec, PA), cloreto de sódio (Merck, PA), complexo SO_3 -DMF (Aldrich, 98%), *D*-gluconato de sódio (Aldrich, 97%), *D*-glucono- δ -

lactona (Aldrich, 99%), hidróxido de potássio em pérolas (Carlo Erba, PA), hidróxido de sódio em pérolas (Carlo Erba, PA), *N*-metil-*D*-glucamina (Sigma, 99%), pentacloreto de fósforo (Aldrich, 99%), pentóxido de difósforo (Aldrich, PA), sílica-gel (Aldrich, 70–230 mesh, 60 Å), sílica-gel azul (Synth, ¼ mm) e sulfato de magnésio anidro (Aldrich, PA; Vetec, PA) foram utilizados como recebidos;

- As peneiras moleculares 3 e 4 Å (Aldrich, *beads*, 8–12 mesh) foram ativadas a 300 °C em mufla por 3 h e resfriadas em dessecador a pressão reduzida;
- Todas as soluções foram filtradas através de membranas Durapore (PTFE, diâmetro do poro: 0,22 µm), da Millipore;
- A cromatografia em coluna utilizou sílica-gel 70–230 mesh, 60 Å (Aldrich), como fase estacionária;
- A cromatografia de camada delgada (TLC) utilizou cromatofolhas de alumínio (3,0 x 9,0 cm) recobertas com sílica-gel 60 F₂₅₄ (Merck) ou placas de vidro recobertas com sílica-gel 60 F₂₅₄ (Merck) como fases estacionárias, e aspersão de solução de H₂SO₄ 25% (V/V) mediante aquecimento em chapa como método de revelação.

3.1.3. Equipamentos de uso geral

- As soluções aquosas dos tensoativos foram liofilizadas nos equipamentos Labconco FreeZone 6, do laboratório do Prof. Frank H. Quina, e Labconco FreeZone 4.5, do laboratório do Prof. Omar El Seoud, ambos do IQ-USP;
- O controle de pH foi feito num pHmetro Qualxtrom 8010, usando eletrodo de vidro;

- Os pontos de fusão (não corrigidos) foram obtidos num equipamento MelTemp 1102D;
- As análises elementares foram conduzidas num equipamento Perkin-Elmer, modelo CHN 2400, pertencente à Central Analítica do IQ-USP;
- Os espectros de FTIR foram registrados nos espectrofotômetros Bomem MB100, pertencente à Central Analítica do IQ-USP, e Shimadzu IRPrestige-21, sendo tratados com *software* Shimadzu IRSolution. Para os espectros de FTIR obtidos, foram reportadas as principais absorções, sempre em cm^{-1} . As atribuições foram baseadas na literatura (NEELY, 1957; RADELL e HARRAH, 1962; CABASSI *et al.*, 1978; SOCRATES, 2001);
- Os espectros de ^1H -RMN foram registrados nos espectrômetros Bruker AC200 e Varian Gemini 200, operando a 200 MHz para ^1H e Bruker DPX300, operando a 300 MHz para ^1H ; todos pertencentes à Central Analítica do IQ-USP. Foram usadas, sempre que possível, concentrações da ordem de 10 mg de analito para 0,7 mL de solvente deuterado. Foram utilizados os tubos Wilmad 735PP, de 5,0 mm de diâmetro, para todas as amostras. As atribuições dos espectros foram feitas com o *software* MestReC, versão 4.8.11, e são baseadas em valores de δ e J tabelados (FURNISS, 1989; SANDERS e HUNTER, 1993; GOTTLIEB *et al.*, 1997; BREITMAIER, 2002) e/ou disponíveis na literatura para compostos semelhantes (AVALOS *et al.*, 1992; YE e DESIMONE, 2000; BAZITO e EL SEOUD, 2001a; 2001b; POTLURI *et al.*, 2002; POTLURI *et al.*, 2003; CIRKVA *et al.*, 2004; DUPONT *et al.*, 2004b; FAN *et al.*, 2005; KO *et al.*, 2005; LIM *et al.*, 2006; POLIDORI *et al.*, 2006; LINDHORST, 2007; MITCHELL e COSTISELLA, 2007; ABLA *et al.*, 2008). Para facilitar a atribuição, os átomos de hidrogênio dos derivados de

açúcares foram indicados com números e/ou letras (ver esquema 3.5, esquema 3.8 e esquema 3.12).

A instrumentação utilizada para a caracterização dos tensoativos em scCO_2 , de especificidade e complexidade mais elevadas, será descrita nas seções 3.4 e 3.5 do presente capítulo.

3.2. Síntese dos tensoativos e caracterização estrutural

As sínteses estão, na medida do possível, indicadas na ordem em que foram executadas, a fim de clarificar o entendimento das etapas.

3.2.1. Precursores: cloretos de perfluoroacila

Os cloretos de perfluoroacila **A** e **B**, precursores das duas séries de tensoativos perfluorados, foram preparados de acordo com o esquema 3.1.

Esquema 3.1 – Cloração de ácidos perfluorados com cloreto de tionila.

3.2.1.1. Cloreto de pentadecafluoro-octanoíla (A)

O precursor **A** foi obtido através da reação entre 10,0 g (24 mmol) de ácido pentadecafluoro-octanoico e 3,48 mL (48 mmol) de cloreto de tionila em refluxo por 2 h com agitação magnética, tubo secante com sílica-gel e fluxo de N₂, na presença de 0,13 g (1,8 mmol) de DMF, adicionados com uma microseringa de 250 µL. O produto obtido foi destilado fracionadamente a 55–58 °C (12 torr) num condensador *short-path* e analisado por FTIR (filme em nujol).

Líquido incolor; rendimento: 95%. FTIR (filme em nujol, cm⁻¹): 1804 (ν_{C=O}, cloreto de ácido), de acordo as bandas de deformação axial de carbonila de COCl da literatura (SOCRATES, 2001).

3.2.1.2. Cloreto de nonadecafluorodecanoíla (B)

O precursor **B** foi obtido da mesma forma, reagindo-se 15,0 g (28 mmol) de ácido nonadecafluorodecanoico com 4,20 mL (56 mmol) de cloreto de tionila em refluxo por 4 h com agitação magnética, tubo secante com sílica-gel e fluxo de N₂, na presença de 0,20 g (2,7 mmol) de DMF, adicionados com uma microseringa de 250 µL. A reação foi acompanhada por TLC, utilizando *n*-hexano puro como fase móvel, até que não se observasse mais o padrão cromatográfico do ácido reagente (que foi dissolvido em CHCl₃ para a aplicação na placa cromatográfica). O produto obtido foi destilado fracionadamente a 79–81 °C (12 torr) num condensador *short-path* e analisado por FTIR (filme em nujol).

Líquido incolor; rendimento: 82%. FTIR (filme em nujol, cm⁻¹): 1795 (ν_{C=O}, cloreto de ácido), de acordo as bandas de deformação axial de carbonila de COCl da literatura (SOCRATES, 2001). Na figura 3.1 estão apresentados os espectros de FTIR dos dois precursores, evidenciando a ubiquidade dos sinais relativos às

cadeias fluoradas nos espectros de todos os tensoativos sintetizados no presente trabalho.

Figura 3.1 – Espectros de FTIR dos cloretos de perfluoroacila **A** e **B**. As bandas de *fingerprint* da cadeia fluorada aparecem em 1420–1205 (ν_{C-F} do grupo $-CF_3$) e 1300–1060 cm^{-1} (ν_{C-F} simétrica e assimétrica do grupo $-CF_2-$). Outras bandas, abaixo de 1000 cm^{-1} , devem-se às deformações angulares das ligações F–C–F e vibrações do tipo *rocking*, *twisting* e *wagging*. Esse padrão espectral apresenta-se idêntico nos espectros de FTIR de todos os tensoativos perfluorados preparados no presente trabalho, não sendo relatado nas atribuições em favor dos picos dos grupos funcionais efetivamente participantes das reações.

3.2.2. N-(2-hidróxietil)-perfluoroalquilamidas

Os tensoativos **F1A(B)**, obtidos pelo acoplamento entre a etanolamina e os precursores **A** e **B**, respectivamente, foram preparados de acordo com o esquema 3.2.

Esquema 3.2 – Síntese dos tensoativos **F1A(B)**.

3.2.2.1. N-(2-hidróxietil)-pentadecafluoro-octanamida (**F1A**)

Na preparação do tensoativo **F1A** reagiram-se 2,00 g (4,6 mmol) do cloreto de ácido **A** com 0,564 g (9,2 mmol) de etanolamina, em 10,0 mL de acetonitrila a 0 °C (banho de gelo) por 24 h. Em seguida, evaporou-se o solvente, acrescentando-se ao sólido resultante 50 mL de água gelada, a fim de separar o sal gerado no processo (cloreto de 2-hidróxietanolamínio) e recuperar o produto, que foi recolhido por filtração, seco na presença de P₂O₅ e analisado por FTIR (solução em nujol), ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 74%; ponto de fusão: 70–72 °C. Análise elementar, calculado para C₁₀F₁₅H₆NO₂ (%): C, 26,27; H, 1,32; N, 3,06. Obtido: C, 26,10; H, 0,96; N, 3,16. FTIR (pastilha de KBr, cm⁻¹): 1694 (ν_{C=O}, amida secundária no estado sólido), 1546 (δ_{N-H} + ν_{C-NH}, amida secundária no estado sólido). A ausência de banda de carbonila de éster na região de 1740 cm⁻¹ indica que não

houve O-acilação. ^1H -RMN (25 °C em $\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS, δ em ppm): 3,30 (q, 2H, $-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$), 3,45 (q, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$), 4,81 (t, 1H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{OH}}$), 9,47 (banda larga, 1H, $-\underline{\text{NH}}-\text{CH}_2-$).

3.2.2.2. N-(2-hidróxietil)-nonadecafluorodecanamida (F1B)

Na preparação do tensoativo **F1B** reagiram-se 3,00 g (5,6 mmol) do cloreto de ácido **B** com 0,846 g (11,2 mmol) de etanolamina, em 10,0 mL de acetonitrila a 0 °C (banho de gelo) por 24 h. Em seguida, evaporou-se o solvente, acrescentando-se ao sólido resultante 50 mL de água gelada, a fim de separar o sal gerado no processo (cloreto de 2-hidróxietanolamínio) e recuperar o produto, que foi recolhido por filtração, seco na presença de P_2O_5 e analisado por FTIR (solução em nujol), ^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 68%; ponto de fusão: 104–108 °C. Análise elementar, calculado para $\text{C}_{12}\text{F}_{19}\text{H}_6\text{NO}_2$ (%): C, 25,87; H, 1,09; N, 2,51. Obtido: C, 25,32; H, 1,04; N, 3,76. FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 1696 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária no estado sólido), 1550 ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$, amida secundária no estado sólido). A ausência de banda de carbonila de éster na região de 1740 cm^{-1} indica que não houve O-acilação. ^1H -RMN (25 °C em $\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS, δ em ppm): 3,27 (q, 2H, $-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$), 3,43 (q, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$), 4,81 (t, 1H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{OH}}$), 9,48 (banda larga, 1H, $-\underline{\text{NH}}-\text{CH}_2-$).

3.2.3. *N*-metil-*N'*-[(2*R*,3*S*,4*S*,5*S*)-2,3,4,5,6-penta-hidróxiexil]perfluoroalquil amidas

Os tensoativos **F2A(B)**, obtidos pelo acoplamento entre a *N*-metil-*D*-glucamina e os precursores **A** e **B**, respectivamente, foram preparados de acordo com o esquema 3.3.

Esquema 3.3 – Síntese dos tensoativos **F2A(B)**.

3.2.3.1. *N*-metil-*N'*-[(2*R*,3*S*,4*S*,5*S*)-2,3,4,5,6-penta-hidróxiexil]pentadecafluoro-octanamida (**F2A**)

Para o tensoativo **F2A** dissolveu-se 0,90 g (0,0046 mol) de *N*-metil-*D*-glucamina em 10,0 mL de água a -10°C (banho de gelo e sal) num balão de três bocas. Em seguida, adicionou-se lentamente 2,00 g (0,0046 mol) de **A**. Junto com o cloreto de acila foram adicionados 0,184 g (0,0046 mol) de NaOH (como solução aquosa $1,0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). O sistema permaneceu sob agitação magnética durante 24 h, sendo liofilizado em seguida e separado do NaCl via extração com CO_2 supercrítico. O produto foi analisado por FTIR (pastilha de KBr), ^1H -RMN (D_2O , contendo $0,1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de 1,4-dioxano como padrão interno) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 76%; ponto de fusão: 94–96 °C (quando na presença de NaCl, funde parcialmente). Análise elementar, calculado para $C_{15}F_{15}H_{16}NO_6$ (%): C, 30,47; H, 2,73; N, 2,37. Obtido: C, 29,30; H, 2,84; N, 2,30. FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3320 (ν_{O-H} , ponte de hidrogênio intermolecular), 1693 ($\nu_{C=O}$, amida terciária), 1424 ($\delta_{N-H} + \nu_{C-NH}$, álcool secundário), 667 ($\delta_s N-C=O$, amida terciária). 1H -RMN (25 °C em D_2O , δ em ppm): 2,40 (s, 3H, $-N-\underline{CH}_3$), 2,81 (d, 2H, $^2J = 9,17$, $-N(CH_3)-\underline{CH}_2-CH(OH)-$), 3,41–3,82 (m, sobreposição dos demais sinais dos prótons $-\underline{CH}(OH)-$), 4,20–4,30 (sinais das hidroxilas encobertos pelo sinal largo de HDO, em 4,60 ppm). O padrão interno de 1,4-dioxano, que apresenta $\delta = 3,53$ ppm, encobriu os sinais entre 3,41 e 3,82.

3.2.3.2. N-metil-N'-[(2R,3S,4S,5S)-2,3,4,5,6-penta-hidróxiexil] nonadecafluorodecanamida (F2B)

Para o tensoativo **F2B** foi utilizado o mesmo protocolo anterior, partindo-se, porém, de 2,00 g (3,7 mmol) do precursor **B** e 0,73 g (3,7 mmol) de *N*-metil-*D*-glucamina em 10,0 mL de água a –10 °C (banho de gelo e sal) num balão de três bocas. Junto com a adição do cloreto de acila, feita lentamente, foram adicionados 0,148 g (3,7 mmol) de NaOH (como solução aquosa 1,0 mol·L⁻¹). O sistema permaneceu sob agitação magnética durante 24 h, sendo liofilizado em seguida e separado do NaCl via SFE. O produto foi analisado por FTIR (pastilha de KBr), 1H -RMN (D_2O , contendo 0,1 mmol·L⁻¹ de 1,4-dioxano como padrão interno) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 87%; ponto de fusão: 99–101 °C (quando na presença de NaCl, funde parcialmente). Análise elementar, calculado para $C_{17}F_{19}H_{16}NO_6$ (%): C, 29,54; H, 2,33; N, 2,03. Obtido: C, 29,30; H, 2,24; N, 1,97.

FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3399 ($\nu_{\text{O-H}}$, ponte de hidrogênio intermolecular), 1699 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida terciária), 1424 ($\delta_{\text{C-H}} + \omega_{\text{O-H}}$, álcool secundário), 649 ($\delta_{\text{s N-C=O}}$, amida terciária). ^1H -RMN (25 °C em D_2O , δ em ppm): 2,38 (s, 3H, $-\text{N-CH}_3$), 2,76–2,84 (m, 2H, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}(\text{OH})-$), 3,38–3,83 (m, sobreposição dos demais sinais dos prótons $-\underline{\text{CH}}(\text{OH})-$), 4,20–4,30 (sinais das hidroxilas encobertos pelo sinal largo de HDO, em 4,60 ppm). O padrão interno de 1,4-dioxano, que apresenta $\delta = 3,53$ ppm, encobriu os sinais entre 3,38 e 3,83.

3.2.4. 2-Perfluoroalquilamido-2-desóxi-D-glucopiranoses

Os tensoativos **F3A(B)**, obtidos do acoplamento entre a 2-*D*-glucosamina e os precursores **A** e **B**, respectivamente, foram preparados de acordo com o esquema 3.4.

Esquema 3.4 – Síntese dos tensoativos **F3A(B)**.

3.2.4.1. 2-Pentadecafluoro-octanamido-2-desóxi-D-glucopiranosose (F3A)

Para o tensoativo **F3A**, 0,997 g (4,6 mmol) de cloreto de 2-*D*-glucosamínio foram dissolvidos numa solução aquosa 1,0 mol·L⁻¹ de NaOH (contendo 4,6 mmol de base), a fim de obter a *D*-glucosamina livre. Junto com a adição lenta de 2,00 g (4,6 mmol) de **A**, acrescentou-se 4,6 mmol de NaOH (como solução aquosa 1,0 mol·L⁻¹). O sistema permaneceu a -10 °C (banho de gelo e sal) sob agitação magnética durante 24 h num balão de três bocas. O produto obtido, insolúvel em água, foi filtrado em membrana de PTFE, lavado com 20 mL de água gelada, seco a pressão reduzida na presença de P₂O₅ e analisado por FTIR (pastilha de KBr), ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 57%; ponto de fusão: 99–101 °C (decompõe-se). Análise elementar, calculado para C₁₄F₁₅H₁₂NO₆ (%): C, 29,23; H, 2,10; N, 2,44. Obtido: C, 29,28; H, 2,08; N, 2,32. FTIR (pastilha de KBr, cm⁻¹): 1691 (ν_{C=O}, amida secundária no estado sólido), 1549 (δ_{N-H} + ν_{C-NH}, amida secundária no estado sólido), 1420 (δ_{C-H} + ω_{O-H}, álcool secundário). Os dados de ¹H-RMN estão sumarizados na tabela 3.1.

3.2.4.2. 2-Nonadecafluorodecanamido-2-desóxi-D-glucopiranosose (F3B)

Para o tensoativo **F3B** foi feita a mesma reação anterior, porém partindo-se de 1,626 g (7,5 mmol) de cloreto de 2-*D*-glucosamínio, dissolvidos numa solução aquosa 1,0 mol·L⁻¹ de NaOH (contendo 7,5 mmol de base), a fim de obter a *D*-glucosamina livre. Em seguida, concomitante à lenta adição de mais uma porção de base (7,5 mmol, como solução aquosa 1,0 mol·L⁻¹), acrescentaram-se 4,00 g (7,5

mmol) do precursor **B**. O sistema permaneceu a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (banho de gelo e sal) sob agitação magnética durante 24 h num balão de três bocas. O produto obtido, insolúvel em água, foi filtrado em membrana de PTFE, lavado com 20 mL de água gelada, seco a pressão reduzida na presença de P_2O_5 e analisado por FTIR (pastilha de KBr), ^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 77%; ponto de fusão: $110\text{--}113\text{ }^{\circ}\text{C}$ (decompõe-se). Análise elementar, calculado para $\text{C}_{16}\text{F}_{19}\text{H}_{12}\text{NO}_6$ (%): C, 28,46; H, 1,79; N, 2,07. Obtido: C, 28,67; H, 1,66; N, 1,99. FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 1698 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária no estado sólido), 1551 ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$, amida secundária no estado sólido), 1423 ($\delta_{\text{C-H}} + \omega_{\text{O-H}}$, álcool secundário). Os dados de ^1H -RMN estão sumarizados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Dados de ^1H -RMN para os tensoativos **F3A(B)**.^{a,b}

	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-6'
	(J _{1,2})	(J _{2,3})	(J _{3,4})	(J _{4,5})	(J _{5,6'})	(J _{5,6})	(J _{6,6'})
F3A	5,02 ^c	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8
	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)
F3B	5,04	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8	3,0–3,8
	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)	(nd)

	NH	OH-1	OH-3	OH-4	OH-6
	(J _{2,NH})	(J _{1,OH})	(J _{3,OH})	(J _{4,OH})	(J _{6,OH})
F3A	9,31	6,65	4,77	5,0 ^c	4,47 ^d
	(7,0)	(4,8)	(5,3)	(nd)	(nd)
F3B	9,37	6,69	4,82	5,09	4,53
	(7,2)	(4,8)	(5,2)	(nd)	(nd)

- a. Espectros obtidos a 25 °C em DMSO-*d*₆ (0,05% TMS); δ é dado em ppm e J em Hz.
- b. A numeração usada para a atribuição dos deslocamentos químicos nos anéis de piranose é mostrada no esquema 3.5.
- c. Os sinais de H-1 e OH-4 se apresentaram sobrepostos, o que impossibilitou calcular suas constantes de acoplamento.
- d. Este sinal apareceu como um singlete.

Esquema 3.5 – Numeração dos prótons usada na atribuição dos deslocamentos químicos dos tensoativos **F3A(B)**.

3.2.5. 2-[(Perfluoroalcanoil)amino]etil-sulfatos de sódio

Os tensoativos **F1A(B)** tiveram suas hidroxilas terminais sulfatadas, gerando os tensoativos aniônicos **F1A(B)-OSO₃Na**, de acordo com o esquema 3.6.

Esquema 3.6 – Sulfatação dos tensoativos **F1A(B)**, para obter seus derivados aniônicos **F1A(B)-OSO₃Na**, respectivamente.

3.2.5.1. 2-[(Pentadecafluoro-octanoil)amino]etil-sulfato de sódio (F1A-OSO₃Na)

Para o tensoativo **F1A-OSO₃Na**, 1,0 g (2,19 mmol) do tensoativo **F1A** foi dissolvido em 3,0 mL de DMF a -10 °C. Em seguida, adicionou-se 0,67 g (4,35 mmol) do complexo SO₃-DMF. A suspensão assim obtida foi mantida sob agitação vigorosa durante 24 h a temperatura ambiente, tendo então o seu pH ajustado em torno de 9 (gotas de solução 1,0 mol·L⁻¹ de NaOH). O solvente foi evaporado, a adição de pequenas quantidades de EtOH acelerou a remoção da DMF residual. O sólido resultante foi lavado com MeOH e filtrado, de modo a remover possíveis impurezas de sulfato de sódio. O solvente foi novamente removido e o produto foi liofilizado e armazenado a pressão reduzida em dessecador com P₂O₅. Foi analisado por FTIR (pastilha de KBr), ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 62%; ponto de fusão: 129–133 °C (decompõe-se). Análise elementar, calculado para C₁₀F₁₅H₅NNaO₅S: C, 21,48; H, 0,90; N, 2,50. Obtido: C, 20,89; H, 1,19; N, 2,34. Os desvios nas análises elementares, mais elevados que aqueles observados para os outros tensoativos, devem-se à água de hidratação que permanece nos tensoativos iônicos, mesmo após liofilização ou secagem com P₂O₅ a pressão reduzida. FTIR (pastilha de KBr, cm⁻¹): 1690 (ν_{C=O}, amida secundária no estado sólido), 1551 (δ_{N-H} + ν_{C-NH}, amida secundária no estado sólido), 1235 (ν_{S=O}, assimétrico, SO₄). As bandas relativas ao grupo sulfato em 820 cm⁻¹ encontram-se parcialmente encobertas pela região de *fingerprint* das cadeias perfluoradas. ¹H-RMN (25 °C em DMSO-*d*₆, 0,05% TMS, δ em ppm): 3,48 (q, 2H, –NH-**CH₂**-CH₂–), 3,83 (t, 2H, –CH₂-**CH₂**-OSO₃Na), 9,51 (banda larga, 1H, –**NH**-CH₂–).

3.2.5.2. 2-[(Nonadecafluorodecanoil)amino]etil-sulfato de sódio (F1B-OSO₃Na)

Para o tensoativo **F1B-OSO₃Na**, 1,0 g (1,79 mmol) do tensoativo **F1B** foi dissolvido em 5,0 mL de DMF a -10 °C. Em seguida, adicionou-se 0,55 g (3,58 mmol) do complexo SO₃-DMF. A suspensão assim obtida foi mantida sob agitação vigorosa durante 24 h a temperatura ambiente, tendo então o seu pH ajustado em torno de 9 (gotas de solução 1,0 mol·L⁻¹ de NaOH). O solvente foi evaporado, a adição de pequenas quantidades de EtOH acelerou a remoção da DMF residual. O sólido resultante foi lavado com MeOH e filtrado, de modo a remover possíveis impurezas de sulfato de sódio. O solvente foi novamente removido e o produto foi liofilizado e armazenado a pressão reduzida em dessecador com P₂O₅. Foi analisado por FTIR (pastilha de KBr), ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 62%; ponto de fusão: 155–160 °C (decompõe-se). Análise elementar, calculado para C₁₂F₁₉H₅NNaO₅S: C, 21,86; H, 0,76; N, 2,20. Obtido: C, 20,97; H, 0,94; N, 2,09. Os desvios nas análises elementares, mais elevados que aqueles observados para os outros tensoativos, devem-se à água de hidratação que permanece nos tensoativos iônicos, mesmo após liofilização ou secagem com P₂O₅ a pressão reduzida. FTIR (pastilha de KBr, cm⁻¹): 1688 (ν_{C=O}, amida secundária no estado sólido), 1545 (δ_{N-H} + ν_{C-NH}, amida secundária no estado sólido), 1235 (ν_{S=O}, assimétrico, SO₄). As bandas relativas ao grupo sulfato em 820 cm⁻¹ encontram-se parcialmente encobertas pela região de *fingerpint* das cadeias perfluoradas. ¹H-RMN (25 °C em DMSO-*d*₆, 0,05% TMS, δ em ppm): 3,47 (q, 2H, -NH-**CH₂**-CH₂-), 3,83 (t, 2H, -CH₂-**CH₂**-OSO₃Na), 9,54 (banda larga, 1H, -**NH**-CH₂-).

3.2.6. Precusores: derivados acetilados do ácido D-glucônico

3.2.6.1. Ácido 2,3,4,6-tetra-O-acetil-D-glucônico monoidratado (GA'')

O precursor primário dos tensoativos peracetilados (GA'') é um ácido carboxílico acetilado derivado da D-glucono- δ -lactona, preparado de acordo com o esquema 3.7. O precursor principal também foi preparado por outros três procedimentos (FAN *et al.*, 2005; MISRA *et al.*, 2005; SHI, 2006), descritos brevemente no capítulo seguinte para justificar a escolha do método aqui apresentado.

Esquema 3.7 – Reação de O-acetilação da D-glucono- δ -lactona com abertura de anel.

