



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES
GLICOSÍDICOS A PARTIR DA AMIOSE E ALQUIL FENÓIS
EXTRAÍDOS DO LCC.**

Francisco Célio Feitosa de França

Tese submetida à Coordenação do Programa de Pós-graduação em Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Química Inorgânica.

**Fortaleza-Ceará
2007**

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES
GLICOSÍDICOS A PARTIR DA AMILOSE E ALQUIL
FENÓIS EXTRAÍDOS DO LCC.**

Francisco Célio Feitosa de França

ORIENTADORA: NÁGILA MARIA PONTES SILVA RICARDO

F881s França, Francisco Célio Feitosa de

Síntese e caracterização de surfactantes glicosídicos a partir da amilose e alquil fenóis extraídos do LCC [manuscrito] / Francisco Célio Feitosa de França

144 f. ; enc.

Orientadora: Nágila Maria Pontes Silva Ricardo

Co-orientadora: Sandra de Aguiar Soares

Área de concentração: Química de polímeros

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008

1. Líquido da castanha de caju 2. Surfactantes glicosídicos - Caracterização
3. Surfactantes glicosídicos – Síntese 4. Tensão superficial I. Ricardo,
Nágila Maria Pontes Silva (orient.) II. Universidade Federal do Ceará –
Pós-Graduação em Química III. Título

CDD 547

O presente trabalho foi desenvolvido sob orientação da **Profa. Dra. Nágila Maria Pontes Silva Ricardo**, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

À Deus, porque Ele é bom; porque a sua benignidade é para sempre; porque Ele é a minha força e o meu cântico; porque Ele me salvou. A Ele toda honra e glória, agora e para todo o sempre.

Aos meus pais, **Antônio Feitosa da Silva** e **Maria Emilce de França** pelo amor e carinho e por terem contribuído para minha formação pessoal.

Aos meus irmãos: Assis, Valdeci, Júnior (em memória), Gilvan, Max, Francisca e Antônia (em memória), pelos momentos em família.

A professora Nágila, por sua amizade, companheirismo, dedicação, zelo, conhecimentos transmitidos e profissionalismo.

A Cleidiane por ter sido uma grande amiga e companheira durante todo o período do doutorado, pelo seu carinho, amizade e compreensão.

Agradecimentos

A Deus que me proporcionou todas as vitórias até aqui.

Ao grupo de polímeros, professores e alunos, pela acolhida e integração.

A professora Nágila pela amizade e orientação durante minha graduação, iniciação científica, mestrado e doutorado.

A professora Sandra Soares por sua co-orientação e valiosa ajuda durante a ausência da professora Nágila.

A professora Judith pela paciência e compreensão, pelo seu profissionalismo e apoio.

A Leônia por ter sido, amiga e ao mesmo tempo irmã e por sua ajuda durante as correções.

A Cleidiane por sua ajuda e valiosa contribuição como bolsista de iniciação científica.

Aos meus amigos, Júnior, Dráulio e Neto pela amizade, carinho e ajuda em todos os momentos.

Aos amigos do grupo de polímeros, Durcilene, Pablyana, Cristina, Jeanny, Marília, Elenir, Janaína, Sávio, Ellen, Helder, Guilherme, Paulo, Ana Paula, Flávia, Roberto, Raquel, Aline, Clara, Fabrício, Rafael, Maslândia, Matheus, Iana, Iara, Igor, Samira, João Victor, Nádia, Érico, Karine, Paulo Graziane, pelo companheirismo, ajuda e carinho ao longo desses quatro anos de trabalho e estudo.

Aos amigos do Laboratório de Bioinorgânica, Karine, Ordelei, Régia, Solange, Ana Lúcia e Adilson, pela amizade.

Aos funcionários e amigos Tereza, Orlando e Sr. Rodrigues pelo carinho, respeito e a constante disposição em cooperar.

“E, de mais disto, filho meu, atenta: não há limite para fazer livros, e o muito estudar enfado é da carne”.

“De tudo o que se tem ouvido, o fim é: Teme a Deus, e guarda os seus mandamentos; porque este é o dever de todo homem”.

Eclesiastes 12; 12-13.

ÍNDICE

	pág.
1. INTRODUÇÃO	1
<i>1.1. Considerações Sobre a Amilose</i>	5
<i>1.2. Considerações Sobre o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)</i>	7
<i>1.2.1 – LCC natural e técnico</i>	10
<i>1.2.2. Componentes do LCC</i>	12
<i>1.2.2.1. Ácido anacárdico</i>	12
<i>1.2.2.2. Cardanol</i>	13
<i>1.2.2.3. Cardol</i>	14
<i>1.2.2.4. 2-Metilcardol</i>	15
<i>1.2.2.5. Cardanol</i>	16
<i>1.2.3 – Principais Aplicações do Cardanol e seus Derivados</i>	18
2. OBJETIVOS	21
<i>2.1. Objetivo geral</i>	21
<i>2.2. Objetivos específicos</i>	21
3. PARTE EXPERIMENTAL	22
<i>3.1. Materiais utilizados</i>	22
<i>3.1.1. Amilose</i>	22
<i>3.1.2. Solventes e Reagentes</i>	22
<i>3.1.3. Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)</i>	22
<i>3.2. Metodologia</i>	22
<i>3.2.1. Obtenção da amilose</i>	25
<i>3.2.2. Extração do líquido da casca da castanha do caju (LCC) [166-168]</i>	27
<i>3.3. Isolamento dos constituintes do LCC [169, 170]</i>	29
<i>3.3.1. Isolamento do ácido anacárdico a partir do LCC</i>	29
<i>3.3.2. Separação do cardol e cardanol</i>	30
<i>3.3.2.1. Separação do cardanol</i>	30

3.3.2.2. Separação do cardol	31
3.4. Obtenção da amilose [181]	35
3.5. Pré-tratamento da amilose e acetilação da amilose [182], [183]	35
3.6. Hidrólise do triacetato de amilose [184]	35
3.7. Determinação do grau de substituição (DS) e percentagem de acetilação	36
3.8. Síntese do Malto Oligossacarídeo Peracetilado Bromado (MOPB) [187]	37
3.9. Preparação dos surfactantes glicosídicos derivados do cardanol, cardol e ácido anacárdico [188].	38
3.9.1. Reação de condensação	38
3.9.2. Reação de desacetilação [189]	39
3.10. Preparação do cardanol sulfonado (SPDP) [190, 191]	40
3.10.1. Método 1	40
3.10.2. Método 2	41
3.11. Preparação do anacardato de sódio [192]	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
4.1. Infravermelho	42
4.1.1. Materiais de partida – líquido da casca da castanha de caju e seus componentes [193]	42
4.1.2. FT-IR para a amilose e seus derivados [196]	47
4.1.2.1. Acetilação	48
4.1.3. Hidrólise	49
4.1.4. Desacetilação	49
4.1.5. Extensão da reação de acetilação	49
4.1.6. Extensão da reação de hidrólise	50
4.1.7. Surfactantes alquil fenólicos.	50
4.1.7.1. FT-IR para o cardanol sulfonado (SPDP) [199]	50
4.1.7.2. FT-IR para o anacardato de sódio [201].	52
4.1.7.3. FT-IR para os surfactantes alquilfenil glicosídicos [204]	54
4.2. Grau de substituição (DS) e percentagem de acetilação	55
4.3. Estudo cromatográfico (GPC) [207]	56
4.4. Comportamento de agregação no estado puro	57

<i>4.4.1. Análise térmica [208]</i>	57
<i>4.4.1.1. TGA [209]</i>	57
<i>4.4.1.2. DSC</i>	63
<i>4.4.1.2.1. Materiais de partida</i>	63
<i>4.4.1.2.2. surfactantes</i>	64
<i>4.4.2. XRD</i>	68
<i>4.5. RMN ¹H e ¹³C [210]</i>	73
<i>4.5.1. RMN ¹H – Materiais de partida: LCC natural [211]</i>	73
<i>4.5.2. Malto oligossacarídeo derivado da amilose [223]</i>	83
<i>4.5.2.1. Surfactantes [224]</i>	84
<i>4.6. Comportamento de agregação em solução</i>	97
<i>4.6.1. Tensão superficial</i>	97
5. SUMÁRIO DOS RESULTADOS	104
6. CONCLUSÕES	106
7. REFERÊNCIAS	107

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
<i>Figura 1. Modelo 2D esquemático de uma parte de uma rede de amilose retrogradada. Os bastões cinza correspondem as duplas hélices.</i>	6
<i>Figura 2. Modelo 2D esquemático de uma parte de uma rede de amilopectina retrogradada. Os bastões cinza correspondem as duplas hélices.</i>	6
<i>Figura 3. Estrutura química dos MPOE-bloc-amilose.....</i>	6
<i>Figura 4. (a) Corte transversal da castanha (b) corte longitudinal ao longo da linha natural de clivagem realizado para a remoção da amêndoa.....</i>	7
<i>Figura 5. Estruturas dos principais componentes do LCC.....</i>	8
<i>Figura 6. Catálise ácida e catálise básica de fenóis.....</i>	9
<i>Figura 7. Condensação de fenóis.....</i>	9
<i>Figura 8. Condensação de polifenóis para formar a baquelite.....</i>	10
<i>Figura 9. Reação para descarboxilação do ácido anacárdico.....</i>	10
<i>Figura 10. Estruturas do cardanol.....</i>	17
<i>Figura 11. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) LCC técnico; (B) Cardanol derivado do LCC técnico; (C) Cardol derivado do LCC técnico.....</i>	43
<i>Figura 12. Espectro de absorção na região do infravermelho: Frações obtidas a partir do LCC natural (A): (B) ácido anacárdico, (C) cardanol e (D) cardol.....</i>	45
<i>Figura 13. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) Amilose acetilada e (B) Amilose.....</i>	47
<i>Figura 14. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) Cardanol sulfonado (fração orgânica) e (B) Cardanol.....</i>	50
<i>Figura 15. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) Anacardato de sódio (fração orgânica) e (B) Ácido anacárdico.....</i>	52
<i>Figura 16. Espectros FTIR dos alquilfenil oligoglicosídeos: (a) cardil oligoglicosídeo, (b) cardanil oligoglicosídeo e (d) anacardil oligoglicosídeo.....</i>	54
<i>Figura 17. Cromatograma de GPC para o LCC técnico e cardanol.....</i>	56
<i>Figura 18. Cromatograma de GPC para o anacardil glicosídeo.....</i>	56
<i>Figura 19. Cromatograma de GPC para o cardil glicosídeo.....</i>	57
<i>Figura 20. Cromatograma de GPC para o cardanil glicosídeo.....</i>	57

<i>Figura 21. Curvas TGA para o LCC natural e seus componentes:</i>	58
<i>Figura 22. Curvas DTGA para o LCC natural e seus componentes:</i>	58
<i>Figura 23. Curva TGA para o LCC natural.</i>	60
<i>Figura 24. Curva TGA para o Cardanol natural.</i>	60
<i>Figura 25. Curva TGA para o Cardol natural.</i>	60
<i>Figura 26. Curvas TGA para os surfactantes sintetizados: — cardil oligoglicosídeo, --- cardanil oligoglicosídeo, anacardil oligoglicosídeo</i>	61
<i>Figura 27. Curvas DTGA para os surfactantes sintetizados: — cardil oligoglicosídeo, --- cardanil oligoglicosídeo, anacardil oligoglicosídeo</i>	61
<i>Figura 28. Curva TGA para o cardilglicosídeo</i>	62
<i>Figura 29. Curva TGA para o cardanilglicosídeo</i>	62
<i>Figura 30. Curva TGA para o anacardil glicosídeo.</i>	62
<i>Figura 31. Curvas DSC para os materias de partida:</i>	63
<i>Figura 32. Efeito das insaturações em uma cadeia alquilica</i>	64
<i>Figura 33. Curvas DSC para os surfactantes sintetizados: — cardil oligoglicosídeo, --- cardanil oligoglicosídeo, anacardil oligoglicosídeo</i>	66
<i>Figura 34. Curvas DSC para os surfactantes sintetizados: expansões das regiões entre 50-125 °C e 50-120 °C, — cardil oligoglicosídeo, --- cardanil oligoglicosídeo, anacardil oligoglicosídeo</i>	66
<i>Figura 35. Influência do grau de insaturação sobre a temperatura de transição T_{g-l}</i>	67
<i>Figura 36. Influência do grau de insaturação sobre a temperatura de transição T_m</i>	67
<i>Figura 37. Difratoograma de raios-x de amostras pulverizadas de anacardato de cálcio, cardanil</i>	68
<i>Figura 38. Difratoograma de raios-x de amostras pulverizadas de amido de milho com alto teor de amilose hidrolizado por ácido</i>	68
<i>Figura 39. Difratoograma de raios-x de amostras pulverizadas de amido de milho com alto teor de amilose (deslipidificado) hidrolizado por ácido</i>	69
<i>Figura 40. Modelo proposto para o cristal do surfactante cardil puro.</i>	70
<i>Figura 41. Modelo proposto para o cristal do surfactante cardanil puro.</i>	71
<i>Figura 42. Modelo proposto para o cristal do surfactante anacardil puro.</i>	72
<i>Figura 43. Espectro RMN 1H do LCC natural</i>	73
<i>Figura 44. Espectro RMN 1H do LCC técnico</i>	74
<i>Figura 45. Espectro RMN ^{13}C do LCC natural</i>	76

<i>Figura 46. Espectro RMN ¹³C do LCC técnico.....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 47. Espectro COSY do cardanol técnico.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 48. Espectro HMQC do LCC natural.....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 49. Espectro HMQC do LCC técnico.....</i>	<i>80</i>
<i>Figura 50. Espectro HMQC do ácido anacárdico extraído por CO₂ supercrítico.</i>	<i>81</i>
<i>Figura 51. Espectro RMN ¹H do cardanol técnico.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 52. Espectro RMN ¹³C do cardanol técnico.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 53. Espectro RMN ¹H do cardanil oligoglicosídeo.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 54. Espectro RMN ¹H do cardil oligoglicosídeo.....</i>	<i>89</i>
<i>Figura 55. Espectro RMN ¹³C do cardanil oligoglicosídeo.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 56. Espectro RMN ¹³C do cardil oligoglicosídeo.....</i>	<i>90</i>
<i>Figura 57. Espectro COSY do cardanil oligoglicosídeo.....</i>	<i>91</i>
<i>Figura 58. Expansão do espectro COSY para o cardanil oligoglicosídeo (cauda-cadeia lateral).....</i>	<i>92</i>
<i>Figura 59. Espectro HMQC do cardanil oligoglicosídeo.</i>	<i>93</i>
<i>Figura 60. Expansão espectro HMQC para o cardanil oligoglicosídeo.....</i>	<i>93</i>
<i>Figura 61. Expansão do espectro HMQC para o cardanil oligoglicosídeo (grupo cabeça).</i>	<i>94</i>
<i>Figura 62. Relações espaciais observadas no espectro NOESY dos alquilfenil oligoglicosídeos.....</i>	<i>94</i>
<i>Figura 63. Espectro NOESY para o cardanil oligoglicosídeo.....</i>	<i>95</i>
<i>Figura 64. Expansão do espectro NOESY para o cardanil oligoglicosídeo (grupo cabeça).</i>	<i>95</i>
<i>Figura 65. Grau de polimerização versus tempo de extração.....</i>	<i>96</i>
<i>Figura 66. Isoterma de tensão superficial versus ln c para os alquilfenil glicosídeos derivados da amilose e constituintes do LCC: (■) cardil glicosídeo, (▲) cardanil glicosídeo e (●) anacardil glicosídeo, (○) sal de sódio do cardanol sulfonado.....</i>	<i>97</i>
<i>Figura 67. Dependência da área por molécula com as características estruturais dos surfactantes.....</i>	<i>99</i>
<i>Figura 68. Estruturas dos surfactantes sintetizados neste trabalho exibindo as diferenças estruturais em relação ao cardanil oligoglicosídeo: cardil – uma hidroxila no C-5, anacardil – uma carboxila no C-2, sal de sódio do cardanol sulfonado – um grupo SO₃⁻ no C-4.</i>	<i>100</i>
<i>Figura 69. Modelo micelar proposto para o surfactante cardil.</i>	<i>101</i>
<i>Figura 70. Modelo micelar proposto para os surfactantes cardanil e anacardil.....</i>	<i>102</i>
<i>Figura 71. Modelo micelar proposto para o surfactante do sal de sódio do cardanol sulfonado.</i>	<i>103</i>

ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
<i>Tabela 1. Composição dos componentes fenólicos do LCC natural e industrial</i>	<i>11</i>
<i>Tabela 2. Composição do ácido anacárdico determinada por técnicas variadas. [99]</i>	<i>13</i>
<i>Tabela 3. Composição do cardanol determinada por técnicas variadas. [112]</i>	<i>14</i>
<i>Tabela 4. Composição dos constituintes do cardol determinada por técnicas variadas. [123]</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 5. Composição do 2-metilcardol determinada por técnicas variadas. [134]</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 6. Composição dos componentes fenólicos do LCC obtida por cromatografia de camada delgada e espectrometria de massa [139]</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 7. Rendimentos dos processos de extração e fracionamento dos LCCs natural e técnico e seus constituintes.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 8. Rendimentos dos processos de extração e fracionamento dos LCCs natural e técnico e seus constituintes.....</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 9. Atribuições das principais bandas de absorção para o LCC técnico (LCCT), cardol técnico (C₁T), e cardanol técnico (C₂T) [194].....</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 10. Atribuições das principais bandas de absorção para o LCC natural (LCCN), cardol natural (C₁N), cardanol natural (C₂N) e ácido anacárdico (A₁) [195].</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 11. Atribuições das principais bandas de absorção para a amilose (Am₁) e para triacetato de amilose (Am₂) [197, 198].</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 12. Atribuições das principais bandas de absorção para o cardanol (C₁) e para o cardanol sulfonado (C_S) [200].</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 13. Atribuições das principais bandas de absorção para o ácido anacárdico e para o anacardato de sódio (A₂) [202, 203].</i>	<i>53</i>
<i>Tabela 14. Atribuições das principais bandas de absorção para os surfactantes alquilfenil glicosídicos [205].</i>	<i>55</i>
<i>Tabela 15. Estruturas dos surfactantes estudados</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 16. Temperatura de decomposição (picos DTG) para os materiais de partida estudados.....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 17. Temperatura de decomposição para os alquilfenil oligoglicosídeos estudados. .</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 18. Composição do LCC natural e seus constituintes.....</i>	<i>64</i>

<i>Tabela 19. Temperaturas de transição (T_m e T_{g-1}) para duas séries de anfifílicos glicosídicos alquilfenílicos.</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 20. Atribuições das absorções de RMN 1H para o cardanol técnico com os valores das integrais e multiplicidade dos sinais.....</i>	<i>75</i>
<i>Tabela 21. Principais absorções para carbonos e hidrogênios do anel aromático e cadeia lateral dos principais constituintes do LCC.....</i>	<i>83</i>
<i>Tabela 22. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o cardil oligoglicosídeo.....</i>	<i>86</i>
<i>Tabela 23. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o cardanil oligoglicosídeo.....</i>	<i>87</i>
<i>Tabela 24. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o anacardil oligoglicosídeo.....</i>	<i>88</i>
<i>Tabela 25. Valores de tensão superficial (γ_{cmc}), cmc, excesso interfacial (Γ), área por molécula (A) e pressão superficial (π) [230].....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 26. Valores dos parâmetros críticos de empacotamento “PCE”, $A'/A = v/AI_c$, para os surfactantes estudados e sua correlação com o tipo de emulsão esperada [231].....</i>	<i>98</i>

ABREVIATURAS

Am₁	Amilose
Am₂	Triacetato de amilose
A₁	Ácido anacárdico
A₂	Anacardato de sódio
A	Área por molécula
A/O	Emulsão água-óleo
APG	Alquil poliglicosídeo
AFE	Alquil fenol etoxilado
AM	Alaranjado de metila
C₁T	Cardol técnico
C₂T	Cardanol técnico
C₁N	Cardol natural
C₂N	Cardanol natural
C₁	Cardanol
C_s	Cardanol sulfonado
CNSL	Cashew nut shell liquid
CCP09	Clone CCP09
DAP	2,3-, 2,5-, 2,6-diaminopiridina
d	dubleto
ddd	Dubleto de duplo dubleto
δ_{as}	Deformação angular assimétrica
δ_s	Deformação angular simétrica

DS	Degree of substitution
DMSO	Dimetil sulfóxido
DTGA	Derivative thermogravimetric analysis
DSC	Differential scanning calorimetry
F	forte
f	fraca
GS	Grau de substituição
γ_{mc}	Tensão superficial
ICSD	Inorganic crystal structure data base
LCC	Líquido da casca da castanha de caju
LCCT	LCC técnico
LCCN	LCC natural
MOPB	Malto oligossacarídeo peracetilado bromado
MPOE	Metoxi poli (óxido de etileno)
MF	Muito fraca
M	média
m	múltiplo
NaSPDP	Sal de sódio do cardanol sulfonado
NTL	Nanotubos lipídicos
O/A	Emulsão óleo-água
π	Pressão superficial
3-PDP	3-pentadecyl phenol
POE	Poli (óxido de etileno)
PA	Porcentagem de acetilação

PM	Peso molecular
PCE	Parâmetro crítico de empacotamento
quin	quinteto
s	singleto
SE	Surfactantes esteróis
t	tripleto
Γ	Excesso interfacial
τ	Twist
T_{g-l}	Temperatura de transição gel-líquido
T_e	Temperatura de ebulição
T_m	Temperatura de fusão

RESUMO

Surfactantes não iônicos são sintetizados a partir de matérias-primas renováveis tais como álcoois graxos e açúcares. Exibem segurança dermatológica, biodegradabilidade e excelentes propriedades de superfície ativa, tal como uma boa molhabilidade, boa produção de espuma e boa habilidade de limpeza.

O presente trabalho trata da síntese e caracterização de surfactantes alquil poliglicosídicos cuja parte hidrofílica é constituída de oligossacarídeos derivados da degradação da amilose e a parte hidrofóbica é constituída de lipídios fenólicos que constituem o Líquido da Castanha do Caju (LCC). A reação de condensação entre as partes hidrofílica e hidrofóbica foi realizada através da reação de Koenig-Knorr com algumas modificações.