Para a preparação do precursor **GA''** (esquema 3.7), 12,0 g de cloreto de zinco anidro (88 mmol) foram misturados com 150 mL de Ac₂O (1,68 mol, 2,5 equivalentes) até que a maior parte do sólido se dissolvesse. Em seguida, o sistema foi resfriado em banho de gelo a 0 °C e mantido sob agitação vigorosa. Após o resfriamento, foram adicionados lentamente, em diversas porções, 30,0 g (168 mmol) de D-glucono- δ -lactona. A solução foi mantida sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente e depois derramada num erlenmeyer contendo 600 mL de

água, de forma a hidrolisar o excesso de Ac_2O . Após 2 h de agitação vigorosa, a mistura foi levada ao refrigerador e mantida a 4 °C durante 48 h. O material cristalizado foi então filtrado, lavado com 20 mL de água gelada e analisado por FTIR (pastilha de KBr), ^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 58%; ponto de fusão: 96–101 °C ($\text{PF}^{\text{lit.}}$ 113–117 °C) (BRAUN e COOK, 1973). Análise elementar, calculado para $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ (%): C, 46,16; H, 5,53. Obtido: C, 43,84; H, 5,75. Os elevados desvios na análise elementar devem-se à formação da mistura **GA'' + GA'** (sobre isso, ver Resultados e Discussão). FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3438 ($\nu_{\text{O-H}}$, ácido carboxílico + álcool), 1745 ($\nu_{\text{C=O}}$, éster, característica de acetatos), 1716 ($\nu_{\text{C=O}}$, ácido carboxílico, como um ombro da banda em 1744 cm^{-1} , mais intensa), 1378 ($\delta_{\text{O-H}} + \omega_{\text{C-H}}$), 1235 ($\nu_{\text{C(O)-O}}$, acetatos de álcool saturado). ^1H -RMN (25 °C em $\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS, δ em ppm): 2,01 (s_{ap} , 6H, $\text{O}_{\text{c,d}}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,02 (s, 3H, $\text{O}_{\text{f}}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,09 (s, 3H, $\text{O}_{\text{b}}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 3,35 (banda larga, $-\underline{\text{OH}}$), além dos multipletos em 3,67 (1H), 3,94 (2H), 5,10 (2H) e 5,68 (2H), relativos aos prótons **H-b** a **H-f'** da mistura **GA'' + GA'**, que não puderam ser desdobrados. A numeração dos prótons usada na atribuição dos espectros está representada no esquema 3.8.

Esquema 3.8 – Numeração dos prótons usada na atribuição dos deslocamentos químicos dos derivados do ácido 2,3,4,5,6-penta-O-acetil-D-glucônico.

3.2.6.2. Ácido 2,3,4,5,6-penta-O-acetil-D-glucônico (GA')

Esta segunda etapa envolve a acetilação exaustiva do precursor **GA''** para formar o ácido carboxílico peracetilado **GA'**, precursor secundário dos tensoativos peracetilados (esquema 3.9).

Esquema 3.9 – Reação de per-O-acetilação do ácido 2,3,4,6-tetra-O-acetil-D-glucônico.

Para a síntese do precursor **GA'** (esquema 3.9), 30,0 g de **GA''** (82 mmol) foram adicionados a uma solução resfriada ($0\text{ }^\circ\text{C}$, em banho de gelo) num balão contendo 10,8 g (79 mmol) de cloreto de zinco anidro em 150 mL de Ac_2O (1,68 mol, 2,5 equivalentes). A solução é mantida no banho de gelo por 1 h, e depois deixada sob agitação durante 24 h a temperatura ambiente. A fim de hidrolisar o excesso de Ac_2O , a solução foi derramada num erlenmeyer contendo 600 mL de água. Após 2 h de agitação vigorosa, a mistura foi extraída com quatro porções de 60 mL de CHCl_3 . A solução foi então concentrada a 120 mL para remover o excesso de CHCl_3 e, em seguida, foram adicionados 150 mL de tolueno. Após evaporar 150 mL da mistura, foram acrescentados mais 150 mL de tolueno e o volume foi reduzido a 180 mL. O produto foi, por fim, cristalizado no refrigerador a $4\text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h. O sólido obtido foi filtrado rapidamente, lavado com 10 mL de tolueno, 20 mL de *n*-hexano e

analisado por FTIR (pastilha de KBr), ^1H -RMN (CDCl_3 , 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 80%; ponto de fusão: 100–103 °C ($\text{PF}^{\text{lit.}}$ 110–111 °C) (BRAUN e COOK, 1973). Análise elementar, calculado para $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{12}$ (%): C, 47,29; H, 5,46. Obtido: C, 47,11; H, 5,43. FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3258 ($\nu_{\text{O-H}}$, ácido carboxílico), 2984 ($\nu_{\text{C-H}}$ assimétrico, $-\text{CH}_3$), 2958 ($\nu_{\text{C-H}}$ simétrico, $-\text{CH}_3$), 1744 ($\nu_{\text{C=O}}$, éster, característica de acetatos), 1726 ($\nu_{\text{C=O}}$, ácido carboxílico, como um ombro da banda em 1744 cm^{-1} , mais intensa), 1450 ($\delta_{\text{C-H}}$ simétrica, $-\text{CH}_3$), 1431 ($\delta_{\text{C-H}}$ assimétrica, $-\text{CH}_3$), 1375 ($\delta_{\text{C-H}}$ simétrica, $-\text{CH}_3$), 1215 ($\nu_{\text{C(O)-O}}$, acetatos de álcool saturado). ^1H -RMN (25 °C em CDCl_3 , 0,05% TMS, δ em ppm): 2,06 (s, 3H, $\text{O}_c(\text{CO})$ -**CH₃**), 2,09 (s_{ap} , 12H, $\text{O}_{\text{d-f}}(\text{CO})$ -**CH₃**), 2,20 (s, 3H, $\text{O}_b(\text{CO})$ -**CH₃**), 4,17 (dd, 1H, **H-f**), 4,30 (dd, 1H, **H-f'**), 4,97 (largo, CO -**OH**), 5,10 (m, 1H, **H-e**), 5,32 (d, 1H, **H-b**), 5,52 (dd, 1H, **H-d**), 5,64 (dd, 1H, **H-c**). A numeração dos prótons usada na atribuição dos espectros está representada no esquema 3.8.

3.2.6.3. Cloreto de 2,3,4,5,6-penta-O-acetil-D-gluconila (GA)

O precursor **GA**, utilizado diretamente na preparação dos tensoativos peracetilados, é o cloreto de acila obtido através da cloração do ácido carboxílico peracetilado **GA'**, de acordo com o esquema 3.10.

Esquema 3.10 – Cloração do ácido 2,3,4,5,6-penta-O-acetil-D-glucônico com pentacloreto de fósforo.

Na preparação do cloreto de acila **GA** (esquema 3.10), 10,0 g (24 mmol) do ácido peracetilado **GA'** foram parcialmente dissolvidos em 74 mL de Et₂O. Em seguida, foram acrescentados 5,0 g (24 mmol) de pentacloreto de fósforo e o sistema foi mantido sob agitação vigorosa durante 24 h num balão contendo um tubo secante. A solução foi concentrada à metade do seu volume e mantida no *freezer* a –12 °C durante 72 h. O produto cristalizado foi filtrado rapidamente ainda a frio, lavado com 10 mL de éter de petróleo e analisado por FTIR (solução em CHCl₃), ¹H-RMN (CDCl₃, 0,05% TMS) e análise elementar. Devido à sua alta reatividade, este produto foi armazenado no *freezer*, em frasco evacuado com N₂ dentro de outro frasco, também evacuado, contendo sílica-gel.

Sólido deliquescente branco-amarelado; rendimento: 92%; ponto de fusão: 61–65 °C (PF^{lit.} 68–71 °C) (BRAUN e COOK, 1973). Análise elementar, calculado para C₁₆H₂₁ClO₁₁ (%): C, 45,24; H, 4,98. Obtido: C, 45,36; H, 4,76. FTIR (pastilha de KBr, cm⁻¹): 1806 (ν_{C=O}, cloreto de ácido, como um ombro da banda em 1749 cm⁻¹, mais intensa), 1749 (ν_{C=O}, éster, característica de acetatos), 1432 (δ_{C-H} assimétrica, –CH₃), 1373 (δ_{C-H} simétrica, –CH₃), 1244 (ν_{C(O)-O}, acetatos de álcool saturado). ¹H-RMN (25 °C em CDCl₃, 0,05% TMS, δ em ppm): 2,07–2,25 (m, O_{b-f}(CO)-**CH₃**),

mistura de sinais das metilas do cloreto de ácido obtido e de ácido carboxílico, proveniente da sua hidrólise rápida), 2,78 (banda larga, CO-OH), 4,16 (dd, 1H, H-f), 4,31 (dd, 1H, H-f'), 5,08 (m, 1H, H-e), 5,32–5,53 (m, 2H, H-b e H-d), 5,64–5,78 (m, 1H, H-c). A numeração dos prótons usada na atribuição dos espectros está representada no esquema 3.8.

3.2.7. N-(2-hidróxietil)-2,3,4,5,6-penta-O-acetil-D-gluconamida (**G1A**)

O tensoativo peracetilado **G1A** foi preparado por um método semelhante ao utilizado para os tensoativos fluorados **F1A(B)**: acoplamento entre a etanolamina e o cloreto de acila peracetilado (esquema 3.11).

Esquema 3.11 – Síntese do tensoativo **G1A**.

Dissolveram-se 2,88 g (47,0 mmol) de etanolamina em 10,0 mL de ACN a 0 °C (banho de gelo). Em seguida, uma solução contendo 10,0 g (23,5 mmol) do cloreto de acila **GA** dissolvidos em 10,0 mL de ACN, foi gotejada lentamente sobre o sistema usando um funil de adição. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa por 24 h. Em seguida, o sal gerado no processo (cloreto de 2-hidróxietanolamínio) foi filtrado quantitativamente e evaporou-se o solvente. O produto foi recristalizado em

CHCl_3 /tolueno (mesmo procedimento usado para **GA'**), filtrado e lavado com *n*-hexano, seco na presença de P_2O_5 e analisado por FTIR (pastilha de KBr), ^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 72%; ponto de fusão: 100–103 °C. Análise elementar, calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{NO}_{12}$ (%): C, 47,95; H, 6,04; N, 3,05. Obtido: C, 48,11; H, 6,06; N, 3,12. FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 3234 ($\nu_{\text{N-H}}$, amida secundária), 3258 ($\nu_{\text{O-H}}$, ácido carboxílico), 2980 ($\nu_{\text{C-H}}$ assimétrico, $-\text{CH}_3$), 2950 ($\nu_{\text{C-H}}$ simétrico, $-\text{CH}_3$), 1749 ($\nu_{\text{C=O}}$, éster, característica de acetatos), 1657 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida secundária no estado sólido), 1579 ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$, amida secundária no estado sólido), 1440 ($\delta_{\text{C-H}}$ assimétrica, $-\text{CH}_3$), 1375 ($\delta_{\text{C-H}}$ simétrica, $-\text{CH}_3$), 1217 ($\nu_{\text{C(O)-O}}$, acetatos de álcool saturado), 1051 ($\nu_{\text{C-O}}$, característica de alcoóis primários do tipo $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$). As bandas características de estiramento dos metilenos presentes no grupo 2-hidróxietil também estão presentes como pequenos ombros. ^1H -RMN (25 °C em CDCl_3 , 0,05% TMS, δ em ppm): 2,07 (s, 3H, $\text{O}_\text{c}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,09 (s_{ap} , 6H, $\text{O}_{\text{d,e}}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,13 (s, 3H, $\text{O}_\text{f}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,20 (s, 3H, $\text{O}_\text{b}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 3,43 (m, 2H, $-\text{NH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$), 3,70 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{OH}$), 4,13 (dd, 1H, **H-f**), 4,32 (dd, 1H, **H-f'**), 5,06 (m, 1H, **H-e**), 5,23 (d, 1H, **H-b**), 5,47 (m, 1H, **H-d**), 5,70 (m, 1H, **H-c**), 6,62 (t, 1H, **NH**). A numeração dos prótons usada na atribuição dos espectros está representada no esquema 3.12.

Esquema 3.12 – Numeração dos grupos usada na atribuição dos deslocamentos químicos dos tensoativos peracetilados (tensoativo **G3A** como referência).

3.2.8. *N*-metil-*N'*-[(2*R*,3*S*,4*S*,5*S*)-2,3,4,5,6-penta-hidróxiexil]- 2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-gluconamida (**G2A**)

O tensoativo peracetilado **G2A** foi preparado por um método semelhante àquele utilizado para os tensoativos fluorados **F2A(B)**: acoplamento entre a *N*-metil-*D*-glucamina e o cloreto de acila peracetilado (esquema 3.13).

Esquema 3.13 – Síntese do tensoativo **G2A**.

Foram dissolvidos 6,89 g (35,3 mmol) de *N*-metil-*D*-glucamina em 20,0 mL de água a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (banho de gelo e sal) num balão de três bocas. Em seguida, 15,0 g (35,3 mmol) do cloreto de acila **GA** dissolvidos em 10,0 mL de ACN foram lentamente gotejados sobre o sistema com o auxílio de um funil de adição. Concomitantemente, foram acrescentados, gota a gota, 35,3 mL de solução de NaOH $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (contendo, portanto, 35,3 mmol de base) com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa durante 24 h. Em seguida, evaporou-se a mistura de água/ACN, obtendo-se um sólido branco altamente deliquescente, que foi dissolvido em acetona e percolado por uma coluna filtrante contendo sílica-gel até teste negativo para Cl^{-} (solução aquosa $\text{Ag}^{+}/\text{H}^{+}$). A solução resultante foi evaporada e o produto liofilizado e seco na presença de P_2O_5 , sendo analisado por FTIR (pastilha de KBr), ^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 68%; ponto de fusão: $82\text{--}86\text{ }^{\circ}\text{C}$. Análise elementar, calculado para $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{NO}_{16}$ (%): C, 47,34; H, 6,39; N, 2,40. Obtido: C, 46,08; H, 6,03; N, 2,21. FTIR (pastilha de KBr, cm^{-1}): 1749 ($\nu_{\text{C=O}}$, éster, característica de acetatos), 1645 ($\nu_{\text{C=O}}$, amida terciária no estado sólido), 1440 ($\delta_{\text{C-H}}$ assimétrica, $-\text{CH}_3$), 1375 ($\delta_{\text{C-H}}$ simétrica, $-\text{CH}_3$), 1217 ($\nu_{\text{C(O)-O}}$, acetatos de álcool saturado), 1047 ($\nu_{\text{C-O}}$, característica de alcoóis primários do tipo RCH_2OH). As bandas de estiramento de metilas e metilenos estão ocultas sob uma banda larga entre 2800 e 3700 cm^{-1} atribuída aos estiramentos das diversas hidroxilas presentes na molécula e, sobretudo, à água de hidratação. ^1H -RMN ($25\text{ }^{\circ}\text{C}$ em $\text{DMSO}-d_6$, 0,05% TMS, δ em ppm): 1,97 (s, 3H, $\text{O}_c(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,00 (s_{ap} , 6H, $\text{O}_{d,e}(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,06 (s, 3H, $\text{O}_f(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,18 (s, 3H, $\text{O}_b(\text{CO})-\underline{\text{CH}_3}$), 2,35 (s, 3H, $-\text{N}-\underline{\text{CH}_3}$), 2,72–2,80 (m, 2H, $-\text{N}(\text{CH}_3)-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}(\text{OH})-$), 3,27–3,81 (m, sobreposição dos demais sinais dos prótons $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$).

CH(OH)– sob um sinal largo de HDO), 4,10 (dd, 1H, **H-f'**), 4,25 (dd, 1H, **H-f**), 4,98 (m, 1H, **H-e**), 5,13 (d, 1H, **H-b**), 5,38 (m, 1H, **H-d**), 5,56 (m, 1H, **H-c**). A numeração dos prótons usada na atribuição dos espectros está representada no esquema 3.12.

3.2.9. 2-[2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-gluconamido]-2-desóxi-*D*-glucopirranose (**G3A**)

O tensoativo peracetilado **G3A** foi preparado por um método semelhante ao utilizado para os tensoativos fluorados **F3A(B)**: acoplamento entre o cloreto de 2-*D*-glucosamínio e o cloreto de acila peracetilado (esquema 3.14).

Esquema 3.14 – Síntese do tensoativo **G3A**.

Foram dissolvidos 5,075 g (23,5 mmol) de cloreto de 2-*D*-glucosamínio em 20 mL de água a -10°C (banho de gelo e sal) num balão de três bocas contendo 23,5 mmol de NaOH (para gerar a *D*-glucosamina livre na solução). Em seguida, 10,0 g (23,5 mmol) do cloreto de acila **GA** dissolvidos em 10,0 mL de ACN foram gotejados

lentamente sobre o sistema com o auxílio de um funil de adição. Concomitantemente, foram acrescentados, gota a gota, 23,5 mL de solução de NaOH 1 mol·L⁻¹ (contendo, portanto, 23,5 mmol de base) com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. O sistema foi mantido sob agitação vigorosa durante 24 h. Em seguida, evaporou-se a mistura de água/ACN, obtendo-se um sólido branco, que foi dissolvido em acetona e percolado por uma coluna filtrante contendo sílica-gel até teste negativo para Cl⁻ (solução aquosa Ag⁺/H⁺). A solução resultante foi evaporada e o produto liofilizado e seco na presença de P₂O₅, sendo analisado por FTIR (pastilha de KBr), ¹H-RMN (DMSO-*d*₆, 0,05% TMS) e análise elementar.

Sólido branco; rendimento: 61%; ponto de fusão: 98–102 °C. Análise elementar, calculado para C₂₂H₃₃NO₁₆ (%): C, 46,56; H, 5,86; N, 2,47. Obtido: C, 46,36; H, 5,93; N, 2,31. FTIR (pastilha de KBr, cm⁻¹): 3700–3000 (ν_{O-H}), 2966 (ν_{C-H} assimétrico, –CH₃), 2943 (ν_{C-H} simétrico, –CH₃), 1749 (ν_{C=O}, éster, característica de acetatos), 1674 (ν_{C=O}, amida secundária no estado sólido, forma *trans*), 1634 (ν_{C=O}, amida secundária no estado sólido, forma *cis*), 1547 (δ_{N-H} + ν_{C-NH}, amida secundária no estado sólido), 1435 (δ_{C-H} assimétrica, –CH₃), 1375 (δ_{C-H} simétrica, –CH₃), 1223 (ν_{C(O)-O}, acetatos de álcool saturado), 1051 (ν_{C-O}, característica de alcoóis primários do tipo RCH₂OH). As bandas de estiramento de metilas e metilenos estão ocultas sob a banda larga entre 3000 e 3700 cm⁻¹. ¹H-RMN (25 °C em DMSO-*d*₆, δ em ppm): 1,94 (s, 3H, O_c(CO)-**CH₃**), 2,09 (s_{ap}, 6H, O_{d,e}(CO)-**CH₃**), 2,13 (s, 3H, O_f(CO)-**CH₃**), 2,18 (s, 3H, O_b(CO)-**CH₃**), 3,02–3,64 (m, sobreposição dos sinais dos prótons **H-2** a **H-6'** do anel de glucopirranose), 4,14 (m, 1H, **H-f**), 4,27 (m, 1H, **H-f'**), 4,46 (m, 1H, **OH-6**), 4,67 (m, 1H, **OH-3**), 4,85–5,01 (m, 3H, sobreposição dos sinais de **H-e**, **H-1**, e **OH-4**), 5,25 (d, 1H, **H-b**), 5,37 (m, 1H, **H-d**), 5,54 (m, 1H, **H-c**), 6,39 (s_{ap}, 1H, **OH-**

1), 7,84 (banda larga, 1H, NH). A numeração dos prótons usada na atribuição dos espectros está representada no esquema 3.12.

3.3. Solubilidade em CO₂

As regiões de solubilidade dos tensoativos foram estimadas coletando-se amostras de volume conhecido dos mesmos em sistemas supersaturados em CO₂ líquido e supercrítico. Para isso, utilizou-se um tubo de aço inox 1/16" com 30 cm de comprimento encerrado por duas válvulas-agulha (HiP) na saída do monitor de fases. A quantidade de tensoativo nas alíquotas, coletadas em triplicata a 25 e a 35 °C, foi determinada através das áreas dos picos no ¹H-RMN, contra curvas-padrão.

Os espectros dos tensoativos mais solúveis no CO₂ e, portanto, presentes em maior quantidade nas alíquotas analisadas, foram feitos com 64 pulsos, com intervalo de 5,0 s entre eles, mantendo sempre o mesmo *shimming* para todos os pontos da curva-padrão e os referentes às alíquotas. Já os tensoativos menos solúveis, como **F2A-G2A** e **F3A-G3A**, foram analisados com 512 ou 1024 pulsos, dependendo do tempo necessário para a definição dos picos-alvo. Para cada molécula, foi integrado o pico mais bem resolvido e, preferencialmente, sem a interferência de sinais vizinhos:

- **F1A(B)** e **F1A(B)-OSO₃Na** (DMSO-*d*₆) – Quarteto do grupo –NH-CH₂-CH₂-OH, em torno de 3,30 ppm para **F1A(B)**, e de 3,83 ppm para **F1A(B)-OSO₃Na**.
- **F2A(B)** – Singleto da metila ligada ao nitrogênio da amida terciária, em torno de 2,40 ppm.
- **F3A(B)** – Banda larga do próton ligado ao nitrogênio da amida secundária, em torno de 9,35 ppm.

- **G1A-G3A** – Singletos das metilas terminais dos grupos acetila CO₂-fílicos, entre 1,95 e 2,20 ppm.

3.4. Comportamento de fase

Para estudar o comportamento de fase dos tensoativos em CO₂ puro e na presença de água foram construídos diagramas de fase simplificados, contendo as pressões dos pontos de névoa em diferentes temperaturas.

Foi utilizado um monitor de fases (Thar, modelo SPM20), composto por uma cela cilíndrica de volume variável com duas janelas de safira, através das quais o sistema é iluminado por lâmpada LED branca e visualizado com uma câmera CCD, respectivamente. A cela é rosqueável, possuindo duas tampas metálicas de rosca (uma delas ligada a um agitador) e um selo de Kalrez[®], perfluoroelastômero produzido pela DuPont.

O sistema é aquecido por quatro cartuchos de aquecimento inseridos no corpo de aço inox da cela. A temperatura e a pressão são controladas por um termopar duplo do tipo-J e por um transdutor de pressão. O sistema possui ainda um disco de ruptura (VICI), dispositivo de segurança que impede que o sistema alcance pressões perigosas, acima de 6000 PSI (414 bar) ou 10000 PSI (689 bar), limites máximos para as duas configurações do sistema (com agitador acoplado ou com tampa metálica simples, respectivamente). Além disso, foram projetados e construídos escudos de policarbonato para a proteção dos usuários quando do trabalho com pressões elevadas.

Pressão, temperatura e imagem da cela são simultaneamente monitoradas por uma central de controle, que envia as informações para um *software* de captura de vídeo no computador. Logo, pode-se visualizar a cela e conhecer pressão e

temperatura internas, mostradas na tela. Esta última pode ser diretamente controlada, fixando-se um valor na central de controle, que mantém a temperatura do sistema constante fazendo uma leitura contínua do termopar e injetando a corrente elétrica necessária nos cartuchos de aquecimento. A figura 3.2 mostra como esses primeiros componentes de controle, visualização e segurança estão localizados no corpo do vaso de pressão.

Figura 3.2 – Corte transversal (ilustrativo, sem escala) da cela de volume variável do monitor de fases, destacando-se em negrito os dispositivos que enviam informações à central de controle.

Além do controle automático da temperatura, por tratar-se de uma cela de volume variável, a pressão do sistema também pode ser modulada, condição *sine qua non* para o estudo de fluidos compressíveis. O volume (e a pressão) é variado manualmente por meio de uma bomba hidráulica, que move um pistão no interior do cilindro de aço que contém a cela. A bomba é equipada com uma válvula-agulha

(HiP) que, quando fechada, mantém o volume (ou a pressão) do sistema constante. A sua lenta abertura promove uma lenta expansão, fundamental para uma determinação precisa dos pontos de névoa do sistema. O volume máximo da cela é de 15,0 mL. O volume mínimo, portanto com máxima pressão para dada temperatura, é de 5,5 mL.

Foi utilizada uma linha de CO₂ líquido a 55 bar ligada a dois cilindros de CO₂ dotados de tubo pescador (Oxigás, 99,95%), localizados fora do laboratório. A tubulação, com diâmetro externo de ¼", foi termicamente isolada por tubos de poli(estireno) expandido, mantendo o CO₂ no estado líquido no sistema. Antes de ser injetado na cela, o CO₂ é comprimido à pressão desejada por uma bomba de seringa automática (Teledyne ISCO 260D), mantida a -5 °C por um banho recirculador (Julabo ED), compensando a liberação de calor pelo processo de compressão do CO₂.

O monitor de fases possui ainda um sistema de agitação mecânica. Ao invés de uma haste atravessando o corpo da cela, entretanto, o agitador é formado por um ímã de liga de samário, que gira na velocidade desejada e controla o movimento de uma pequena hélice no interior do reator, garantindo a segurança do sistema. A figura 3.3 ilustra como o sistema está arranjado desde o cilindro de CO₂ até a central de controle.

Figura 3.3 – Vista longitudinal (ilustrativa, sem escala) da configuração do monitor de fases. Estão suprimidos diversos componentes do corpo da cela de pressão, mostrados com maior detalhe na figura 3.2.

Em um experimento típico, o tensoativo foi inicialmente colocado na cela aberta, que foi fechada, preenchida com CO_2 líquido (~ 100 bar) e a temperatura foi aumentada e rigidamente controlada. As pressões dos pontos de névoa foram determinadas aumentando-se a pressão até que a mistura se tornasse visualmente transparente e, então, diminuindo manualmente a pressão (liberando lentamente o pistão) até a inspeção visual do ponto de névoa – transição de um sistema límpido a turvo, tipicamente abrupta para tensoativos não poliméricos (monodispersos) em

CO₂ líquido e supercrítico (figura 4.7). Os valores finais reportados são médias aritméticas de, pelo menos, três medidas obtidas de maneira independente.

A quantidade inicial de tensoativo (% em massa) foi determinada a partir da massa de tensoativo adicionado e da densidade inicial do CO₂ em g·mL⁻¹ (para o volume máximo de 15,0 mL). As densidades foram calculadas a partir do *software* REFPROP (NIST) (LEMMON *et al.*, 2003; LEMMON *et al.*, 2007), que resolve uma equação de estado complexa (SPAN e WAGNER, 1996b) com as condições iniciais como *input*. Resolvendo essa equação para diversas temperaturas, foram obtidas algumas isotermas para o CO₂ puro, um mapa de densidades que permite conhecer as propriedades do solvente em várias condições (figura 3.4). O efeito dos tensoativos sobre a densidade total do sistema foi desprezado, haja vista suas baixas solubilidades.

As adições de água foram feitas com uma válvula de 6-portas (Rheodyne 7010) dotada de *loops* de amostragem de aço inox com volumes internos de 20 ou 100 µL (Supelco). Os valores de *W* foram calculados pela razão $\frac{n_{\text{água}}}{n_{\text{tensoativo}}}$, onde *n_i* é o número de mols de cada componente *i*.

Apesar de o reator contar com uma placa porosa metálica móvel, que permite exxergar o “fundo” do reator e a identificação de eventuais separações de fase sólido/scCO₂, o sistema foi colocado na direção horizontal (figura 3.5) para evitar qualquer possibilidade de acúmulo de tensoativo no fundo do reator, com consequente inomogeneização da densidade do sistema e irreprodutibilidade das medidas.

Figura 3.4 – Diagrama de fases ρ - P para CO_2 puro obtido a partir da equação de estado de Span e Wagner para várias temperaturas, destacando ρ_c e T_c do CO_2 . A linha de coexistência de fases está representada por uma linha pontilhada.

Figura 3.5 – Imagens do monitor de fases na geometria horizontal utilizada. Na imagem inferior, em detalhe, vê-se a cela de pressão. O cilindro amarelo é o motor do agitador mecânico-magnético.

3.5. Atividade interfacial

As medidas de tensão interfacial foram realizadas em um tensiômetro de alta pressão do tipo gota pendente, formado por um cilindro de volume variável equipado com um sistema de iluminação e câmera CCD, para captação da imagem da gota. O instrumento foi construído no laboratório do Prof. Sandro R. P. da Rocha, da Wayne State University, Detroit, MI, EUA (DA ROCHA *et al.*, 1999; DA ROCHA e JOHNSTON, 2000; DA ROCHA *et al.*, 2003; BHARATWAJ *et al.*, 2007).

A cela de volume variável contém três janelas de safira – duas janelas laterais pequenas, usadas para transiluminar e medir o perfil da gota, e uma janela grande frontal, usada para manter contato visual com o conteúdo interno da cela. A fonte de luz, um iluminador de fibra ótica (Dolan-Jenner, FiberLite MI-150), e a câmera CCD (JAI) foram montadas sobre um trilho ótico, a fim de facilitar o alinhamento e minimizar as distorções na digitalização da imagem.

A temperatura pode ser controlada com precisão ($\pm 0,5$ °C) por um termopar (Omega) e uma fita de aquecimento (36050-10, Barnstead/Thermolyne) enrolada em torno da cela, ambos conectados a um controlador de temperatura (Cole Parmer, Digi-Sense R/S). Um transdutor de pressão (Sensotec FP2000) monitora a pressão a $\pm 0,05$ MPa. O sistema ainda possui um disco de ruptura (HiP) de 8000 PSI (552 bar) e escudos de policarbonato como dispositivos de segurança. O diagrama e a imagem do tensiômetro, com destaque para o alinhamento da cela, estão ilustrados a seguir (figura 3.6 e figura 3.7).

Figura 3.6 – Vista lateral (ilustrativa, sem escala) do tensiômetro de gota pendente para altas pressões.

Figura 3.7 – Imagem do tensiômetro de gota pendente para altas pressões, destacando a cela e seu alinhamento em relação ao iluminador e à câmera CCD.

O método da gota pendente consiste na formação de uma gota (em geral, da fase mais densa) em um segundo meio (em geral, menos denso) através de um tubo fino (capilar), por meio de um gradiente de pressão (~ 1 ou 2 bar). Captura-se a imagem da gota formada e um *software*, a partir da determinação dos seus raios de curvatura, resolve a equação de Young-Laplace e calcula a tensão interfacial entre as duas fases. Isso pode ser feito ao longo do tempo, obtendo-se um registro dinâmico da variação da tensão interfacial.

Antes de começar as medidas com os tensoativos, visando assegurar a limpeza do sistema, que é essencial quando se trata de medidas interfaciais, as tensões interfaciais binárias da interface CO_2 -água foram determinadas nas três temperaturas de trabalho (25 , 35 e 45 °C), obtendo valores entre $22,0$ e $25,1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, que corroboram medidas anteriores feitas com o mesmo tipo de instrumentação e

usando o mesmo método computacional para o cálculo das tensões interfaciais (CHUN e WILKINSON, 1995; DA ROCHA *et al.*, 1999; HEBACH *et al.*, 2002; PARK *et al.*, 2005; BHARATWAJ *et al.*, 2007).

Em um procedimento típico, a cela contendo tensoativo foi selada, preenchida com CO₂ líquido e deixada equilibrar à temperatura (25, 35 ou 45 °C) e pressão desejadas (acima, evidentemente, das pressões de névoa dos tensoativos, previamente conhecidas). Gotas de água foram então geradas em um capilar de aço inox (VICI, diâmetro interno de 0,127 mm e diâmetro externo de 1,612 mm) com uma bomba de seringa manual (HiP, 20 mL, 50-6-15). Uma vez formada a gota, a bomba de seringa foi isolada do sistema com uma válvula de 6-portas (VICI) e a imagem da gota foi imediatamente digitalizada. As medidas foram feitas até que a tensão interfacial alcançasse a condição de equilíbrio (~3 h, para estes sistemas). Um *software* (KSV, CAM2008) foi usado para ajustar os perfis das gotas à equação de Laplace. Todos os valores de γ_{eq} são médias de, pelo menos, três experimentos independentes.

Em comparação à instrumentação disponível no laboratório (monitor de fases SPM20 e demais reatores Thar), essa cela de alta pressão não possui uma bomba hidráulica manual para controle direto do volume da cela. Na cela do tensiômetro, ao contrário, o volume é modulado por contrapressão de CO₂, oriundo da própria bomba de seringa (Teledyne ISCO 260D). Note-se que a cela possui entradas de scCO₂ em ambos os lados de uma parede móvel (figura 3.8), o que garante, conhecendo-se a quantidade de CO₂ injetada (vazão da bomba em mL·min⁻¹), que a pressão (ou a densidade) do fluido dentro da cela de trabalho também seja conhecida em cada instante.

Figura 3.8 – Vista superior (ilustrativa, sem escala) do tensiômetro de alta pressão, destacando as duas entradas de CO_2 – a primeira via capilar, pela qual a cela é carregada, e a segunda pela parte de trás, que cria a contrapressão para a movimentação do pistão, com consequente mudança no volume (e na densidade) do sistema.

Tabela 4.1 – Estruturas dos novos tensoativos oxigenados e suas respectivas denominações.

Tensoativos perfluorados

F1A

F1B

F1A-OSO₃Na

F1B-OSO₃Na

F2A

F2B

F3A

Tensoativos peracetilados

A partir dessa tabela, essa parte da discussão foi dividida em duas subpartes, tratando das sínteses dos tensoativos perfluorados e peracetilados, respectivamente.

4.1.1. Tensoativos perfluorados

4.1.1.1. Precursores: cloretos de perfluoroacila

Os cloretos de pentadecafluoro-octanoíla (**FA**) e nonadecafluorodecanoíla (**FB**) foram preparados na presença de DMF. O mecanismo proposto para essa reação encontra-se no esquema 4.2. A formação de HCl na primeira etapa da reação indisponibiliza o íon cloreto para um posterior ataque à carbonila do clorossulfito de acila recém-formado. A DMF, então, desprotona este HCl, promovendo a liberação de cloreto para o ataque nucleofílico no segundo passo da reação. Dessa forma, simultaneamente à saída do grupo de partida clorossulfito, é gerado o sal cloreto de *N,N*-dimetil(oxo)metanamínio (DMFH). Outro modo de racionalizar o papel da DMF nessa reação é considerar um mecanismo como o proposto no esquema 4.2 (simplificado, decerto) como formado por uma sequência de equilíbrios ácido-base, cujos produtos finais são o cloreto de ácido e íons H^+ . A depleção desses íons por uma base provoca o deslocamento da reação global na direção do produto clorado.

Esquema 4.2 – Mecanismo para a cloração de ácidos carboxílicos com cloreto de tionila (SMITH e MARCH, 2007).

O uso da base é uma estratégia particularmente interessante neste tipo de reação, pois o ataque da hidroxila em um eletrófilo (cloreto de tionila) é desativado pela presença de átomos de flúor retiradores de elétrons (efeito indutivo $-I$). De fato, quando feita sem a DMF, a reação apresentou-se muito mais lenta. Tão logo a base é adicionada, uma névoa branca de HCl se desprende da mistura, sugerindo uma imediata aceleração da reação. Outras bases de Lewis, como piridina e trietilamina, tiveram o mesmo efeito sobre a reação.

Outro ponto crucial, visando à obtenção de precursores confiáveis para estudos interfaciais, foi a purificação. Alguns autores utilizam cloretos de perfluoroacila em reações de acilação sem nenhuma etapa intermediária de purificação (MALIK e SHARTS, 1987). Entretanto, se a presença de efeitos indutivos $-I$, por um lado, diminui a reatividade da hidroxila (do ácido reagente) para o ataque a ácidos de Lewis, por outro ela aumenta substancialmente a reatividade da carbonila (do cloreto de acila resultante) frente a ataques nucleofílicos (AFZAL *et al.*, 1987). Assim, os cloretos de ácido preparados foram fracionadamente destilados em um *kugelrohr* (forno de bolas), com o qual se pôde coletar as frações sem o inconveniente da rápida hidrólise pela água atmosférica. Apesar dos empecilhos na montagem e coleta das frações, resultados semelhantes (com alguma perda de rendimento, entretanto) foram obtidos em um destilador do tipo *short-path*.

4.1.1.2. *N*-(2-hidróxietil)-perfluororoalquilamidas

A estequiometria 2:1 empregada na preparação dos tensoativos **F1A(B)** mostrou-se fundamental para neutralizar o ácido resultante da clivagem da ligação C–Cl do cloreto de acila, que pode consumir a etanolamina em favor do ácido conjugado, não mais nucleofílico. Outra característica importante dessa reação, e de todas as subsequentes, é a adição lenta, gota a gota, dos cloretos de acila a soluções de aminas em baixas temperaturas. A reação para a síntese de **F1A** foi feita, pela primeira vez, à temperatura ambiente. No espectro de FTIR, além das bandas relativas ao grupo amida, pode-se observar uma banda forte em 1788 cm^{-1} característica de ésteres, produto termodinâmico formado no ataque da hidroxila à carbonila do cloreto de ácido. Quando conduzida a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, pôde-se controlar a reatividade da hidroxila em favor da regiosseletividade do grupo amino, com obtenção do produto cinético desejado (esquema 4.3).

Esquema 4.3 – Efeito da temperatura inicial nas reações de perfluoroacilação.

4.1.1.3. *N*-metil-*N'*-[(2R,3S,4S,5S)-2,3,4,5,6-penta-hidróxi-hexil]perfluoroalquilamidas

Uma particularidade importante do protocolo de síntese dos tensoativos **F2A(B)** – e também compartilhada por todas as sínteses envolvendo aminoaçúcares – é a presença de quantidades estequiométricas de NaOH em relação à quantidade de ácido liberada na reação, as assim denominadas condições de Schotten-Baumann (FOSTER e HORTON, 1959). A liberação de HCl pelo ataque à carbonila pode diminuir o pH do meio, catalisando a hidrólise da amida recém-formada (esquema 4.4). Além disso, a presença da base mantém o grupo –NH– da *N*-metil-*D*-glucamina majoritariamente desprotonado, portanto hábil para o ataque à carbonila. Apesar de a hidrólise de amidas também ser favorecida em meios fortemente básicos, as baixas temperaturas e a liberação de HCl no sistema reacional garantem a formação do produto desejado.

Esquema 4.4 – Mecanismo proposto para a acilação de aminas nas condições de Schotten-Baumann (SMITH e MARCH, 2007).

Ao contrário dos outros tensoativos não iônicos perfluorados, as moléculas **F2A** e **F2B** apresentaram alta solubilidade em água (ver tabela 4.3, pág. 88), tal qual os seus análogos hidrocarbônicos da literatura (SUGIHARA *et al.*, 1988; ZHU *et al.*, 1999). Assim, separar esses tensoativos da mistura reacional, que também continha NaCl como subproduto solúvel, tornou-se um grande desafio.

Numa primeira tentativa, particionou-se o tensoativo liofilizado para um solvente no qual o sal fosse insolúvel. Partindo da tabela 4.2, e do levantamento qualitativo das solubilidades dos tensoativos (tabela 4.3), os alcoóis metanol e etanol

foram testados inicialmente, sem sucesso. Acetonitrila e acetona, a despeito de pouco solvatarem o cloreto de sódio, também não permitiram eliminar todo o NaCl do tensoativo (teste positivo com solução ácida de Ag^+) e acarretaram perda dos tensoativos (tampouco muito solúveis nesses dois solventes – ver tabela 4.3). Só foi obtido um produto livre de cloreto após múltiplas secagens e lavagens com acetona, o que diminuiu drasticamente o rendimento da reação (múltiplas transferências e filtragens de pequenas quantidades de sólido).

Tabela 4.2 – Solubilidade do cloreto de sódio em diversos solventes (BURGESS, 1978).

Solvente	Solubilidade <i>$\text{g}_{\text{NaCl}} / \text{kg}_{\text{solvente}}$ a 25 °C</i>
H₂O	360
glicerol	83
amônia líquida	30,2
MeOH	14
EtOH	0,65
<i>i</i>-PrOH	0,03
ACN	0,003
acetona	0,00042

Diante dessa primeira impossibilidade, optou-se por percolar a solução aquosa resultante da síntese por uma coluna de troca iônica de leito misto, ou seja, contendo uma resina mista na forma H^+ e OH^- , cuja capacidade de troca para ânions e cátions fosse equivalente. Isso permitiria remover o sal sem a necessidade de filtrar, concentrar e diluir a solução, nem de utilizar outros solventes. Contudo, ao proceder com a troca iônica, verificou-se que as propriedades das soluções de

tensoativos tornaram-se totalmente diferentes daquelas da solução original – o desaparecimento da espuma, em abundância na solução pré-eluição, foi uma evidência contundente. Há duas explicações possíveis para essa mudança nas propriedades: a primeira seria um processo de hidrólise da amida, restituindo o aminoaçúcar e o ácido carboxílico perfluorado correspondentes. Deve-se pensar que a *capacidade de troca* equivalente para cátions e ânions em uma resina de leito misto é teórica, sendo sempre uma informação aproximada. Além disso, não há garantia de que o pH local, quando da passagem da solução pelo leito da resina, não vá sofrer flutuações consideráveis. Com efeito, ao acompanhar o pH da solução de saída (sem espuma), constatou-se que, além da captura da maior parte dos íons sódio e cloreto (teste negativo com solução ácida de Ag^+), houve mudança substancial do pH, inicialmente próximo de 7. Tendo em mente que resinas ácidas têm sido usadas, desde a década de 1960, para catalisar a hidrólise de ésteres e amidas (WEST *et al.*, 1966; QURESHI *et al.*, 1968), conclui-se que as resinas de leito misto podem funcionar tais quais as resinas monoiônicas na eluição de compostos suscetíveis a processos hidrolíticos. Outra explicação plausível seria a adsorção dos tensoativos na resina, processo que poderia ser inibido pela eluição com solvente orgânico (todavia, as moléculas **F2A** e **F2B** são insolúveis na maior parte deles, como mostra a tabela 4.3).

Como última estratégia, a extração com fluido supercrítico (SFE) foi utilizada na purificação desses compostos, levando-se em conta que o CO_2 possui afinidade com cadeias perfluoradas e afinidade quase nula com o contaminante. O equipamento, que foi montado no próprio laboratório, está representado na figura 4.1.

Figura 4.1 – Diagrama esquemático do aparato de SFE utilizado para remover NaCl dos tensoativos **F2A(B)**.

Após imobilizar o tensoativo impuro (um sólido branco) em um pedaço de lã de vidro, introduziu-se o scCO₂ no sistema, mantido a 40 °C, e a pressão do sistema foi controlada em 250 bar. O sistema foi então equilibrado durante 30 min (de modo a dissolver a maior quantidade possível do tensoativo) e, em seguida, o fluxo foi liberado dentro de um *trap* contendo água pura (houve intensa formação de espuma, controlada por algumas gotas de acetona). O procedimento de equilibração foi repetido por mais três vezes e, em seguida, um fluxo constante de CO₂ foi mantido durante uma hora, controlando-se a vazão em uma válvula micrométrica. A solução aquosa presente no *trap*, dessa vez, não apresentou teste positivo para cloreto. As perdas de tensoativo, considerando o cálculo estequiométrico da quantidade inicialmente esperada, foram da ordem de 15% – menores que as observadas nas lavagens exaustivas com solventes orgânicos convencionais.

4.1.1.4. 2-Perfluoroalquilamido-2-desóxi-*D*-glucopiranoses

A síntese dos compostos **F3A(B)**, diferentemente dos dois anteriores, segue uma estequiometria 2:1 (base *versus* reagentes). Convém lembrar que a síntese partiu do cloreto de *D*-glucosamínio, que é a forma recristalizada mais estável da molécula de *D*-glucosamina, produzida a partir da hidrólise de quitina de crustáceos com ácido clorídrico, o que permite separá-la de outros carboidratos componentes de biomacromoléculas (FOSTER e STACEY, 1952; FOSTER e HORTON, 1959).

Nesse caso, duas moléculas de HCl são liberadas: uma delas provém da neutralização do cloreto de *D*-glucosamínio (para produzir a *D*-glucosamina livre, nucleófilo da reação) e a outra, da clivagem dos cloretos de perfluoroacila, a exemplo das sínteses anteriores. Assim, para garantir as condições de Schotten-Baumann foi necessária uma quantidade equivalente de base. Ademais, o papel da temperatura e da velocidade da adição do cloreto de acila foi crucial para o sucesso da reação (INOUE *et al.*, 1956; AMES, 1960): enquanto as condições não foram rigorosamente controladas (reação mantida em banho de gelo e sal a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante a adição do cloreto, e por mais 2 h), espécies *O*-aciladas apresentaram-se como produtos majoritários, facilmente identificáveis nos espectros de FTIR.

Algumas sínteses alternativas também foram testadas, uma delas usando a *N,N'*-diciclo-hexilcarbodiimida (DCC), poderoso agente acoplador de ácidos carboxílicos com aminas, alcoóis e tióis (para a formação de amidas, ésteres e tioésteres, respectivamente) (ARENDT e KOLODZIEJCZYK, 1978; CORBETT e CORBETT, 1981; TENTHOREY *et al.*, 1981), largamente empregado na síntese industrial de peptídeos. A preparação, contudo, mostrou-se difícil, pois o DCC é praticamente insolúvel em água e os agentes acopladores diimídicos hidrossolúveis, como a 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), são extremamente caros.

4.1.1.5. Tensoativos perfluorados: algumas considerações gerais

De um modo geral, as bandas de FTIR do estiramento das carbonilas dos tensoativos perfluorados são deslocadas para frequências vibracionais superiores, em comparação com compostos análogos contendo cadeias hidrocarbônicas. Isso ocorre devido à redução na densidade eletrônica da carbonila e dos átomos vizinhos, provocada pelo efeito indutivo $-I$ da cadeia perfluorada, com o consequente aumento na polarização da ligação (aumento da constante de força). Entretanto, esse efeito é de curto alcance, não subsistindo a distâncias superiores a duas ligações químicas. Nos compostos perfluorados sintetizados, por exemplo, todas as bandas de amida foram deslocadas de $10 - 20 \text{ cm}^{-1}$ em relação aos per-hidroanálogos de **F2A(B)** (SUGIHARA *et al.*, 1988; ZHU *et al.*, 1999) e **F3A(B)** (BAZITO e EL SEOUD, 2001b) descritos na literatura. Tais efeitos são ainda mais pronunciados em perfluoroésteres, nos quais os deslocamentos nas bandas vibracionais são da ordem de 45 cm^{-1} (ésteres *n*-alquílicos), em relação aos per-hidroésteres correspondentes (RADELL e HARRAH, 1962).

Por outro lado, as bandas vibracionais mais distantes da cadeia CO_2 -fílica perfluorada não foram deslocadas, em comparação com as frequências de elongação simétrica e assimétrica comumente encontradas em carboidratos (SOCRATES, 2001) – o que reforça a observação anterior de que o efeito elétron-atraente das cadeias fluoradas é, de fato, de curto alcance, sobretudo influenciando a banda de carbonila (*Amida I*).

Além de deslocamentos nas bandas do FTIR, a redução na densidade eletrônica promovida pelas cadeias fluoradas acarreta aumento nos deslocamentos químicos dos prótons mais próximos, mais desblindados. Como exemplo disso, o

deslocamento químico do próton amídico do tensoativo **F3A** foi aumentado de 1,4 ppm em relação ao seu per-hidroanálogo (BAZITO e EL SEOUD, 2001b).

A solubilidade dos tensoativos foi testada em diversos solventes comuns (tabela 4.3). Os tensoativos **F1A(B)** e **F3A(B)** não se apresentaram solúveis em água, comportamento anteriormente observado em derivados de açúcar semelhantes aos **F3A(B)** (MATSUMURA *et al.*, 1993). A explicação mais provável são as fortes ligações de hidrogênio do grupo amida, que indisponibilizam as hidroxilas do açúcar e tornam prevalente o caráter hidrofóbico das cadeias perfluoroalquílicas. Para as moléculas **F3A(B)**, em especial, a baixa solubilidade nos solventes comuns também pode ser atribuída a uma característica comum a açúcares de cadeia fechada: a presença de “faces hidrofóbicas”, resultantes do posicionamento equatorial dos grupos –OH e axial dos –H (ROBYT, 1998; LINDHORST, 2007). Isso pode desfavorecer ainda mais as interações dos grupos hidroxila com o meio solvente – **F3A(B)** são, como mostrado na tabela, os tensoativos menos solúveis em uma variedade de solventes polares e apolares.

Já os tensoativos aniônicos **F1A(B)-OSO₃Na**, ao contrário de seus precursores, mostraram-se altamente solúveis em água (não mostrados na tabela).

Tabela 4.3 – Testes de solubilidade dos tensoativos (aproximadamente 10 mg) em 1 mL de diversos solventes à temperatura ambiente (24,4 °C) (ms = muito solúvel, s = solúvel, ps = pouco solúvel, i = insolúvel). As regiões em destaque sugerem algumas tendências do aumento da cadeia carbônica de tensoativos homólogos na solubilidade.

	F1A	F1B	F2A	F2B	F3A	F3B
H ₂ O	i	i	ms	ms	i	i
MeOH	s	s	ms	s	i	i
EtOH	s	s	ms	s	i	i
ACN	s	s	s	ps	i	i
acetona	s	ps	ps	ps	i	i
EtO-Ac	s	ps	i	i	i	i
DMF	s	s	ms	s	s	s
DMSO	s	s	ms	ms	s	s
Et ₂ O	s	s	i	i	i	i
DCM	i	i	i	i	i	i
CHCl ₃	i	i	i	i	i	i
<i>n</i> -hexano	i	i	i	i	i	i
tolueno	i	i	i	i	i	i

Os tensoativos derivados de glucamina, **F2A(B)**, apresentaram-se muito solúveis em água (com grande formação de espuma, inclusive). A sua alta hidrossolubilidade se deve à estrutura do açúcar de cadeia aberta, cujos grupos hidroxila tem maior mobilidade e são mais acessíveis ao solvente e relação aos açúcares cíclicos, em que frequentemente se observa a presença de faces

hidrofóbicas. Além disso, o grupo amida dos tensoativos **F2A(B)** é terciário (amida *N*-metilada, ausência da banda de δ_{N-H}), o que diminui substancialmente a sua tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, favorecendo a interação das hidroxilas do açúcar com o solvente.

A comparação dos pontos de fusão de **F2A(B)** e **F3A(B)** (tabela 4.4) sugere que, apesar de os primeiros possuírem mais grupos hidroxilas (cinco grupos, para **F2A(B)**), estes parecem formar menos ligações de hidrogênio intermoleculares do que os quatro grupos hidroxila das moléculas **F3A(B)** (mais ligações de hidrogênio com a água, portanto). Isso pode ser verificado a partir dos pontos de fusão da tabela 4.4: enquanto os tensoativos **F2A(B)** podem ser fundidos, os compostos **F3A(B)** decompõem-se em faixas superiores de temperatura.

Os sinais observados em 1549 cm^{-1} no FTIR para a banda *Amida II* – acoplamento da deformação de N–H (δ_{N-H}) e do estiramento da ligação C–N (ν_{C-NH}) – de **F3A(B)** também corroboram a hipótese da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares com a participação do hidrogênio da amida secundária (MARÉCHAL, 2007), diminuindo a disponibilidade das hidroxilas para interações com a água. As elevadas constantes de acoplamento $^3J_{2,NH}$ observadas nos espectros de ^1H -RMN de **F3A(B)** ($\sim 7\text{ Hz}$) também apontam nessa direção. Por fim, a existência de faces apolares e “bordas” polares na porção-açúcar dessas moléculas favorece ainda mais o seu “empacotamento”.

Diante disso, a formação de ligações de hidrogênio intermoleculares nas amidas **F3A(B)** tem efeito negativo sobre a sua hidrossolubilidade, tal qual apresentado na literatura para tensoativos à base de *N*-metil-*D*-glucamina e alguns congêneres menos hidroxilados (OKAWAUCHI *et al.*, 1987; ZHU *et al.*, 1999; RUIZ, 2009).

Tabela 4.4 – Pontos de fusão dos tensoativos sintetizados.