A caracterização estrutural dos surfactantes foi acompanhada por ressonância magnética nuclear (RMN) juntamente com a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV). As duas técnicas evidenciaram bandas características de anéis aromáticos, anéis glicosídicos, olefinas e parafinas (alifáticos). Os picos cruzados do espectro NOESY mostraram que a conformação preferida das unidades glicosídicas nos grupos cabeça é do tipo 4C_1 com uma configuração anomérica α .

O comportamento térmico dos surfactantes bem como seu comportamento em solução (auto-associação) é fortemente dependente de suas características estruturais (grupo cabeça e cauda hidrofóbica).

Medidas de tensão superficial mostraram que os valores da Concentração Micelar Crítica (CMC) para os surfactantes estudados são comparáveis aos valores citados na literatura para surfactantes não iônicos

O estudo da isoterma de tensão superficial *versus* logaritmo natural da concentração indicou que o comportamento de agregação dos alquilfenil glicosídeos é dependente de suas características estruturais.

Os valores de área por molécula “A” indicam que os cardil glicosídeos provavelmente formam agregados menores do que os cardanil e anacardil glicosídeos. Considerações teóricas sobre os dados de parâmetros críticos de empacotamento (PCE) indicam que os principais tipos de agregados são do tipo vesículas e bicamadas, indicando a possibilidade da formação de nanotubos por auto-associação uma vez que estas estruturas são intermediárias e que antecedem a formação de nanoestruturas em solução.

ABSTRACT

Nonionic surfactants are synthesised from renewable raw materials such as fat acids and sugars. They are dermatological safe, biodegradable and provide excellent surface active properties, such as good wettability, good foaming production and good cleaning ability.

The present work deals with the synthesis and characterization of alkyl polyglycosides where the hydrophilic part is constituted of oligosaccharides derived from the degradation of amylose and the hydrophobic part is constituted from phenolics lipids which constitute the cashew nut shell liquid (CNSL). The condensation reaction between the hydrophilic and hydrophobic parts is the usual Koenig-Knorr reaction with some modifications.

The structural characterization of the surfactants was followed by nuclear magnetic resonance (NMR) together with Fourier transform IR spectroscopy (FT-IR). The two techniques showed evidence of characteristics bands of aromatic rings, glycosides rings, olefin and paraffin. The cross-peak NOESY spectra demonstrated that the preferred conformation of the glycosidic units in the head groups was of 4C_1 type with an anomeric α configuration.

The thermal behaviour of the surfactants as well as their behaviour in solution (self-assembly) is strongly dependent of its structural characteristics (head group and hydrophobic tail).

Measures of surface tension demonstrated that the Critical Micelle Concentration (CMC) values for the surfactants studied were comparable to the values cited for the nonionic surfactants in the literature.

The isothermic study of surface tension *versus* the concentration natural logarithm indicates that the aggregation behaviour of the alkylphenyl glycosides is dependent of its structural characteristics.

The values of the area per molecule "A" indicate that cardyl glycosides probably form larger aggregates than cardanyl e anacardyl glycosides. Theoretical considerations about the critical packing parameters (CPP) data showed that the major kinds of aggregates are of vesicles and bilayer types indicating the possibility of nanotubes formation by self-assembly once these structures are intermediaries that anticipate the nanostructure formation in solution.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um crescente interesse no uso de produtos naturais para a síntese de anfifílicos (surfactantes) não iônicos inéditos, uma vez que estes materiais oferecem oportunidades únicas [1]. Aos vários tipos de surfactantes preparados tem-se incorporado elementos estruturais especiais, conferindo propriedades anfifílicas interessantes do ponto de vista industrial, (propriedades emulsificantes, dispersantes, agentes de flotação, baixos valores de cmc, propriedades dermatológicas, etc.) ambiental, farmacológico ou biológico (baixa toxicidade, biocompatibilidade, biodegradabilidade, bons carreadores e solubilizadores de drogas, etc) [2].

Surfactantes não iônicos estão se tornando muito importantes por serem compatíveis com muitos outros e solúveis em água e em muitos outros solventes orgânicos. Como representantes dessa classe destacam-se dois tipos bastante utilizados na indústria, os alquil poliglicosídeos (APG) [3] e os alquil fenóis etoxilados (AFE) [4], e mais recentemente os surfactantes esteróis (SE) [5] (esteróis etoxilados e esteril glicosídeos).

A preocupação com a proteção ambiental e efeitos toxicológicos de surfactantes na natureza tem tornado a biodegradabilidade um importante fator na aceitação de um anfifílico [6]. As propriedades toxicológicas e ambientais de surfactantes à base de produtos de óleos naturais não são necessariamente melhores do que aquelas de surfactantes obtidos a partir de produtos derivados do petróleo. Porém, fatores tais como o ciclo de vida e fontes de matérias-primas de baixo custo, bem como o custo de transporte podem ser estudados. Os aspectos do ciclo de vida a serem considerados são: a biodegradabilidade e toxicidade, isto é, quanto tempo é tomado por uma planta de tratamento de efluentes de esgotos para degradá-lo e a ecotoxicidade dos produtos da degradação deste. Além disso, deve-se ressaltar o processo de síntese observando fatores tais como: número de etapas necessárias, quantidade de dióxido de carbono produzida, e a toxicidade dos produtos laterais e resíduos produzidos.

Várias classes de anfifílicos (peptídios modificados por lipídios, bola-anfifílicos, e conjugados açúcar-lipídio) são conhecidas por formarem estruturas nanotubulares leves, “soft”, as quais representam uma arquitetura potencialmente poderosa gerada por meio da auto-associação [7]. Um exemplo de conjugados açúcar-lipídio são os cardanóis derivatizados de açúcares, os quais consistem de um grupo cabeça carboidrato e uma cadeia alquílica alifática conectada por meio de um grupo fenila. Sob condições ótimas de solução, estes alquilfenil-glicopiranosídeos formam em dispersões aquosas agregados fibrosos de nanotubos, particularmente quando a cadeia alquílica é insaturada conduzindo a uma estrutura

curva que induz quiralidade supramolecular [8]. Todavia, apesar da habilidade de uma ampla faixa de compostos se associarem em fibras espirais, nenhuma regra clara para modelagem foi formulada. Por esta razão, várias estratégias combinatórias para sintetizar nanotubos a base de lipídios têm sido realizadas [9]. Especificamente, combinando-se monossacarídeos simples, ácidos graxos, e conectores diamino-aromáticos, pode-se gerar uma biblioteca de produtos variando de fibras que faltam regularidade estrutural a nanotubos altamente uniformes. Dordick e col. utilizaram três monossacarídeos (β -D-glicose, β -D-galactose e β -D-manose), três ácidos graxos (esteárico, oleico e linoleico), e seis conectores diamino-aromáticos (2,3-; 2,5-; 2,6-diaminopiridina (DAP) 1,2-; 1,3- e 1,4-diaminobenzeno) [10]. Fuhrhop e col. estudaram a morfologia de anfifílicos afetados pela introdução de diferentes partes hidrofílicas tais como açúcares do tipo glicose e galactose, açúcares acíclicos, e aminoácidos [11]. Shimizu e col. realizaram um estudo sistemático da influência do número e posição de unidades com duplas ligações na auto-associação de anfifílicos sintéticos [12]. Nas duas últimas décadas, vários grupos de pesquisa têm despertado interesses pela síntese e aplicação de nanotubos lipídicos (NTL) [13]. NTLs com uma cavidade oca ampla e de dimensões submicro têm recebido bastante interesse devido sua semelhança estrutural em relação aos nanotubos carbônicos quanto ao tamanho, formação de cilindros ocos bem definidos, propriedades químicas e físicas potenciais [14], e por se associarem espontaneamente em uma morfologia desejada sem a necessidade de instrumentos especiais e consumo de energia [15]. Esta característica é um fascinante caráter da auto-associação molecular, quando se desejam fabricar uma nanoestrutura tal como as estruturas tubulares. Embora um limitado número de lipídios naturais e sintéticos tenha sido bem divulgado por auto-associarem em estruturas tubulares, não há em princípio um guia definitivo para regular a morfologia nanotubular. Até mesmo depois de incubação prolongada, dispersões aquosas que incluem estruturas tubulares auto-associadas contêm, em alguns casos, espirais retorcidas ou helicoidais e vesículas, as quais precedem a formação nanotubular como intermediários [16]. Nesta consideração, Kulkarni e col. examinaram cuidadosamente a auto-associação de galactosilceramidas em estruturas tubulares dependentes do comprimento total da cadeia acila contendo uma única ligação dupla cis [17]. Para controlar os diâmetros exteriores dos nanotubos, vários grupos de pesquisa desenvolveram metodologias incluindo a auto-associação assistida por íon-metal, misturas binárias de lipídios, e modificações químicas sutis das estruturas moleculares. Embora estas abordagens tenham produzido notáveis mudanças nos diâmetros externos, os detalhes acerca da homogeneidade morfológica global são desconhecidos [18]. Shimizu e col. reportaram a funcionalização e o comportamento de auto-associação quiral de uma série de

lipídios glicopiranosilamida em estruturas cilíndricas ocas, fortemente dependentes da posição de uma ligação dupla cis nas moléculas com cadeias hidrocarbônicas contendo 18 átomos de carbono [19]. Entre várias morfologias de tais geometrias de tamanhos nanométricos restritos, estruturas ocas unidimensionais provêm uma variedade de aplicações potenciais como canais para dispositivos nanofluidicos, modelos para a formação de nanofios metálicos, e poros de tamanhos seletivos para dispositivos analíticos e/ou armazenamento [20]. Douliez e col. reportaram a observação e caracterização de microtubos a partir de uma nova mistura de lipídio de baixo custo envolvendo o sal etanolamina do ácido esteárico 12 hidróxi [21]. Shimizu e col. relataram a síntese e as propriedades físicas de uma série de N-(2-aminoetil)-N'-(β -D-glicopiranosil)-alcanediamida 1(n) com diferentes comprimentos da cadeia oligometilênica (n = 12, 14, 16, 17, 18 e 20) [22]. Recentemente Shimizu e col. reportaram a síntese e o comportamento de auto-associação do bolanfílico não simétrico N-(2-aminoetil)-N'-(β -D-glicopiranosil)-icosanodiamida [23].

Nanotubos carbônicos são materiais representativos de tamanho nanométrico bem conhecidos, com uma estrutura cilíndrica oca. Porém, para propósitos de estudos e aplicações de soluções aquosas em tais geometrias confinadas, nanotubos carbônicos podem ser impróprio devido suas superfícies internas e externas serem hidrofóbicas. É inerentemente difícil introduzir água dentro de suas cavidades hidrofóbicas e os dispersar bem em água a menos que suas superfícies sejam modificadas [24]. Por outro lado, nanotubos lipídicos obtidos pela auto-associação, por exemplo, do cardanil glicosídeo, apresentam superfícies interna e externa hidrofílicas [25].

Oligoglicosídeos alquil fenílicos, semelhantemente aos cardanóis derivatizados por açúcares, são moléculas anfifílicas com grupos cabeça oligossacarídicos como parte hidrofílica e um grupo fenila ligado a uma cadeia alquílica longa como parte hidrofóbica. Estes podem ser sintetizados por glicosilação de alquilfenóis e alquilresorcinóis naturais obtidos a partir do líquido da casca da castanha de caju (LCC) com oligossacarídeos peracetilados obtidos a partir da amilose via método de Köening-Knorr com algumas modificações [26-28]. Oligoglicosídeos alquilfenílicos também podem formar NTL com superfícies hidrofílicas por auto-associação, isto é, em ambas as superfícies exterior e interior dos nanotubos estão presentes grupos cabeças hidrofílicos. NTLs com diferentes superfícies exterior e interior são nano arquiteturas intrigantes aplicáveis a modificações específicas de superfícies externa e interna, recheio seletivo de nano materiais em cilindros ocas, liberação controlada de drogas, e a criação de modelos para a fabricação de materiais inorgânicos [29].

As propriedades de moléculas surfactantes no estado puro ou em solução dependem do balanço e interação entre as partes hidrofílica e hidrofóbica. Na tentativa de melhorar ou modificar tais propriedades, várias alterações na estrutura convencional de surfactantes foram introduzidas, como por exemplo, a variação do tamanho da cadeia hidrofóbica e/ou grupo hidrofílico tipo de grupo cabeça e/ou cauda, número de grupos cabeça e cauda, espaçadores etc [30-32]. Além disso, estas modificações conferem várias outras propriedades desejáveis tais como: funcionalização, reatividade, fotossensibilidade, atividade fungicida ou bactericida, etc [33]. A síntese de novos surfactantes com aplicação no campo da medicina, fármacos ou biomateriais atualmente têm crescido bastante, entretanto, pouca atenção tem sido dada ao comportamento em solução dos vários tipos de surfactantes sintetizados [34-35]. Surfactantes a base de açúcares e agliconas derivados de produtos naturais têm atraído interesse não apenas por eles exibirem boas propriedades de superfície ativa ou por serem dermatologicamente seguros, mas também porque são atóxicos e biodegradáveis. Além disso, devido a sua importância em sistemas biológicos auto-associados tais como nos sistemas nanoestruturados e no sistema de reconhecimento molecular [36-37].

A análise termogravimétrica (TGA) bem como os dados termodinâmicos obtidos por medidas de tensão superficial fornecem importantes informações acerca das interações entre moléculas adjacentes nos agregados anfifílicos, por isso é possível prever com bom acerto os tipos de associações dos surfactantes tanto em solução como no estado puro [38-39].

Embora o Brasil esteja colocado entre os três maiores produtores de castanha de caju do mundo, um dos principais derivados deste produto – O líquido da casca da castanha de caju (LCC), devido seu baixo valor agregado, não representa um volume significativo em termos de exportação [40]. Observando esta contradição, vários grupos de pesquisa têm dedicado seu tempo para investigar a química e aplicação do LCC, e de seus derivados, em diferentes áreas como, indústrias automobilísticas, farmacêuticas, cosméticos, etc [41-44].

O LCC é um líquido marron escuro e é uma das fontes naturais mais ricas em fenóis. Seus constituintes apresentam um anel aromático contendo uma cadeia alquílica lateral com 15 átomos de carbono, na qual o grau de insaturação varia de um a três [45].

1.1. Considerações Sobre a Amilose.

A amilose que é obtida a partir do amido é um polissacarídeo essencialmente linear composto de unidades D-glicosilas unidas α (1— 4) enquanto que a amilopectina consiste de segmentos de amilose curtos altamente ramificados através de ligações α (1— 6) [46]. As formas e dimensões destas macromoléculas em solução, especificamente amilose, têm sido estudadas principalmente usando espalhamento de luz [47-49]. A conformação global da amilose em solução aquosa diluída foi mostrada ser uma espiral aleatória em água pura [47] e espiral aleatória mais ou menos estendida em KOH [48] ou DMSO [47]. Soluções aquosas de amilose ou amilopectina são bem conhecidas por serem estáveis. Sob resfriamento e envelhecimento, o gel precipita, e/ou cristaliza, dependendo da concentração da amostra e seu peso molecular. Este fenômeno especificamente chamado “retrogradação” (Figuras 1 e 2) para produtos do amido têm sido descrito em um número de relatos com amido e amilose, usando diferentes técnicas: reologia [50, 51], espalhamento de raio-X (“Small e Wide angle”) [52-57], RMN ^{13}C no estado sólido [58], espalhamento de neutron (small-angle – SANS) [59], espectroscopia no infravermelho [60], espectroscopia no Raman, [61, 62], calorimetria exploratória diferencial [63], e microscopia eletrônica [64-70]. Simulações da gelação/cristalização da amilose têm sido também realizadas pelo ajuste de curvas de espalhamento de raio-X [71]. Polímeros anfifílicos têm atraído interesse crescente com respeito a aplicações biotecnológicas e farmacêuticas [72]. Embora muitos copolímeros em bloco anfifílicos tenham sido sintetizados e suas propriedades em solução tenham sido extensivamente estudadas, poucos estudos têm sido endereçados ao reconhecimento molecular por micelas poliméricas de tais copolímeros. A literatura reporta a auto associação de um copolímero em bloco anfifílico contendo poli (óxido de etileno) (POE) e uma cadeia de amilose como um sítio de reconhecimento molecular.

A amilose é uma macromolécula interessante que complexiona várias moléculas hidrofóbicas hóspede em uma cavidade helicoidal. O diâmetro da hélice pode variar dependendo do tamanho do hóspede. Contudo, amilose e complexos de amilose não são coloidalmente estáveis em solução aquosa. Por essa razão, o estudo da química hóspede-hospedeiro da amilose em solução tem sido limitado [73] apesar de uma importância potencial na ciência supramolecular e também em aplicação biomédica. Kitamura e col. sintetizaram anfifílicos derivados da amilose contendo o bloco metoxi poli (óxido de etileno) MPOE-*bloc*-amilose (Figura 3) [74].

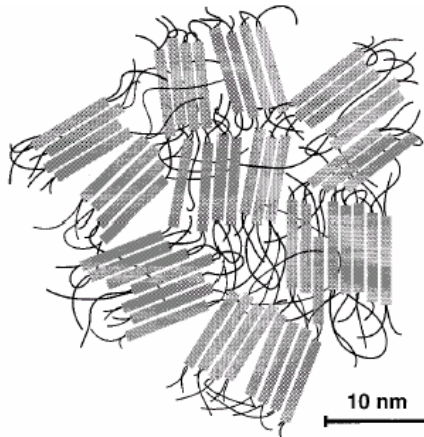


Figura 1. Modelo 2D esquemático de uma parte de uma rede de amilose retrogradada. Os bastões cinza correspondem as duplas hélices.

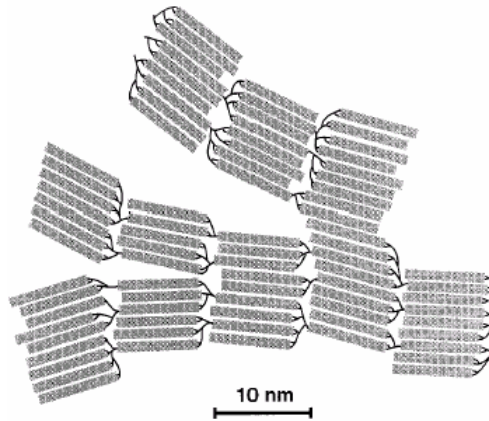


Figura 2. Modelo 2D esquemático de uma parte de uma rede de amilopectina retrogradada. Os bastões cinza correspondem as duplas hélices.

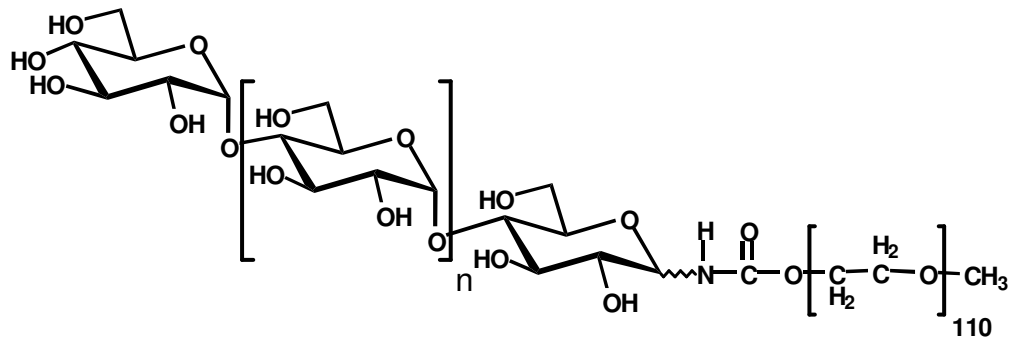


Figura 3. Estrutura química dos MPOE-*bloco*-amilose.

O POE é um polímero anfifílico único, solúvel em água e até mesmo em solventes orgânicos tais como o clorofórmio e o tolueno [75]. Esta característica facilita o estudo da química hóspede/hospedeiro da amilose em vários microambientes. A precipitação

(envelhecimento) da amilose em água é fortemente prevenida pela conjugação com POE. Kitamura e col. descreveram a solubilização da amilose em clorofórmio contendo 2% em massa de DMSO pela formação de associados MPOE-amilose, e estabeleceram que a auto associação do MPOE-amilose em clorofórmio induz uma nova característica de ligação da amilose ao alaranjado de metila (AM). Os derivados da amilose e a amilose por ser um polissacarídeo linear com estrutura primária simples, devido suas propriedades em soluções aquosas ou orgânicas, apresentam-se como bons candidatos para a síntese de anfifílicos oligoméricos ou poliméricos.

1.2. Considerações Sobre o Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)

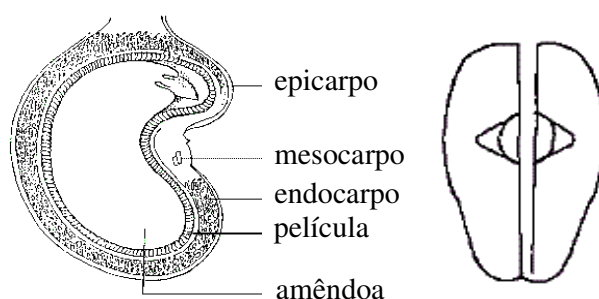


Figura 4. (a) Corte transversal da castanha (b) corte longitudinal ao longo da linha natural de clivagem realizado para a remoção da amêndoa.

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.), planta nativa do Brasil, encontra-se hoje espalhado também na África e Ásia. Produz um fruto, a castanha (Figura 4), de importância industrial. A indústria química de beneficiamento da amêndoa da castanha de caju gera um subproduto denominado líquido da castanha de caju (LCC), conhecido internacionalmente como *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL) [76].

O LCC é constituído de uma mistura de compostos fenólicos extraídos da casca da castanha de caju. O principal componente do LCC é o ácido anacárdico (ácido 3-n-pentadecilsalicílico), um composto aromático com uma cadeia alquílica longa e insaturada, presente em 80-90%, enquanto o cardol (3-n-pentadecilresorcinol), o cardanol (3-n-pentadecilfenol) e o metilcardol (2-metil-5-n-pentadecilresorcinol) estão presentes em menores quantidades. A Figura 5 mostra as principais estruturas dos componentes do LCC [77-81].

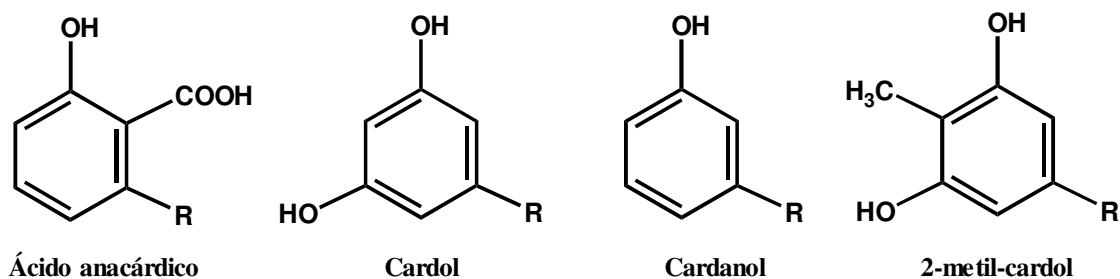


Figura 5. Estruturas dos principais componentes do LCC.

O grupo R mostrado na Figura 5 representa uma cadeia longa alifática, que pode ser saturada ($C_{15}H_{31}$) e/ou insaturada com uma ($C_{15}H_{29}$), duas ($C_{15}H_{27}$) e três ($C_{15}H_{25}$) insaturações. No caso dos derivados insaturados, a primeira ligação olefínica ocorre no C_8 [82].

O trieno está presente em maior proporção, enquanto o saturado aparece em menor proporção. No entanto, a quantidade de monoeno é maior do que a de dieno no ácido anacárdico e no cardanol, e menor no cardol e no 2-metilcardol [83].

O líquido da castanha de caju (LCC) encontra muitas aplicações industriais, tais como: formação de resinas fenol-formaldeído, resinas epóxi, resinas alquídicas, resinas trocadoras de íons, ceras antioxidantes, elastômeros, agregantes, adesivos, dentre outras [76].

O líquido da castanha de caju pode ser polimerizado por diversos caminhos [84], sendo os mais comuns: a produção de resinas alquídicas através da polimerização por adição na cadeia lateral e a produção de resinas fenólicas através da polimerização por condensação com aldeídos [85, 86].

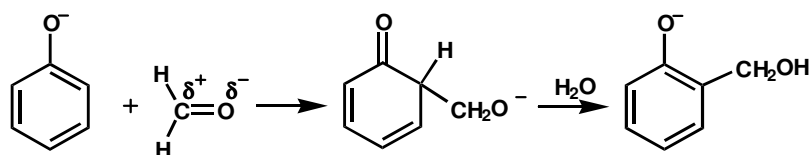
Na polimerização por condensação com formaldeído, o cardol apresenta maior reatividade devido à presença de duas hidroxilas no anel aromático. Este fato favorece a polimerização seletiva dos monômeros fenólicos do LCC [84].

A reação entre o fenol e o formaldeído pode se processar em várias etapas: O primeiro passo da reação é a formação do composto de adição, conhecido como derivado do metilol. A reação ocorre nas posições orto ou para em relação ao grupo OH e o metilol obtido pode ser considerado como verdadeiro monômero desta reação. Essa etapa pode ser considerada como uma substituição eletrofílica no anel pelo carbono do formol ou como uma adição nucleofílica do anel aromático ao grupo carbonila.

A base catalisa a reação transformando o fenol no íon fenóxido, que é relativamente mais reativo, ou seja, mais nucleofílico, enquanto que o ácido catalisa a reação, convertendo o

formaldeído em íon positivo, aumentando assim o caráter eletrofílico do carbono da carbonila [87] (Figura 6).

a) catálise básica



b) catálise ácida

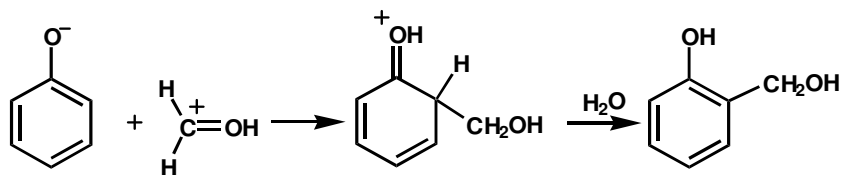


Figura 6. Catálise ácida e catálise básica de fenóis

Como já mencionado, o fenol apresenta um grupo (OH) orto-para dirigente, o que proporciona a existência, no fenol, de três hidrogênios susceptíveis à reação com o formaldeído. Isto possibilita a obtenção dos derivados do metilol, os quais são formados mais satisfatoriamente em condições neutras ou alcalinas [88].

Os fenóis metilóis, na presença de um catalisador alcalino e formaldeído com razão superior a 1, podem condensar tanto através de ligações metileno, quanto através de ligações éter. Esta última após a perda de formaldeído origina também pontes de metileno. Os produtos gerados são denominados de RESOLES, também solúveis e fusíveis, quando não reticulados [88] (Figura 7).

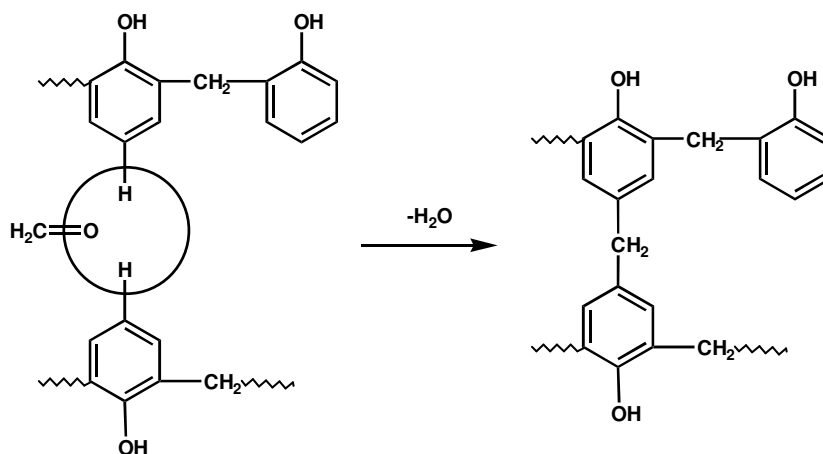


Figura 7. Condensação de fenóis.

No entanto, se a reação prosseguir pode ocorrer a formação de um polímero tridimensional, resultante da condensação de um grande número de núcleos fenólicos, denominado de baquelite (Figura 8).

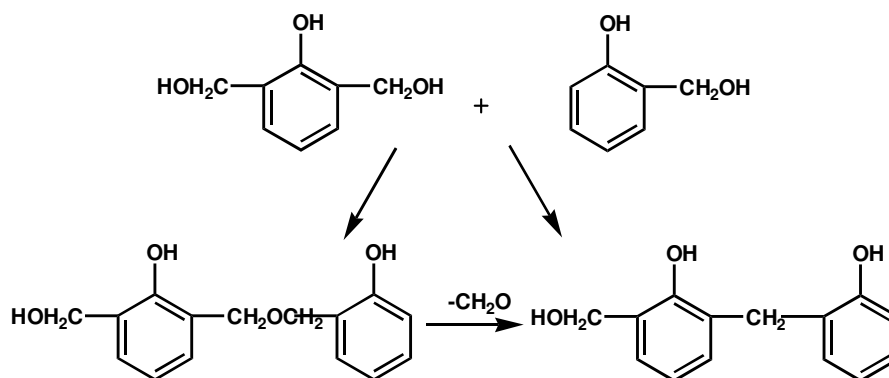


Figura 8. Condensação de polifenóis para formar a baquelite

1.2.1. LCC natural e técnico

O processo de extração do LCC pode ser realizado através do uso de solventes (LCC natural) ou a quente (LCC técnico) [86]. Os principais componentes do LCC natural são os ácidos anacárdicos e os cardóis, com 80-90% de ácido anacárdico, 15-20% de cardol, 10% de cardanol e traços de 2-metil-cardol [89].

Os ácidos anacárdicos são instáveis termicamente e são facilmente descarboxilados durante o processo de extração a quente utilizado na produção da amêndoa, sendo, portanto, o LCC industrial (LCC técnico) rico em cardanóis. O processo de descarboxilação do ácido anacárdico é mostrado na Figura 9 [90].

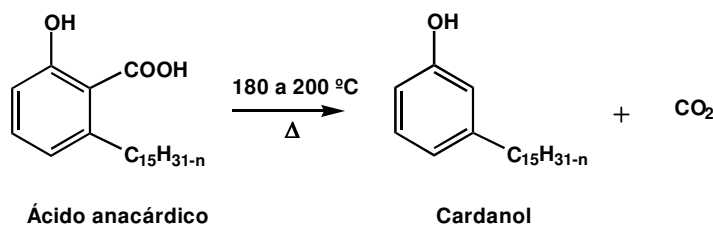


Figura 9. Reação para descarboxilação do ácido anacárdico.

O tratamento térmico do LCC durante a torragem das castanhas, provoca a descarboxilação parcial do ácido, que é completada por uma destilação para obtenção 70-80% do produto puro, que contém principalmente cardanol. Por ser um produto insaturado, o

cardanol requer um processo de destilação rápido, para evitar sua polimerização. As repetidas destilações para purificação do cardanol reduzem o grau de insaturação, como resultado da polimerização seletiva dos componentes mais insaturados [90, 91].

Após a descarboxilação, o LCC natural passa a ser denominado LCC técnico, e apresenta uma composição de 60-65% de cardanol, 15-20% de cardol, 10% de material polimérico e traços de 2-metilcardol [76, 89].

As pequenas variações na composição do LCC e do cardanol destilado são influenciadas por fatores como clima, localização geográfica e variedade botânica do cajueiro e também dos tratamentos utilizados na obtenção do LCC [92, 93].

O cardanol técnico destilado é normalmente um líquido amarelo-claro que se não for estabilizado, rapidamente escurece em contato com a luz e ar, por causa dos derivados do cardol presentes. A tendência ao escurecimento do cardanol destilado é uma das principais limitações de sua aplicação na química fina [77] e principalmente nas indústrias de resinas e adesivos [88].

A composição dos componentes fenólicos no LCC natural e industrial foram estudadas por diversas técnicas [88]. Um sumário dos resultados encontrado está mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição dos componentes fenólicos do LCC natural e industrial

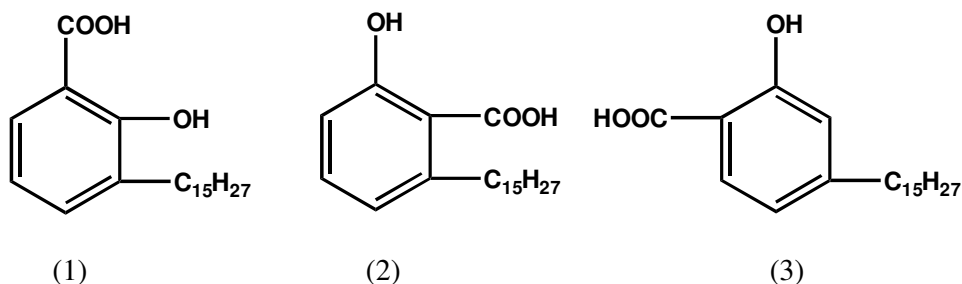
Componentes fenólicos	LCC natural (%)	LCC industrial (%)
Ácido anacárdico	71 – 82	0 - 1,8
Cardanol	1,2 - 9,2	63 – 95
Cardol	13,8 - 20,1	3,8 - 18,9
2-metil cardol	1,6 - 3,9	1,2 - 5,2
Material polimérico	-	0 - 21,6
Outros	0 – 2	0 – 4

Vários métodos de purificação do LCC técnico são conhecidos, mas poucos são eficientes. A utilização de colunas cromatográficas ainda é o mais eficiente, mas é dispendioso, consome muito tempo e não é comercialmente viável. Recentemente Paramashivappa e col. (2001) [94] desenvolveram um método para a separação do cardol e cardanol através de extração com solventes. Este método para o isolamento dos constituintes fenólicos majoritários do LCC baseia-se na habilidade do ácido anacárdico de formar um sal estável com cálcio e a diferença na acidez do cardol e cardanol.

1.2.2. Componentes do LCC

1.2.2.1. Ácido anacárdico

Ruhemann e Skinner [95] estabeleceram o ácido anacárdico como um ácido hidro-carboxílico contendo a fórmula molecular $C_{22}H_{32}O_3$. Smit [96] relatou o ácido anacárdico como sendo um homólogo do ácido salicílico com cadeia lateral hidrocarbônica olefínica de fórmula $C_{15}H_{28}$ unida a um núcleo benzeno. Pillay [97] estabeleceu a presença de ligações duplas na cadeia alquílica lateral por brominação e técnicas de hidrogenação catalítica e propôs uma estrutura para o ácido (1). Gokhal e colaboradores [98] designaram que a posição da cadeia alquílica seria meta com o seu respectivo grupo hidroxila e sugeriu outras estruturas para o ácido anacárdico (2) e (3).



Backer e Haack, [99] usando hidrogênio quantitativo e degradação oxidativa mostraram a estrutura com designação correta. Izzo e Dawson [100] indicaram que o ácido anacárdico consiste de uma mistura de componentes com variados graus de insaturação na cadeia alquílica lateral e com um ou mais componentes olefínicos altos possuindo ligações duplas terminais.

Paul e Vedannapalli [101] separaram os vários componentes do ácido anacárdico, saturados, monoinsaturados, di-insaturados e tri-insaturados por meio de oxidação do permanganato, a saber: (i) 1-hidroxi-2-carboxi-3-pentadecilbenzeno (ii) 1-hidroxi-2-carboxi-3-(8-pentadecenil)benzeno (iii) 1-hidroxi-2-carboxi-3-(8',11'-pentadecadienil)benzeno e (iv) 1-hidroxi-2-carboxi-3-(8',11',14'-pentadecatrienil)benzeno.

A composição do ácido anacárdico foi determinada por vários autores e é mostrada na Tabela 2.

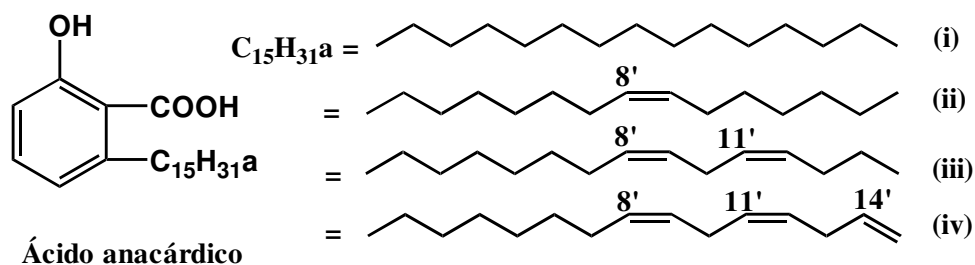


Tabela 2. Composição do ácido anacárdico determinada por técnicas variadas. [102]

Constituintes do ácido anacárdico	Técnicas empregadas ^a					
	Baixo tempo de cristalização	TLC – UV	TLC – gravimetria	TLC – GLC	HPLC	TLC – espectrometria de massa
saturada	4,00	-----	-----	4,00	4,30	2,2 – 3,0
monoeno	15,00	38,70	38,40	38,30	33,40	25,0 – 33,3
dieno	44,00	16,30	17,30	17,30	19,90	17,8 – 32,1
trieno	37,00	45,10	44,10	40,40	42,40	36,3 – 50,4

^a Valores cotados do peso do percentual total

1.2.2.2. Cardanol

O cardanol, monofenol, embora presente em pequenas quantidades no LCC natural, é o maior componente do LCC técnico.

Harvey e Caplan [103] estabeleceram a cadeia lateral do cardanol, o qual foi obtido pela destilação do LCC a vácuo como tendo 14 átomos de carbono e apenas uma ligação dupla, posteriormente Wasserman e Dawson [104] relataram que na cadeia lateral do cardanol havia 15 átomos de carbono e uma ligação dupla.

Sletzinger e Dawson [105-107] mostraram que o cardanol possuía uma mistura de olefinas. Sobre certas condições havia uma média de duas ligações duplas na cadeia alquílica lateral. Estes trabalhos também relataram a presença de componentes monos olefínicos com insaturação ‘trans’ nas posições 8 e 9. Além disso, Loev e Dawson [108] estabeleceram que a insaturação olefínica nos componentes do cardanol tem uma configuração ‘cis’, melhor que a ‘trans’.

Paul e colaboradores [109] confirmaram a heterogeneidade do cardanol por determinação do número de iodo, na qual decresceu o valor médio de 1,9 para 0,71 de ligações duplas obtidas na destilação do LCC, com pressão acima da faixa 2-760 mmHg.

Para determinação do número de iodo pelo método R e K, Murthy e colaboradores [110] estabeleceram insaturação média de 1,01 para 1,7 ligações duplas em amostras de cardanol obtidas de diferentes fontes. Symes e Dawson [111, 112] e Cornelius [113] separaram os ésteres metílicos do cardanol dentre vários componentes olefínicos e estabeleceram estes por meio de degradação oxidativa: (i) 3-pentadecenilanol, (ii) 3-(8’pentadecenilanol), (iii) 1-metoxi-3-(8’,11’-pentadecadienil)benzeno e (iv) 1-metoxi-3-(8’,11’,14’-pentadecatrienil) benzeno.

Gedam e colaboradores [114] usando espectroscopia de RMN examinaram as estruturas do cardanol, 6 metilcardol (também chamado 2-metilcardol) e cardol e também

monoenos, dienos e trienos componentes do cardanol e confirmaram as posições dos substitutos dos núcleos aromáticos. Eles relataram uma insaturação olefínica no cardanol, cardol e 6 metilcardol sendo uma média de 1,5; 2,0 e 2,0 ligações duplas respectivamente indicando que os dois últimos componentes do LCC contêm altas proporções de poli olefinas oriundas do cardanol. Eles também determinaram as mudanças químicas dos quatro tipos de prótons de metileno: $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (2,70 ppm) , $-\text{CH}_2-\text{Ar}$ (2,45 ppm) $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ (1,90 ppm) e $-(\text{CH}_2)_n-$ (1,2 ppm) presentes nos componentes olefínicos do cardanol.

A composição dos constituintes insaturados do cardanol foi determinada por vários outros autores e é mostrada na Tabela 3.

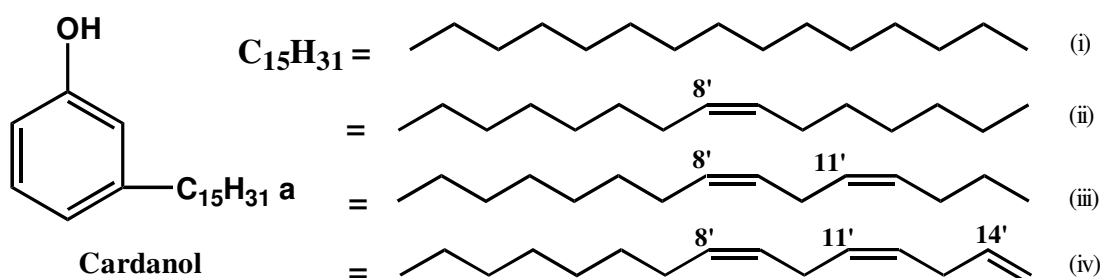


Tabela 3. Composição do cardanol determinada por técnicas variadas. [115]

Constituintes do cardanol	Técnicas empregadas ^a					
	Destilação molecular	Coluna com Ag_2S	TLC – GLC I	TLC – GLC II	TLC – Espectrometria de massa	
Saturada	----	5,40	2,68	3,11	1,98	3,94 – 4,35
monoeno	60,00	48,50	29,50	36,10	31,31	21,64 – 32,20
dieno	10,00	16,80	16,60	20,10	15,28	15,36 – 18,22
trieno	30,60	29,30	51,20	40,60	51,47	45,23 – 58,99

I – LCC natural , II - LCC técnico, ^aValores cotados no peso do peso do percentual total.

1.2.2.3. Cardol

Embora o cardol seja relatado como sendo um fenol natural por alguns pesquisadores antigos [116-118], como Becker, Haack, [119], Dawson e colaboradores [120, 121] confirmaram a estrutura do cardol como o 5-pentadecadienilresorcinol.

Usando degradação oxidativa, Paul e Yaddanapalli [122] estabeleceram duas ligações duplas na cadeia lateral do cardol, situados nos átomos de carbono 8 e 11 para os núcleos de benzeno respectivamente. Gedam e colaboradores [123] examinaram o cardol usando

espectrometria RMN e relataram uma média de duas ligações duplas na cadeia alquílica lateral.

Symes e Dawson [124] e Cornelius [125] estabeleceram que o cardol é uma mistura de quatro componentes [(i) – (iv)], com (iii) 5-(8',11'-pentadecadienil) resorcinol e (iv) 5-(8',11',14'-pentadecatrienil) resorcinol sendo os principais componentes.

A composição dos constituintes insaturados do cardol foi determinada por vários outros autores e é mostrada na Tabela 4.

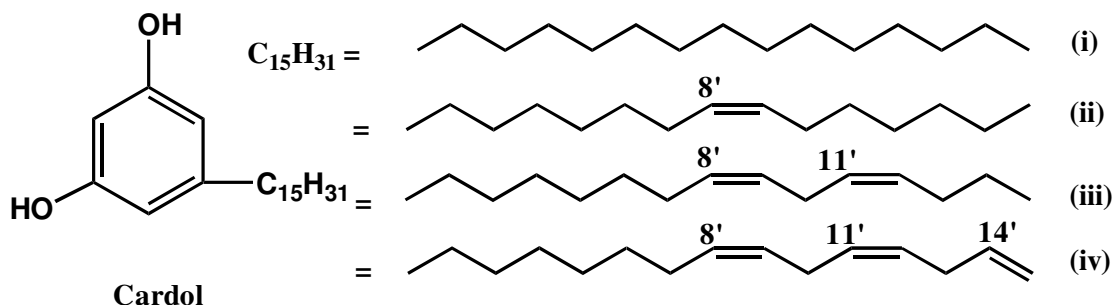


Tabela 4. Composição dos constituintes do cardol determinada por técnicas variadas. [126]

Constituintes do cardol	Técnicas empregadas ^a			
	TLC - GLC	TLC - GLC	TLC - espectrometria de massa	
	I	II		
saturada	0,30	-----	0,24	0,19 - 2,70
monoeno	8,10	9,60	10,74	8,43 - 15,15
dieno	21,90	25,20	20,64	24,20 - 28,92
trieno	69,70	62,20	68,39	36,46 - 67,18

I=LCC natural, II= LCC técnico, ^a Valores cotados do peso do percentual total.