<i>Tensoativo</i>	<i>Ponto de fusão</i> °C
F1A	70 – 72
F1B	104 – 108
F1A-OSO₃Na	129 – 133 (decompõe-se)
F1B-OSO₃Na	155 – 160 (decompõe-se)
F2A	94 – 96
F2B	99 – 101
F3A	99 – 101 (decompõe-se)
F3B	110 – 113 (decompõe-se)
G1A	100 – 103
G2A	82 – 86
G3A	98 – 102

Nas regiões sombreadas da tabela 4.3, percebe-se ainda que o maior número de carbonos dos tensoativos **F1B** e **F2B** em relação aos seus homólogos **F1A** e **F2A** (aumento da quantidade de grupos $-\text{CF}_2-$) promove diminuição da solubilidade em diversos solventes polares – o caráter apolar dos tensoativos passa a prevalecer. É interessante notar que, apesar disso, a sua solubilidade em solventes apolares, como DCM, *n*-hexano e tolueno não se altera. Esse efeito será rediscutido mais à frente, no contexto das solubilidades dos tensoativos em scCO_2 .

Muito embora os tensoativos **F1A(B)** não sejam à base de açúcar, eles apresentam o menor tamanho de cabeça CO_2 -fóbica possível (apenas um grupo hidroxila), o que será útil como “controle negativo” nos estudos em scCO_2 . Da

mesma forma, os tensoativos aniônicos **F1A(B)-OSO₃Na**, obtidos pela sulfatação direta dos grupos hidroxila dos tensoativos **F1A(B)** com o complexo SO₃-DMF (BAZITO e EL SEOUD, 2001b), foram preparados para investigar o efeito da carga nas propriedades interfaciais dos tensoativos, especialmente nas suas propriedades de transporte.

4.1.2. Tensoativos peracetilados

4.1.2.1. Precursores

A ideia inicial para a síntese dos tensoativos peracetilados incluía preparar um derivado peracetilado do ácido *D*-glucônico, que seria acoplado com os mesmos aminoalcoóis utilizados anteriormente. Foram testadas três metodologias partindo do *D*-gluconato de sódio:

- Método 1: Reação com grande excesso de Ac₂O na presença de HClO₄, seguida da hidrólise do anidrido com trietilamina (FAN *et al.*, 2005). Para a remoção (incompleta) do Ac₂O, que resistiu a todas as etapas de purificação realizadas, fez-se necessário deixar o produto por um tempo prolongado no rotaevaporador, o que, mesmo a temperaturas inferiores a 60 °C, causou o seu escurecimento. Além disso, apesar de simples e de passo único, esta metodologia não permitiu a obtenção de um produto cristalino, mas de um líquido amarelado altamente viscoso (um melaço), o que se tornou um problema de manipulação para as reações subsequentes. Entretanto, o

alto rendimento e as caracterizações espectroscópicas mostraram que é possível obter o produto desejado (o precursor **GA'**);

- Método 2: Reação com ligeiro excesso de acetato de vinila em suspensão aquosa. O pH foi controlado entre 8 e 9 mediante adição de solução 10% (m/V) de Na₃PO₄ (SHI, 2006). A reação parece não ter ocorrido²;
- Método 3: Reação estequiométrica com Ac₂O em suspensão e na presença do catalisador SiO₂-HClO₄ (MISRA *et al.*, 2005; MUKHOPADHYAY *et al.*, 2005). O rendimento foi muito baixo (~ 4%).

Diante dessas dificuldades, optou-se pelo Método 4 (esquema 4.5), que, partindo da acetilação da *D*-glucono- δ -lactona (abertura do anel) na presença de ZnCl₂, permitiu obter o ácido 2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-glucônico (**GA'**) como um sólido cristalino (recristalização em tolueno), com pureza substancialmente maior (0,5% de desvio nas análises elementares) e sem traços de solvente ou Ac₂O. Ele foi submetido à cloração com PCl₅, produzindo o cloreto de acila **GA** com rendimentos da ordem de 90%, tal como descrito no capítulo anterior.

² A utilização de acetato de vinila em pH 9, meio industrialmente barato, pareceu ter funcionado adequadamente para acetilar a *D*-glicose, composto-modelo inicialmente utilizado. Análise elementar, FTIR e ¹H-RMN indicaram que o produto peracetilado fora obtido com pureza apreciável. Contudo, o seu o ponto de fusão era muito afastado daquele descrito na literatura: 75 – 78 °C, contra um PF^{lit.} 132 °C (FURNISS, 1989). Dado que o ponto de fusão da 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetil-*D*-manose, epímero da 1,2,3,4,6-penta-*O*-acetil-*D*-glicose, é 74 °C (FURNISS, 1989), e que a interconversão desses epímeros é facilitada em meios básicos (ROBYT, 1998), vem que o produto formado na reação foi muito diferente do esperado.

Esquema 4.5 – Preparação do cloreto de 2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-gluconila (**GA**), precursor dos tensoativos peracetilados (BRAUN e COOK, 1973).

O mecanismo da acetilação por ácidos de Lewis é bem estabelecido, e se baseia na estabilização do cátion acílio, atacado por um grupo acetato do Ac_2O (esquema 4.6).

Esquema 4.6 – Mecanismo proposto para a acetilação de alcoóis catalisada por ZnCl_2 .

A primeira reação, que leva à formação do ácido 2,3,4,6-tetra-O-acetil-D-glucônico monoidratado (**GA''**), leva também à formação de **GA'**, o que explica os elevados desvios nas análises elementares do primeiro, bem como os diversos multipletos presentes no espectro de RMN, como fossem da mistura de duas moléculas muito semelhantes: de fato, uma mistura dos precursores **GA''** e **GA'**.

O desvio observado na análise elementar do cloreto de acila **GA**, bem como os multipletos presentes no espectro de RMN, devem-se à presença do composto **GA'** como impureza. O cloreto de acila (um sólido deliquescente) hidrolisa-se muito rapidamente, por exemplo, durante o preparo da amostra para análises de RMN ou análise elementar. Graças à sua alta solubilidade em ACN, ao contrário do ácido peracetilado (que se dissolve lentamente), ele foi lavado com ACN gelada e filtrado

rapidamente antes de cada reação de acoplamento com os aminoalcoóis, garantindo a estequiometria correta nessas reações.

4.1.2.2. *N*-(2-hidróxietil)-2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-gluconamida

A síntese do tensoativo **G1A** seguiu os mesmos paradigmas da síntese dos tensoativos perfluorados **F1A(B)**: estequiometria 2:1 (neutralização do ácido conjugado da etanolamina) e banho de gelo a 0 °C (para garantir a regiosseletividade).

Supôs-se, inicialmente, que o tensoativo seria solúvel em DCM ou CHCl₃ (e insolúvel em ACN), seguindo a tendência do ácido glucônico peracetilado, que possui elevada solubilidade nesses solventes e solubilidade quase nula em água, ACN e demais solventes polares. O produto, contudo, mostrou-se muito solúvel em água, ACN e outros solventes polares, bem como em solventes apolares, como DCM e CHCl₃. Ademais, como será mostrado adiante, **G1A** também é solúvel em scCO₂.

Com efeito, em comparação aos seus congêneres **F1A(B)**, o tensoativo **G1A** apresenta-se solúvel em água pela maior hidrofiliabilidade da sua cadeia CO₂-fílica. Assim, ele foi purificado tal qual o ácido *D*-glucônico peracetilado (precursor **GA'**): extração com CHCl₃ seguida de recristalização em tolueno, o que evitou o intumescimento que ocorre frequentemente nesse tipo de derivado de açúcar (FAN *et al.*, 2005).

4.1.2.3. *N*-metil-*N'*-[(2R,3S,4S,5S)-2,3,4,5,6-penta-hidróxi-hexil]-

2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-gluconamida e 2-[2,3,4,5,6-penta-*O*-acetil-*D*-gluconamido]-2-desóxi-*D*-glucopirranose

Sobre as diferenças entre as sínteses dos tensoativos **F2A(B)** e do tensoativo **G2A**, destaca-se que o tensoativo **G2A** foi sintetizado em uma mistura binária água/ACN, já que o seu cloreto precursor (**GA**) é um sólido, ao contrário de **FA(B)**, que podiam ser adicionados gota a gota. Assim, ele é dissolvido em ACN e gotejado no meio reacional.

O subproduto dessa síntese, analogamente à de **F2A(B)**, é o NaCl. Apesar disso, o tensoativo **G2A** é solúvel em acetona, o que facilitou a remoção do sal, resumida a uma lavagem simples. A ACN foi menos eficiente, acarretando perda apreciável do produto. O mesmo raciocínio pode ser estendido para o tensoativo **G3A**, que produz NaCl como subproduto (ambos solúveis em água – ao contrário de **F3A(B)**).

Mesmo interagindo fortemente por ligações de hidrogênio, as mesmas que diminuem a solubilidade de **F3A(B)** em água, o tensoativo **G3A** é hidrossolúvel – outro indício da maior hidrofiliabilidade da cadeia peracetilada em relação às cadeias perfluoradas. Isso também pode ser percebido comparando-se os seus pontos de fusão (tabela 4.4). Apesar da proximidade dos valores, observou-se a decomposição dos tensoativos **F3A(B)** (formou-se um sólido marrom), enquanto o tensoativo **G3A** parece ter um ponto de fusão observável – fruto, muito provavelmente, do enfraquecimento das suas ligações de hidrogênio, aparentemente mais fortes nos tensoativos perfluorados análogos, além de um pior empacotamento das moléculas devido ao maior volume dos grupos acetila na cadeia peracetilada, em comparação com a cadeia perfluorocarbônica.

4.1.2.4. Tensoativos peracetilados: considerações gerais

Para fins de comparação, as bandas de carbonila (*Amida I*) presentes nos precursores **GA''**, **GA'** e **GA**; e nas amidas **GnA** podem ser colocadas lado a lado (figura 4.2). É possível observar a mudança no estiramento do grupo carbonila, de modo a acompanhar as transformações de grupos funcionais. O cloreto de ácido **GA**, por exemplo, foi formado com o consumo total do ácido carboxílico **GA'** (desaparecimento de bandas na região de 1715–1725 cm⁻¹). Também não foram observados deslocamentos das bandas vibracionais, a exemplo dos tensoativos perfluorados. As bandas *Amida I* dos tensoativos peracetilados aparecem entre 1634 e 1667 cm⁻¹, mesma faixa esperada para amidas com cadeias per-hidroalquílicas em estado sólido. Analogamente, os deslocamentos químicos dos prótons mais próximos à cadeia são próximos aos esperados para amidas com cadeias alquílicas. Nas amidas secundárias **G1A** e **G3A**, as bandas *Amida II* ($\delta_{\text{N-H}} + \nu_{\text{C-NH}}$) também aparecem nas regiões esperadas (geralmente em 1540 cm⁻¹, para amidas per-hidroalquílicas em estado sólido), e não estão mostradas na figura 4.2.

Figura 4.2 – Espectros de FTIR dos compostos peracetilados em comparação (pastilha de KBr, cm^{-1}). Na porção superior, da esquerda para a direita, tem-se: precursor **GA''**, mostrando a banda de éster em 1745 e a de ácido carboxílico em 1716; precursor **GA'**, mostrando a banda de éster em 1744 e a de ácido carboxílico em 1726; e precursor **GA**, mostrando a banda do cloreto de ácido como um ombro em 1806 da banda de éster em 1749. Na porção inferior pode-se visualizar os espectros das amidas, onde se vê claramente a presença das bandas *Amida I*, na região de 1640–1670. Observa-se ainda que o tensoativo **G3A** apresenta uma banda de amida desdobrada, o que pode significar a coexistência de isômeros *cis* e *trans* em fase sólida (SOCRATES, 2001).

Em relação às solubilidades em solventes comuns, em comparação com os seus análogos fluorados, os tensoativos peracetilados (especialmente **G1A** e **G3A**) se apresentam mais solúveis em solventes polares (sobretudo em água), o que advém do fato de as cadeias fluoradas serem mais hidrofóbicas do que os açúcares acetilados. A despeito dessa diferença de comportamento, o mesmo não pode ser dito em relação ao scCO₂, que dissolve tanto **F1A** como **G1A**. Os motivos para essa solubilidade, como será discutido, são bastante diversos.

4.2. Solubilidade em CO₂

Antes de obter os valores de solubilidade dos tensoativos, acompanhou-se como os mesmos se dissolvem em CO₂, já que a maioria deles leva algum tempo até a solubilização completa (um exemplo está mostrado na figura 4.3).

Figura 4.3 – Solubilização do tensoativo **F2A** em scCO₂. De cima para baixo (e da esquerda para a direita) vê-se o tensoativo (sólido branco) no reator vazio e, em seguida, no reator preenchido com CO₂ (já na fase supercrítica, note-se que T = 32 °C, acima de T_c). Após aproximadamente 13 minutos, o sistema encontra-se saturado (com corpo de fundo na placa porosa do monitor de fases).

De modo ainda a garantir que o tensoativo não ficasse depositado na parede e nas cavidades dos reatores, o período de equilibração da solubilidade foi otimizado em 30 minutos.

Primeiramente, foram construídas curvas-padrão de concentração dos tensoativos (% em massa), simplesmente pesados e dissolvidos em DMSO- d_6 . Os pontos das curvas são dados pelas áreas de picos particulares no ^1H -RMN (com melhor resolução e sem interferência de picos vizinhos). Em seguida, foram feitos espectros de amostras de sistemas saturados tensoativo- CO_2 . Esses pontos foram interpolados nas curvas-padrão anteriores, obtendo-se as curvas a seguir (figura 4.4 e figura 4.5). Os valores de solubilidade encontram-se sumarizados na tabela 4.5 e na figura 4.6.

Figura 4.4 – Curvas-padrão de solubilidade para os tensoativos perfluorados obtidas por ^1H -RMN. As solubilidades em CO_2 (símbolos grandes) foram determinadas a 25 (líquido) e a 35 °C (supercrítico). Condições: $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Figura 4.5 – Curvas-padrão de solubilidade para os tensoativos peracetilados obtidas por ^1H -RMN. As solubilidades em CO_2 (símbolos grandes) foram determinadas a 25 (líquido) e a 35 °C (supercrítico). Condições: $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Tabela 4.5 – Solubilidade dos tensoativos em CO₂ a 25 °C (líquido) e a 35 °C (supercrítico). Condições: $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Tensoativo	Soubilidade a 25 °C % em massa (mM)	Soubilidade a 35 °C % em massa (mM)
F1A	0,19 ± 0,01 (3,58 ± 0,19)	0,21 ± 0,01 (3,95 ± 0,19)
F1B	0,22 ± 0,02 (3,40 ± 0,31)	0,24 ± 0,02 (3,71 ± 0,31)
F1A-OSO₃Na	0,12 ± 0,01 (1,84 ± 0,15)	0,15 ± 0,02 (2,31 ± 0,31)
F1B-OSO₃Na	0,15 ± 0,01 (1,95 ± 0,13)	0,17 ± 0,02 (2,22 ± 0,26)
G1A	0,083 ± 0,009 (1,58 ± 0,17)	0,11 ± 0,01 (2,10 ± 0,19)
F2A	0,032 ± 0,001 (0,46 ± 0,01)	0,036 ± 0,002 (0,52 ± 0,03)
F2B	0,035 ± 0,002 (0,43 ± 0,02)	0,041 ± 0,002 (0,51 ± 0,03)
G2A	0,028 ± 0,001 (0,41 ± 0,02)	0,031 ± 0,001 (0,45 ± 0,02)
F3A	0,012 ± 0,001 (0,17 ± 0,02)	0,013 ± 0,001 (0,19 ± 0,02)
F3B	0,013 ± 0,001 (0,16 ± 0,01)	0,014 ± 0,001 (0,17 ± 0,01)
G3A	0,011 ± 0,001 (0,16 ± 0,02)	0,012 ± 0,001 (0,18 ± 0,02)

Figura 4.6 – Solubilidade molar dos tensoativos a 25 °C (CO₂ líquido, P ~ 138 bar) e a 35 °C (scCO₂, P ~ 195 bar). À direita, uma ampliação da região destacada. Condições: $\rho = 0,86 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Em princípio, a julgar pelas propriedades do CO₂ em comparação com a água, a tendência de solubilidade esperada seria inversa, ou seja, **F(G)3** > **F(G)1** > **F(G)2** ~ **F1A(B)-OSO₃Na** (tabela 4.3) e, ainda, seria esperado que **FnA(B)** > **GnA**, já que as cadeias fluoradas têm mais afinidade com o CO₂ e as cadeias peracetiladas são notadamente mais hidrofílicas (e, portanto, mais CO₂-fóbicas). As medidas de solubilidade por ¹H-RMN confirmaram a maior parte dessas previsões.

As solubilidades observadas para os tensoativos em CO₂ líquido e supercrítico localizaram-se em três faixas de valores, que parecem depender principalmente do grupo CO₂-fóbico presente nas moléculas (figura 4.6): da ordem de 0,1 – 0,2% em massa, para os tensoativos do tipo **F(G)1** (cabeça à base de etanolamina); 0,03 – 0,04% em massa, para os tensoativos do tipo **F(G)2** (cabeça à base de *N*-metil-*D*-glucamina); e 0,010 – 0,015% em massa, para os tensoativos do tipo **F(G)3** (cabeça à base de *D*-glucosamina). Os derivados aniônicos **F1A(B)-OSO₃Na** apresentam comportamento semelhante ao de seus análogos não iônicos.

Os tensoativos com as cabeças CO₂-fóbicas menores (**F(G)1**) apresentam as maiores solubilidades, seguidos pelos seus derivados sulfatados (**F1A(B)-OSO₃Na**). Ao que tudo indica, a maior afinidade dessas moléculas pelo CO₂ deve-se ao seu caráter CO₂-fílico, proporcionado pela diferença de tamanho entre cadeia CO₂-fílica e cabeça CO₂-fóbica. À medida que o caráter CO₂-fóbico das moléculas aumenta, seguindo o aumento de tamanho das cabeças CO₂-fóbicas (com maior número de grupos hidroxila), observa-se uma diminuição considerável na solubilidade em CO₂.

Ressalte-se que, ao contrário do esperado, os tensoativos **F3A(B)** também apresentaram solubilidade reduzida em CO₂. Apesar de poli(hidroxilados), supostamente hidrofílicos, eles são insolúveis em água e na maioria dos solventes polares. Isso sugere que os grupos hidroxila destas moléculas não estão disponíveis

para a formação de ligações de hidrogênio com o solvente (ou que há um empacotamento eficiente das moléculas – ligação de hidrogênio do grupo amida, faces hidrofóbicas, etc.) – as moléculas se estruturam, muito provavelmente, na forma de dímeros. Os únicos solventes polares que dissolvem essas moléculas são DMSO e DMF (tabela 4.3), capazes de enfraquecer as ligações de hidrogênio que mantêm unidas as moléculas do tensoativo. Efeito semelhante é comumente encontrado em polissacarídeos como celulose e quitina, altamente hidroxilados, mas insolúveis em água (já que apresentam elevado número de ligações de hidrogênio intra e intermoleculares) (WYPYCH, 2001).

Essa grande afinidade entre as cabeças CO₂-fóbicas, cujo efeito nos solventes polares é a diminuição da solubilidade, também promove diminuição da solubilidade no CO₂ – por razões diferentes, contudo. É sabido que o dióxido de carbono não dissolve compostos com alta massa molecular de maneira eficaz, a menos que estes interajam de modo específico com o CO₂ (CONSANI e SMITH, 1990; CLIFFORD, 1999; EASTOE e GOLD, 2005). É provável, assim, que a formação de arranjos supramoleculares cause a diminuição da solubilidade dos compostos **F3A(B)** no CO₂. Apesar de solúvel em água, o tensoativo **G3A** apresenta a mesma tendência, favorecido ainda pela maior hidrofilicidade da cadeia peracetilada.

Considerando-se os tensoativos mais solúveis em água, **F(G)2** e **F1A(B)-OSO₃Na**, observou-se que os últimos são mais solúveis em CO₂ (0,15% *versus* 0,035% em massa). Nesse caso, tudo leva a crer que o menor tamanho da cabeça CO₂-fóbica do tensoativo iônico em relação à do derivado de *N*-metil-*D*-glucamina seja determinante em sua maior solubilidade no dióxido de carbono.

Assim, em se tratando dos efeitos da cabeça CO₂-fóbica, o tamanho e a disponibilidade das hidroxilas parecem estar relacionados com as três regiões de solubilidade mostradas na figura 4.6.

No entanto, se os dados de solubilidade forem convertidos em unidades de mol·L⁻¹, que os tensoativos com cadeias -C₉F₁₉ (**FnB**) apresentarão solubilidades ligeiramente menores do que aqueles com cadeias -C₇F₁₅ (**FnA**), o que se refletirá em pressões de névoa mais altas (isso se verifica nas curvas da seção 4.3). Além disso, os tensoativos peracetilados também se apresentaram menos solúveis do que os tensoativos perfluorados, o que está de acordo com a tendência geral esperada, **FnA(B) > GnA**. É importante ressaltar que, comparadas ao efeito da cabeça CO₂-fóbica, essas diferenças de solubilidade são menos significativas, da ordem de 10 – 20%.

Para efeitos práticos, considerando-se as dificuldades dos sistemas de volume variável e densidade constante, as quantidades de tensoativo nos experimentos serão reportadas em unidades percentuais de massa, salvo quando necessário convertê-las para unidades molares.

O problema da solubilidade de compostos perfluorados em CO₂ tem sido um ponto controverso na literatura sobre scCO₂. Alguns autores propõem que interações específicas entre os átomos de flúor e as moléculas de CO₂ resultariam na maior miscibilidade de compostos fluorados em comparação a hidrocarbonetos (TEMTEM *et al.*, 2007). Contudo, outros resultados apontam justamente o contrário. Apesar de esclarecerem diferenças importantes entre as interações de compostos perfluorados e seus per-hidroanálogos com o dióxido de carbono, os estudos publicados até agora não conseguiram estabelecer um mecanismo para o processo (RAVEENDRAN *et al.*, 2005). As técnicas mais utilizadas para este tipo de

investigação têm sido os experimentos de RMN em altas pressões (DARDIN *et al.*, 1998; YONKER e PALMER, 2001; TEMTEM *et al.*, 2007) e os cálculos quânticos (CECE *et al.*, 1996; HAN e JEONG, 1997; RAVEENDRAN e WALLEN, 2003b; RAVEENDRAN *et al.*, 2005). Estudos mais recentes demonstram que a fração de cobertura dos tensoativos na interface é o fator que mais afeta a sua CO₂-filicidade (MOHAMED *et al.*, 2011).

Estudos de ¹H e ¹⁹F-RMN sugerem a existência de interações solvente-soluto específicas (do tipo van der Waals) entre as cadeias fluoradas e a molécula de CO₂. Nesses experimentos, observou-se que a variação nos deslocamentos químicos dos átomos de flúor é dependente da densidade do solvente compressível (DARDIN *et al.*, 1998; TEMTEM *et al.*, 2007), o que implica na existência de interações específicas: quanto maior a densidade, maior a interação (mudanças nos deslocamentos químicos). Essas interações também estão presentes em tensoativos hidrocarbônicos (STONE *et al.*, 2003), ainda que em menor grau. Apesar disso, um estudo da blindagem dos núcleos ¹H e ¹⁹F nas moléculas CH₃F e CHF₃ em CO₂ não revelou evidência de interações específicas entre os fluorometanos e o solvente (YONKER e PALMER, 2001), bem como um estudo teórico envolvendo compostos fluoroaromáticos (GALAND e WIPFF, 2003).

Pelo lado da teoria, também há divergências importantes. O primeiro estudo conhecido (CECE *et al.*, 1996) mostrou, usando cálculos do tipo Hartree-Fock, que a interação entre a molécula C₂F₆ e o CO₂ é de natureza puramente eletrostática, ao contrário da molécula C₂H₆, que interage fracamente com o CO₂. Demonstrou-se que esta abordagem continha erros metodológicos que culminaram em artefatos matemáticos e na invalidação dos resultados (HAN e JEONG, 1997). Diep *et al.* calcularam as energias de ligação entre o CO₂ e as moléculas CH₄, CF₄, C₂H₆ e

C₂F₆ por métodos *ab initio*, sem, contudo, conseguirem racionalizar a maior solubilidade das moléculas fluoradas no CO₂ em relação às não fluoradas (DIEP *et al.*, 1998).

Raveendran e Wallen estudaram o efeito da fluoração gradativa do metano em sua CO₂-filicidade (RAVEENDRAN e WALLEN, 2003b). Usando cálculos *ab initio*, os autores mostraram que, apesar de comparáveis do ponto de vista energético, as interações do CH₄ e do CF₄ com o CO₂ têm naturezas distintas. Enquanto o CO₂ atua como ácido de Lewis nas interações CO₂-fluorocompostos, ele atua como base de Lewis ao interagir com hidrocarbonetos. Além disso, os autores mostram que os fluorometanos polares interagem mais fortemente com o CO₂ do que o CF₄. Um estudo experimental mais recente (TEMTEM *et al.*, 2007) fortalece esta tese, mostrando que, de fato, o CO₂ atua como ácido quando interage com compostos fluorados (átomos de carbono do CO₂ *versus* átomos de flúor) e como base ao interagir com hidrocarbonetos (átomos de oxigênio do CO₂ *versus* átomos de hidrogênio).

Até o momento, o único consenso a respeito da solubilidade de compostos fluorados em CO₂ é que ela depende não só de interações específicas soluto-solvente, mas também solvente-solvente e soluto-soluto, dirigidas entálpica e entropicamente. Além disso, a presença de interações do tipo ácido-base de Lewis levou os pesquisadores a uma revisão do *status* do CO₂ como solvente apolar (RAVEENDRAN *et al.*, 2005) – apesar de ter momento de dipolo nulo, a molécula de CO₂ possui ligações covalentes altamente polares e, por essa razão, momentos de multipolo (quadrupolo, octupolo, etc.) pronunciados.

É esta característica que permite explicar a solubilização de compostos peracetilados em CO₂. Não obstante serem distintos dos compostos perfluorados, sua solubilização em CO₂ se dá por eventos de natureza não tão distinta.