1.2.2.4. 2-Metilcardol

Tyman e Morres [127] foram os primeiros a noticiar a presença de 2-metilcardol (também chamado 6-metilcardol) como um fenol no LCC.

Murthy e colaboradores [128] também relataram a presença de um novo fenol em pequenas quantidades no LCC técnico. Muitos outros pesquisadores [129-133] confirmaram a presença do 2-metilcardol em ambos LCC, técnico e natural.

Tyman [134, 135] estudou em detalhes a química deste fenol e estabeleceu uma estrutura para o 2-metilcardol e outros componentes fenólicos do LCC.

O 2-metilcardol é uma mistura de quatro componentes com diferentes insaturações na cadeia lateral, sendo suas estruturas estabelecidas como: (i) 2-metil-5-pentadecilresorcinol,

(ii) 2-metil-5-(8'-pentadecenil) resorcinol, (iii) 2-metil-5-(8',11'-pentadecadienil) resorcinol e (iv) 2-metil-5-(8',11',14'-pentadecatrienil) resorcinol, respectivamente.

Gedam e colaboradores [136] confirmaram a estrutura do 2-metilcardol através da espectroscopia de RMN e estabeleceram que a insaturação da cadeia lateral como sendo uma média de duas ligações duplas.

A composição dos constituintes insaturados do 2-metilcardol foi determinada por vários autores e é mostrada na Tabela (5).

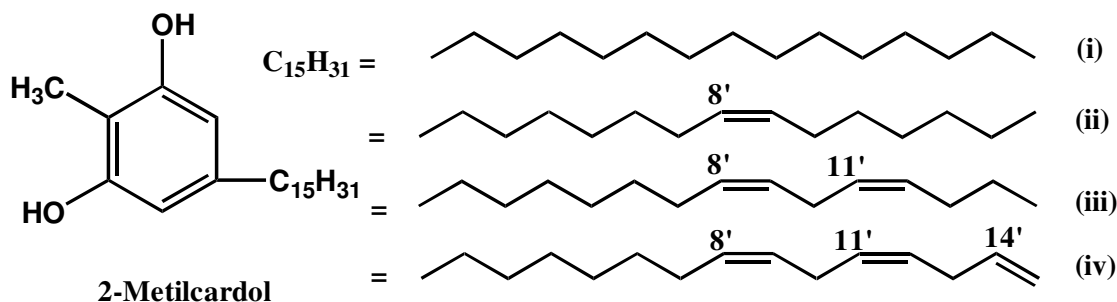


Tabela 5. Composição do 2-metilcardol determinada por técnicas variadas. [137]

Constituintes do 2-metilcardol	Técnicas empregadas ^a			
	TLC - GLC		TLC - Espectrometria de massa	
	I	II		
saturada	1,66	2,43	3,92	0,96 – 1,34
monoeno	13,90	15,30	18,43	16,27 – 25,28
dieno	18,50	20,40	20,15	20,56 – 24,36
trieno	65,90	61,50	57,50	49,82 – 62,20

I = LCC natural, II= LCC Técnico, ^a Valores cotados do peso do percentual total.

1.2.2.5. Cardanol

O cardanol é um composto fenólico obtido após a descarboxilação do ácido anacárdico, durante o tratamento térmico ao qual a castanha é submetida durante o descascamento. Apresenta uma cadeia lateral alifática de 15 átomos de carbonos na posição meta [138].

É uma mistura de compostos saturados e insaturados (mono, di e tri). A estrutura e a composição do cardanol são apresentadas na Figura 10. Tyman (1979) [139], Attanasi e col. (1996) [67] e Prabhakaran e col. (2001) [140] determinaram a composição do cardanol e verificaram que este era composto principalmente de 45,5% de monoolefínicos, 29,3% de triolefínicos, 16,8% de diolefínicos e apenas 5,4% de saturados, como é observado na Tabela 6.

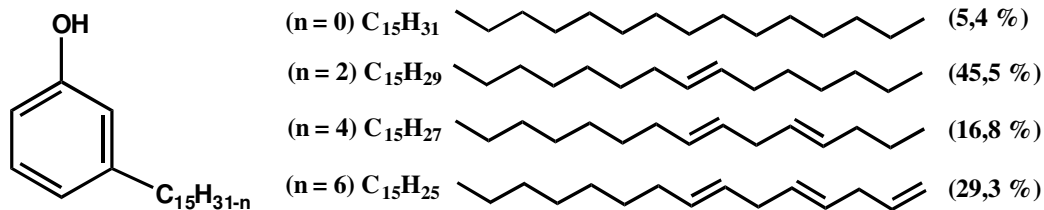


Figura 10. Estruturas do cardanol

Gerdam e col. (1972) [141], usando espectroscopia de RMN descreveram que o cardol e o 2-metilcardol possuem proporções maiores de poli-olefínicos do que cardanol.

O estudo da cadeia carbônica lateral dos componentes fenólicos mostrou que as duplas ligações ocorrem nas posições 8, 11 e 14. A composição dos ácidos anacárdicos, cardanóis, cardóis e 2-metil cardóis, está mostrada na Tabela 6 [142].

Tabela 6. Composição dos componentes fenólicos do LCC obtida por cromatografia de camada delgada e espectrometria de massa [142]

Constituinte	Ácido anacárdico %	Cardanol %	Cardol %	2-metil cardol %
saturado	2,2 - 3,0	3,9 - 4,4	0,2 - 2,7	0,9 - 1,3
monoeno (8')	25,0 - 33,3	21,6 - 32,2	8,4 - 15,2	16,3 - 25,3
dieno (8',11')	17,8 - 32,1	15,4 - 18,2	24,2 - 28,9	20,6 - 24,4
trieno (8',11',14')	36,3 - 50,4	45,2 - 59,0	36,5 - 67,2	49,8 - 62,2

O material polimérico presente no LCC técnico é consequência da adição de ligações duplas de diferentes cadeias alquílicas favorecidas pelo aquecimento do LCC durante o beneficiamento da amêndoa [143]. Um dos parâmetros importantes na avaliação de suas qualidades é a medida de viscosidade, pois com ela é possível avaliar o grau de polimerização sofrido pelo LCC durante o processo de extração à quente. Os produtos de condensação do LCC com formaldeído (resinas fenol-formol) são utilizados como tintas anticorrosivas, adesivos, elementos de fricção, etc [142].

1.2.3. Principais Aplicações do Cardanol e seus Derivados

O cardanol apresenta características químicas e físico-químicas peculiares, que são atribuídas principalmente às duplas ligações presentes na cadeia lateral e ao anel fenólico. Estas características juntas não são obtidas facilmente em laboratório e por isso o cardanol é um dos compostos naturais de maior funcionalidade. Apresenta ótima estabilidade, permanecendo líquido mesmo em temperaturas muito baixas (-70 °C) [77], é um bom isolante elétrico, e tem boa estabilidade térmica [144]. Possui odor menos irritante, menor volatilidade e maior ponto de fusão que os outros derivados fenólicos, o que o torna menos tóxico tanto para o homem quanto para o meio ambiente [77].

Os produtos da condensação do LCC ou cardanol ou aldeídos, especialmente formaldeídos, são extremamente úteis em vernizes isolantes, tintas anticorrosivas, adesivos laminados, moldes, elementos de fricção, etc [81].

Os derivados sulfonados do cardanol com resinas aldeídicas produzem excelentes resinas e membranas para troca iônica, além de pigmentos, corantes, materiais coloridos [81]. O cardanol possui ampla aplicação na indústria de borracha, óleo, detergentes, inseticidas, materiais porosos [81].

O LCC e os derivados do cardanol são amplamente usados nas indústrias de lâminas para reduzir a fragilidade e melhorar a flexibilidade dos laminados. Estes produtos têm resistência a altos impactos, boa aderência, boa flexibilidade e alta resistência ao calor [144].

Algumas tintas e vernizes desenvolvidos a partir do LCC apresentam propriedades superiores às convencionais desenvolvidas a partir de óleos e resinas sintéticas [145]. Entretanto, devido a sua cor escura, o LCC é usado exclusivamente para a fabricação de tintas escuras e esmaltes pretos, incluindo preparação para anticorrosão de esmaltes pretos e vernizes marinhos.

O cardanol é um eficiente agente dispersante para alumina em meio contendo tolueno [146]. Vários estudos vêm mostrando que o cardanol e seus derivados podem ser utilizados como plastificante para a borracha natural, poli(metacrilato de metila) e poliestireno [147] e como dispersante [139].

Sais de amônio quaternário, obtidos a partir do cardanol vêm sendo utilizados como desinfetantes, germicidas e agentes sanitários, principalmente na indústria de alimentos e de limpeza [138].

O LCC oxidado ou derivados oxialquilados atuam como agentes desemulsificantes para emulsões de petróleo, tipo água em óleo. Tais emulsões podem ser quebradas usando 25

ppm ou menos do agente desmulsificante preparado a partir de resinas compostas de aldeído, ácido anacárdico e fenol [148].

O cardanol hidrogenado ou 3-pentadecil-fenol (3-PDP) é usado na indústria como plastificante para produtos de celulose e fixador para perfumes [149], como agente de superfície ativa [150], azo-pigmentos [151], tintas [152], resinas coloridas [153, 154], etc.

Outra aplicação dos derivados do cardanol que vem crescendo bastante nos últimos anos é como antioxidante. Os antioxidantes são compostos orgânicos que ao serem adicionados ao material orgânico oxidável inibem a auto-oxidação e, em geral, prologam a vida útil dos substratos. São utilizadas para estabilizar principalmente alimentos, combustíveis, lubrificantes e polímeros [155-158]. Para cada uma dessas substâncias são usados antioxidantes em quantidades específicas, que são selecionadas de acordo com sua eficiência, solubilidade e custo. Os compostos mais comuns e eficazes como antioxidantes são os fenóis impedidos, aminas aromáticas secundárias, ditiocarbamatos metálicos, aminas impedidas, que agem como varredores de radicais e certos ésteres sulfitos, compostos trivalentes de fósforo, que agem como decompositores de peróxidos [155, 159-161].

A formação de goma na gasolina craqueada é ocasionada pela auto-oxidação de hidrocarbonetos olefínicos que induzem as reações de polimerização e condensação [162]. Os antioxidantes adicionados à gasolina inibem a auto-oxidação dos hidrocarbonetos ativos e a formação de goma, impedindo o aparecimento de precipitado insolúvel e perda da octanagem da gasolina.

Segundo Bowman e Stachowiak (1999) [163], os três principais tipos de aditivos mais eficientes para impedir a degradação em óleos são os sequestradores de radicais, os desativadores de metais e os decompositores de hidroperóxidos.

Considerando as aplicações biológica e industrial de açúcares e de constituintes do LCC este trabalho tem como objetivo sintetizar surfactantes oligoméricos tendo como parte hidrofílica, oligossacarídeos derivados da amilose, obtidos a partir da batata inglesa, e como parte hidrofóbica alquil fenóis (cardol, cardanol e ácido anacárdico) obtidos a partir do LCC, visando obter um anfifílico que seja biodegradável, biocompatível e que tenha propriedade de solubilizador e carreador de drogas aromáticas e não aromáticas. A condensação das duas porções, hidrofílica e hidrofóbica, será realizada via reação de Köening-Knorr. Os materiais de partida bem como os intermediários e produtos finais serão caracterizados por espectroscopia FTIR, RMN ^1H e ^{13}C . As atribuições dos sinais de absorção de RMN ^1H e ^{13}C foram realizadas pelas técnicas HMQC e COSY, e a conformação das unidades glicosídicas dos grupos cabeça hidrofílicos confirmadas pela técnica NOESY. A massa molar dos

compostos será estimada por cromatografia de permeação de gel (GPC) e as técnicas de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) serão utilizadas para identificar as propriedades estruturais de cristais líquidos termotrópicos e liotrópicos nas amostras. A técnica de difração de raios-x será utilizada para determinação dos parâmetros estruturais dos agregados cristalinos e alinhamento das moléculas surfactantes em monocamadas e a MEV será utilizada para caracterização morfológica dos agregados formados pelos anfifílicos. O método do anel de du Noüy será utilizado para determinar a tensão superficial e concentração micelar crítica (cmc) das soluções aquosas dos surfactantes às várias concentrações.

OBJETIVOS

1. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é sintetizar e caracterizar surfactantes alquil glicosídicos oligoméricos à base de oligossacarídeos derivados da amilose e constituintes do LCC utilizando o método de Koenig-Knorr com algumas modificações.

2.2. Objetivos específicos

- Extrair o líquido da casca de castanha de caju (LCC)
- Isolar os constituintes do LCC (cardol, cardanol, ácido anacárdico)
- Isolar a amilose da batata inglesa
- Acetilar e hidrolisar a amilose
- Sintetizar malto oligossacarídeos peracetilados bromados
- Preparar os surfactantes utilizando os constituintes do LCC

EXPERIMENTAL

1. PARTE EXPERIMENTAL

1.1. Materiais utilizados

1.1.1. Amilose

A amilose foi isolada a partir do amido extraído da batata inglesa (*Solanum tuberosum L.*) por precipitação com n-butanol [164].

1.1.2. Solventes e Reagentes

Óxido de prata (preparado a partir do nitrato de prata-Carlo Erba, metodologia descrita por Grip e Bovee-Geurts) [165]; Carbonato de prata (Aldrich); Álcool etílico absoluto (Synth); Ácido bromídrico (Merck); Anidrido acético (Vetec); Ácido acético (Vetec); Ácido perclórico (ACS-QM); n-Butanol (Synth); Bromo líquido (Fluka); Fósforo vermelho (Aldrich); Sódio metálico (Carlo Erba); Diclorometano (Synth); Éter dietílico (Synth); Éter de petróleo (Synth); Clorofórmio (Synth); Tolueno (Synth); Gelo seco (CO₂) (White Martins); Nitrogênio (N₂) (White Martins). O catalisador (Ag₂CO₃) foi preparado na hora da realização da síntese, na ausência de luz pela mistura de duas soluções: Na₂CO₃ (1g /11,4 mL de H₂O) e AgNO₃ (3g /35 mL de H₂O), e em seguida filtrado em funil de placa sinterizada nº 3 e lavado, várias vezes com metanol na ausência de luz.

Todos os reagentes foram utilizados como recebidos, exceto o éter de petróleo e o éter dietílico que foram previamente secos (destilação na presença de hidreto de cálcio).

1.1.3. Líquido da Casca da Castanha de Caju (LCC)

O líquido da casca de castanha de caju (LCC técnico) foi proveniente da fábrica de castanha CIONE (Fortaleza-Ce), e o LCC natural foi obtido a partir das cascas de castanhas provenientes da EMBRAPA (Fortaleza-Ce), Clones CCP09.

1.2. Metodologia

a) Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros FTIR da amilose, seus intermediários e dos surfactantes foram obtidos em pastilha de KBr em um espectrômetro da SHIMADZU FTIR 8300 com varredura de 400 a 4000 cm⁻¹.

b) Ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C

Os materiais de partida bem como os intermediários e produtos finais foram caracterizados por espectroscopia, RMN ^1H e RMN ^{13}C . As atribuições dos sinais de absorção de RMN ^1H e RMN ^{13}C foram realizadas pelas técnicas HMQC e COSY, e a conformação das unidades glicosídicas dos grupos cabeça hidrofílicos confirmadas pela técnica NOESY. Os espectros de ^{13}C RMN no estado sólido (CP-MAS) e ^1H -RMN e ^{13}C -RMN em solução (DMSO deuterado para amilose, e clorofórmio deuterado para materias acetilados, LCC, seus componentes, e surfactantes e DSS como padrão interno) foram obtidos em um equipamento Bruker Avance 300, com transformada de Fourier, funcionando a 300 MHz na frequência do hidrogênio, e a 75 MHz para ^{13}C NMR.

c) Tensão superficial

Para as medidas da tensão superficial foi utilizada uma balança de torção da White Elec. Inst. Co. LTD. Todas as medidas foram feitas a $30 \pm 0,1$ °C.

d) Cromatografia de permeação em gel

A massa molar média de todos os surfactantes foi estimada através de cromatografia de permeação em gel (GPC). As soluções preparadas (0,4 %) foram injetadas (0,5 μL), com fluxo de 1,0 mL por minuto em sistema de duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5U com 7,80 x 300 mm, sendo utilizado tolueno como fase móvel à temperatura ambiente. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de poliisopreno com massas molares em intervalo de grandeza de 1130 g/mol a 2160000 g/mol. Foi utilizado cromatógrafo da Shimadzu LC-10AD, com detectores de índice de refração (RID-6A) e ultravioleta (UV-VIS SPD-10AV).

e) Análise térmica (TGA e DSC)

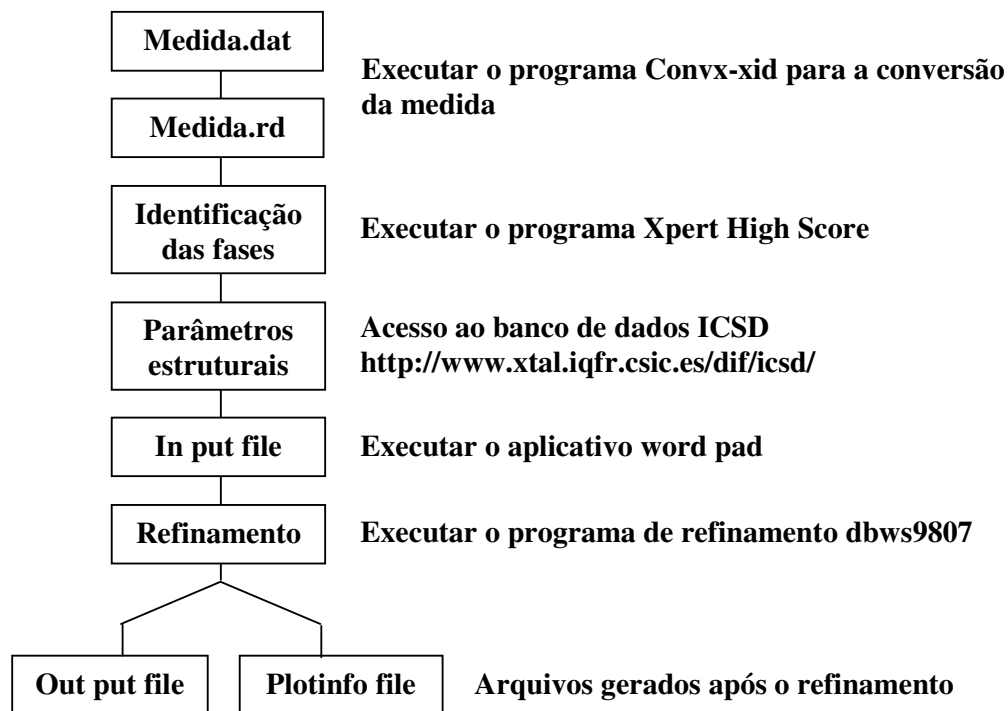
Medidas de DSC e TGA foram realizadas em equipamentos da SHIMAZU (DSC-50 e TGA-50) em atmosfera de hélio a uma razão de aquecimento de 10 °C/min na faixa de temperatura de 25-350 °C para o DSC e 25-900 °C para o TGA.

f) Difração de raios-x

Os padrões de difrações de raios-x dos produtos e intermediários foram obtidos em um difratômetro de raios-x da marca Philips MDR Pro com uma fonte geradora de 40 kV e

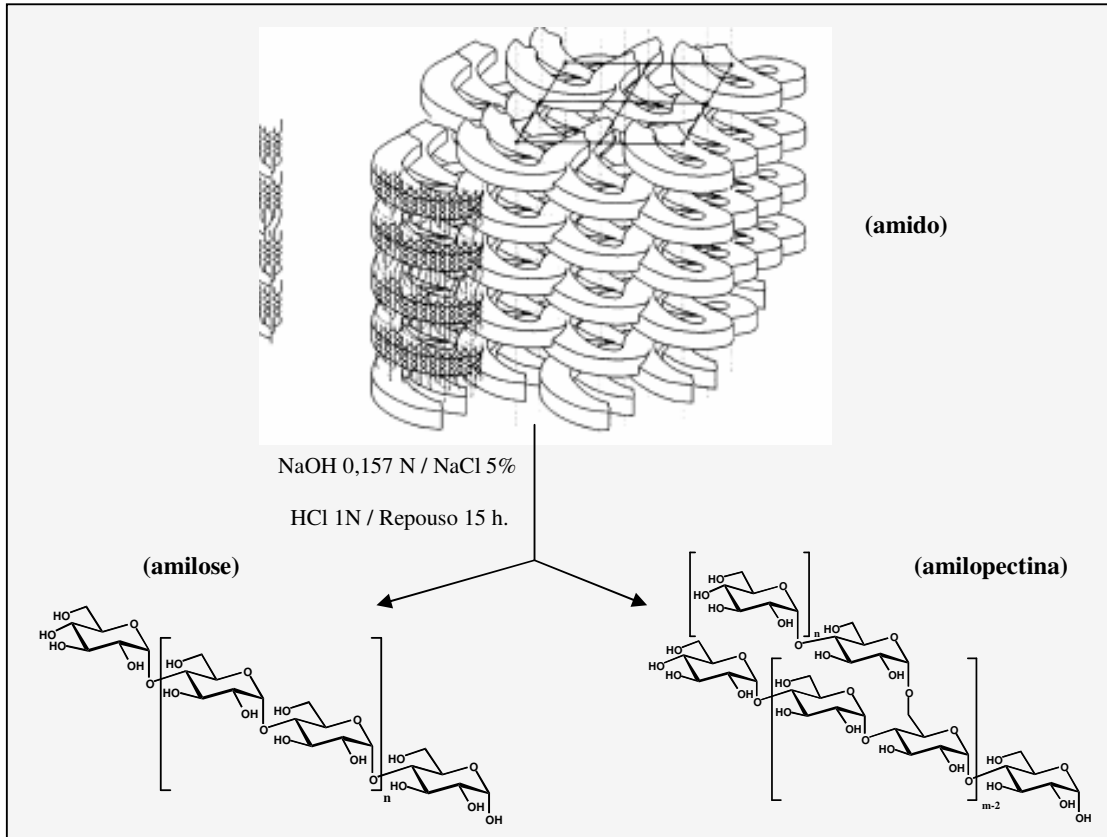
20 mA usando tubo de cobre como alvo. As amostras foram pulverizadas e depositadas na superfície de um suporte contendo graxa de silicone como fixador, em seguida o suporte foi introduzido no equipamento para a efetuação das medidas. Para tratamento dos dados foi utilizado o programa de refinamento dbws9807 o qual utiliza o método Rietveld para identificação das fases presentes em amostras pulverizadas.