Ela começou a ser explorada dissolvendo-se polímeros oxigenados, particularmente contendo grupos acetato (ou carbonilas) em scCO₂ (KAZARIAN *et al.*, 1996a; KAZARIAN *et al.*, 1996b; MEREDITH *et al.*, 1996; RINDFLEISCH *et al.*, 1996; O'NEILL *et al.*, 1998a; SARBU *et al.*, 2000a; SHEN *et al.*, 2003) e, posteriormente, moléculas como açúcares peracetilados (POTLURI *et al.*, 2002; RAVEENDRAN e WALLEN, 2002b; POTLURI *et al.*, 2003; RAVEENDRAN e WALLEN, 2003a; FAN *et al.*, 2005; MENUUEL *et al.*, 2005; HURREY e WALLEN, 2006; GALIA *et al.*, 2007; PAIK *et al.*, 2007).

A justificativa para essa solubilidade foi a existência de interações do tipo ácido-base de Lewis – o carbono do CO₂ (ácido de Lewis) aceita pares eletrônicos dos oxigênios carbonílicos das espécies dissolvidas (bases de Lewis) (NELSON e BORKMAN, 1998; RAVEENDRAN *et al.*, 2005). Além disso, Raveendran e Wallen demonstraram que os hidrogênios do grupo metila estabelecem ligações de hidrogênio com os oxigênios do CO₂, em cooperação com a interação ácido-base de Lewis (BLATCHFORD *et al.*, 2002; RAVEENDRAN e WALLEN, 2002a; BLATCHFORD *et al.*, 2003) (esquema 4.7). Este tipo de interação cooperativa também tem sido observado em proteínas, envolvido tanto na manutenção de sua estrutura terciária, como na bioquímica de sítios ativos de enzimas (HO *et al.*, 2008; HOROWITZ *et al.*, 2011).

Esquema 4.7 – Ligações de hidrogênio a partir do grupo metila (próton α), cooperativas com a interação ácido-base de Lewis entre a carbonila do grupo acetila e o carbono elétron-deficiente do CO_2 .

Na literatura anterior a este trabalho não havia um estudo comparativo entre tensoativos análogos contendo cadeias perfluoradas e peracetiladas. Os valores de solubilidade estimados por ^1H -RMN, mais que comparar a eficiência dos tensoativos, que não está necessariamente associada ao valor de solubilidade “a seco”, permitiram uma definição mais precisa das condições de trabalho nas etapas posteriores da pesquisa.

4.3. Comportamento de fase

4.3.1. Comentários iniciais

Um dos pontos mais fundamentais da pesquisa de moléculas com atividade interfacial em CO₂ é a caracterização de seu comportamento de fase, isto é, a determinação das regiões de pressão (e/ou densidade) e temperatura na qual as moléculas formam sistemas homogêneos em CO₂, especialmente na presença de água. Tais estudos vêm sendo realizados desde os primeiros trabalhos sobre a química interfacial no CO₂ líquido e supercrítico, na primeira metade da década de 1990 (CONSANI e SMITH, 1990; HOEFLING *et al.*, 1991; HOEFLING *et al.*, 1992; HOEFLING *et al.*, 1993).

Através de imagens do interior da cela em condições conhecidas, foram obtidas as pressões de névoa dos tensoativos em função da temperatura do sistema, resultando em diagramas de fase na ausência e na presença de água. Como exemplo, tem-se uma sequência de fotos obtida no monitor de fases (figura 4.7).

Além disso, é notável a diferença de comportamento na região do ponto de névoa dos tensoativos **GnA** em relação aos tensoativo **FnA(B)**. A determinação visual do ponto de névoa é muito nítida para tensoativos fluorados (figura 4.7), enquanto nos tensoativos peracetilados forma-se uma névoa tênue, que desce suavemente – a medida visual torna-se, portanto, mais difícil de ser realizada. Em geral, para esses casos, as pressões de névoa foram determinadas em quintuplicata.

Figura 4.7 – Pressão de névoa do sistema scCO_2 /água/F1A. Condições: 0,76% em massa de tensoativo, $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$, $W = 5,08$.

O material é dissolvido por completo, a pressão é aumentada até não se observar turvação do sistema e, em seguida, diminuída até que não se veja nada mais que uma névoa branca. Os primeiros experimentos exploratórios, como o representado na figura 4.7, alertam para uma série de cuidados necessários a uma caracterização mais rigorosa – e, sobretudo, a uma comparação mais rigorosa – dos tensoativos preparados. Esse conjunto de imagens mostra como cada ponto do diagrama de fases é obtido.

Primeiramente, é importante colocar que nem todos os tensoativos possuem a mesma solubilidade em CO_2 . Aliás, alguns possuem solubilidades uma ordem de grandeza menor que outros. Para enfrentar esse problema, as solubilidades dos

tensoativos no CO₂ foram estimadas em duas regiões diferentes, antes e após o ponto crítico, como apresentado na seção anterior.

Deste modo, a concentração de 0,01% em massa foi eleita como padrão para as caracterizações sistemáticas dos tensoativos, bem como para as medidas de tensão interfacial. Também foram feitos experimentos em outras condições. Estes, porém, não serão utilizados para a construção dos quadros comparativos apresentados, mas apenas citados para enfatizar alguma propriedade marcante de determinada molécula.

Outro ponto importante refere-se aos sistemas ternários CO₂/água/tensoativo e ao cálculo de *W*. Sendo esta constante a razão entre o número de mols de água e do tensoativo, vem que, dependendo da quantidade de tensoativo (e de água, por conseguinte) no sistema, a solubilidade mútua entre água e dióxido de carbono poderia se tornar relevante (WIEBE, 1941; KING e COAN, 1971; KING *et al.*, 1992; SABIRZYANOV *et al.*, 2002). Convém lembrar, contudo, que para valores de *W* da ordem de 10, as moléculas de água estão fortemente associadas às cabeças CO₂-fóbicas (ZULAUF e EICKE, 1979; HARRISON *et al.*, 1994; LEE *et al.*, 2000a), o que dispensa a correção de *W* para essa faixa.

A seguir, serão discutidos separadamente o comportamento de fase observado para os tensoativos perfluorados e peracetilados, focalizando a discussão no efeito das cabeças CO₂-fóbicas no comportamento de fase dos tensoativos com cadeias de natureza diferente. Na sequência, será feito um quadro comparativo geral, destacando os efeitos das diferentes cadeias CO₂-fílicas na solubilidade e dispersão de água em CO₂ líquido e, principalmente, em CO₂ supercrítico.

4.3.2. Tensoativos perfluorados

Os diagramas de fase simplificados (pressões de névoa) para os tensoativos perfluorados são apresentados a seguir (figura 4.8 e figura 4.9).

Figura 4.8 – Comportamento de fase dos tensoativos perfluorados **F1A(B)** e **F1A(B)-OSO₃Na**. A região acima das curvas representa um sistema límpido monofásico. Abaixo, foram observados sistemas totalmente turvos. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $W = 0 / 10$.

Figura 4.9 – Comportamento de fase dos tensoativos perfluorados **F2A(B)** e **F3A(B)**. A região acima das curvas representa um sistema límpido monofásico. Abaixo, foram observados sistemas totalmente turvos. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $W = 0 / 10$.

Convém lembrar que as medidas também foram estendidas a temperaturas inferiores a 35 °C. Contudo, à temperatura de 25 °C foram medidas pressões de névoa muito baixas para os tensoativos **F1A(B)** e **F1A(B)-OSO₃Na**. Nesses casos, a névoa medida poderia ser confundida com a transição de fase observada na passagem pelo ponto crítico do CO₂, que aparece exatamente como uma névoa – fenômeno conhecido como *opalescência crítica* (ARAI *et al.*, 2002).

Na região ao redor do ponto crítico, há flutuações de densidade da ordem de 10³ diâmetros moleculares (CLIFFORD, 1999), ou 400–700 nm (o diâmetro de uma molécula de CO₂ é da ordem de 400 pm). Assim, a intensa variação na densidade do solvente é percebida através do espalhamento da luz visível, que resulta na opacidade observada na cela. A magnitude de tal efeito é aumentada quando se trabalha com a cela na posição vertical – daí a opção pela geometria horizontal para as medidas de comportamento de fase aqui apresentadas. No gráfico a seguir, a mesma medida de pressão de névoa pode ser comparada com a cela nas duas geometrias (figura 4.10):

Figura 4.10 – Influência da geometria da cela no comportamento de fase do tensoativo perfluorado **F1B**. A região acima das curvas representa um sistema límpido monofásico. Na região destacada foram observados um comportamento de fase contrário ao normalmente observado para tensoativos perfluorados em sistemas CO₂/H₂O. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, W = 10. Verificar esse dado.

O comportamento de fase da região destacada poderia ser justificado observando que, quando a cela está na vertical, os efeitos da variação de densidade a temperaturas e pressões próximas a T_c e P_c podem significar uma separação de fases definitiva, ou seja, o tensoativo pode separar-se do CO₂ e depositar-se irreversivelmente no fundo da cela. A névoa observada nesse sistema (W = 10), portanto, seria antes causada pela separação do sistema binário CO₂/água que do sistema ternário contendo o tensoativo. Isso explicaria o aumento das pressões de

névoa observado no sistema com geometria vertical em temperaturas abaixo de T_c . O mesmo comportamento foi encontrado em outros tensoativos na presença de água e com a mesma geometria da cela.

Escolhida a geometria mais adequada, todas as curvas obtidas (figura 4.8 e figura 4.9) exibem a mesma tendência, com $\frac{dP}{dT} > 0$. Esse é o comportamento de fase mais comum observado para tensoativos em $scCO_2$. Tal efeito costuma ser creditado à maior agitação das moléculas e, no caso da solubilização de moléculas do CO_2 , parece sobrepujar as interações solvente-soluto específicas.

A título de confirmação, pode-se calcular o parâmetro de solubilidade de Hildebrand para o $scCO_2$ nas temperaturas de trabalho, através da equação $\delta = 1,25 P_c^{1/2} \frac{\rho_r}{2,66}$ (GIDDINGS *et al.*, 1968), onde P_c é a pressão crítica (em bar) e ρ_r é a densidade reduzida (normalizada pela densidade crítica). Foram obtidas as curvas da figura 4.11.

Giddings *et al.* sugerem que o “poder solvente” de um fluido compressível depende, em parte, de um “efeito químico” – particular à espécie química e dependente de sua polaridade, propriedades ácido-base e tendências para formar ligações de hidrogênio – e, ainda, de um “efeito do estado”, que depende da compressão e da temperatura do sistema. Os solventes líquidos são fortemente dependentes do “efeito químico” (tome-se como exemplo a série eluotrópica), enquanto solventes compressíveis como o CO_2 dependem dos “efeitos de estado”, identificados pelo membro $\frac{\rho_r}{2,66}$ da equação.

Figura 4.11 – Parâmetros de solubilidade calculados para o scCO_2 , em acordo com outras curvas encontradas na literatura (ALLADA, 1984; JOHNSTON *et al.*, 1989b; JOHNSTON e PENNINGER, 1989; BHARATWAJ *et al.*, 2007). Para fins de comparação, enquanto o CO_2 gasoso apresenta $\delta = 0$, o parâmetro de solubilidade do CO_2 líquido é semelhante ao do n -pentano, da ordem de $14,0 (\text{J} \cdot \text{cm}^{-3})^{1/2}$ (JOHNSTON *et al.*, 1989b).

Analisando-se os diagramas de fase para os tensoativos perfluorados (figura 4.8 e figura 4.9), vê-se que as pressões de névoa aumentam com a temperatura. Esses dados podem ser reanalisados, agora à luz dos parâmetros de solubilidade que foram calculados (figura 4.11).

Observa-se que, com exceção dos tensoativos **F1A(B)**, as pressões de névoa das moléculas aumentam na direção da diminuição de δ . A definição termodinâmica do parâmetro de solubilidade de Hildebrand é

$$\delta = \left(\frac{u^{gi} - u}{v} \right)^{1/2} = \left(\frac{h^{gi} - RT - h + Pv}{v} \right)^{1/2},$$

onde o termo entre parênteses representa a *densidade de energia coesiva* do solvente, isto é, a quantidade de energia necessária para remover uma unidade de volume de moléculas do solvente de sua vizinhança até a sua separação infinita (limite de gás ideal) (JOHNSTON e PENNINGER, 1989). As quantidades u , h e v representam a energia interna, a entalpia e o volume molares, respectivamente. O sobrescrito gi representa as grandezas termodinâmicas associadas a um gás ideal.

De posse dessa definição e das tendências visualizadas na figura 4.12, verifica-se que as pressões de névoa dos tensoativos perfluorados, como regra geral, aumentam no sentido da diminuição da densidade de energia coesiva – parecem, portanto, majoritariamente influenciadas pelos efeitos da agitação molecular. Se, na equação anterior, o volume molar for substituído pela densidade molar, esta tendência fica bastante clara:

$$\delta^2 = \frac{u^{gi} - u}{v} = \rho(u^{gi} - u).$$

A partir dessa equação, é fácil verificar que, se as curvas da figura 4.11 e da figura 4.12 forem normalizadas pela densidade dos sistemas, a nova curva $\frac{\delta^2}{\rho}$ assumirá forma semelhante à de δ , com as mesmas tendências de diminuição das pressões de névoa.

Se uma isobárica for traçada na figura 4.12 (uma linha vertical), o valor de δ diminuirá conforme o aumento da temperatura. Visto que a energia interna depende principalmente da temperatura do sistema (em proporcionalidade direta), vem que a diminuição do valor de δ é fruto majoritário da diminuição da densidade do sistema (maior agitação molecular). Assim, as pressões de névoa dessas moléculas parecem mais influenciadas pelos “efeitos do estado” do que pelos “efeitos químicos”, ligados à porção $(u^{gi} - u)$ da equação – dependente, por exemplo, dos modos vibracionais e rotacionais da molécula de CO_2 . Excepcionalmente, as moléculas **F1A(B)** parecem mais suscetíveis a interações com o solvente. Isso não é surpreendente, sendo esses os tensoativos mais CO_2 -fílicos (contendo as menores cabeças CO_2 -fóbicas).

Apesar dessa descrição de efeitos “químicos” e “de estado” ser um tanto simplificadora – já que só é possível isolar essas componentes se um grande número de informações sobre o sistema for conhecido –, pode-se observar na figura 4.12 que as pressões de névoa de alguns tensoativos são menos “sensíveis” aos efeitos da densidade do sistema, crescendo mais lentamente à medida que o parâmetro de solubilidade e a densidade diminuem.

Figura 4.12 – Mapa das pressões de névoa dos tensoativos perfluorados em comparação com os parâmetros de solubilidade calculados para o scCO_2 . Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $W = 0$. As linhas cheias e pontilhadas representam as pressões de névoa dos tensoativos **FnA** e **FnB**, respectivamente (figura 4.8 e figura 4.9).

Voltando às curvas de pressão de névoa (figura 4.8 e figura 4.9), observa-se que as transições de fase apresentaram-se totalmente reversíveis. Os tensoativos **F1A(B)**, os mais solúveis, também possuem as menores pressões de névoa – inferiores a 100 bar a 35 °C, o que é comparável com os menores valores encontrados na literatura para tensoativos fluorados (STEYTLER *et al.*, 2001; EASTOE e GOLD, 2005). É importante ressaltar, entretanto, que os dados apresentados por Steytler *et al.* referem-se a um tensoativo aniônico fluorado de cadeia dupla à base de fosfato de amônio, em concentrações da ordem de 0,05 mol·L⁻¹ (ou 0,049% em massa, fazendo-se a conversão) com W = 10. Em concentrações mais elevadas (0,1% em massa, por exemplo), as pressões de névoa de **F1A(B)** aumentam em torno de 20%.

Todos os tensoativos perfluorados parecem dispersar água a W = 10, mesmo aqueles menos solúveis em CO₂. Também foram obtidas dispersões com W = 20 para os tensoativos **F1A(B)**, com pressões de névoa cerca de 30% maiores que para W = 10. Observou-se também que os derivados aniônicos **F1A(B)-OSO₃Na** exibiram pressões de névoa seguindo a mesma tendência ($\frac{dp}{dT} > 0$), porém cerca de 10 bar acima de seus análogos não iônicos.

Os grupos hidroxila geralmente apresentam afinidade com a água, ainda que nem todos os tensoativos sejam solúveis em água – alguns, como **F3A(B)**, provavelmente têm preferência pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, sendo menos solúveis em água (ZHU *et al.*, 1999). Virtualmente, todas as moléculas hidroxiladas, especialmente aquelas derivadas de açúcar, contêm água de hidratação – praticamente impossível de ser removida por métodos comuns de purificação, como evaporação, secagens a vácuo e liofilização.

Além disso, alguns deles interagem entre si via ligações de hidrogênio, podendo migrar e serem solvatados como agregados supramoleculares. Esta poderia ser uma explicação para as solubilidades mais baixas, e pressões de névoa mais elevadas, observadas para os tensoativos à base de açúcar – as séries **F2A(B)** e **F3A(B)**. Deve-se lembrar que, ainda assim, eles dispersaram quantidades de água semelhantes aos tensoativos mais solúveis.

Ye e DeSimone sintetizaram polímeros fluorados contendo porções derivadas de açúcar e observaram uma solubilidade reduzida para os derivados não protegidos (contendo as hidroxilas nuas), mais hidrofílicos. Após uma proteção com grupos acetal, no entanto, os polímeros experimentaram aumento significativo na sua solubilidade (YE e DESIMONE, 2000). Isso indica que, a despeito das cadeias altamente CO₂-fílicas, a introdução de grupos polares pode diminuir a solubilidade da molécula em CO₂ e elevar substancialmente a sua pressão de névoa (O'NEILL *et al.*, 1998a; SHERVANI, 2004).

Apesar disso, é interessante notar que, apesar de os tensoativos **F1A(B)** e **F3A(B)** não serem solúveis em água, quando em um sistema ternário com CO₂, as suas interações com a água sobrepujam a solubilidade mútua água/CO₂, tendo sido obtida uma dispersão estável, visualmente transparente.

Pode-se ainda analisar o efeito do tamanho das cadeias CO₂-fílicas no comportamento de fase dos tensoativos. Como tendência geral, foram medidas pressões de névoa 20% maiores para os tensoativos **F_nB**, com cadeias fluoradas do tipo –C₉F₁₉. Sendo menos solúveis que os tensoativos **F_nA** (como mostrado na Seção 4.2), espera-se que eles apresentem, de fato, pressões de névoa maiores nas mesmas condições.

4.3.3. Tensoativos peracetilados

Os diagramas de fase simplificados (pressões de névoa) para os tensoativos peracetilados e o seu mapeamento em função dos parâmetros de solubilidade calculados para o scCO_2 são apresentados a seguir (figura 4.13 e figura 4.14, respectivamente).

Figura 4.13 – Comportamento de fase dos tensoativos peracetilados **GnA**. A região acima das curvas representa um sistema límpido monofásico. Abaixo, foram observados sistemas totalmente turvos. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $W = 0 / 10$.

Figura 4.14 – Mapa das pressões de névoa dos tensoativos peracetilados em função dos parâmetros de solubilidade calculados para o scCO_2 . Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $W = 0$. As linhas cheias representam as pressões de névoa dos tensoativos **GnA** (figura 4.13).

As tendências observadas são muito semelhantes às dos tensoativos perfluorados, salvo pelo fato de que as pressões de névoa são cerca de 30% maiores. As moléculas peracetiladas que exibem alta solubilidade em scCO₂ (POTLURI *et al.*, 2002; RAVEENDRAN e WALLEN, 2002b; FAN *et al.*, 2005) são, em sua maioria, à base de açúcares, visto que eles podem ser facilmente funcionalizados na presença de eletrófilos (íon acílio, por exemplo). Aparte disso, tensoativos de açúcar têm sido extensivamente empregados em solução devido às suas características de atoxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade. Contudo, seu uso em scCO₂, apesar do conhecimento já existente sobre os fatores influentes em sua solubilidade (RINDFLEISCH *et al.*, 1996; BLATCHFORD *et al.*, 2002; RAVEENDRAN e WALLEN, 2002a; BLATCHFORD *et al.*, 2003), ainda é limitado. Fan *et al.* descrevem a síntese e a caracterização de diversos tipos de moléculas peracetiladas. Quase todas elas, quando em altas concentrações, apresentam pressões de névoa acima de 300 bar – indiciando que ainda não há muitas moléculas peracetiladas com eficiência equivalente às perfluoradas nas mesmas condições (FAN *et al.*, 2005).

Os quadros comparativos a seguir (figura 4.15) ilustram didaticamente o papel das porções CO₂-fílica e fóbica no comportamento de fase dos tensoativos.

Figura 4.15 – Pressões de névoa para as três séries de tensoativos, extraídas dos diagramas de fase simplificados mostrados anteriormente. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W = 0 / 10$.

A partir da figura 4.15, é possível ver claramente o efeito dos grupos hidroxila (CO_2 -fóbicos) no aumento das pressões de névoa. Além disso, também é evidente a influência das cadeias na mesma direção.

Apesar da patente diferença estrutural entre os tensoativos **GnA** e **FnA(B)** e das diferenças de solubilidade em solventes convencionais, os resultados mostraram que esses tensoativos apresentam solubilidades em scCO_2 e capacidades de dispersão de água semelhantes. A seguir veremos que a série de moléculas peracetiladas também apresentará atividades interfaciais equivalentes às de suas perfluoroanálogas.

4.4. Atividade interfacial

A primeira parte desta seção trata do estudo das tensões interfaciais de equilíbrio em sistemas CO₂/água/tensoativo. A segunda, da dinâmica da formação da interface CO₂-água na presença dos diferentes tensoativos.

4.4.1. Tensões interfaciais de equilíbrio

A maioria dos tensoativos estudados mostrou-se ativa na interface CO₂-água. Os dados de tensão interfacial coletados foram, na verdade, curvas de decaimento exponencial, em que cada ponto representa o valor da tensão interfacial calculado a partir do perfil da gota no tempo t . Assim, todas as curvas foram ajustadas por biexponenciais, de forma $\gamma(t) = \gamma_{\infty} + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}$, onde o termo independente γ_{∞} é a tensão interfacial final, $\gamma_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(t)$.

Por ora, em um esforço para avaliar a eficiência das moléculas sintetizadas, a discussão se concentrará na redução da tensão interfacial da interface CO₂-água modificada pelos tensoativos, dada por γ_{eq} , valor da tensão interfacial de equilíbrio (após 10000 s), que é numericamente igual ao parâmetro γ_{∞} . Os demais parâmetros, relacionados à dinâmica do processo de adsorção interfacial, serão discutidos separadamente. Na figura 4.16 pode-se avaliar a influência das cabeças CO₂-fóbicas nas tensões interfaciais de equilíbrio.

Figura 4.16 – Tensões interfaciais de equilíbrio (γ_{eq}) em função da temperatura e do tipo de cabeça CO_2 -fóbica (hidrofobicidade da molécula). As linhas pontilhadas representam a temperatura crítica do CO_2 . Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

A tensão interfacial de equilíbrio relaciona-se à quantidade de moléculas de tensoativo presentes na interface, sendo fisicamente equivalente a uma tensão interfacial estática de equilíbrio. É um dado termodinâmico que só depende da espécie química em questão (de sua área interfacial, na verdade), sendo independente do tempo necessário para alcançar a condição de equilíbrio. Para fins de comparação, e tendo em mente que a densidade do sistema tem efeito determinante sobre as interações do solvente com os tensoativos (ver seção 4.3.2), todos os resultados foram obtidos a uma densidade constante de $0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

A primeira tendência observada na figura 4.16 é que os tensoativos **F(G)2**, com cabeças à base de *N*-metil-*D*-glucamina, são mais interfacialmente ativos que os demais acima do ponto crítico, onde as interações solvente-solvente do CO₂ são mais fracas (parâmetros de solubilidade menores, ver figura 4.11). Uma característica notável dessas moléculas é a sua alta solubilidade em água, tal qual à de seus análogos hidrocarbônicos (OKAWAUCHI *et al.*, 1987; ZHU *et al.*, 1999; RUIZ, 2009), muito mais elevadas do que a dos outros tensoativos aqui estudados. Isso evidencia que a capacidade de redução da tensão interfacial das moléculas é influenciada pela sua hidrofiliicidade.

Também foram verificadas reduções de tensão interfacial consideráveis para concentrações mais elevadas: a série **F1A(B)**, por exemplo, reduz a tensão interfacial binária CO₂-água (em geral, em torno de 25 mN·m⁻¹) para valores na faixa de 3,5 – 5,0 mN·m⁻¹ quando em concentrações da ordem de 0,1% em massa. Contudo, nas condições dos experimentos aqui reportados (0,01% em massa), tais moléculas apresentaram atividades interfaciais menos expressivas do que as demais (exceto **F3A**). Considerando que a série **F1A(B)** é a mais solúvel em CO₂ (com diferenças de até uma ordem de grandeza em relação às demais), vem que as suas atividades interfaciais, além de influenciadas pela quantidade de grupos hidroxila que interagem favoravelmente com a fase aquosa, parecem não ser ajudadas por uma maior solubilidade dos tensoativos em CO₂. Para que uma emulsão seja estável, é necessário que o tensoativo em questão interaja com ambas as fases. Se ele for muito mais solúvel em uma delas, o resultado será a mera *solubilização*, em vez de *emulsificação*. Uma redução considerável da tensão interfacial é, em geral, observada em tensoativos que possuem solubilidades apreciáveis, mas limitadas, no sistema em estudo (ROSEN, 2004). Assim, o maior desafio do *design* de tensoativos

para scCO₂ é balancear as interações coesivas da cauda com a fase de CO₂ e as da cabeça com a água (MYERS, 1999; ROSEN, 2004; MYERS, 2006).

Cabe lembrar que a opção por sintetizar uma série de tensoativos mono-hidroxilados foi motivada justamente pela hipótese de que uma cabeça CO₂-fóbica muito pequena resultaria numa menor atividade interfacial, o que se verifica. E de modo geral – exceção feita ao tensoativo **F3A**, que, aparentemente, possui atividade interfacial reduzida –, todos os tensoativos apresentaram-se ativos na interface CO₂-água, especialmente acima do ponto crítico, reduzindo a tensão interfacial binária inicial em mais de 10 mN·m⁻¹.