Os dados de difração de raio-x, inicialmente foram convertidos para o formato rd (formato do programa Xpert High Score) com o auxílio do programa Convx-xid. No programa High Score, possíveis fases foram identificadas e em seguida, os parâmetros estruturais das referidas fases foram adquiridas do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base). Os dados foram refinados na seguinte sequência: parâmetro de deslocamento, background, parâmetros de rede, W, parâmetros de assimetria, parâmetros mistura/forma, e coordenadas atômicas. O Fluxograma 1. Resume a rotina utilizada para o refinamento dos dados. Os dados das intensidades observadas e calculadas obtidas a partir do arquivo plotinfo gerado após o processo de refinamento pelo programa DBWS, foram plotados com o auxílio do programa origin da OriginLab Corporation para comparação dos resultados. Os resultados obtidos do refinamento também foram comparados com os valores medidos utilizando o aplicativo DMPLLOT.exe.

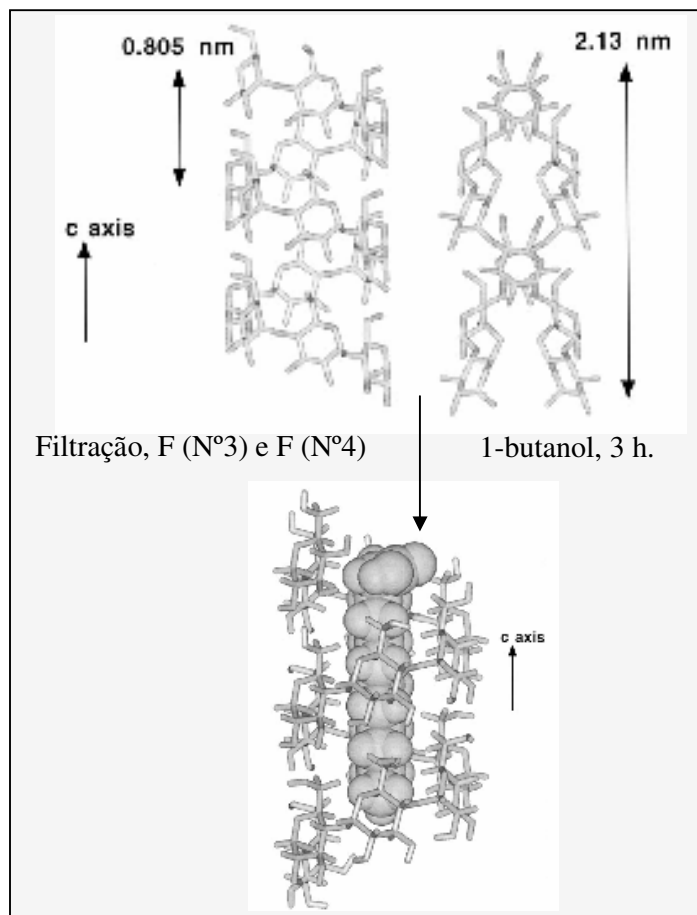


Fluxograma 1. Rotina para refinamento dos dados de difração de raio-x pelo método de refinamento Rietveld.

3.2.1. Obtenção da amilose

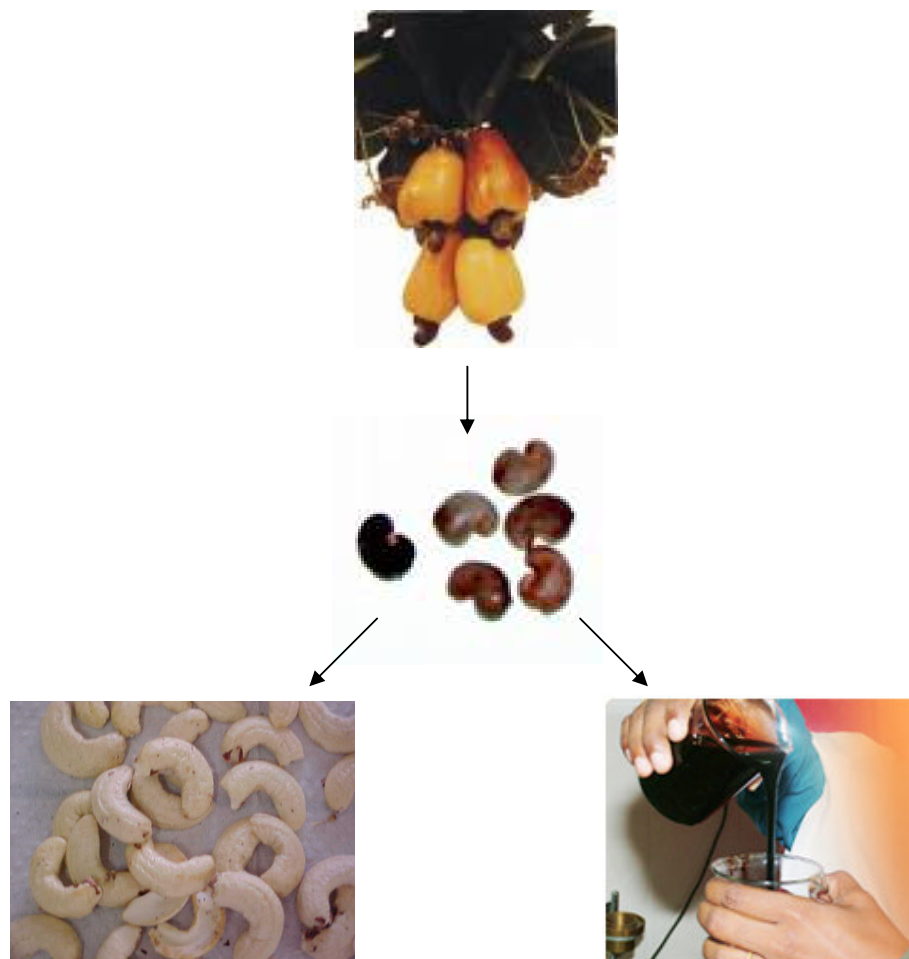


Batata inglesa, 4,0 kg, foi descascada, cortada em pedaços, e triturada em liquidificador industrial com 3 L de solução NaCl 1%. O extrato resultante foi filtrado em porções de 500 g em tecido fino para separação dos resíduos. Uma segunda extração foi realizada, adicionando-se ao filtrado 500 mL de solução de NaCl 1%. Após a filtração, deixou-se a solução em repouso por 30 min para sedimentação dos grãos de amido, sendo o sobrenadante descartado. O amido assim obtido foi lavado repetidas vezes com NaCl 1%, NaOH 0,01 N e água destilada. O amido úmido recém extraído foi pesado (258,75 g, rendimento em função dos 4,0 kg de batata; ~6,5%) e suspenso em 800 mL de água, sendo adicionado lentamente e sob agitação a uma solução de NaOH 0,157 N (9,7 L) contida em uma cuba de vidro. A temperatura da dispersão foi mantida à 25 °C sob agitação até a solução tornar-se clara. A solução alcalina resultante foi deixada em repouso por 5 min, com adição subsequente de 2,7 L de NaCl 5%. Após homogeneização neutralizou-se a dispersão com HCl 1 N, mantendo-a em repouso por 15 h para sedimentação do gel de amilopectina. O sobrenadante foi removido por sifonação.



A solução obtida foi filtrada em funis de placa sinterizada (N°3 e 4) respectivamente. A amilose foi então separada desta solução por precipitação com uso de 1-butanol, adicionado rapidamente e sob agitação para evitar a retrogradação. Logo após, deixou-se a solução em repouso por 3 h para obtenção do precipitado amilose-butanol e descartou-se o sobrenadante por sifonação. O precipitado foi adicionado em água e a suspensão obtida centrifugada (3000 rpm) por 15 min para remoção da fase n-butanólica, sendo os últimos traços deste solvente removido por borbulhamento de nitrogênio na suspensão de amilose. Finalmente a suspensão de amilose foi filtrada a vácuo e o precipitado (15,1 g, rendimento em função dos 258,75 g de amido: ~5,8%) seco em estufa a 40 °C por 24 h.

3.2.2. Extração do líquido da casca da castanha do caju (LCC) [166-168]



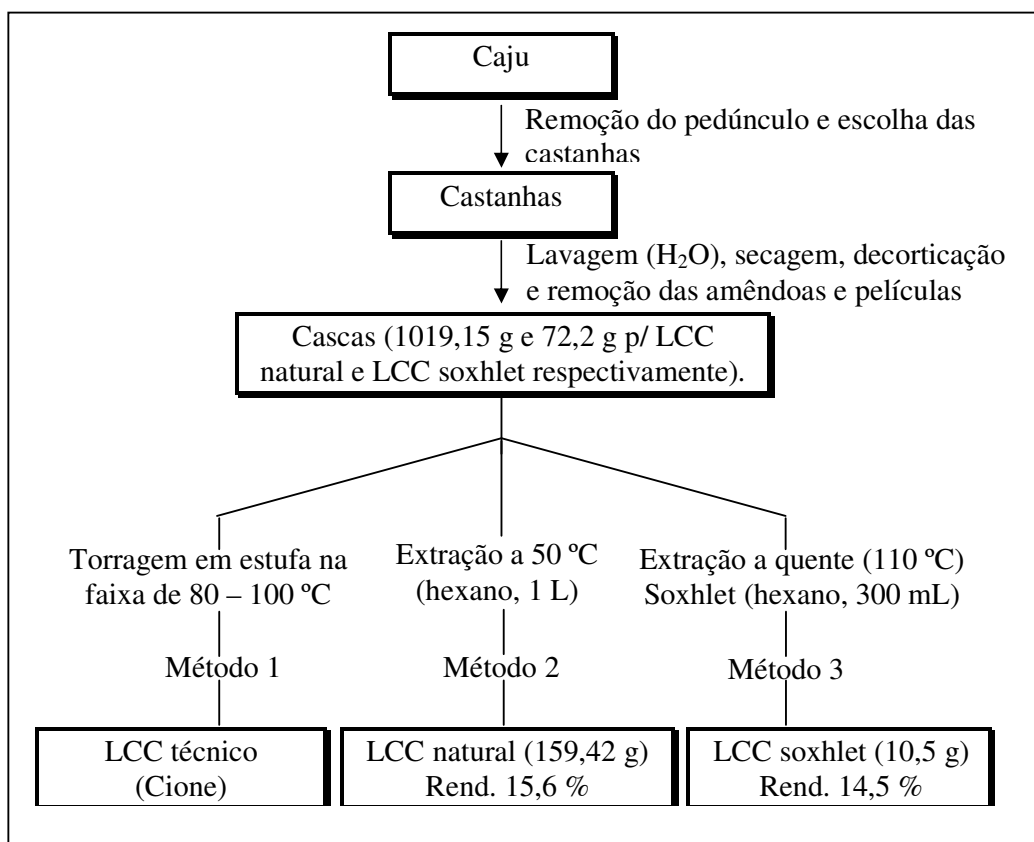
Para a extração do LCC, castanhas foram estocadas durante a noite no freezer para tornar as cascas quebradiças. As castanhas foram biseccionadas por marteladas suaves ao longo do eixo de junção das duas metades da casca. A amêndoa intacta com a película foi separada e as duas metades das cascas (1019,15 g e 72,2 g para o LCC natural e LCC soxhlet respectivamente) foram imersas em hexano (1L) (extração a 50 °C para a obtenção do LCC natural e a 110 °C para a obtenção do LCC soxhlet) contendo 0,1 % do antioxidante 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol.

Para a obtenção do LCC, após o período de extração (14 dias para LCC natural e 1 dia para o LCC soxhlet) a solução de hexano foi transferida para um balão de fundo redondo e roto-evaporada. O material residual da casca foi re-extraído com hexano por mais 1 dia. Os extratos combinados foram filtrados e roto-evaporados até peso constante (Fluxograma 2). Os dois métodos mostraram rendimentos bastante similares 14,5 % para o método soxhlet e 15,6 % para o método de extração a 50 °C (Tabela 7). O LCC técnico foi obtido industrialmente.

Tabela 1. Rendimentos dos processos de extração e fracionamento dos LCCs natural e técnico e seus constituintes.

Extração	Rendimento (%)			
	Ác. anacárdico	Cardanol	Cardol	Outros*
LCC natural (15,6)	71,3	8,4	20,3	—
LCC técnico (14,5)	—	46,32	18,54	35,2

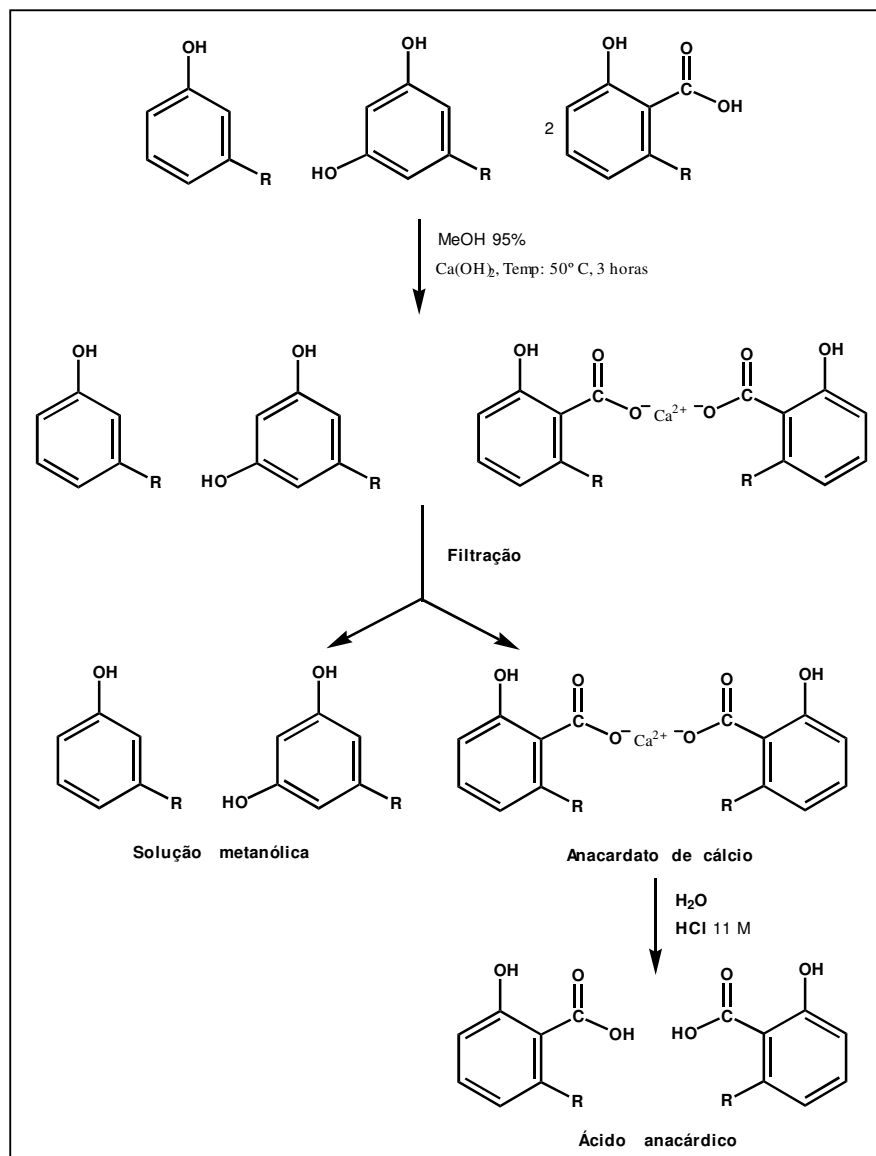
*Valores do processo de fracionamento dos componentes do LCC técnico: os valores correspondem ao 2-metil-cardol, materiais polimerizados, e outros constituintes menores.



Fluxograma 2. Metodologia para a extração do líquido da casca da castanha do caju (LCC).

3.3. Isolamento dos constituintes do LCC [169, 170]

3.3.1. Isolamento do ácido anacárdico a partir do LCC



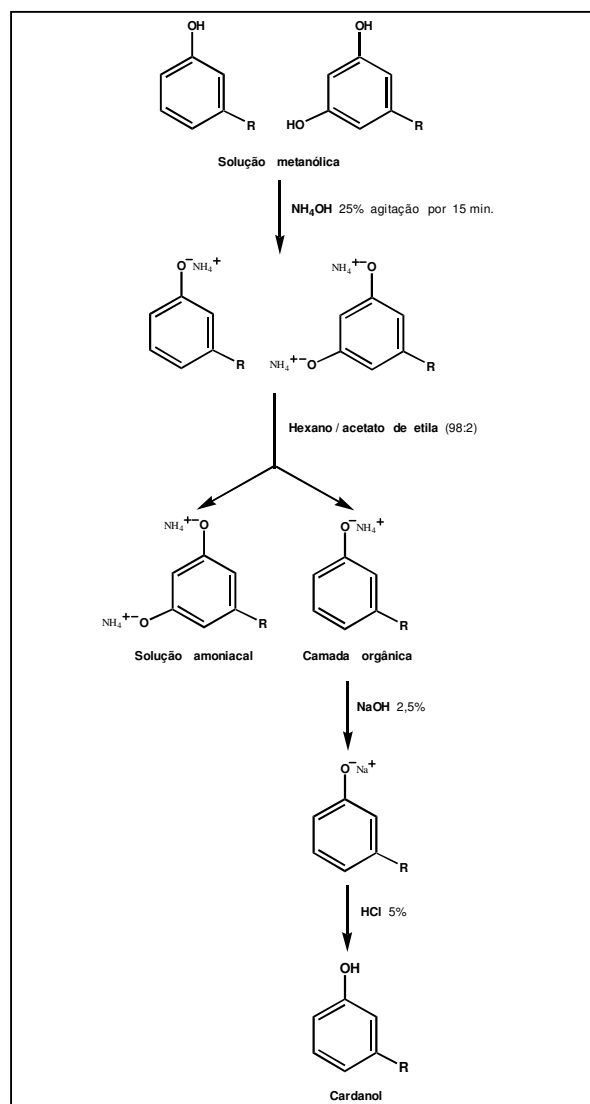
O LCC obtido por um dos três métodos (natural) (110 g para o LCC técnico e 10,5 g para o LCC natural) foi dissolvido em solução metanólica a 95 % (660 e 63 mL para LCC técnico e LCC natural respectivamente), em seguida hidróxido de cálcio (55 g e 5,25 g respectivamente) foi adicionado em porções sob agitação.

Após a completa adição de hidróxido de cálcio, a temperatura da mistura reacional foi aumentada até 50 °C e agitada por 3 horas. A solução sobrenadante foi monitorada por TLC para garantir a ausência do ácido anacárdico. Após o término da reação, o precipitado do anacardato de cálcio foi filtrado e completamente lavado com metanol (200 mL). A massa foi

seca sob vácuo a 45-60 °C por 2 horas (peso seco 121 g e 11,55 g respectivamente). O filtrado foi preservado para subsequente isolamento do cardol e cardanol. O anacardato de cálcio (121 g e 11,55 g respectivamente) foi suspenso em água destilada (484 e 46,2 mL respectivamente) e HCl 11 M (66 e 6,3 mL) foram adicionados. O sistema foi agitado por 1 hora. A mistura resultante foi extraída com acetato de etila (2 x 150 mL). A camada orgânica combinada foi lavada com água destilada (2 x 100 mL), seca sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e concentrada a pressão reduzida (7,10 g, Rend. 71,3 %) da mistura do ácido anacárdico (monoeno, dieno, e trieno). A identidade do composto foi confirmada por HPLC e comparado com amostras padrões (Fluxograma 2).

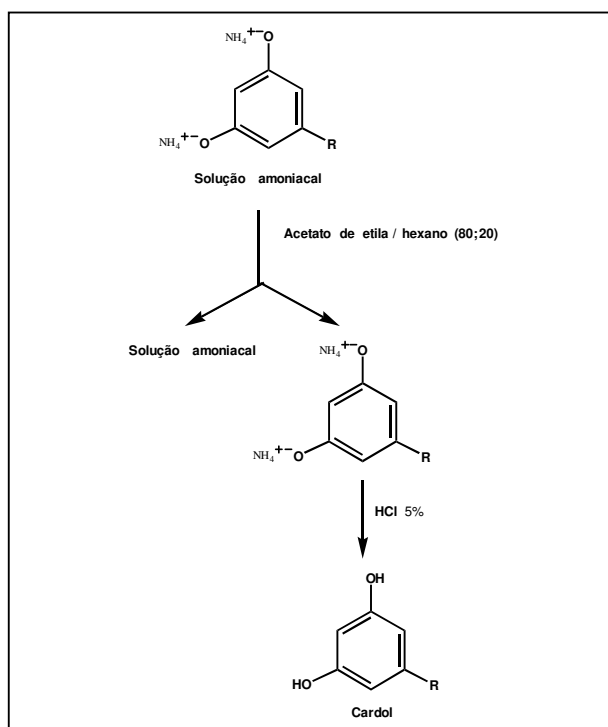
3.3.2. Separação do cardol e cardanol

3.3.2.1. Separação do cardanol



A solução metanólica obtida após a filtração do anacardato de cálcio foi concentrada a 200 mL sob pressão reduzida. Hidróxido de amônio a 25 % (200 mL) foi adicionado e agitado por 15 minutos. A solução foi então extraída com uma mistura hexano/acetato de etila (98:2) (3 x 100 mL). A camada orgânica combinada foi lavada com solução de NaOH a 2,5 % (200 mL) seguida por solução de HCl à 5% (100 mL) e água destilada (100 mL). A camada orgânica foi seca sob sulfato de sódio anidro e concentrada para obter cardanol puro (50,96 g (46,32%), LCC técnico e 0,88 g (8,4%) LCC natural).

3.3.2.2. Separação do cardol

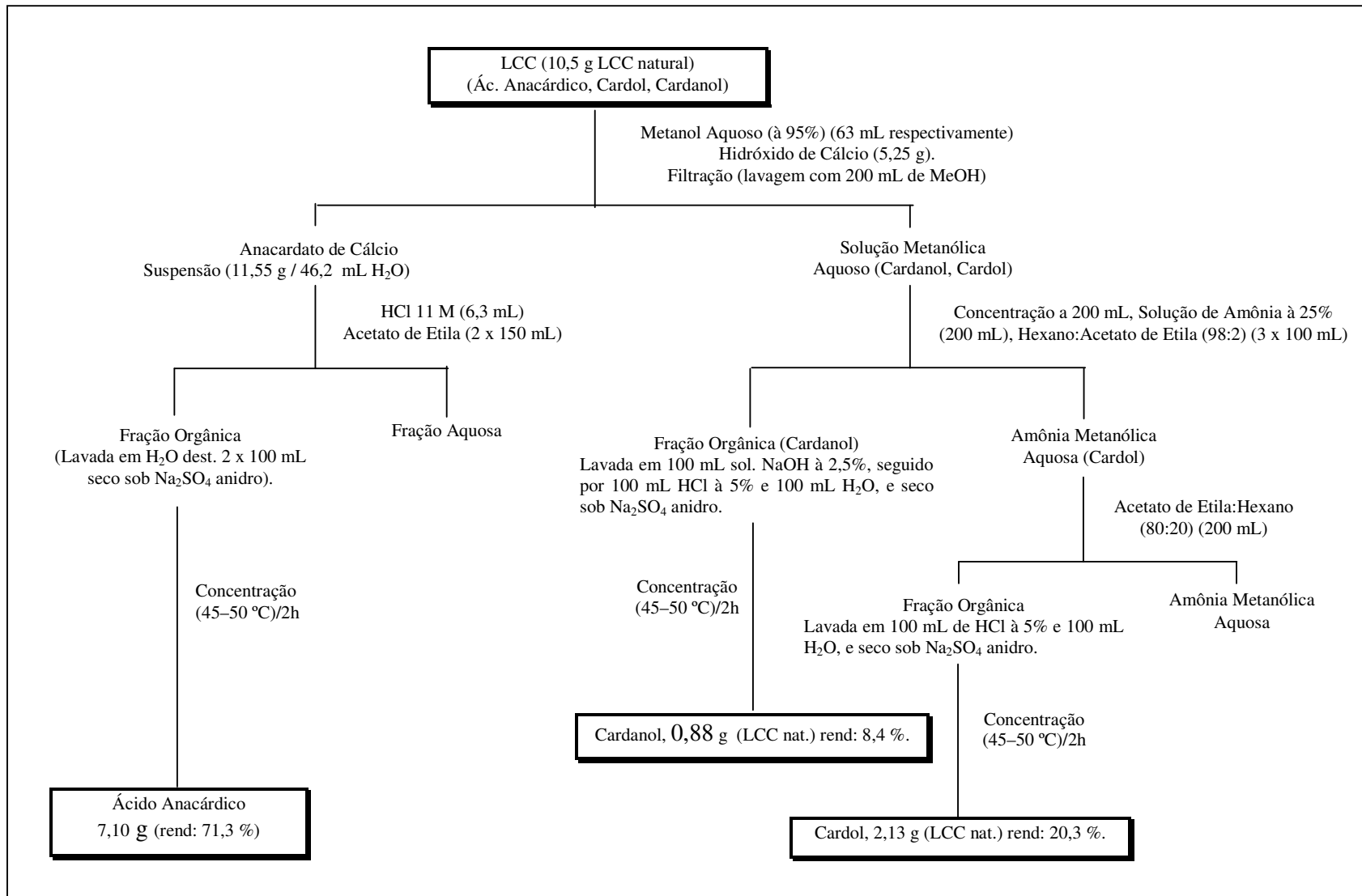


A solução metanólica amoniacal foi extraída com uma mistura acetato de etila/hexano (80:20) (200 mL). A camada orgânica foi lavada com HCl a 5 % (100 mL) seguido por água destilada (100 mL), e seco sob sulfato de sódio anidro, e concentrada para obter cardol puro (20,39 g (18,54 %) para o LCC técnico e 2,13 g (20,3 %) para o LCC natural (Tabela 8). As identidades do cardanol e cardol foram confirmadas por HPLC e comparadas com padrões. Para o LCC técnico obtido industrialmente verificou-se o seguinte percentual: 35,2 % atribuídos a materiais residuais (material polimerizado e outros) (Fluxograma 3 e 4).

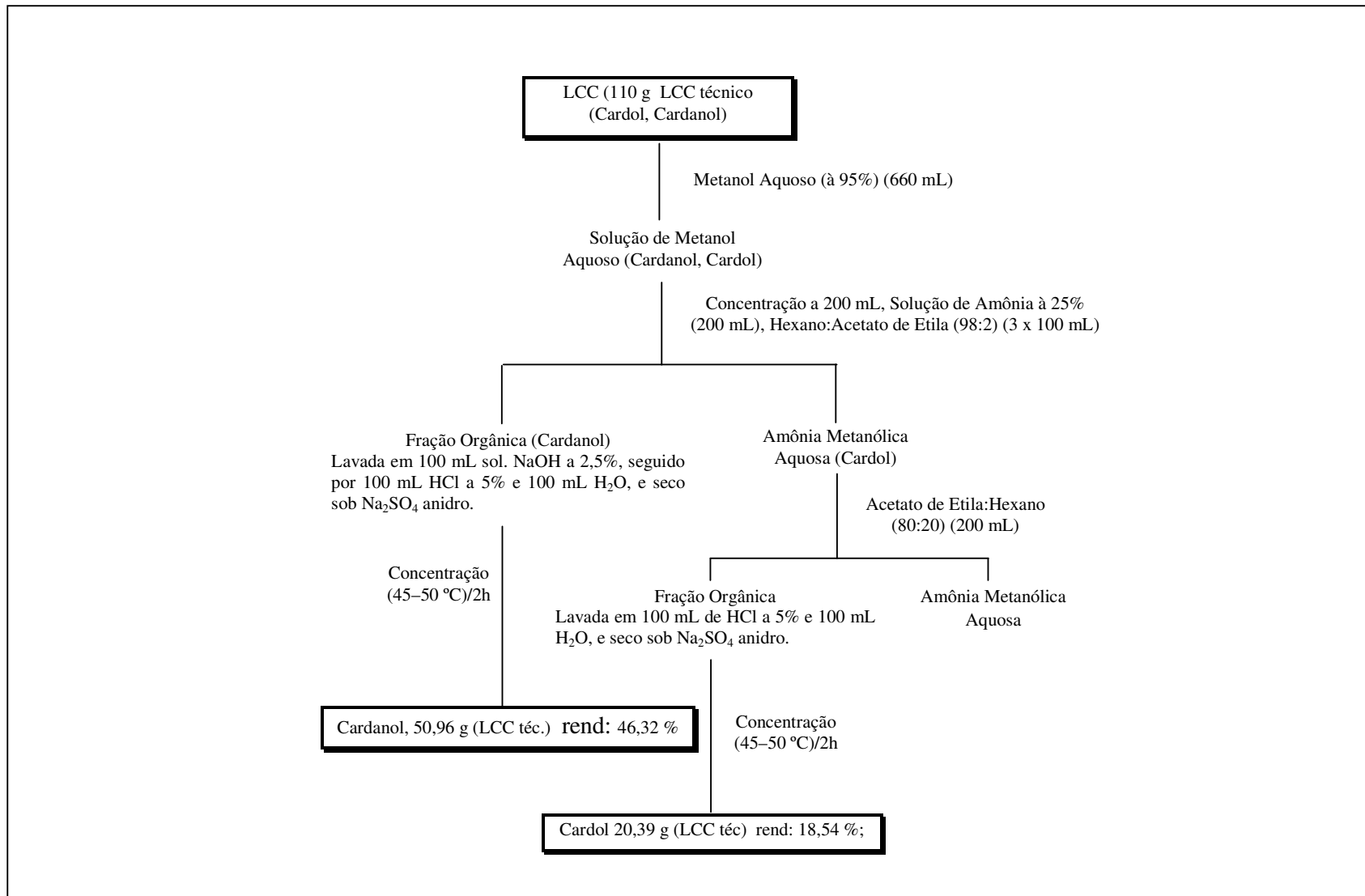
Tabela 2. Rendimentos dos processos de extração e fracionamento dos LCCs natural e técnico e seus constituintes.

Extração	Rendimento (%)			
	Ác. anacárdico	Cardanol	Cardol	Outros*
LCC natural (15,6)	71,3	8,4	20,3	—
LCC técnico (14,5)	—	46,32	18,54	35,2

*Valores do processo de fracionamento dos componentes do LCC técnico: os valores correspondem ao 2-metil-cardol, materiais polimerizados, e outros constituintes menores.



Fluxograma 3. Metodologia para a isolamento dos constituintes do LCC Natural.



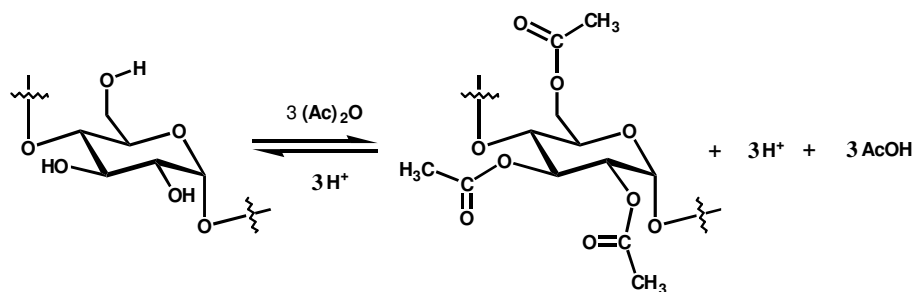
Fluxograma 4. Metodologia para a isolamento dos constituintes do LCC Técnico.

3.4. Obtenção da amilose [171]

A amilose foi obtida a partir do amido extraído (solução NaCl 1%) da batata inglesa (*Solanum tuberosum L.*) por fracionamento (NaOH 0,157 N) e precipitação (n-butanol). Em seguida submetido à deslipidificação (MeOH a 95%) e pré-tratamento.

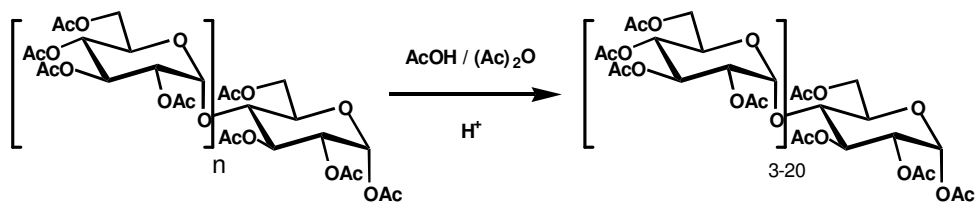
3.5. Pré-tratamento da amilose e acetilação da amilose [172], [173]

10 g de amilose purificada (ver item 3.1.1.) foram suspensos em 200 mL de água destilada e em seguida mantidos sob agitação por 15 min. Após este período o material foi filtrado e em seguida ressuspendido em ácido acético glacial e mantido sob agitação por 15 min. O material foi novamente filtrado e lavado algumas vezes com ácido acético glacial até completa remoção da água.



A amilose pré tratada (10 g) foi transferida para um balão e suspensa em 181 mL de ácido acético glacial (99,7%) sob agitação. Em seguida foi adicionado 1,0 mL de ácido sulfúrico concentrado e após 15 minutos de agitação foram adicionados 50 mL de anidrido acético. Após 24 horas o sistema foi deixado atingir a temperatura ambiente e em seguida o triacetato foi precipitado adicionando o conteúdo do balão sob agitação a um béquer contendo 300 mL de água destilada. O material foi em seguida filtrado e lavado várias vezes com água até pH neutro e depois seco por 24 horas em uma estufa a temperatura de 40 °C.

3.6. Hidrólise do triacetato de amilose [174]



16 g do triacetato de amilose foram dissolvidos em 100 mL de ácido acético (99,7%) e em seguida 5,1 mL de anidrido foram adicionados. Após 15 minutos de agitação a temperatura do sistema foi ajustada para 60 °C e em seguida adicionou-se 1,5 mL de ácido

sulfúrico. Após 6 horas o sistema foi deixado atingir a temperatura ambiente e em seguida o hidrolisado foi precipitado adicionando o conteúdo do balão sob agitação a um béquer contendo 300 mL de água destilada. O material foi em seguida filtrado e lavado com água até pH neutro e depois seco por 24 horas em uma estufa a temperatura de 40 °C.

3.7. Determinação do grau de substituição (GS) e percentagem de acetilação [175]

Este ensaio baseou-se no método modificado por Eberstadt [176], adaptação do método da ASTM D-871-61T. Amostras pulverizadas dos acetatos (0,5 g) e amilose (0,5 g) (branco) foram separadamente dissolvidas em 25 mL de solução aquosa de etanol a 75 % (v/v). As amostras foram aquecidas (50 °C) sob agitação, por 30 min em seguida resfriadas.

Adicionou-se lentamente 20 ml de solução padrão de KOH 0,5 N sob agitação ocasional, deixando-as em repouso por 72 horas. Após este período titulou-se o excesso de álcali (titulação de retorno) com solução padrão de HCl 0,5 N, usando fenolftaleína como indicador. Em seguida, a solução permaneceu em repouso por duas horas. Na seqüência: (i) titulou-se o álcali adicional, liberado da amostra por difusão, (ii) O branco foi titulado semelhantemente, substituindo-se as amostras (acetatos) pelo material de partida (amilose).

O grau de substituição (GS) e a percentagem de acetilação (PA) foram calculados a partir das seguintes expressões:

$$PA = [\{ \text{mL (branco)} - \text{mL (amostra)} \} \times M (\text{HCl}) \times 0,043 \times 100] / m_{\text{amostra}} (\text{g})$$

onde:

mL branco = volume gasto na titulação da amilose após tratamento com KOH 1 N;

mL amostra = volume gasto na titulação dos triacetatos após tratamento com KOH 1 N

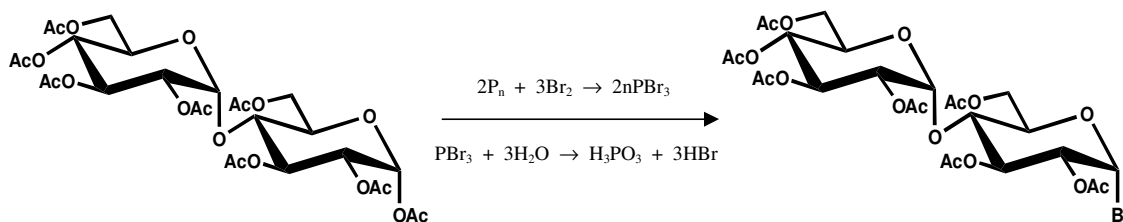
Molaridade do HCl = 0,501.

m_{amostra} = massa da amostra

$$\text{Grau de substituição (GS)} = (162 \times (PA) / [4300 - 42 \times (PA)])$$

Os valores 162 e 43 são relativos ao peso molecular do anidro D-glicose e ao peso molecular do grupo acetil, respectivamente. O valor 42 refere-se ao peso molecular do grupo acetil após a saída de um hidrogênio ao se ligar a anidroglicose.

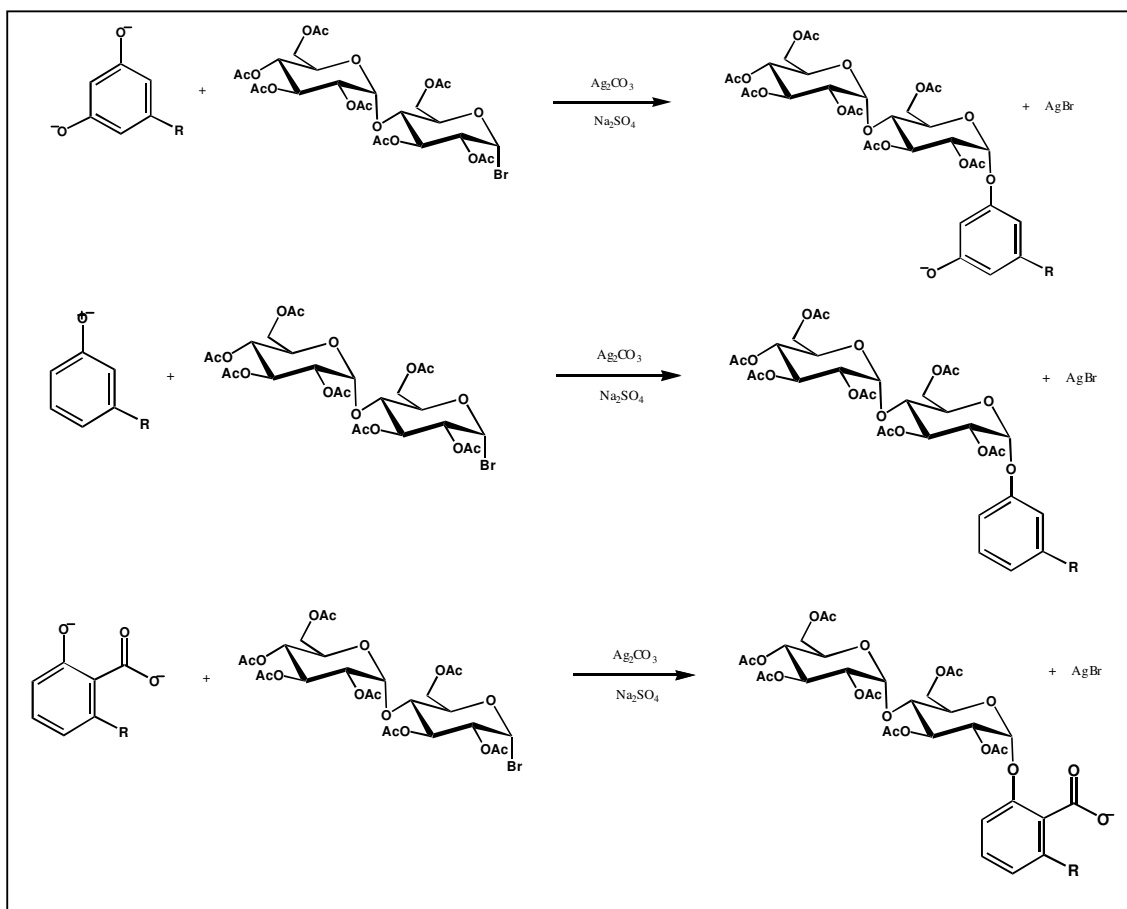
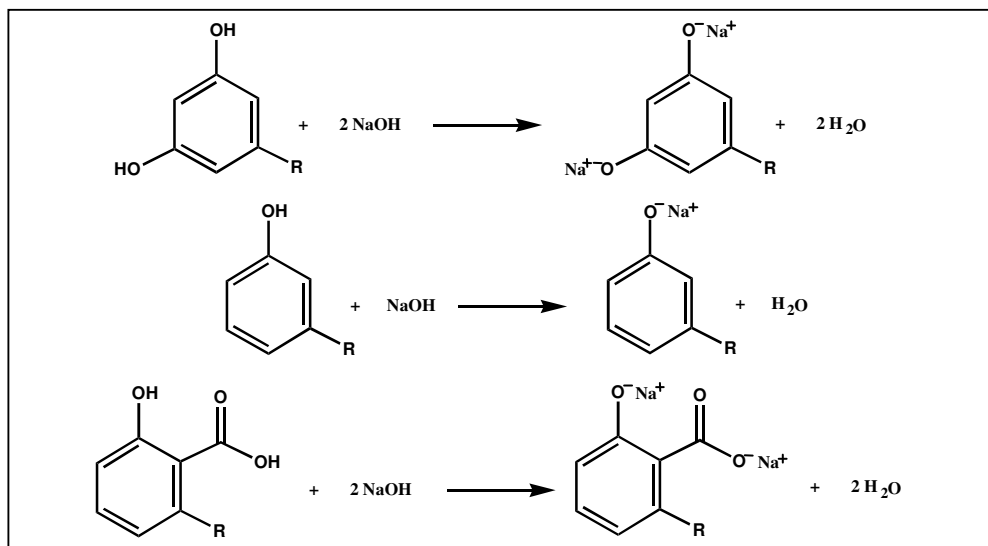
3.8. Síntese do Malto Oligossacarídeo Peracetilado Bromado (MOPB) [177]



Em um balão, imerso em um banho de gelo e sal ($T = 4\text{ }^{\circ}\text{C}$), contendo anidrido acético (25,0 mL), foi adicionado ácido perclórico (0,2 mL) sob agitação. O banho foi removido e, após a mistura atingir a temperatura ambiente, adicionou-se o oligossacarídeo peracetilado (hidrolisado do triacetato de amilose) seco e pulverizado (6,0 g). Nesta etapa do procedimento a temperatura foi controlada entre 30-40 °C. Em seguida, a mistura foi resfriada a 20 °C, seguida da adição de fósforo vermelho (1,97 g), e do bromo (4,0 mL) gota a gota. Sob agitação, foram adicionados lentamente 4,5 mL de água destilada. A mistura permaneceu em repouso por 2 h, à temperatura ambiente, até que a reação de obtenção do produto bromado e acetilado (MOPB) fosse completada. Para extração do MOPB do meio reacional, foi adicionado CH_2Cl_2 (~40 mL). A fase solvente CH_2Cl_2 contendo o MOPB foi separada da fase aquosa por extração e submetida aos procedimentos para isolamento do produto puro. Inicialmente, o filtrado foi lavado com vigorosa agitação com porções de gelo-água. A camada orgânica foi escoada para um recipiente contendo solução saturada de NaHCO_3 (65 mL) e gelo triturado, sendo em seguida transferida para um funil de separação. A camada de CH_2Cl_2 foi transferida para um frasco contendo MgSO_4 (1,25 g), o qual foi removido por filtração após 10 min. O solvente foi removido por roto-evaporação (60 °C), obtendo-se uma massa xaroposa e espessa que cristalizou-se posteriormente. O solvente em excesso foi eliminado (60 °C) em linha de vácuo. O sólido foi pulverizado em solução 2:1 éter de petróleo seco: éter dietílico seco. A mistura foi filtrada e lavada com éter de petróleo-éter dietílico e em seguida com éter dietílico gelado. O produto, obtido com um rendimento de 80% foi recristalizado e estocado em atmosfera de N_2 no congelador.