O aumento da temperatura, como se nota na figura 4.16 e na figura 4.17, provoca redução nas tensões interfaciais. Sendo esta definida como a energia livre da interface normalizada pela área, segue que o aumento da mobilidade da interface (maior entropia) significa uma diminuição da energia livre total. Na figura 4.17 pode-se avaliar a influência das cadeias CO₂-fílicas nas tensões interfaciais de equilíbrio.

Figura 4.17 – Tensões interfaciais de equilíbrio em função da temperatura e do tipo de cadeia CO_2 -fílica. As linhas pontilhadas representam a temperatura crítica do CO_2 . Note-se que, fixando-se o tipo de cabeça CO_2 -fóbica, as cadeias mais hidrofílicas (peracetiladas) passam a determinar a hidrofobicidade das moléculas – daí a ordem inversa observada. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Verifica-se primeiramente que os tensoativos **FnB** são mais interfacialmente ativos do que seus análogos **FnA**, ainda que um pouco menos solúveis em CO_2 . Nota-se também que os tensoativos com cadeias peracetiladas apresentam atividades interfaciais semelhantes às das moléculas **FnB**, resultado bastante interessante diante da primazia das moléculas perfluoradas e/ou altamente ramificadas na literatura sobre tensoativos para scCO_2 (EASTOE e GOLD, 2005; EASTOE *et al.*, 2006a).

As diferenças no comportamento interfacial da molécula **F3A** em relação a **F3B**, devem estar relacionadas a alguma impureza que diminuiu sensivelmente a atividade interfacial do tensoativo.

Pode-se visualizar um comportamento geral das tensões interfaciais de equilíbrio (figura 4.16 e figura 4.17): se as cadeias CO₂-fílicas forem fixadas (figura 4.16), é a hidrofiliçidade das cabeças CO₂-fóbicas que determinará a atividade interfacial. Se, ao contrário, forem fixadas as cabeças CO₂-fóbicas (figura 4.17), será a CO₂-filiçidade da cadeia (em sentido oposto à hidrofiliçidade) que determinará este comportamento.

Para avaliar o efeito da CO₂-filiçidade na atividade interfacial das moléculas, é possível plotar os valores de tensão interfacial em função das solubilidades dos tensoativos em CO₂ (tabela 4.5, pág. 104) para obter a figura 4.18.

Figura 4.18 – Tensões interfaciais de equilíbrio em função da solubilidade dos tensoativos em CO_2 e da temperatura. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $\rho = 0,86 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Verifica-se de imediato que os tensoativos mais e menos solúveis em CO_2 – **F1A(B)** e **F3A(B)**, respectivamente – são os que menos reduzem a tensão interfacial de equilíbrio do sistema ternário CO_2 /água/tensoativo. Para que uma molécula apresente elevada atividade interfacial, portanto, deve haver um compromisso entre a sua solubilidade nos dois meios.

Esta é uma maneira rudimentar de formular o princípio do balanço hidrofilico-lipofílico (HLB) (GRIFFIN, 1949; 1954; DAVIES, 1957; ICI, 1976), utilizado há mais de meio século na formulação de emulsificantes em diversos campos de aplicações (GRACIAA *et al.*, 1989; MYERS, 1999; ROSEN, 2004; MYERS, 2006). Ele foi

inicialmente proposto para tensoativos não iônicos contendo poli(óxido de etileno) como porções hidrofílicas (GRIFFIN, 1949; 1954; GAD e KHAIROU, 2008). Há diversos modos de calcular o HLB de um tensoativo, entre eles o método das contribuições de grupo, que amplia o escopo do HLB para tensoativos iônicos ou contendo cadeias perfluoradas (DAVIES, 1957; LIN, 1972; GUO *et al.*, 2006; VERDINELLI *et al.*, 2008).

É possível, analogamente, definir um balanço hidrofílico-CO₂-fílico (HCB) para moléculas que adsorvem na interface CO₂/água (HARRISON *et al.*, 1996; JOHNSTON e DA ROCHA, 2009). Diversos autores estimaram estes parâmetros, alguns utilizando os mesmos princípios utilizados para o cálculo de HLB (HEBACH *et al.*, 2003) e outros reportando HCB como o percentual de grupos CO₂-fóbicos – em geral, unidades de óxido de etileno (DA ROCHA *et al.*, 1999; DA ROCHA *et al.*, 2001; DA ROCHA *et al.*, 2003; RYOO *et al.*, 2003; BHARATWAJ *et al.*, 2007; GALY *et al.*, 2007). Outra maneira de fazer esse cálculo é a partir das solubilidades do tensoativo nas duas fases (DAVIES, 1957; LEE *et al.*, 1999):

$$\text{HCB} = 7 + 0,36 \ln \frac{C_W}{C_{\text{CO}_2}},$$

onde C_W e C_{CO_2} são as concentrações molares de equilíbrio do tensoativo na fase aquosa e de CO₂, respectivamente. Estimando as solubilidades dos tensoativos em água (tabela 4.3, pág. 88) e utilizando os dados de solubilidade em CO₂ da tabela 4.5 (pág. 104), foram calculados os valores de HCB para os tensoativos (figura 4.19).

Figura 4.19 – Tensões interfaciais de equilíbrio em função dos valores estimados de HCB para os tensoativos. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Ainda que estimados, estes valores permitem uma visão mais panorâmica sobre o papel da hidrofilicidade dos tensoativos na redução da tensão interfacial de equilíbrio, do compromisso entre a interação da molécula com as duas fases – resultando na formação de emulsões e/ou microemulsões. Essa curva tem forma semelhante à da figura 1.8 (pág. 27). Conforme aumenta o valor de HCB, a tensão interfacial de equilíbrio diminui até um limite inferior (um estado balanceado) e, então, volta a crescer. Em outras palavras, tensoativos muito solúveis em somente uma das fases, não costumam ser bons candidatos a agentes emulsificantes, porque

fortemente solubilizados e menos afins às interfaces. Como regra prática, a literatura fornece a tabela 4.6 (GRIFFIN, 1949; DAVIES, 1957; BINKS, 1993; LEE *et al.*, 1999; ROSEN, 2004), com a qual se pode classificar as séries de tensoativos estudadas.

Tabela 4.6 – Valores de HCB (ou HLB) e aplicações das moléculas tensoativas.

<i>Faixa de valores de HCB</i>	<i>Aplicações</i>
3 – 6	emulsificante W C
7 – 9	agente umectante
8 – 18	emulsificante C W

Alguns autores criaram correlações entre os valores de HLB e os parâmetros de solubilidade de Hildebrand (LITTLE, 1978; MYERS, 1999; PROVERBIO *et al.*, 2003), como a equação $\delta = \frac{243}{(54-HLB)} + 12,3$.

Tomando o cuidado de lembrar que esta relação é empírica, todos os parâmetros de solubilidade para os tensoativos estudados estão próximos a 17 (J·cm⁻³)^{1/2}. Comparando com os parâmetros de solubilidade do CO₂, que na maioria das densidades estudadas encontra-se na faixa 4 – 14 (J·cm⁻³)^{1/2} (figura 4.11, pág. 122), e da água, 47,9 (J·cm⁻³)^{1/2} (MYERS, 1999), vem que os parâmetros de solubilidade dos tensoativos localizam-se em um valor intermediário – o de uma mistura CO₂/água.

Este é mais um indício da afinidade dos tensoativos pela interface, em vez da solubilização em somente uma das fases. Esse fato, somado aos valores de HCB estimados na figura 4.19, às informações da tabela 4.6 e à dispersão de água observada nos diagramas de fase (figura 4.8, figura 4.9 e figura 4.13), candidata as

novas moléculas sintetizadas neste trabalho a agentes emulsificantes para sistemas binários CO₂/água, particularmente para dispersões de água em CO₂ (W|C).

4.4.2. Tensão interfacial dinâmica (DIT)

Na equação $\gamma(t) = \gamma_{\infty} + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}$, os coeficientes A_i representam as contribuições absolutas de cada um dos processos de decaimento. As curvas também foram ajustadas como combinações lineares de três funções exponenciais, mas a contribuição do termo A_3 era sempre desprezível. Assim, dois processos, um rápido ($k_1 \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) e um lento ($k_2 \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), ocorrem simultaneamente. A magnitude das constantes A_1 e A_2 é uma medida das contribuições absolutas de cada um desses processos no decaimento da tensão interfacial.

A figura 4.20 apresenta as curvas de decaimento da tensão interfacial para a série **GnA** a 25 °C, onde as contribuições dos dois processos podem ser distinguidas.

Figura 4.20 – Decaimentos da tensão interfacial para as moléculas **GnA**. Na parte superior, os mesmos decaimentos podem ser visualizados em escala logarítmica, onde se evidenciam as duas contribuições simultâneas. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

O tratamento dinâmico aqui apresentado foi feito somente para $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Isso se deve a uma dificuldade do sistema para manter a estabilidade de temperatura. O aquecimento do vaso de pressão foi feito com uma fita de aquecimento, que aquece principalmente as regiões da cela que estejam em contato direto. Isso intensifica os processos convectivos do fluido no interior da cela e, no limite, causa variações na tensão interfacial instantânea. Isso não representou um problema para o cálculo dos valores de γ_{eq} , que puderam ser ajustados ou verificados diretamente nas curvas. Contudo, os parâmetros cinéticos obtidos no

ajuste biexponencial das curvas contêm erros muito elevados em vista dos grandes desvios na tensão interfacial instantânea, sobretudo nas regiões de estabilidade das curvas (tempos longos), em que a tensão interfacial instantânea varia pouco. Isso pode ser observado para o tensoativo **F1A** na figura 4.21.

Figura 4.21 – Influência da temperatura na DIT para o tensoativo **F1A**, destacando-se os efeitos da inhomogeneidade no aquecimento da cela. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $\rho = 0,86 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Os trabalhos da literatura que reportam dados de tensão interfacial em sistemas CO_2 /água são de diversos tipos. Em geral, quando são reportados somente dados estáticos (γ_{eq}), o aquecimento das celas é feito por cartuchos de aquecimento (JAEGER *et al.*, 2002; SUN e SHEKUNOV, 2003; JAEGER e EGGERS, 2005;

SUTJIADI-SIA *et al.*, 2008a), fitas de aquecimento (HARRISON *et al.*, 1996; HARRISON *et al.*, 1998; DA ROCHA *et al.*, 1999; PSATHAS *et al.*, 2002; DICKSON *et al.*, 2005; DHANUKA *et al.*, 2006; BHARATWAJ *et al.*, 2007; ADKINS *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2010), ou ainda banhos termostatizados (SAGISAKA *et al.*, 2004; AKUTSU *et al.*, 2007; SAGISAKA *et al.*, 2007).

Contudo, quando a dinâmica do processo é reportada, o controle de temperatura deve ser mais rígido. Em geral, os estudos encontrados na literatura utilizam tensiômetros isolados por câmaras de ar termostatizado, o que inclui um longo tempo de equilibração da temperatura do sistema antes de cada medida (HEBACH *et al.*, 2002; HEBACH *et al.*, 2003; TEWES e BOURY, 2004; PARK *et al.*, 2005; TEWES e BOURY, 2005a; 2005b; 2006). Outros autores, a exemplo deste trabalho, limitam o tratamento dinâmico das curvas obtidas à temperatura ambiente (BISWAS *et al.*, 2008; SUTJIADI-SIA *et al.*, 2008a).

Outra observação importante é que a gota utilizada na medida tem influência crucial no cálculo dos parâmetros cinéticos do decaimento. Este efeito foi investigado para o tensoativo F1B, obtendo as curvas da figura 4.22.

Figura 4.22 – Influência da gota pendente na DIT para o tensoativo **F1B**. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Verifica-se no gráfico que, após a primeira gota, as curvas possuem um decaimento mais acentuado. Levando-se em conta que o decaimento rápido inicial dessas curvas é influenciado por processos controlados pela difusão do tensoativo na fase contínua de CO_2 (ROSEN, 2004; TEWES e BOURY, 2004; 2005a; SUTJIADI-SIA *et al.*, 2008a), vem que quando a segunda e a terceira gotas de água são colocadas em contato com a fase contínua de CO_2 , o tensoativo já se encontra nas vizinhanças da interface (subinterface), o que dispensa a cinética rápida inicial. O decaimento medido, portanto, será controlado majoritariamente pela cinética lenta, que leva a valores semelhantes na tensão interfacial final (γ_{∞}), como se verifica nas curvas. É importante ressaltar, contudo, que esta curva pode mascarar as limitações

instrumentais da medida de tensão interfacial dinâmica. Além das limitações do controle de temperatura, como já mencionado, há um pequeno atraso (da ordem de milissegundos) entre a estabilização da gota na cela e o início do registro fotográfico de seu perfil pelo operador. Além disso, por limites de espaço computacional, os intervalos entre as medidas sucessivas de γ foram padronizados em 15 e 30 s. Isso significa que os dados obtidos para processos de tempos longos são mais confiáveis que os obtidos para $t \rightarrow 0$.

Tewes e Boury informam que k_1 inclui os processos rápidos: difusão dos tensoativos da fase de CO_2 para a subinterface (vizinhanças da interface), difusão mútua água/ CO_2 e processos de nucleação. Já a constante k_2 responde pelos processos lentos, como a inserção de moléculas de tensoativo na interface e a sua migração dentro da mesma (TEWES e BOURY, 2004; 2005a; SUTJIADI-SIA *et al.*, 2008a; 2008b). Embora o foco do presente trabalho não seja um estudo dinâmico extensivo do sistema CO_2 /água, Tewes e Boury estudaram o decaimento da tensão interfacial desses sistemas binários, obtendo valores de γ_{eq} na faixa de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ e constantes de decaimento k_1 e k_2 maiores (em até duas ordens de grandeza) do que as calculadas para os sistemas ternários aqui investigados (TEWES e BOURY, 2004; 2005a).

E visto que todas as medidas foram realizadas à densidade constante, considerou-se que a difusão mútua e os processos de nucleação característicos do sistema binário CO_2 /água são equivalentes para todos os sistemas investigados – o que não pode ser dito sobre os processos de transporte das moléculas anfifílicas, que dependem do sistema em estudo e determinarão as magnitudes de k_1 e k_2 nos ajustes biexponenciais. Os valores encontrados para estas constantes estão reportados na tabela 4.7 e organizados de maneira ascendente na figura 4.23.

Tabela 4.7 – Parâmetros das curvas de DIT. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, T = 25 °C, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

$\gamma(t) = \gamma_{\infty} + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t} \qquad \gamma_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} \gamma(t)$					
Tensoativo	γ_{∞}^a $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	A_1 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	k_1 10^{-2} s^{-1}	A_2 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	k_2 10^{-4} s^{-1}
F1A	13,20 ± 0,01	2,67 ± 0,07	3,38 ± 0,17	1,57 ± 0,02	5,37 ± 0,10
F1B	12,60 ± 0,09	6,61 ± 0,14	1,80 ± 0,06	3,93 ± 0,08	2,16 ± 0,18
G1A	8,80 ± 0,01	4,33 ± 0,09	7,19 ± 0,36	2,62 ± 0,02	6,60 ± 0,09
F1A-OSO ₃ Na	11,50 ± 0,01	4,43 ± 0,18	3,25 ± 0,24	2,97 ± 0,05	7,65 ± 0,22
F2A	10,81 ± 0,01	3,56 ± 0,05	1,64 ± 0,04	1,53 ± 0,01	5,71 ± 0,10
F2B	11,41 ± 0,02	6,76 ± 0,26	1,70 ± 0,13	1,52 ± 0,12	9,53 ± 0,98
G2A	10,52 ± 0,01	1,36 ± 0,05	0,937 ± 0,070	1,39 ± 0,04	9,60 ± 0,27
F3A	13,19 ± 0,01	4,11 ± 0,11	6,52 ± 0,38	2,02 ± 0,02	4,71 ± 0,10
F3B	8,68 ± 0,01	5,46 ± 0,14	2,81 ± 0,23	1,99 ± 0,03	4,44 ± 0,08
G3A	11,76 ± 0,01	4,94 ± 0,14	5,41 ± 0,32	2,45 ± 0,04	10,27 ± 0,24

- A tensão interfacial final relaciona-se ao número de moléculas de tensoativo na interface, sendo numericamente equivalente à tensão interfacial de equilíbrio (γ_{eq}), já discutida anteriormente.
- As funções de ajuste foram geradas por um método de mínimos quadrados otimizado pelo algoritmo de Levenberg-Marquardt e pela minimização de χ^2 reduzido (software OriginPro 8).

Figura 4.23 – Valores de k_1 (processos rápidos) e k_2 (processos lentos) para os diferentes tensoativos. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

As moléculas **F(G)2** apresentam os menores valores de k_1 . Sendo altamente hidratadas (volumes moleculares elevados), elas migram mais lentamente na fase de CO_2 . O mesmo se aplica ao tensoativo aniônico **F1A-OSO₃Na** (não mostrado na figura).

Também se observou, para os tensoativos **F1A(B)** e **F3A(B)**, que as constantes k_1 são maiores para as cadeias perfluoradas menores. Isso é esperado, em vista do fato de as concentrações molares de **FnA** serem sempre superiores às de **FnB** nas condições do experimento (todas as espécies a 0,01% em massa). Nesse caso, o efeito da concentração molar também se estende aos tensoativos **G1(3)A**. Calculando as concentrações molares dos tensoativos nas condições do experimento, pode-se sistematizar uma tendência de crescimento dos valores de k_1 (tabela 4.8). À medida que a concentração molar no CO_2 aumenta, a velocidade dos processos difusivos também o faz – com efeito, quanto maior a concentração do tensoativo na fase de CO_2 , menor será o tempo necessário para que ele acesse as vizinhanças da interface CO_2 -água. Ainda que não seja rigidamente seguida – ressaltando a dificuldade de calcular os valores de k_1 , que dependem da qualidade da medida de γ em tempos curtos – essa tendência de crescimento de k_1 ressalta o papel da hidrofiliidade nas propriedades de transporte dos tensoativos no CO_2 , não sendo observada para a série **F(G)2**.

Isso evidencia que, para os tensoativos mais hidrofílicos, o efeito do volume da cadeia CO_2 -fóbica hidratada contribui decisivamente para a diminuição da velocidade dos processos rápidos. Reforçando este argumento, vê-se que os valores de k_2 , dependentes das interações entre as moléculas de tensoativo e as moléculas de água, são elevados para a série **F(G)2**.

Tabela 4.8 – Concentrações molares dos tensoativos e seu efeito nos valores de k_1 .

Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Tensoativo	Concentração <i>mM</i>	k_1 10^{-2} s^{-1}
F1A	0,189	3,38
F1B	0,155	1,80
G1A	0,193	7,19
F2A	0,146	1,64
F2B	0,125	1,70
G2A	0,148	0,937
F3A	0,150	6,52
F3B	0,128	2,81
G3A	0,152	5,41

O valores de k_2 seguem uma tendência notadamente mais simples do que k_1 . Os processos lentos relacionam-se à inserção e migração das moléculas do tensoativo na interface, sendo portanto dependentes das interações tensoativo-tensoativo e de sua hidrofiliicidade. Para serem incorporadas à interface, as moléculas de tensoativo necessitam superar as forças intermoleculares presentes entre as moléculas já inseridas.

De fato, a partir da ordem dos valores de k_2 na figura 4.23, verifica-se que tanto a inserção quanto a movimentação lateral dos tensoativos na interface são favorecidas pela hidrofiliicidade das moléculas, ao contrário das espécies menos

hidroxiladas e daquelas cujos grupos hidroxila encontram-se menos expostos – assim, as moléculas **F1A(B)** e **F3A(B)** exibiram os menores valores de k_2 . E sendo k_2 influenciada pela hidrofiliicidade das moléculas, espera-se que seus valores se correlacionem positivamente com os HCB estimados na figura 4.19. Isso se verifica na figura 4.24.

Figura 4.24 – Correlação entre os valores de k_2 para os diferentes tensoativos e seus respectivos valores estimados de HCB. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Convém salientar que os valores de HCB também são influenciados pela solubilidade das moléculas em CO_2 . Assim, seria possível encontrar uma correlação ainda melhor para HCB em função das constantes k_1 e k_2 ponderados por suas

contribuições absolutas A_1 e A_2 . Sobre esses dois parâmetros, pode-se ainda avaliar as contribuições relativas dos processos rápido e lento, obtendo-se a curva da figura 4.25.

Figura 4.25 – Contribuições relativas dos processos lentos e rápidos no decaimento da tensão interfacial dos diferentes tensoativos. Condições: 0,01% em massa de tensoativo, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Da curva decorre que $A_1 > A_2$ para todas as moléculas, exceto **G2A** – cuja hidrofiliicidade é uma das maiores e para a qual o valor de k_1 é o menor de todos. Esta é, provavelmente, a molécula com maior grau de hidratação, exibindo $A_1 \sim A_2$. Para todas as demais, os processos difusivos parecem controlar o decaimento das tensões interfaciais.

A razão entre A_2 e A_1 é influenciada pelo tipo de cabeça CO_2 -fóbica da molécula. Essa influência pode ser racionalizada ordenando-se os valores de A_2/A_1 para as três séries de tensoativos:

$$\mathbf{F1B \sim F1A \sim G1A}$$

$$\mathbf{F2B < F2A << G2A}$$

$$\mathbf{F3B < F3A \sim G3A.}$$

Para os tensoativos com as menores cabeças CO_2 -fóbicas, **F(G)1**, a contribuição relativa de cada um dos processos de transporte é semelhante. Nesse caso, é a magnitude das constantes k_1 e k_2 , influenciadas pela concentração no CO_2 e pela hidrofiliicidade da molécula, que vai determinar o decaimento da tensão interfacial. Nas outras duas séries, o decaimento das tensões interfaciais parece mais diretamente relacionado à hidrofiliicidade do tensoativo – as moléculas **G2A** e **G3A** apresentam valores maiores de A_2/A_1 .

Apesar de a magnitude da razão entre A_2 e A_1 ser indicativa do processo que controla o decaimento global das tensões interfaciais, é bom lembrar que cada termo da biexponencial atua no decaimento da função $\gamma(t)$ em momentos diferentes. O primeiro termo, governado por k_1 , tem importância para $t = 0 - 500$ s, enquanto o segundo governa o decrescimento da função para tempos superiores a 1000 s. Logo, ainda que não atuem simultaneamente, a relação entre esses parâmetros é uma medida da importância dos diferentes processos dinâmicos no comportamento interfacial dos tensoativos. Pode-se, por fim, avaliar como a razão A_2/A_1 se relaciona com os valores de γ_{eq} medidos para cada tensoativo (figura 4.26).

Figura 4.26 – Influência da contribuição relativa dos processos lentos e rápidos (A_2/A_1) nas tensões interfaciais de equilíbrio dos sistemas ternários CO_2 /água/tensioativo. Condições: 0,01% em massa de tensioativo, $\rho = 0,86 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Verifica-se que os tensoativos que maximizam ou minimizam a razão A_2/A_1 são os que possuem atividade mais pronunciada na interface CO_2 -água. Partindo da equação $\gamma(t) = \gamma_\infty + A_1 e^{-k_1 t} + A_2 e^{-k_2 t}$, isso pode ser analisado de maneira trivial, lembrando que maiores valores das constantes A_i significarão maiores valores dos termos exponenciais na soma com o termo independente γ_∞ . Contudo, como nem todas as moléculas com atividade interfacial elevada apresentam valores elevados das constantes A_i (**G2A**, por exemplo, para a qual $A_1 \sim A_2$), conclui-se que quando $A_2/A_1 \sim 0,5$, a atividade interfacial dos tensoativos será menor. Apesar de esses

dados terem sido obtidos a 25 °C, a figura 4.26 também apresenta os dados de γ_{eq} para 35 °C, que parecem seguir a mesma tendência.

Reanalizando os processos governados por k_1 , é possível calcular os coeficientes de difusão aparentes de alguns tensoativos linearizando os primeiros pontos da curva $\gamma(t)$ em função de $\sqrt{t}$, de acordo com a equação de Ward e Tordai (JOOS, 1999; TEWES e BOURY, 2005b):

$$\gamma(t) = \gamma_0 - 2RT \left(\frac{D_{ap}}{\pi} \right)^{1/2} C_{tens} \sqrt{t},$$

onde γ_0 é a tensão interfacial do CO₂ puro, C_{tens} é a concentração molar do tensoativo no CO₂ (fase contínua) e D_{ap} é o coeficiente de difusão aparente do tensoativo no CO₂. Esses resultados foram obtidos para a série F(G)1, e são reportados na figura 4.27 e na tabela 4.9:

Figura 4.27 – Tensão interfacial *versus* $\sqrt{t}$ para os tensoativos **F(G)1** em sistemas saturados. Condições: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Tabela 4.9 – Coeficientes de difusão aparentes dos tensoativos **F(G)1** em sistemas saturados. Condições: $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 0,86\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

<i>Tensoativo</i>	D_{ap} $10^{-6}\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$
F1A	0,325
F1B	0,457
G1A	2,19

Ao comparar os valores de D_{ap} com os dados da figura 4.26, verifica-se que quanto maior o valor de D_{ap} (**G1A**), menor será a tensão interfacial de equilíbrio γ_{eq} .

Deve-se lembrar, todavia, que estes valores foram obtidos para sistemas saturados com corpo de fundo (máxima quantidade de tensoativo dissolvida no CO_2), diferentes dos sistemas estudados anteriormente, nos quais a proporção em massa era constante (0,01%).

O cálculo de D_{ap} depende da obtenção de dados de tensão interfacial instantânea para $t \rightarrow 0$, o que exige cuidados experimentais que a instrumentação utilizada impossibilita: a medida deve começar *imediatamente* após a geração da gota, o que nem sempre é possível em vista da necessidade de ver o interior da cela e, rapidamente, iniciar a tomada das imagens das gotas. daí o fato de os valores de d_{ap} não terem sido medidos mais extensiva e rigosamente para todos os tensoativos e nas mesmas condições dos estudos anteriores.

5. Conclusões

Neste trabalho, foram sintetizados onze novos tensoativos não iônicos oxigenados para uso em scCO_2 , parte deles derivada dos açúcares *N*-metil-*D*-glucamina e 2-*D*-glucosamina. Todas os tensoativos foram preparados a partir de cloretos de acila perfluorados (com oito e dez átomos de carbono) ou peracetilados (derivados do ácido *D*-glucônico), produzindo três séries de compostos com diferentes cadeias CO_2 -fílicas.