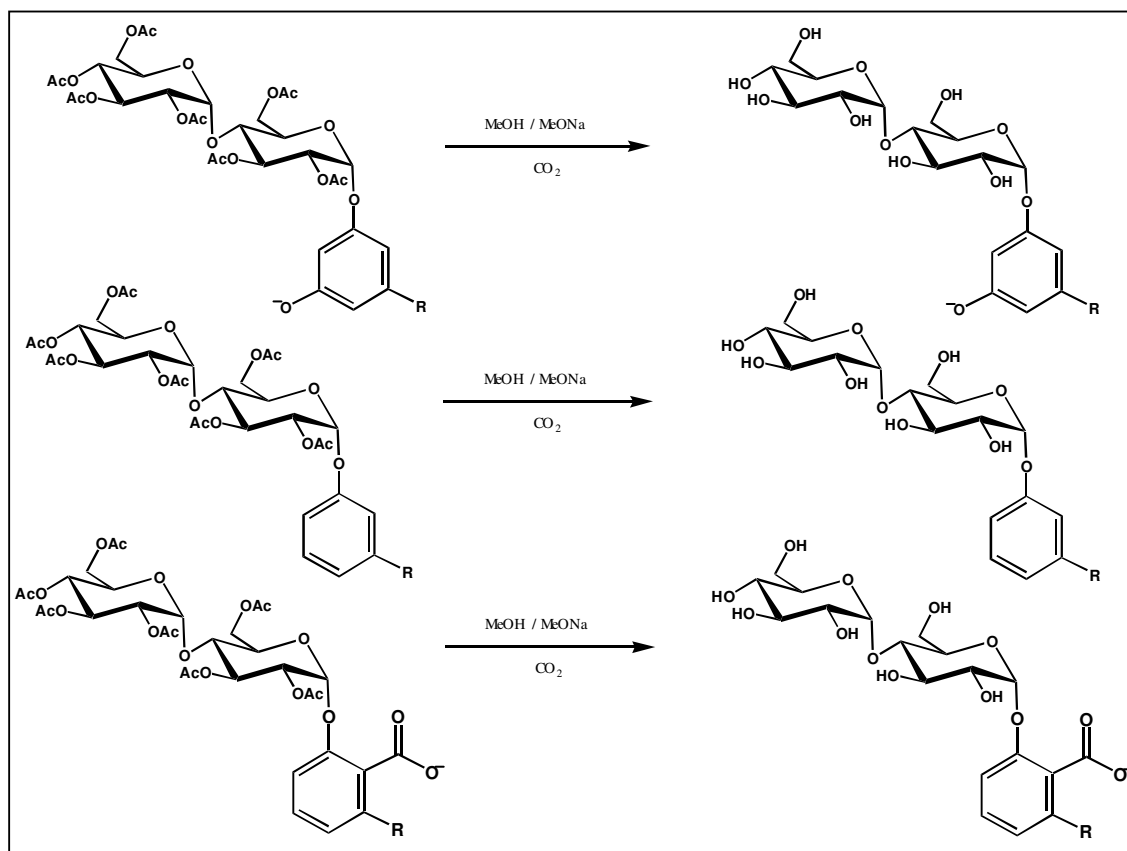
3.9. Preparação dos surfactantes glicosídicos derivados do cardanol, cardol e ácido anacárdico [178].

3.9.1. Reação de condensação



Materiais de partida, cardol (1,41 g), cardanol (1,40 g), e ácido anacárdico (1,60 g) foram dissolvidos em metanol aquoso a 95% (25 mL) separadamente. Após a dissolução, foram adicionados aos respectivos sistemas, 0,35 g, 0,18 g e 0,37 g de NaOH. Os sistemas foram deixados sob agitação por 2h. Após este período, 25 mL de água destilada foram adicionados a cada um dos sistemas, e em seguida os produtos foram extraídos com diclorometano. A camada orgânica foi seca sob sulfato de sódio anidro, em seguida filtrada. Foi adicionado lentamente a cada extrato obtido 3,0 g de Na₂SO₄ anidro. Os conteúdos dos balões foram agitados por 30 min. Após este período 3,0 g do catalisador (Ag₂CO₃) foi adicionado seguido da adição de 7,0 g do oligossacarídeo acetilado bromado obtido a partir da amilose. Nesta etapa os sistemas foram mantidos protegidos da luz, e as reações monitoradas por TLC. Após o término das reações os sistemas reacionais foram filtrados para a remoção de materias sólidos. A partir do filtrado os surfactantes acetilados foram extraídos pela adição de água destilada (50 mL) ao sistema. Após a separação de fases o produto foi obtido (fração orgânica) e em seguida seco sob sulfato de sódio anidro, filtrado, e rotoevaporado. As identidades dos produtos foram investigadas por infravermelho e por ressonância magnética nuclear.

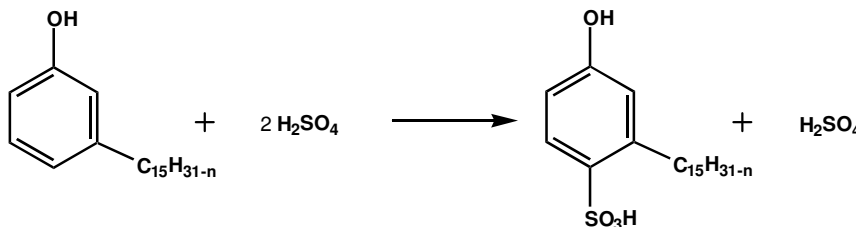
3.9.2. Reação de desacetilação [179]



Os surfactantes foram obtidos pela desacetilação dos produtos da condensação em uma mistura metóxido de sódio/metanol. Três sistemas reacionais foram montados e em seguida, foram adicionados, 8,00 g, 8,30 g e 8,17 g dos surfactantes acetilados do cardanol, ácido anacárdico e cardol respectivamente. As quantidades de metanol e metóxido de sódio foram respectivamente: 2,29 g/3,87 g; 2,44 g/4,11 g e 2,43 g/4,11 g. As reações foram monitoradas por TLC e para terminar a reação foram adicionadas pequenas porções de gelo seco. Após o término das reações os surfactantes foram extraídos do meio reacional pela adição de água (50 mL) ao sistema. Após a separação de fases o produto foi obtido (fração metanólica) e em seguida seco sob sulfato de sódio anidro, filtrado, e rotoevaporado. A identidade dos produtos foi investigada por infravermelho e por ressonância magnética nuclear.

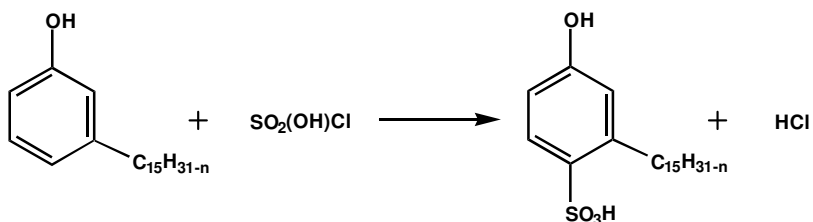
3.10. Preparação do cardanol sulfonado (SPDP) [180, 181]

3.10.1. Método 1.



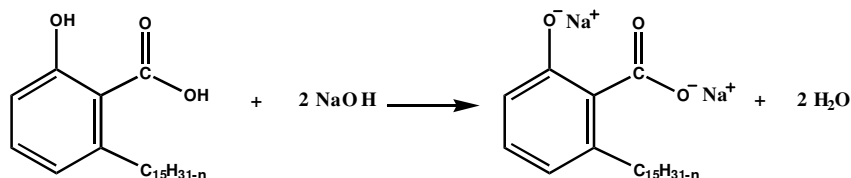
Cardanol (5 g) foi dissolvido em CH_2Cl_2 (60 mL) e agitado por 15 min em seguida ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,84 \text{ kg/L}$, $\text{PM} = 98$) (1,8 mL) foi adicionado sob agitação. Após 20 min a temperatura do sistema foi ajustada entre 110-120 °C. A reação foi monitorada por TLC para a completa conversão. Após o término da reação o sistema foi esfriado à temperatura ambiente, e 30 mL de água foram adicionados sob agitação. Em seguida o pH foi ajustado com NaOH até resultar em uma solução neutra. O material foi extraído em funil de separação e a fração orgânica separada, roto evaporado e dissolvido em água e liofilizada. O produto obtido é um sólido marrom (Rendimento: 86%).

3.10.2. Método 2.



Cardanol (5 g) foi dissolvido em CH₂Cl₂ (60 mL) e agitado por 15 min. Após este período a temperatura do sistema reacional foi ajustada para 0 °C em seguida ácido cloro sulfônico concentrado (d = 1,75 kg/L, PM = 116,52) (1,1 mL) foi adicionado sob agitação. A reação foi monitorada por TLC para garantir que todo cardanol tivesse sido convertido. Após o término da reação o sistema foi deixado esfriar até à temperatura ambiente, e 30 mL de água foram adicionados sob agitação e em seguida o pH foi ajustado com NaOH até resultar em uma solução neutra. O material foi extraído em funil de separação e a fração orgânica foi separada, roto evaporado, dissolvido em água e liofilizada rendendo um produto sólido de cor marrom. O rendimento foi de 80%.

3.11. Preparação do anacardato de sódio [182]



Ácido anacárdico (1,43 g) foi dissolvido em CH₂Cl₂ (15 mL), agitado por 15 min e em seguida hidróxido de sódio (0,164 g) foi adicionado sob agitação. A reação foi monitorada por TLC para garantir que todo o ácido anacárdico fosse convertido. Após o término da reação 30 mL de água foram adicionados sob agitação e em seguida o pH foi ajustado até resultar em uma solução neutra. O material foi extraído em funil de separação e a fração orgânica separada, roto-evaporada, dissolvida em água e liofilizada rendendo um produto sólido de cor marrom (3,14 g). O rendimento foi de 97,8 %.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Infravermelho

4.1.1. Materiais de partida – líquido da casca da castanha de caju e seus componentes [183]

Os alquil fenóis e resorcinóis do LCC técnico e LCC natural apresentam estruturas muito semelhantes e, portanto, espectros FT-IR bastantes semelhantes (Figuras 11 e 12). As atribuições das bandas características mais representativas para o LCC técnico, LCC natural e seus componentes foram:

LCC técnico e seus componentes – 3357-3395 cm^{-1} (νOH), 3069 cm^{-1} (νCH), 3000-3005 cm^{-1} (νCH) aromático, 2925 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2846-2853 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1645-1681 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1592 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$) aromático, 1454-1458 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ e $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1394 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1261-1265 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$, τCH_2 , ωCH_2), 1141-1149 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$ fenol), 988-995 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$), 909-943 cm^{-1} (δCH alcano), 772-782 cm^{-1} (δCH aromático 3H adj.), 712-721 cm^{-1} (δCH).

LCC natural e seus componentes – 3334-3404 cm^{-1} (νOH), 3064-3074 cm^{-1} (νCH), 2999-3003 cm^{-1} (νCH) aromático, 2925-2928 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$), 2846 cm^{-1} ($\nu_{\text{s}}\text{CH}_2$), 1645-1681 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$), 1594-1602 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{C}$) aromático, 1448-1458 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_2$ e $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$), 1394 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$), 1698 ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1246-1265 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$, τCH_2 , ωCH_2), 1141-1158 cm^{-1} ($\nu\text{C}-\text{O}$ fenol), 985-995 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_2$), 906-909 cm^{-1} (δCH alcano), 772-777 cm^{-1} (δCH aromático 3H adj.), 712-717 cm^{-1} (δCH) (Tabelas 9 e 10).

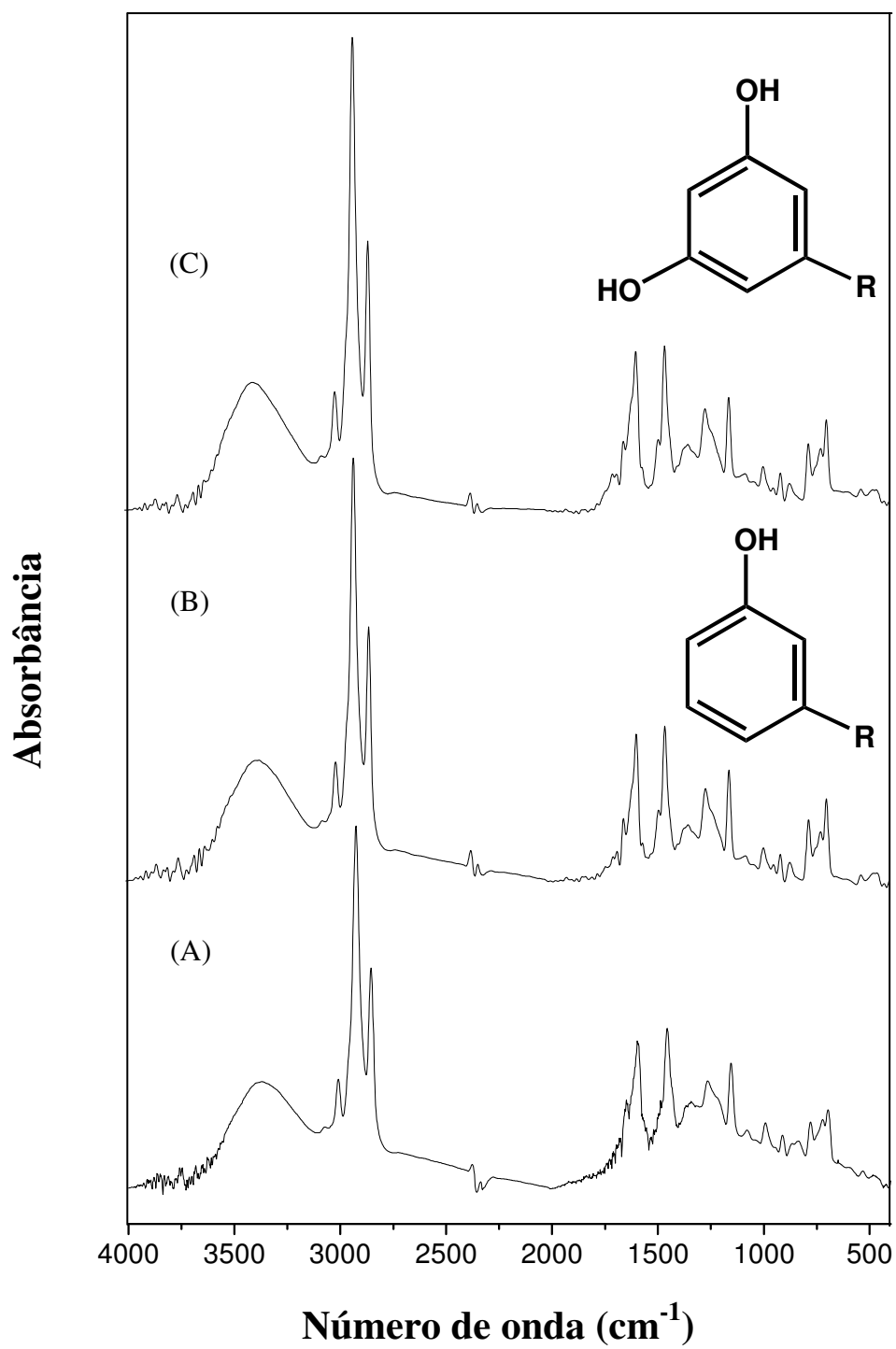


Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) LCC técnico; (B) Cardanol derivado do LCC técnico; (C) Cardol derivado do LCC técnico.

Tabela 1. Atribuições das principais bandas de absorção para o LCC técnico (LCCT), cardol técnico (C₁T), e cardanol técnico (C₂T) [184].

Freq. (cm ⁻¹)	LCCT	C ₁ T	C ₂ T	Atribuições
3395	—	F	—	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3378	—	—	F	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3357	F	—	—	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3069	Mf	Mf	Mf	v(CH)
3005	f	—	—	v(CH) aromático
3000	—	f	f	v(CH) aromático
2925	F	F	F	V _{as} (CH ₂) alifático do grupo CH ₂
2853	M	—	—	v _s (CH ₂) alifático do grupo (CH ₂)
2846	—	M	F	v _s (CH ₂) alifático do grupo (CH ₂)
1698	—	—	—	—
1681	—	—	—	v(C=C)
1678	—	—	—	v(C=C)
1645	F	F	F	v(C=C)
1592	f	f	f	v(C=C) aromático
1587	f	f	f	—
1458	—	F	F	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1454	F	—	—	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1394	—	—	—	δ _s (CH ₃)
1346	—	—	—	—
1341	—	—	—	—
1261	—	M	M	v(C – O) fenol + τ(CH ₂), ω(CH ₂) da cadeia alquílica
1265	M	—	—	v(C – O) fenol + τ(CH ₂), ω(CH ₂) da cadeia alquílica
1151	—	—	—	—
1149	—	M	—	v(C – O) fenol
1141	M	—	—	v(C – O) fenol
1074	—	—	—	—
1072	—	—	—	—
995	—	—	f	deformação CH ₂ de olefina
988	f	f	—	deformação CH ₂ de olefina
943	—	f	f	deformação CH de alceno
909	—	f	f	deformação CH de alceno
832	—	—	—	—
782	f	—	—	deformação CH do anel (3H adj)
772	—	f	f	deformação CH do anel (3H adj)
721	f	f	f	banda vibracional CH (rocking)
712	—	—	—	banda vibracional CH (rocking)
687	f	f	f	—
634	—	—	—	C – C – C (bending)
583	f	—	—	—
471	f	—	—	—
463	—	—	—	—

F = forte, f = fraca, Mf = muito fraca, M = média

Observa-se que o espectro do LCC técnico se sobrepõe ao espectro do cardanol, seu constituinte majoritário enquanto que o espectro FT-IR do LCC natural se sobrepõe ao do

ácido anacárdico seu constituinte principal. Tal como nos espectros do cardol e cardanol do LCC técnico os espectros referentes ao LCC técnico apresentam-se semelhantes.

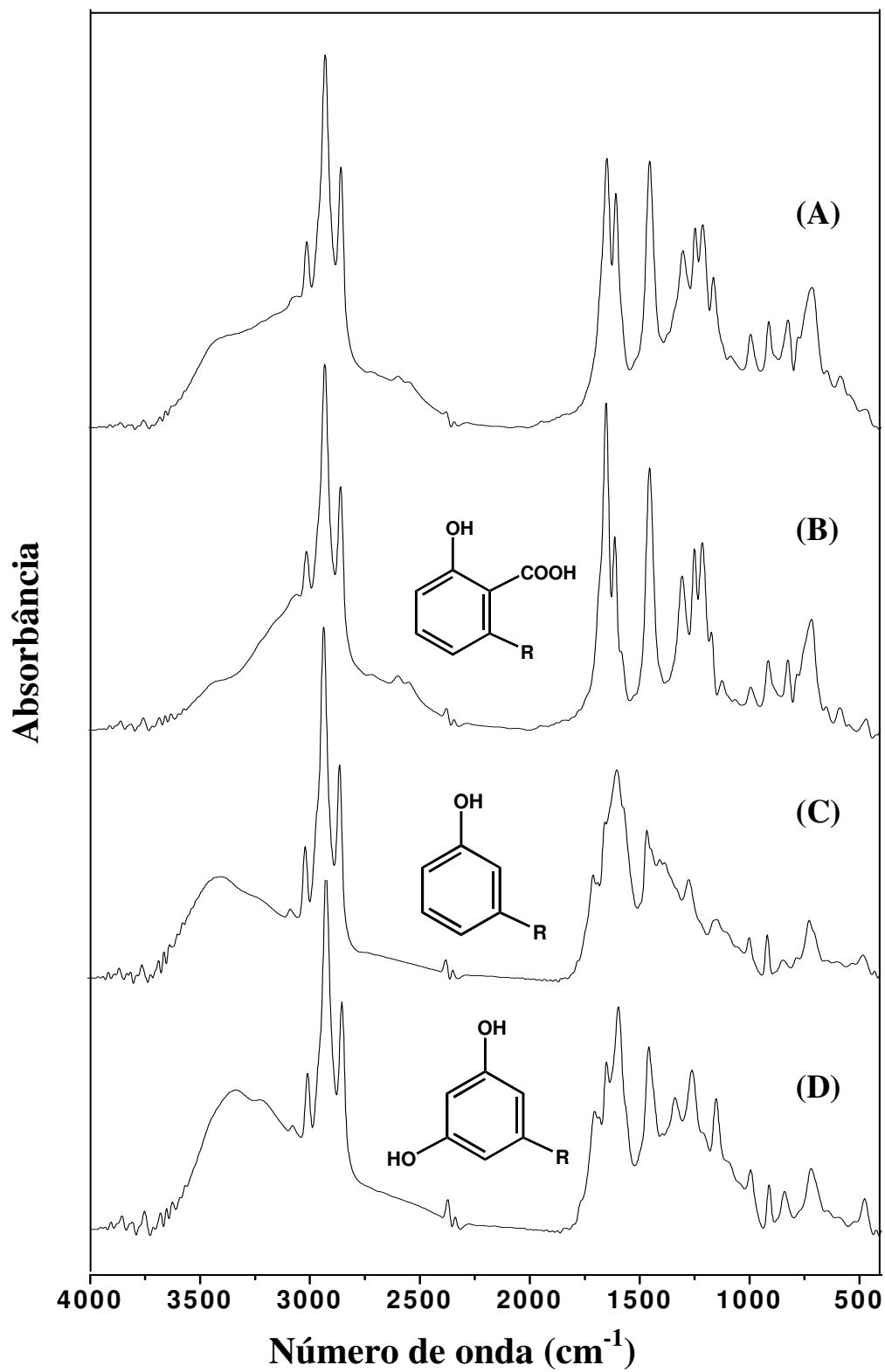


Figura 2. Espectro de absorção na região do infravermelho: Frações obtidas a partir do LCC natural (A), (B) Ácido Anacárdico, (C) Cardanol e (D) Cardol.

Tabela 2. Atribuições das principais bandas de absorção para o LCC natural (LCCN), cardol natural (C₁N), cardanol natural (C₂N) e ácido anacárdico (A₁) [185].