O comportamento desses tensoativos em CO_2 , foi investigado estimando-se as suas solubilidades por ^1H -RMN e medindo suas pressões de névoa em CO_2 puro e na presença de água. Observou-se que o número de grupos hidroxila (CO_2 -fóbicos), bem como a hidrofilicidade das cadeias CO_2 -fílicas, influencia nas pressões de névoa das moléculas. Contudo, apesar das diferenças estruturais, observou-se que as moléculas peracetiladas, **GnA**, possuem diagramas de fase simplificados e capacidades de dispersão de água semelhantes às perfluoradas, **FnA(B)**.

A partir dos valores de γ_{eq} , verificou-se que os tensoativos **FnB** são mais interfacialmente ativos do que **FnA** e, o que é mais interessante, que os tensoativos com cadeias **GnA** apresentam atividades interfaciais comparáveis às das moléculas **FnB**. Também se verificou que os valores de $\log \gamma_{\text{eq}}$ podem ser correlacionados com valores de HCB estimados, de modo que uma atividade interfacial apreciável é fruto de um compromisso entre a afinidade de determinada molécula com as fases de CO_2 e água.

Adicionalmente, os parâmetros dinâmicos da tensão interfacial, que respondem por dois processos distintos de transferência de massa – um rápido, controlado por difusão, e um lento, controlado pela inserção e migração de

moléculas na interface –, estão relacionados com a solubilidade dos tensoativos em CO₂ e com a hidrofilicidade das moléculas, respectivamente.

6. Referências bibliográficas

ABLA, M.; DURAND, G. G.; PUCCI, B. *Journal of Organic Chemistry*, 73, 8142-8153, 2008.

ABLAN, C. D.; SHEPPARD, D.; BECKMAN, E. J.; OLMSTEAD, M. M.; JESSOP, P. G. *Green Chemistry*, 7, 590-594, 2005.

ABRAHAM, M. A.; SUNOL, A. K. **Supercritical fluids: Extraction and pollution prevention**. Washington, DC: American Chemical Society, 1997.

ADAM, D. *Nature*, 407, 938-940, 2000.

ADDLEMAN, R. S.; HILLS, J. W.; WAI, C. M. *Review of Scientific Instruments*, 69, 3127-3131, 1998.

ADKINS, S. S.; CHEN, X.; NGUYEN, Q. P.; SANDERS, A. W.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Colloid and Interface Science*, 346, 455-463, 2010.

AFZAL, J.; FUNG, B. M.; OREAR, E. A. *Journal of Fluorine Chemistry*, 34, 385-393, 1987.

AKUTSU, T.; YAMAJI, Y.; YAMAGUCHI, H.; WATANABE, M.; SMITH JR, R. L.; INOMATA, H. *Fluid Phase Equilibria*, 257, 163-168, 2007.

ALLADA, S. R. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 23, 344-348, 1984.

AMES, G. R. *Chemical Reviews*, 60, 541-553, 1960.

ANASTAS, P.; HORVATH, I. T. *Chemical Reviews*, 107, 2169-2173, 2007.

ANASTAS, T. P.; KIRCHHOFF, M. M. *Accounts of Chemical Research*, 35, 686-694, 2002.

ANDERSON, K. E.; SIEPMANN, J. I. *Journal of Physical Chemistry B*, 112, 11374-11380, 2008.

ARAI, Y.; SAKO, T.; TAKEBAYASHI, Y. **Supercritical fluids: Molecular interactions, physical properties, and new applications**. Berlin/New York: Springer, 2002.

ARENDT, A.; KOLODZIEJCZYK, A. M. *Tetrahedron Letters*, 3867-3868, 1978.

ARMAREGO, W. L. F.; CHAI, C. L. L. **Purification of laboratory chemicals**. Amsterdam/Boston: Butterworth-Heinemann, 2003.

AVALOS, M.; BABIANO, R.; DURAN, C. J.; JIMENEZ, J. L.; PALACIOS, J. C. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2: Physical Organic Chemistry (1972-1999)*, 2205-2215, 1992.

BALBUENA, P.; CAMPANELLA, E.; GRIBAUDO, L. *Fluid Phase Equilibria*, 62, 225-238, 1991.

BARNER, H. E.; HUANG, C. Y.; JOHNSON, T.; JACOBS, G.; MARTCH, M. A.; KILLILEA, W. R. *Journal of Hazardous Materials*, 31, 1-17, 1992.

BARTSCHERER, K. A.; MINIER, M.; RENON, H. *Fluid Phase Equilibria*, 107, 93-150, 1995.

BAUR, S.; SCHMIDT, H.; KRAEMER, A.; GERBER, J. *Journal of Supercritical Fluids*, 33, 149-157, 2005.

BAZITO, R. C.; EL SEOUD, O. A. *Journal of Surfactants and Detergents*, 4, 395-400, 2001a.

BAZITO, R. C.; EL SEOUD, O. A. *Carbohydrate Research*, 332, 95-102, 2001b.

BECKMAN, E. J.; SMITH, R. D. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 3729-3734, 1990.

BECKMAN, E. J. *Science*, 271, 613-614, 1996.

BECKMAN, E. J. *Journal of Supercritical Fluids*, 28, 121-191, 2004.

BERCHE, B.; HENKEL, M.; KENNA, R. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 31, 2602.2601-2602.2604, 2009.

BERGER, T.; STEFFEN, W. *Review of Scientific Instruments*, 71, 2467-2470, 2000.

BETTS, T. A.; BRIGHT, F. *Applied Spectroscopy*, 44, 1101-1231, 1990.

BHARATWAJ, B.; WU, L. B.; DA ROCHA, S. R. P. *Langmuir*, 23, 12071-12078, 2007.

BINKS, B. P. *Langmuir*, 9, 25-28, 1993.

BISWAS, M. E.; PRPICH, A. M.; CHATZIS, I.; CHEN, P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 330, 213-218, 2008.

BLANCHARD, L. A.; HANCU, D.; BECKMAN, E. J.; BRENNECKE, J. F. *Nature*, 399, 28-29, 1999.

BLATCHFORD, M. A.; RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 14818-14819, 2002.

BLATCHFORD, M. A.; RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 10311-10323, 2003.

BLITZ, J. P.; FULTON, J. L.; SMITH, R. D. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2707-2110, 1988.

BONRATH, W.; KARGE, R. Applications of supercritical fluids in the fine chemical industry. In: VAN ELDIK, R.; KLÄRNER, F.-G. (ed.) **High pressure chemistry:**

Synthetic, mechanistic and supercritical applications, v. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.

BRAUN, C. E.; COOK, C. D. *Organic Syntheses*, 5, 887, 1973.

BREITMAIER, E. **Structure elucidation by NMR in organic chemistry: A practical guide**. Chichester/West Sussex: Wiley, 2002.

BRÖLL, D.; KAUL, C.; KRÄMER, A.; KRAMMER, P.; RICHTER, T.; JUNG, M.; VOGEL, H.; ZEHNER, P. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 38, 2998-3014, 1999.

BURGESS, J. **Metal ions in solution**. New York: Ellis Horwood, 1978.

CABASSI, F.; CASU, B.; PERLIN, A. S. *Carbohydrate Research*, 63, 1-11, 1978.

CABRAL, V. F.; SANTOS, W. L. F.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.; CARDOZO, L. *Journal of Supercritical Fluids*, 40, 163-169, 2007.

CANELAS, D. A.; BETTS, D. E.; DESIMONE, J. M.; YATES, M. Z.; JOHNSTON, K. P. *Macromolecules*, 31, 6794-6805, 1998.

CARROTT, M. J.; WAI, C. M. *Analytical Chemistry*, 70, 2421-2425, 1998.

CECE, A.; JURELLER, S. H.; KERSCHNER, J. L.; MOSCHNER, K. F. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 7435-7439, 1996.

CHATTOPADHYAY, N.; SERPA, C.; ISILDA SILVA, M.; ARNAUT, L. G.; FORMOSINHO, S. J. *Chemical Physics Letters*, 347, 361-365, 2001.

CHEN, X.; ADKINS, S. S.; NGUYEN, Q. P.; SANDERS, A. W.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Supercritical Fluids*, 55, 712-723, 2010.

CHUN, B.-S.; WILKINSON, G. T. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34, 4371-4377, 1995.

CIRKVA, V.; POLAK, R.; PALETA, O.; KEFURT, K.; MORAVCOVA, J.; KODICEK, M.; FORMAN, S. *Carbohydrate Research*, 339, 2177-2185, 2004.

CLARKE, M. J.; HARRISON, K. L.; JOHNSTON, K. P.; HOWDLE, S. M. *Journal of the American Chemical Society*, 119, 6399-6406, 1997.

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

CONSANI, K. A.; SMITH, R. D. *Journal of Supercritical Fluids*, 3, 51-65, 1990.

COOPER, A. I.; DESIMONE, J. M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1, 761-768, 1996.

CORBETT, M. D.; CORBETT, B. R. *Journal of Organic Chemistry*, 46, 466-468, 1981.

CUMMINGS, S.; TRICKETT, K.; ENICK, R.; EASTOE, J. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 1276-1289, 2011.

CUMMINGS, S.; ENICK, R.; ROGERS, S.; HEENAN, R.; EASTOE, J. *Biochimie*, 94, 94-100, 2012.

DA ROCHA, S. R. P.; HARRISON, K. L.; JOHNSTON, K. P. *Langmuir*, 15, 419-428, 1999.

DA ROCHA, S. R. P.; JOHNSTON, K. P. *Langmuir*, 16, 3690-3695, 2000.

DA ROCHA, S. R. P.; PSATHAS, P. A.; KLEIN, E.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Colloid and Interface Science*, 239, 241-253, 2001.

DA ROCHA, S. R. P.; DICKSON, J.; CHO, D. M.; ROSSKY, P. J.; JOHNSTON, K. P. *Langmuir*, 19, 3114-3120, 2003.

DARDIN, A.; DESIMONE, J. M.; SAMULSKI, E. T. *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 1775-1780, 1998.

DAVIES, J. T. *Proceedings of the 2nd International Congress Surface Activity*, 426-438. London: Butterworths, 1957.

DE LA TOUR, C. C. *Annales de Chimie et de Physique*, 21, 127-132, 1822.

DE LA TOUR, C. C. *Annales de Chimie et de Physique*, 22, 410-415, 1823.

DEMIRBAS, A. *Energy Conversion and Management*, 42, 2349-2356, 2002.

DESIMONE, J. M.; MAURY, E. E.; MENCELOGLU, Y. Z.; MCCLAIN, J. B.; ROMACK, T. J.; COMBES, J. R. *Science*, 265, 356-359, 1994.

DESIMONE, J. M.; KEIPER, J. S. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 5, 333-341, 2001.

DESIMONE, J. M. *Science*, 297, 799-803, 2002.

DHANUKA, V. V.; DICKSON, J. L.; RYOO, W.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 406-418, 2006.

DICKSON, J. L.; SMITH, P. G.; DHANUKA, V. V.; SRINIVASAN, V.; STONE, M. T.; ROSSKY, P. J.; BEHLES, J. A.; KEIPER, J. S.; XU, B.; JOHNSON, C.; DESIMONE, J. M.; JOHNSTON, K. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, 1370-1380, 2005.

DIEP, P.; JORDAN, K. D.; JOHNSON, J. K.; BECKMAN, E. J. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 2231-2236, 1998.

DONG, X.; ERKEY, C.; DAI, H.-J.; LI, H.-C.; COCHRAN, H. D.; LIN, J. S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 1038-1042, 2002.

DUPONT, A.; EASTOE, J.; MARTIN, L.; STEYTLER, D. C.; HEENAN, R. K.; GUITTARD, F.; TAFFIN DE GIVENCHY, E. *Langmuir*, 20, 9960-9967, 2004a.

DUPONT, A.; EASTOE, J.; MURRAY, M.; MARTIN, L.; GUITTARD, F.; TAFFIN DE GIVENCHY, E.; HEENAN, R. *Langmuir*, 20, 9953-9959, 2004b.

DZIELAWA, J. A.; RUBAS, A. V.; LUBBERS, C.; STEPINSKI, D. C.; SCURTO, A. M.; BARRANS, R. E.; DIETZ, M. L.; HERLINGER, A. W.; BRENNECKE, J. F. *Separation Science and Technology*, 43, 2520-2536, 2008.

EASTOE, J.; ROBINSON, B. H.; VISSER, A. J. W. G.; STEYTLER, D. C. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87, 1899-1903, 1991.

EASTOE, J.; CAZELLES, B. M. H.; STEYTLER, D. C.; HOLMES, J. D.; PITT, A. R.; WEAR, T. J.; HEENAN, R. K. *Langmuir*, 13, 6980-6984, 1997.

EASTOE, J.; DOWNER, A.; PAUL, A.; STEYTLER, D. C.; RUMSEY, E.; PENFOLD, J.; HEENAN, R. K. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2, 5235-5242, 2000.

EASTOE, J.; PAUL, A.; NAVE, S.; STEYTLER, D. C.; ROBINSON, B. H.; RUMSEY, E.; THORPE, M.; HEENAN, R. K. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 988-989, 2001.

EASTOE, J.; PAUL, A.; DOWNER, A.; STEYTLER, D. C.; RUMSEY, E. *Langmuir*, 18, 3014-3017, 2002.

EASTOE, J.; DUPONT, A.; STEYTLER, D. C. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8, 267-273, 2003a.

EASTOE, J.; DUPONT, A.; STEYTLER, D. C.; THORPE, M.; GURGEL, A.; HEENAN, R. K. *Journal of Colloid and Interface Science*, 258, 367-373, 2003b.

EASTOE, J.; GOLD, S. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 1352-1362, 2005.

EASTOE, J.; GOLD, S.; STEYTLER, D. C. *Langmuir*, 22, 9832-9842, 2006a.

EASTOE, J.; HOLLAMBY, M. J.; HUDSON, L. *Advances in Colloid and Interface Science*, 128, 5-15, 2006b.

ECKERT, C. A.; KNUTSON, B. L.; DEBENEDETTI, P. G. *Nature*, 383, 313-318, 1996.

EKART, M. P.; BENNETT, K. L.; EKART, S. M.; GURDIAL, G. S.; LIOTTA, C. L.; ECKERT, C. A. *AIChE Journal*, 39, 235-248, 1993.

ESTORACH, C. T.; GIMENEZ-PEDROS, M.; MASDEU-BULTO, A. M.; SAYEDE, A. D.; MONFLIER, E. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2659-2663, 2008.

FAN, X.; POTLURI, V. K.; MCLEOD, M. C.; WANG, Y.; LIU, J. C.; ENICK, R. M.; HAMILTON, A. D.; ROBERTS, C. B.; JOHNSON, J. K.; BECKMAN, E. J. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 11754-11762, 2005.

FAN, X.; MCLEOD, M. C.; ENICK, R. M.; ROBERTS, C. B. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45, 3343-3347, 2006.

FINK, R.; HANCU, D.; VALENTINE, R.; BECKMAN, E. J. *Journal of Physical Chemistry B*, 103, 6441-6444, 1999.

FOSTER, A. B.; STACEY, M. The chemistry of the 2-amino sugars (2-amino-2-deoxy-sugars)*. In: HUDSON, C. S.; WOLFROM, M. L.; CANTOR, S. M.; PEAT, S.; STACEY, M. (ed.) **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 7. New York: Academic Press, 1952.

FOSTER, A. B.; HORTON, D. Aspects of the chemistry of the amino sugars. In: WOLFROM, M. L.; TIPSON, R. S. (ed.) **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 14. New York: Academic Press, 1959.

FULTON, J. L.; SMITH, R. D. *Journal of Physical Chemistry*, 92, 2903-2907, 1988.

FULTON, J. L.; PFUND, D. M.; MCCLAIN, J. B.; ROMACK, T. J.; MAURY, E. E.; COMBES, J. R.; SAMULSKI, E. T.; DESIMONE, J. M.; CAPEL, M. *Langmuir*, 11, 4241-4249, 1995.

FURNISS, B. S., HANNAFORD, A. J., SMITH, P. W. G., TATCHELL, A. R. **Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry**. London: Longman, 1989.

GAD, E. A. M.; KHAIROU, K. S. *Journal of Dispersion Science & Technology*, 29, 940-947, 2008.

GALAND, N.; WIPFF, G. *New Journal of Chemistry*, 27, 1319-1325, 2003.

GALE, R. W.; FULTON, J. L.; SMITH, R. D. *Journal of the American Chemical Society*, 109, 920-921, 1987.

GALIA, A.; NAVARRE, E. C.; SCIALDONE, O.; FERREIRA, M.; FILARDO, G.; TILLOY, S.; MONFLIER, E. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 2573-2578, 2007.

GALY, J.; SAWADA, K.; FOURNEL, B.; LACROIX-DESMAZES, P.; LAGERGE, S.; PERSIN, M. *Journal of Supercritical Fluids*, 42, 69-79, 2007.

GARIANI, R. A.; LUENGO, F. A. G.; VALE, L. A. S.; BAZITO, R. C.; COMASSETO, J. V. *Tetrahedron Letters*, 52, 3336-3338, 2011.

GHENCIU, E. G.; RUSSELL, A. J.; BECKMAN, E. J.; STEELE, L.; BECKER, N. T. *Biotechnology and Bioengineering*, 58, 572-580, 1998.

GIDDINGS, J. C.; MYERS, M. N.; MCLAREN, L.; KELLER, R. A. *Science*, 162, 67-73, 1968.

GOLD, S.; EASTOE, J.; GRILLI, R.; STEYTLER, D. C. *Colloid and Polymer Science*, 284, 1333-1337, 2006.

GOLDMAN, S.; GRAY, C. G.; LI, W.; TOMBERLI, B.; JOSLIN, C. G. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 7246-7249, 1996.

GORBATY, Y. E.; BONDARENKO, G. V. *Journal of Supercritical Fluids*, 14, 1-8, 1998.

GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. *Journal of Organic Chemistry*, 62, 7512-7515, 1997.

GRACIAA, A.; LACHAISE, J.; MARION, G.; SCHECHTER, R. S. *Langmuir*, 5, 1315-1318, 1989.

GRIFFIN, W. C. *Journal of Cosmetic Science*, 1, 311-326, 1949.

GRIFFIN, W. C. *Journal of Cosmetic Science*, 5, 249-256, 1954.

GRIFFITH, J. W.; RAYMOND, D. H. *Waste Management*, 22, 453-459, 2002.

GROß, T.; CHEN, L.; LÜDEMANN, H. D. p,T- dependence of molecular mobility in supercritical fluids studied by high pressure NMR. In: BRUNNER, G. (ed.) **Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media**, v. Amsterdam: Elsevier, 2004.

GUO, X.; RONG, Z.; YING, X. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298, 441-450, 2006.

HAINES, A. H.; STEYTLER, D. C.; RIVETT, C. *Journal of Supercritical Fluids*, 44, 21-24, 2008.

HAN, Y.-K.; JEONG, H. Y. *Journal of Physical Chemistry A*, 101, 5604-5604, 1997.

HARRISON, K.; GOVEAS, J.; JOHNSTON, K. P.; OREAR, E. A. *Langmuir*, 10, 3536-3541, 1994.

HARRISON, K. L.; JOHNSTON, K. P.; SANCHEZ, I. C. *Langmuir*, 12, 2637-2644, 1996.

HARRISON, K. L.; DA ROCHA, S. R. P.; YATES, M. Z.; JOHNSTON, K. P.; CANELAS, D.; DESIMONE, J. M. *Langmuir*, 14, 6855-6863, 1998.

HEBACH, A.; OBERHOF, A.; DAHMEN, N.; KOGEL, A.; EDERER, H.; DINJUS, E. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 47, 1540-1546, 2002.

HEBACH, A.; OBERHOF, A.; DAHMEN, N.; DINJUS, E. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 48, 1557-1560, 2003.

HEITZ, M. P.; CARLIER, C.; DEGRAZIA, J.; HARRISON, K. L.; JOHNSTON, K. P.; RANDOLPH, T. W.; BRIGHT, F. V. *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 6707-6714, 1997.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surface chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1997.

HO, K. L.; MCNAE, I. W.; SCHMIEDEBERG, L.; KLOSE, R. J.; BIRD, A. P.; WALKINSHAW, M. D. *Molecular cell*, 29, 525-531, 2008.

HOBBS, H. R.; THOMAS, N. R. *Chemical Reviews*, 107, 2786-2820, 2007.

HOEFLING, T.; STOFESKY, D.; REID, M.; BECKMAN, E.; ENICK, R. M. *Journal of Supercritical Fluids*, 5, 237-241, 1992.

HOEFLING, T. A.; ENICK, R. M.; BECKMAN, E. J. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 7127-7129, 1991.

HOEFLING, T. A.; NEWMAN, D. A.; ENICK, R. M.; BECKMAN, E. J. *Journal of Supercritical Fluids*, 6, 165-171, 1993.

HOFFMANN, M. M.; ADDLEMAN, R. S.; FULTON, J. L. *Review of Scientific Instruments*, 71, 1552-1556, 2000.

HOFFMANN, M. M.; HEITZ, P. M.; CARR, B. J.; TUBBS, D. J. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 24, 155-171, 2003.

HOLMES, J. D.; STEYTLER, D.; REES, G. D.; ROBINSON, B. H. *Langmuir*, 14, 6371-6376, 1998.

HONG, L.; THIES, M. C.; ENICK, R. M. *Journal of Supercritical Fluids*, 34, 11-16, 2005.

HONG, L.; TAPRIYAL, D.; ENICK, R. M. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, 1342-1345, 2008.

HOROWITZ, S.; YESSELMAN, J. D.; AL-HASHIMI, H. M.; TRIEVEL, R. C. *Journal of Biological Chemistry*, 286, 18658-18663, 2011.

HU, H.; CHEN, M.; CHENG, R. *Polymer*, 44, 341-345, 2002.

HUNT, F.; OHDE, H.; WAI, C. M. *Review of Scientific Instruments*, 70, 4661-4667, 1999.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**. New York: Oxford University Press, 2001.

HURREY, M. L.; WALLEN, S. L. *Langmuir*, 22, 7324-7330, 2006.

HUTTON, B. H.; PERERA, J. M.; GRIESER, F.; STEVENS, G. W. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146, 227-241, 1999.

HUTTON, B. H.; PERERA, J. M.; GRIESER, F.; STEVENS, G. W. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 189, 177-181, 2001.

HYATT, J. A. *Journal of Organic Chemistry*, 49, 5097-5101, 1984.

ICI. **The HLB system: A time-saving guide to emulsifier selection**. Wilmington: ICI AMERICAS, C. S. D., 1976.

IKUSHIMA, Y. *Advances in Colloid and Interface Science*, 71-72, 259-280, 1997.

IKUSHIMA, Y.; SAITO, N.; ARAI, M. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186, 254-263, 1997.

INOUE, Y.; ONODERA, K.; KITAOKA, S.; HIRANO, S. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 4722-4724, 1956.

JACOBSON, G. B.; LEE, C. T., JR.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Organic Chemistry*, 64, 1201-1206, 1999.

JAEGER, P.; EGGERS, R. *Thermochimica Acta*, 438, 16-21, 2005.

JAEGER, P. T.; EGGERS, R.; BAUMGARTL, H. *Journal of Supercritical Fluids*, 24, 203-217, 2002.

JESSOP, P. G.; LEITNER, W. (ed.) **Chemical synthesis using supercritical fluids**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

JESSOP, P. G.; STANLEY, R. R.; BROWN, R. A.; ECKERT, C. A.; LIOTTA, C. L.; NGO, T. T.; POLLET, P. *Green Chemistry*, 5, 123-128, 2003.

JOHNSTON, K. P.; MCFANN, G. J.; PECK, D. G.; LEMERT, R. M. *Fluid Phase Equilibria*, 52, 337-346, 1989a.

JOHNSTON, K. P.; PECK, D. G.; KIM, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 28, 1115-1125, 1989b.

JOHNSTON, K. P.; PENNINGER, J. M. L. **Supercritical fluid science and technology**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989.

JOHNSTON, K. P.; HARRISON, K. L.; CLARKE, M. J.; HOWDLE, S. M.; HEITZ, M. P.; BRIGHT, F. V.; CARLIER, C.; RANDOLPH, T. W. *Science*, 271, 624-626, 1996.

JOHNSTON, K. P. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 350-355, 2000.

JOHNSTON, K. P.; CHO, D. M.; DA ROCHA, S. R. P.; PSATHAS, P. A.; RYOO, W.; WEBBER, S. E.; EASTOE, J.; DUPONT, A.; STEYTLER, D. C. *Langmuir*, 17, 7191-7193, 2001.

JOHNSTON, K. P.; SHAH, P. S. *Science*, 303, 482-483, 2004.

JOHNSTON, K. P.; DA ROCHA, S. R. P. *Journal of Supercritical Fluids*, 47, 523-530, 2009.

JOOS, P. **Dynamic Surface Phenomena**. Utrecht / Tokyo: VSP Brill, 1999.

KABOUDVAND, M.; GHAZIASKAR, H. S. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, 1841-1845, 2008.

KAISER, J. *Science*, 274, 2013, 1996.

KAJIMOTO, O. *Chemical Reviews*, 99, 355-389, 1999.

KANNAN, K.; CHOI, J.-W.; ISEKI, N.; SENTHILKUMAR, K.; KIM, D. H.; MASUNAGA, S.; GIESY, J. P. *Chemosphere*, 49, 225-231, 2002.

KAZARIAN, S. G.; VINCENT, M. F.; BRIGHT, F. V.; LIOTTA, C. L.; ECKERT, C. A. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 1729-1736, 1996a.

KAZARIAN, S. G.; VINCENT, M. F.; ECKERT, C. A. *Review of Scientific Instruments*, 67, 1586-1589, 1996b.

KEIPER, J. S.; SIMHAN, R.; DESIMONE, J. M.; WIGNALL, G. D.; MELNICHENKO, Y. B.; FRIELINGHAUS, H. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 1834-1835, 2002.

KEIPER, J. S.; BEHLES, J. A.; BUCHOLZ, T. L.; SIMHAN, R.; DESIMONE, J. M.; LYNN, G. W.; WIGNALL, G. D.; MELNICHENKO, Y. B.; FRIELINGHAUS, H. *Langmuir*, 20, 1065-1072, 2004.

KEMMERE, M. F.; MEYER, T. **Supercritical carbon dioxide in polymer reaction engineering**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

KENDALL, J. L.; CANELAS, D. A.; YOUNG, J. L.; DESIMONE, J. M. *Chemical Reviews*, 99, 543-563, 1999.

KING, A. D.; COAN, C. R. *Journal of the American Chemical Society*, 93, 1857-1862, 1971.

KING, M. B.; MUBARAK, A.; KIM, J. D.; BOTT, T. R. *Journal of Supercritical Fluids*, 5, 296-302, 1992.

KISSA, E. **Fluorinated Surfactants: Synthesis, Properties, Applications**. New York: Marcel Dekker, 1994.

KO, K. S.; JAIPURI, F. A.; POHL, N. L. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 13162-13163, 2005.

KOGA, T.; ZHOU, S. Q.; CHU, B.; FULTON, J. L.; YANG, S.; OBER, C. K.; ERMAN, B. *Review of Scientific Instruments*, 72, 2679-2685, 2001.

KRASKA, T.; LEONHARD, K. O.; JURTZIK, J.; TUMA, D.; SCHNEIDER, G. M. Correlation of the solubility of low-volatile organic compounds in near- and supercritical fluids based on an accurate equation of state. In: BRUNNER, G. (ed.) **Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media**, v. Amsterdam: Elsevier, 2004.

LANCASTER, M. **Green Chemistry: An introductory text**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Statistical Physics, Part 1**. Burlington: Butterworth-Heinemann, 1980.

LANGENFELD, J. J.; HAWTHORNE, S. B.; MILLER, D. J.; TEHRANI, J. *Analytical Chemistry*, 64, 2263-2266, 1992.

LEE, C. T.; PSATHAS, P. A.; JOHNSTON, K. P.; DEGRAZIA, J.; RANDOLPH, T. W. *Langmuir*, 15, 6781-6791, 1999.

LEE, C. T.; PSATHAS, P. A.; ZIEGLER, K. J.; JOHNSTON, K. P.; DAI, H. J.; COCHRAN, H. D.; MELNICHENKO, Y. B.; WIGNALL, G. D. *Journal of Physical Chemistry B*, 104, 11094-11102, 2000a.

LEE, C. T.; JOHNSTON, K. P.; DAI, H. J.; COCHRAN, H. D.; MELNICHENKO, Y. B.; WIGNALL, G. D. *Journal of Physical Chemistry B*, 105, 3540-3548, 2001a.

LEE, C. T.; RYOO, W.; SMITH, P. G.; ARELLANO, J.; MITCHELL, D. R.; LAGOW, R. J.; WEBBER, S. E.; JOHNSTON, K. P. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 3181-3189, 2003.

LEE, D.; HUTCHISON, J. C.; DESIMONE, J. M.; MURRAY, R. W. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 8406-8407, 2001b.

LEE, J. W.; PARK, M. W.; BAE, H. K. *Fluid Phase Equilibria*, 173, 277-284, 2000b.

LEITNER, W. *Nature*, 405, 129-130, 2000.

LEITNER, W. *Accounts of Chemical Research*, 35, 746-756, 2002.

LEMERT, R. M.; FULLER, R. A.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 6021-6028, 1990.

LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, D. G. Thermophysical Properties of Fluid Systems. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database**. Place Published: National Institute of Standards and Technology, 2003.

LEMMON, E. W.; HUBER, M. L.; MCLINDEN, M. O. **NIST Standard Reference Database 23: Reference Fluid Thermodynamic and Transport Properties - REFPROP**, version 8.0. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2007.

LICENCE, P.; KE, J.; SOKOLOVA, M.; ROSS, S. K.; POLIAKOFF, M. *Green Chemistry*, 5, 99-104, 2003.

LIM, K. T.; GANAPATHY, H. S.; LEE, M. Y.; YUVARAJ, H.; LEE, W.-K.; HEO, H. *Journal of Fluorine Chemistry*, 127, 730-735, 2006.

LIN, I. J. *The Journal of Physical Chemistry*, 76, 2019-2023, 1972.

LINDHORST, T. K. **Essentials of carbohydrate chemistry and biochemistry**. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

LIONG, K. K.; WELLS, P. A.; FOSTER, N. R. *Journal of Supercritical Fluids*, 4, 91-108, 1991.

LITTLE, R. *Journal of Colloid and Interface Science*, 65, 587-588, 1978.

LIU, J.; SHERVANI, Z.; RAVEENDRAN, P.; IKUSHIMA, Y. *Journal of Supercritical Fluids*, 33, 121-130, 2005.

LIU, Z.-T.; LIU, L.; WU, J.; SONG, L.; GAO, Z.; DONG, W.; LU, J. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 2045-2050, 2006a.

LIU, Z.-T.; WU, J.; LIU, L.; SONG, L.; GAO, Z.; DONG, W.; LU, J. *Green Chemistry*, 8, 978-983, 2006b.

LIU, Z.-T.; WU, J.; LIU, L.; SUN, C.; SONG, L.; GAO, Z.; DONG, W.; LU, J. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51, 1761-1768, 2006c.

LIU, Z.; ERKEY, C. *Langmuir*, 17, 274-277, 2001.

LO CELSO, F.; TRIOLO, A.; MCCLAIN, J. B.; DESIMONE, J. M.; HEENAN, R.; AMENITSCH, H.; TRIOLO, R. *Applied Physics A: Solids and Surfaces*, 74, S1427-S1429, 2002.

LUCIEN, F. P.; FOSTER, N. R. Phase behavior and solubility. In: JESSOP, P. G.; LEITNER, W. (ed.) **Chemical synthesis using supercritical fluids**, v. Weinheim/New York: Wiley-VCH, 1999.

LUQUE DE CASTRO, M. D.; TENA, M. T. *Trends in Analytical Chemistry*, 15, 32-37, 1996.

MALIK, A. A.; SHARTS, C. M. *Journal of Fluorine Chemistry*, 34, 395-408, 1987.

MARÉCHAL, Y. Infrared and Related Spectroscopies of H-Bonded Systems: Experimental Point of View. In: (ed.) **The Hydrogen Bond and the Water Molecule**, v. Amsterdam: Elsevier, 2007.

MATSUMURA, S.; KAWAMURA, Y.; YOSHIKAWA, S.; KAWADA, K.; UCHIBORI, T. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 70, 17-22, 1993.

MCCLAIN, J. B.; BETTS, D. E.; CANELAS, D. A.; SAMULSKI, E. T.; DESIMONE, J. M.; LONDONO, J. D.; COCHRAN, H. D.; WIGNALL, G. D.; CHILLURA-MARTINO, D.; TRIOLO, R. *Science*, 274, 2049-2051, 1996a.

MCCLAIN, J. B.; LONDONO, D.; COMBES, J. R.; ROMACK, T. J.; CANELAS, D. A.; BETTS, D. E.; WIGNALL, G. D.; SAMULSKI, E. T.; DESIMONE, J. M. *Journal of the American Chemical Society*, 118, 917-918, 1996b.

- MEIRELES, M. A. A. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 7, 321-330, 2003.
- MENUEL, S.; WAGNER, M.; BARTH, D.; MARSURA, A. *Tetrahedron Letters*, 46, 3307-3309, 2005.
- MEREDITH, J. C.; JOHNSTON, K. P.; SEMINARIO, J. M.; KAZARIAN, S. G.; ECKERT, C. A. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 10837-10848, 1996.
- MISRA, A. K.; TIWARI, P.; MADHUSUDAN, S. K. *Carbohydrate Research*, 340, 325-329, 2005.
- MITCHELL, T. N.; COSTISELLA, B. **NMR - From spectra to structures: An experimental approach**. Berlin/New York: Springer, 2007.
- MOHAMED, A.; TRICKETT, K.; CHIN, S. Y.; CUMMINGS, S.; SAGISAKA, M.; HUDSON, L.; NAVE, S.; DYER, R.; ROGERS, S. E.; HEENAN, R. K.; EASTOE, J. *Langmuir*, 26, 13861-13866, 2010.
- MOHAMED, A.; SAGISAKA, M.; GUITTARD, F.; CUMMINGS, S.; PAUL, A.; ROGERS, S. E.; HEENAN, R. K.; DYER, R.; EASTOE, J. *Langmuir*, 27, 10562-10569, 2011.
- MOLINA, M. J.; ROWLAND, F. S. *Nature*, 249, 810-812, 1974.
- MUKHOPADHYAY, B.; RUSSELL, D. A.; FIELD, R. A. *Carbohydrate Research*, 340, 1075-1080, 2005.
- MYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids - Principles and Applications**. New York: Wiley-VCH, 1999.
- MYERS, D. **Surfactant science and technology**. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006.
- NAGAI, T.; FUJII, K.; OTAKE, K.; ABE, M. *Chemistry Letters*, 36, 92-93, 2007.

NAILE, J. E.; KHIM, J. S.; WANG, T.; CHEN, C.; LUO, W.; KWON, B.-O.; PARK, J.; KOH, C.-H.; JONES, P. D.; LU, Y.; GIESY, J. P. *Environmental Pollution*, 158, 1237-1244, 2010.

NAVE, S.; EASTOE, J.; HEENAN, R. K.; STEYTLER, D.; GRILLO, I. *Langmuir*, 16, 8741-8748, 2000a.

NAVE, S.; EASTOE, J.; PENFOLD, J. *Langmuir*, 16, 8733-8740, 2000b.

NAVE, S.; EASTOE, J.; HEENAN, R. K.; STEYTLER, D.; GRILLO, I. *Langmuir*, 18, 1505-1510, 2002.

NAVE, S.; PAUL, A.; EASTOE, J.; PITT, A. R.; HEENAN, R. K. *Langmuir*, 21, 10021-10027, 2005.

NEELY, B. Infrared spectra of carbohydrates. In: WOLFROM, M. L.; TIPSON, R. S. (ed.) **Advances in Carbohydrate Chemistry**, v. 12. New York: Academic Press, 1957.

NELSON, M. R.; BORKMAN, R. F. *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 7860-7863, 1998.

NEWMAN, D. A.; HOEFLING, T. A.; BEITLE, R. R.; BECKMAN, E. J.; ENICK, R. M. *Journal of Supercritical Fluids*, 6, 205-210, 1993.

NEWSTED, J. L.; COADY, K. K.; BEACH, S. A.; BUTENHOFF, J. L.; GALLAGHER, S.; GIESY, J. P. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 23, 1-9, 2007.

O'NEILL, M. L.; CAO, Q.; FANG, R.; JOHNSTON, K. P.; WILKINSON, S. P.; SMITH, C. D.; KERSCHNER, J. L.; JURELLER, S. H. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37, 3067-3079, 1998a.

O'NEILL, M. L.; YATES, M. Z.; JOHNSTON, K. P.; SMITH, C. D.; WILKINSON, S. P. *Macromolecules*, 31, 2838-2847, 1998b.

O'NEILL, M. L.; YATES, M. Z.; JOHNSTON, K. P.; SMITH, C. D.; WILKINSON, S. P. *Macromolecules*, 31, 2848-2856, 1998c.

O'SHEA, K. E.; KIRMSE, K. M.; FOX, M. A.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Physical Chemistry*, 95, 7863-7867, 1991.

OKAWAUCHI, M.; HAGIO, M.; IKAWA, Y.; SUGIHARA, G.; MURATA, Y.; TANAKA, M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 60, 2719-2725, 1987.

OLESIK, S. V.; MILLER, C. J. *Langmuir*, 6, 183-187, 1990.

PABON, M.; CORPART, J. M. *Journal of Fluorine Chemistry*, 114, 149-156, 2002.

PAGE, S. H.; MORRISON, J. F.; CHRISTENSEN, R. G.; CHOQUETTE, S. J. *Analytical Chemistry*, 66, 3553-3557, 1994.

PAIK, I. H.; TAPRIYAL, D.; ENICK, R. M.; HAMILTON, A. D. *Angewandte Chemie-International Edition*, 46, 3284-3287, 2007.

PARK, J.-Y.; LIM, J. S.; YOON, C. H.; LEE, C. H.; PARK, K. P. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50, 299-308, 2005.

PARK, J.-Y.; LIM, J. S.; LEE, Y. W.; YOO, K.-P. *Fluid Phase Equilibria*, 240, 101-108, 2006.

POLIDORI, A.; PRESSET, M.; LEBAUPAIN, F.; AMEDURI, B.; POPOT, J.-L.; BREYTON, C.; PUCCI, B. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 16, 5827-5831, 2006.

POTLURI, V. K.; XU, J. H.; ENICK, R.; BECKMAN, E.; HAMILTON, A. D. *Organic Letters*, 4, 2333-2335, 2002.

POTLURI, V. K.; HAMILTON, A. D.; KARANIKAS, C. F.; BANE, S. E.; XU, J. H.; BECKMAN, E. J.; ENICK, R. M. *Fluid Phase Equilibria*, 211, 211-217, 2003.

PROVERBIO, Z. E.; BARDAVID, S. M.; ARANCIBIA, E. L.; SCHULZ, P. C. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 214, 1-3, 2003.

PSATHAS, P. A.; DA ROCHA, S. R. P.; LEE, C. T.; JOHNSTON, K. P.; LIM, K. T.; WEBBER, S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2655-2664, 2000.

PSATHAS, P. A.; SANDER, E. A.; LEE, M. Y.; LIM, K. T.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23, 65-80, 2002.

QURESHI, M.; QURESHI, S.; SINGHAL, S. C. *Analytical Chemistry*, 40, 1781-1783, 1968.

RADELL, J.; HARRAH, L. A. *Journal of Chemical Physics*, 36, 1571-1573, 1962.

RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 12590-12599, 2002a.

RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. *Journal of the American Chemical Society*, 124, 7274-7275, 2002b.

RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. Dissolving carbohydrates in CO₂: Renewable materials as CO₂-philes. In: GOPALAN, A. S.; WAI, C. M.; JACOBS, H. K. (ed.) **Supercritical carbon dioxide: Separations and processes**, v. Washington, DC: American Chemical Society, 2003a.

RAVEENDRAN, P.; WALLEN, S. L. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 1473-1477, 2003b.

RAVEENDRAN, P.; IKUSHIMA, Y.; WALLEN, S. L. *Accounts of Chemical Research*, 38, 478-485, 2005.

RINDFLEISCH, F.; DINOIA, T. P.; MCHUGH, M. A. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 15581-15587, 1996.

- ROBYT, J. F. **Essentials of Carbohydrate Chemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004.
- RUIZ, C. C. Micellar properties and molecular interactions in binary surfactant systems containing a sugar-based surfactant. In: RUIZ, C. C. (ed.) **Sugar-Based Surfactants: Fundamentals and Applications**, v. Boca Raton: CRC Press, 2009.
- RYOO, W.; WEBBER, S. E.; JOHNSTON, K. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, 6348-6358, 2003.
- SABIRZYANOV, A. N.; IL'IN, A. P.; AKHUNOV, A. R.; GUMEROV, F. M. *High Temperature*, 40, 203-206, 2002.
- SAGISAKA, M.; YODA, S.; TAKEBAYASHI, Y.; OTAKE, K.; KITIYANAN, B.; KONDO, Y.; YOSHINO, N.; TAKEBAYASHI, K.; SAKAI, H.; ABE, M. *Langmuir*, 19, 220-225, 2003a.
- SAGISAKA, M.; YODA, S.; TAKEBAYASHI, Y.; OTAKE, K.; KONDO, Y.; YOSHINO, N.; SAKAI, H.; ABE, M. *Langmuir*, 19, 8161-8167, 2003b.
- SAGISAKA, M.; FUJII, T.; OZAKI, T.; YODA, S.; TAKEBAYASHI, Y.; KONDO, Y.; YOSHINO, N.; SAKAI, H.; ABE, M.; OTAKE, K. *Langmuir*, 20, 2560-2566, 2004.
- SAGISAKA, M.; FUJII, T.; KOIKE, D.; YODA, S.; TAKEBAYASHI, Y.; FURUYA, T.; YOSHIZAWA, A.; SAKAI, H.; ABE, M.; OTAKE, K. *Langmuir*, 23, 2369-2375, 2007.
- SAGISAKA, M.; IWAMA, S.; HASEGAWA, S.; YOSHIZAWA, A.; MOHAMED, A.; CUMMINGS, S.; ROGERS, S. E.; HEENAN, R. K.; EASTOE, J. *Langmuir*, 27, 5772-5780, 2011.
- SAITO, S. *Journal of Supercritical Fluids*, 8, 177-204, 1995.

SANDERS, J. K. M.; HUNTER, B. K. **Modern NMR spectroscopy: A guide for chemists**. Oxford/New York: Oxford University Press, 1993.

SARBU, T.; STYRANEC, T.; BECKMAN, E. J. *Nature*, 405, 165-168, 2000a.

SARBU, T.; STYRANEC, T. J.; BECKMAN, E. J. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 4678-4683, 2000b.

SAVAGE, P. E. *Chemical Reviews*, 99, 603-621, 1999.

SENAPATI, S.; KEIPER, J. S.; DESIMONE, J. M.; WIGNALL, G. D.; MELNICHENKO, Y. B.; FRIELINGHAUS, H.; BERKOWITZ, M. L. *Langmuir*, 18, 7371-7376, 2002.

SHEN, Z.; MCHUGH, M. A.; XU, J.; BELARDI, J.; KILIC, S.; MESIANO, A.; BANE, S.; KARNIKAS, C.; BECKMAN, E.; ENICK, R. *Polymer*, 44, 1491-1498, 2003.

SHERVANI, Z.; IKUSHIMA, Y. *Colloid and Polymer Science*, 277, 595-600, 1999.

SHERVANI, Z.; IKUSHIMA, Y. *New Journal of Chemistry*, 26, 1257-1260, 2002.

SHERVANI, Z.; LIU, J. C.; IKUSHIMA, Y. *Chemistry Letters*, 33, 280-281, 2004.

SHERVANI, Z.; IKUSHIMA, Y.; HAKUTA, Y.; KUNIEDA, H.; ARAMAKI, K. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 289, 229-232, 2006.

SHERVANI, Z.; LIU, J., IKUSHIMA, Y. *New Journal of Chemistry*, 28, 666-668, 2004.

SHI, C., ZHANG, J., FU, J., TANG, J. *Letters in Organic Chemistry*, 3, 932-935, 2006.

SMITH, D. H.; JOHNSTON, E. L. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 9, 33-59, 1988.

SMITH, M. B.; MARCH, J. **March's Advanced Organic Chemistry**. Hoboken: Wiley-Interscience, 2007.

SMITH, R. D.; YONKER, C. R.; FULTON, J. L.; TINGEY, J. M. *Journal of Supercritical Fluids*, 1, 7-14, 1988.

SMITH, R. D.; FULTON, J. L.; BLITZ, J. P.; TINGEY, J. M. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 781-787, 1990.

SO, M. K.; MIYAKE, Y.; YEUNG, W. Y.; HO, Y. M.; TANIYASU, S.; ROSTKOWSKI, P.; YAMASHITA, N.; ZHOU, B. S.; SHI, X. J.; WANG, J. X.; GIESY, J. P.; YU, H.; LAM, P. K. S. *Chemosphere*, 68, 2085-2095, 2007.

SOCRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: Tables and charts**. Chichester/New York: Wiley, 2001.

SPAN, R.; WAGNER, W. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25, 1509-1596 1996a.

SPAN, R.; WAGNER, W. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 25, 1509-1596, 1996b.

STEYTLER, D. C.; RUMSEY, E.; THORPE, M.; EASTOE, J.; PAUL, A.; HEENAN, R. K. *Langmuir*, 17, 7948-7950, 2001.

STONE, M. T.; DA ROCHA, S. R. P.; ROSSKY, P. J.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Physical Chemistry B*, 107, 10185-10192, 2003.

STONE, M. T.; SMITH, P. G.; DA ROCHA, S. R. P.; ROSSKY, P. J.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 1962-1966, 2004.

SU, B. G.; XING, H. B.; REN, Q. L. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 53, 1705-1707, 2008.

SUELVE, I.; ISLAS, C. A.; HEROD, A. A.; KANDIYOTI, R. *Energy & Fuels*, 15, 429-437, 2001.

SUGIHARA, G.; HAGIO, M.; TANAKA, M.; IKAWA, Y. *Journal of Colloid and Interface Science*, 123, 544-545, 1988.

SUN, Y.; SHEKUNOV, B. Y. *Journal of Supercritical Fluids*, 27, 73-83, 2003.

SUTJIADI-SIA, Y.; JAEGER, P.; EGGERS, R. *Journal of Supercritical Fluids*, 46, 272-279, 2008a.

SUTJIADI-SIA, Y.; JAEGER, P.; EGGERS, R. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 268-274, 2008b.

TANIYASU, S.; KANNAN, K.; HORII, Y.; HANARI, N.; YAMASHITA, N. *Environmental Science & Technology*, 37, 2634-2639, 2003.

TAYLOR, D. K.; KEIPER, J. S.; DESIMONE, J. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 4451-4459, 2002.

TEMTEM, M.; CASIMIRO, T.; SANTOS, A. G.; MACEDO, A. L.; CABRITA, E. J.; AGUIAR-RICARDO, A. *Journal of Physical Chemistry B*, 111, 1318-1326, 2007.

TENTHOREY, P. A.; BLOCK, A. J.; RONFELD, R. A.; MCMASTER, P. D.; BYRNES, E. W. *Journal of Medicinal Chemistry*, 24, 798-806, 1981.

TEWES, F.; BOURY, F. *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2405-2412, 2004.

TEWES, F.; BOURY, F. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 3990-3997, 2005a.

TEWES, F.; BOURY, F. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 1874-1881, 2005b.

TEWES, F.; BOURY, F. *Journal of Supercritical Fluids*, 37, 375-383, 2006.

TINGEY, J. M.; FULTON, J. L.; SMITH, R. D. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 1997-2004, 1990.

TRICKETT, K.; XING, D.; EASTOE, J.; ENICK, R.; MOHAMED, A.; HOLLAMBY, M. J.; CUMMINGS, S.; ROGERS, S. E.; HEENAN, R. K. *Langmuir*, 26, 4732-4737, 2009.

TRIOLO, F.; TRIOLO, A.; TRIOLO, R.; LONDONO, J. D.; WIGNALL, G. D.; MCCLAIN, J. B.; BETTS, D. E.; WELLS, S.; SAMULSKI, E. T.; DESIMONE, J. M. *Langmuir*, 16, 416-421, 2000.

TUCKER, S. C. *Chemical Reviews*, 99, 391-418, 1999.

TUMA, D.; WAGNER, B.; SCHNEIDER, G. M. High-pressure solubility measurement of solids in near- and supercritical fluids. In: BRUNNER, G. (ed.) **Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media**, v. Amsterdam: Elsevier, 2004.

VERDINELLI, V.; MESSINA, P. V.; SCHULZ, P. C.; VUANO, B. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 316, 131-135, 2008.

VESOVIC, V.; WAKEHAM, W. A.; OLCHOWY, G. A.; SENGERS, J. V.; WATSON, J. T. R.; MILLAT, J. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19, 763-808, 1990.

WALLEN, S. L.; SCHOENBACHLER, L. K.; DAWSON, E. D.; BLATCHFORD, M. A. *Analytical Chemistry*, 72, 4230-4234, 2000.

WEINGÄRTNER, H.; FRANCK, E. U. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 44, 2672-2692, 2005.

WELLS, S. L.; DESIMONE, J. *Angewandte Chemie-International Edition*, 40, 518-527, 2001.

WEST, P. W.; QURESHI, M.; QURESHI, S. Z. *Analytica Chimica Acta*, 36, 97-104, 1966.

WIEBE, R. *Chemical Reviews*, 29, 475-481, 1941.

WOOD, C. D.; COOPER, A. I.; DESIMONE, J. M. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, 325-331, 2004.

WYPYCH, G. **Handbook of solvents**. Toronto, New York: ChemTec, 2001.

XIONG, Y.; KIRAN, E. *Polymer*, 36, 4817-4826, 1995.

XIONG, Y.; KIRAN, E. *Review of Scientific Instruments*, 69, 1463-1471, 1998.

YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; TANIYASU, S.; HORII, Y.; OKAZAWA, T.; PETRICK, G.; GAMO, T. *Environmental Science & Technology*, 38, 5522-5528, 2004.

YAMASHITA, N.; KANNAN, K.; TANIYASU, S.; HORII, Y.; PETRICK, G.; GAMO, T. *Marine Pollution Bulletin*, 51, 658-668, 2005.

YATES, M. Z.; ONEILL, M. L.; JOHNSTON, K. P.; WEBBER, S.; CANELAS, D. A.; BETTS, D. E.; DESIMONE, J. M. *Macromolecules*, 30, 5060-5067, 1997.

YATES, M. Z.; SHAH, P. S.; JOHNSTON, K. P.; LIM, K. T.; WEBBER, S. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, 176-184, 2000.

YAZDI, P.; MCFANN, G. J.; FOX, M. A.; JOHNSTON, K. P. *Journal of Physical Chemistry*, 94, 7224-7232, 1990.

YE, W.; DESIMONE, J. M. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 4564-4566, 2000.

YONKER, C. R.; ZEMANIAN, T. S.; WALLEN, S. L.; LINEHAN, J. C.; FRANZ, J. A. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 113, 102-107, 1995.

YONKER, C. R.; PALMER, B. J. *Journal of Physical Chemistry A*, 105, 308-314, 2001.

YONKER, C. R.; HOFFMANN, M. M. NMR Investigation of High-Pressure, High-Temperature Chemistry and Fluid Dynamics. In: SUN, Y.-P. (ed.) **Supercritical fluid technology in materials science and engineering: Synthesis, properties, and applications**, v. New York: Marcel Dekker, 2002.

ZHOU, S.; CHU, B.; DHADWAL, H. S. *Review of Scientific Instruments*, 69, 1955-1960, 1998.

ZHU, Y.-P.; ROSEN, M. J.; VINSON, P. K.; MORRALL, S. W. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2, 357-362, 1999.

ZIELINSKI, R. G.; KLINE, S. R.; KALER, E. W.; ROSOV, N. *Langmuir*, 13, 3934-3937, 1997.

ZULAUF, M.; EICKE, H. F. *The Journal of Physical Chemistry*, 83, 480-486, 1979.