Freq. (cm ⁻¹)	LCCN	C ₁ N	C ₂ N	A ₁	Atribuições
3404	—	—	F	F	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3387	F	—	—	—	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3334	—	F	—	—	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3214	—	F	—	—	v(CH + OH)
3074	—	Mf	Mf	Mf	v(CH)
3064	Mf	—	—	—	v(CH)
3003	f	—	f	f	v(CH) aromático
2999	—	f	—	—	v(CH) aromático
2928	F	—	—	—	V _{as} (CH ₂) alifático do grupo CH ₂
2925	—	F	F	F	V _{as} (CH ₂) alifático do grupo CH ₂
2846	M	M	M	M	v _s (CH ₂) alifático do grupo (CH ₂)
1698	F	f	f	F	v(C=O)
1645	F	F	F	F	v(C=C)
1602	F	f	—	—	v(C=C) do anel
1594	—	F	—	—	v(C=C) aromático
1584	F	—	—	F	v _{as} (-COOH)
1458	F	—	—	—	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1454	—	F	F	—	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1448	F	—	—	F	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1394	—	—	—	—	δ _s (CH ₃)
1315	—	—	—	F	v _s (-COOH)
1265	—	—	M	—	v(C – O) fenol + τ(CH ₂), ω(CH ₂) da cadeia alquílica
1255	—	M	—	—	v(C – O) fenol + τ(CH ₂), ω(CH ₂) da cadeia alquílica
1246	M	—	—	F	v(C – O) fenol + τ(CH ₂), ω(CH ₂) da cadeia alquílica
1158	M	—	—	—	v(C – O) fenol
1149	—	M	—	—	v(C – O) fenol
1141	—	—	M	—	v(C – O) fenol
995	—	—	f	—	deformação CH ₂ de olefina
992	f	f	—	—	deformação CH ₂ de olefina
985	—	—	—	f	deformação CH ₂ de olefina
906	f	f	—	f	deformação CH de alceno
909	—	—	f	—	deformação CH de alceno
832	—	—	f	—	—
820	f	—	—	—	—
777	f	—	—	f	deformação CH do anel (3H adj)
772	—	—	f	—	deformação CH do anel (3H adj)
717	f	f	—	f	banda vibracional CH (rocking)
712	—	—	f	—	banda vibracional CH (rocking)
640	f	—	—	f	C – C – C (bending)
632	—	f	f	—	C – C – C (bending)
583	—	f	f	—	—
471	—	f	f	—	—
460	f	f	—	—	—

F = forte, f = fraca, Mf = muito fraca, M = média

4.1.2. FT-IR para a amilose e seus derivados [186]

Os espectros referentes à amilose acetilada, e o produto da hidrólise da amilose acetilada são mostrados na Figura 13.

A acetilação da amilose foi confirmada pelo aparecimento de quatro bandas características dos grupos acetilas (1751 , 1365 , 1234 e 1036 cm^{-1}). A banda fraca em torno de 3500 cm^{-1} ocorreu, provavelmente, devido a grupos OH remanescentes na molécula, considerando-se que o grau de substituição (GS) do polímero foi de $\sim 2,8$.

As atribuições das bandas características mais representativas para a amilose e amilose acetilada são listadas na Tabela 11.

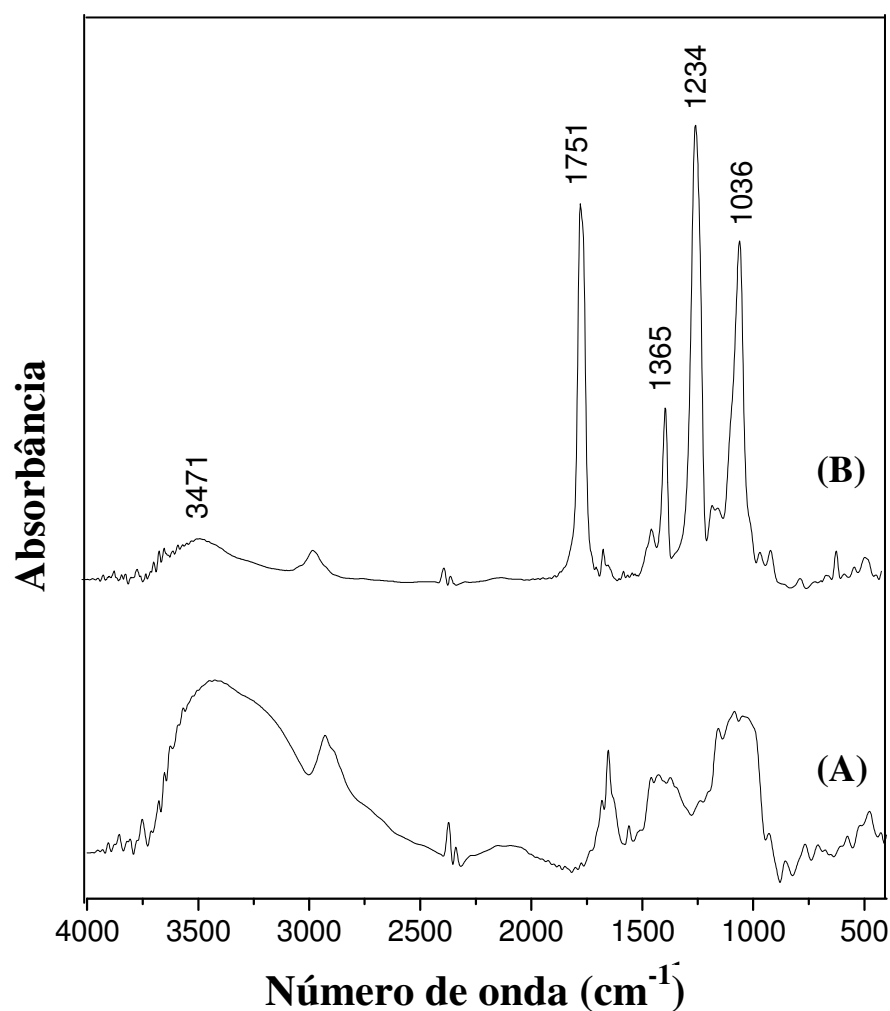


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) Amilose e (B) Amilose acetilada.

Tabela 3. Atribuições das principais bandas de absorção para a amilose (Am₁) e para triacetato de amilose (Am₂) [187, 188].

Freq. (cm ⁻¹)	Am ₁	Am ₂	Atribuições
3470	—	F	OH grupos ligados por pontes de hidrogênio
3449	F	—	OH grupos ligados por pontes de hidrogênio
2928	—	—	v(CH) de CH ₂
2961	F	F	v(CH) de CH ₂
1755	—	F	v(C=O)
1682	f	F	v(C=O)
1653	f	—	δ(OH) água adsorvida
1560	f	—	δ(OH) água adsorvida
1460	M	—	v _s (CH ₂), v _{as} (CH ₃)
1427	—	—	—
1375	—	M	v(C – H) do grupo acetil
1238	f	F	v(C – O) do grupo acetil
1157	f	—	v(C – O + C – C)
1086	f	—	δ(OH)
1049	f	—	v(C – O) + δ(C – OH)
1038	—	F	v(C – O)
947	—	f	v(C ₁ H), deformação CH ₂
930	f	—	v(C ₁ H), def. assimétrica CH ₂
899	—	f	v(C ₁ H)
856	f	—	v(C ₁ H)
768	f	—	Vibração simétrica do anel
710	f	—	—
677	f	—	—
652	f	—	—
567	—	f	Modo vibracional do esqueleto da molécula
577	f	—	Modo vibracional do esqueleto da molécula
517	f	—	—
478	f	—	—

F = forte, f = fraca, Mf = muito fraca, M = média

4.1.2.1. Acetilação

A acetilação de hidroxilas resultará na redução do grau de auto-associação em agregados macromoleculares, ou seja, enfraquecimento das interações de hidrogênio intermoleculares.

Depois que a acetilação se estabelece a banda larga de hidroxila ligada por hidrogênio do material modificado, sofre um deslocamento para frequências muito altas, como uma função de aumento do grau de acetilação, e a intensidade global (absorbância) das bandas decrescem. O deslocamento do modo de estiramento da hidroxila ligada por hidrogênio para frequências maiores pode ser devido ao balanço entre o número de ligações -OH...-OH fortes quebradas e o número de ligações -OH...O=C- mais fracas formadas, e indica que o

estiramento de ligações de hidrogênio auto-associadas do material modificado é mais fraco do que a do material puro. A quebra das ligações intermoleculares *via* ligação de hidrogênio, a qual resulta da eliminação de algumas hidroxilas do esqueleto macromolecular, causa um aumento da flexibilidade da cadeia. Por outro lado, os grupos ésteres laterais reduzem a tendência do arranjo ordenado dentro das moléculas. Para cadeias de açúcar mais emaranhadas são menos acessíveis aos reagentes. Quando o amido é amorfo (desestruturado) todos os grupos hidroxilas livres são bastante acessíveis e assim a amostra é acetilada aleatoriamente.

A evidência da acetilação é confirmada pela presença e/ou aumento das três importantes bandas de éster em 1742 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$), 1368 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$) do grupo $(-\text{O}(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_3$ e 1234 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) do grupo acetil, no espectro da amostra acetilada. A diminuição das intensidades das bandas de deformação de OH no plano em 1337 , 1312 e 1263 cm^{-1} nos espectros das amostras acetiladas fornecem informações adicionais para a reação de acetilação. A ausência de absorção na região $1840\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ nos espectros, indica que os produtos acetilados são livres de anidrido acético que não reagiu, enquanto que a ausência de absorção em 1700 cm^{-1} indica que estes produtos também são livres de ácido acético.

4.1.3. Hidrólise

Um aumento na intensidade da banda relativa à hidroxila está associado à hidrólise da ligação glicosídica formando hidroxilas adicionais. É possível ocorrer a desacetilação na presença de ácido acético para reações prolongadas, conduzindo assim a reformação de grupos hidroxilas livres.

4.1.4. Desacetilação

A evidência da reação de desacetilação é fornecida pelo decréscimo gradual na intensidade dos três picos de éster em 1742 , 1368 e 1234 cm^{-1} .

4.1.5. Extensão da reação de acetilação

Para confirmar o elevado nível de acetilação das amostras, a extensão da acetilação foi determinada quantitativamente calculando a razão R entre a intensidade do estiramento C=O do grupo acetil de éster em $1740\text{-}1745\text{ cm}^{-1}$ e a intensidade da vibração de estiramento C-O em $1020\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$.

4.1.6. Extensão da reação de hidrólise

Para confirmar o elevado nível de hidrólise das amostras, a extensão de hidrólise foi determinada quantitativamente calculando a razão R entre a intensidade do estiramento OH de hidroxilas oriundas da hidrólise de unidades glicosídicas em $3082\text{-}3725\text{ cm}^{-1}$ e a intensidade da vibração de estiramento C-O em $1020\text{-}1040\text{ cm}^{-1}$.

4.1.7. Surfactantes alquil fenólicos.

4.1.7.1. FT-IR para o cardanol sulfonado (SPDP) [189]

O espectro referente SPDP é mostrado na Figura 14 e as atribuições das bandas características mais representativas são listadas na Tabela 12. Observam-se as frequências de estiramento do grupo sulfônico.

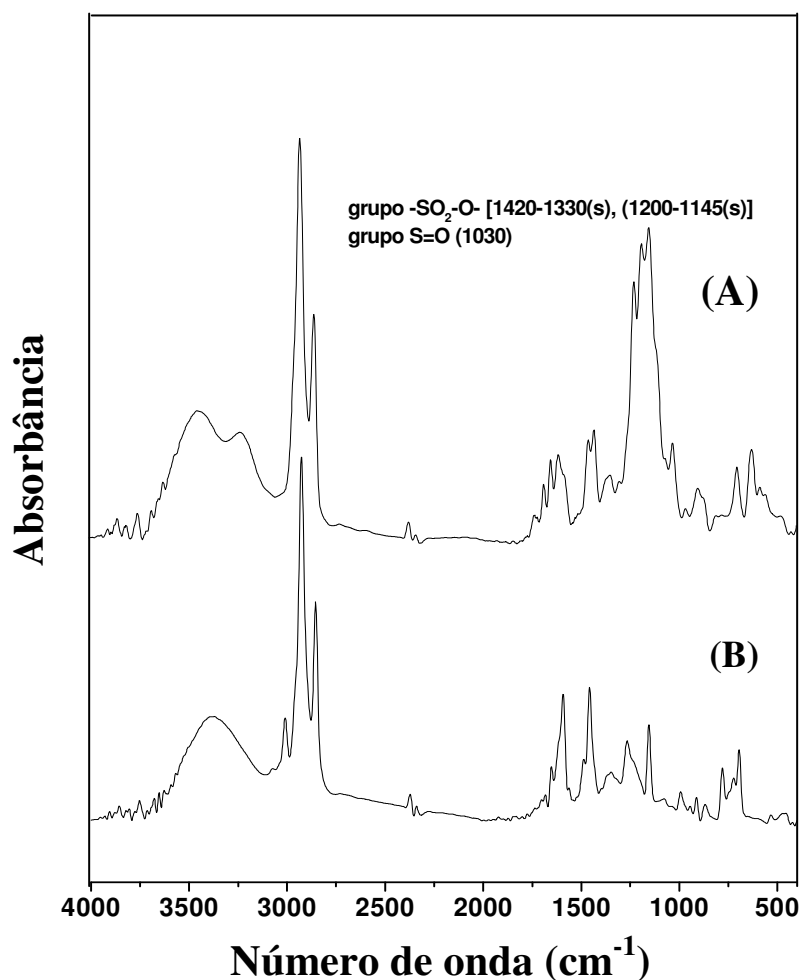


Figura 4. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) Cardanol sulfonado (fração orgânica) e (B) Cardanol.

Tabela 4. Atribuições das principais bandas de absorção para o cardanol (C₁) e para o cardanol sulfonado (C_S) [190].

Freq. (cm ⁻¹)	C ₁	C _S	Atribuições
3451		F	OH grupos ligados por pontes de hidrogênio
3378	F	F	OH grupos ligados por pontes de hidrogênio
3231	—	F	OH grupos ligados por pontes de hidrogênio
3069	Mf	—	v(CH)
3000	f	—	v(CH) aromático
2926	F	F	V _{as} (CH ₂) alifático do grupo CH ₂
2855	M	M	v _s (CH ₂) alifático do grupo (CH ₂)
1730	—	—	—
1686	F	F	v (C=C)
1645	F	F	v (C=C)
1651	—		v (C=C)
1612	—		—
1458	F	F	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1429	—		v (-SO ₂ -O-)
1348	—	F	v (-SO ₂ -), v (-SO ₂ -O-)
1261	M	M	v(C-O) fenol + τ(CH ₂), ω(CH ₂) da cadeia alquílica
1227	—	—	—
1188	—	—	—
1152	—	F	v (-SO ₂ -)
1030	—	f	v (-S=O)-)
995	f	—	Def. assimétrica CH ₂ de olefina
964	—	f	Def. assimétrica CH ₂ de olefina
943	f	f	deformação CH de alceno
909	f	f	deformação CH de alceno
901	—	f	—
808	—	f	—
772	f	f	Deformação CH do anel (3H adj)
721	f	f	Banda vibracional CH (rocking)
702	—	f	—
687	f	f	—
629	—	f	—
586	—	f	—
555	—	f	—
480	—	f	—

F = forte, f = fraca, Mf = muito fraca, M = média

4.1.7.2. FT-IR para o anacardato de sódio [191].

O espectro referente ao anacardato de sódio é mostrado na Figura 15 e as atribuições das bandas características mais representativas são listadas na Tabela 13. Observam-se as frequências de estiramento do grupo carboxilato.

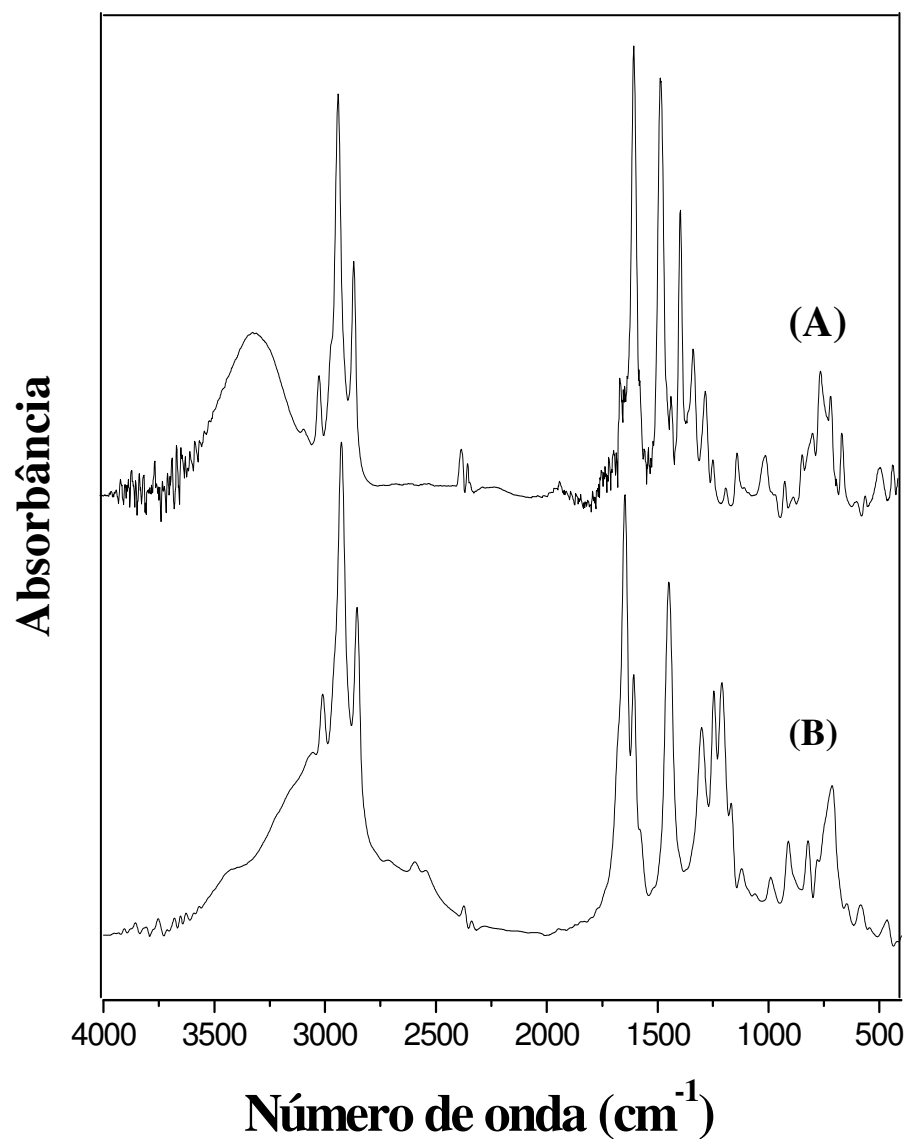


Figura 5. Espectro de absorção na região do infravermelho: (A) Anacardato de sódio (fração orgânica) e (B) Ácido anacárdico.

Tabela 5. Atribuições das principais bandas de absorção para o ácido anacárdico (A₁) e para o anacardato de sódio (A₂) [192, 193].

Freq. (cm ⁻¹)	A ₁	A ₂	Atribuições
3404	F	—	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3299	—	F	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3073	f	f	v(CH – CH)
3004	f	f	v(CH) aromático
2925	F	F	V(CH) alifático do grupo CH ₃
2846	M	M	v(CH) alifático do grupo (CH ₂)
1723	—	O	—
1698	F	F	v(C=O)
1681	—	O	v(C=O)
1654	—	O	v(C=C)
1645	F	—	v(C=C)
1584	F	—	v _{as} (-CO ₂ ⁻)
1462	—	F	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₂) da cadeia alquílica
1448	F	—	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₂) da cadeia alquílica
1375	—	f	δ(CH ₂)
1315	F	—	v _s (-CO ₂ ⁻)
1262	—	M	v(C – O)
1246	F		v(C – O) + ω(CH ₂) e τ(CH ₂)
1228	—		v(C – O) + ω(CH ₂) e τ(CH ₂)
1175	—		v(C – O) + ω(CH ₂) e τ(CH ₂)
1123	—	M	v(C – O)
993	—	f	Def. assimétrica CH ₂ de olefina
985	f		Def. assimétrica CH ₂ de olefina
905	f	f	Deformação CH de alceno
870	—	f	—
827	—	f	—
783	—	f	Deformação CH do anel (3H adj)
777	f		Deformação CH do anel (3H adj)
749	—	f	—
717	f		Banda vibracional CH (“rocking”)
696	—	f	—
644	f	f	C – C – C (“bending”)
583	—	f	—
540	—	f	—
420	—	f	—

F = forte, f = fraca, Mf = muito fraca, M = média

Comparando-se a região de impressão digital do ácido anacárdico à do anacardato verifica-se que a formação deste pode ser confirmada pelo deslocamento das bandas em 1645 cm⁻¹, 1449 cm⁻¹, 1304 cm⁻¹, 1246 cm⁻¹, 1211 cm⁻¹, 1166 cm⁻¹, 1116 cm⁻¹, 985 cm⁻¹ e 816 cm⁻¹ para 1587 cm⁻¹, 1470 cm⁻¹, 1375 cm⁻¹, 1317 cm⁻¹, 1268 cm⁻¹, 1232 cm⁻¹, 1123 cm⁻¹, 993 cm⁻¹ e 833 cm⁻¹ respectivamente.

4.1.7.3. FT-IR para os surfactantes alquilfenil glicosídicos [194]

As atribuições das bandas características mais representativas para os alquilfenil glicosídeos foram: Cardil: FTIR / KBr (cm^{-1}) – 3449 (νOH); 2926, 2847 (νCH_2); 1751 ($\nu\text{C=O}$); 1455 (δCH_2 , δCH_3); 1368 (δCH_2); 1150 ($\nu\text{C-O}$); 951 (δCH alceno), 899 ($\nu\text{C}_1\text{H}$); 776 (δCH , 3H adj.); Cardanil: FTIR/KBr (cm^{-1}) – 3474 (νOH); 2926, 2848 (νCH_2); 1759 ($\nu\text{C=O}$); 1438 (δCH_2 , δCH_3); 1368 (δCH_2); 1229 ($\nu\text{C-O}$, ωCH_2 , τCH_2); 1150 ($\nu\text{C-O}$); 942 (δCH alceno), 899 ($\nu\text{C}_1\text{H}$); 750 (δCH , 4H adj.); Anacardil: FTIR/KBr (cm^{-1}) – 3474 (νOH); 2952, 2848 (νCH_2); 1751 ($\nu\text{C=O}$); 1646 ($\nu\text{C=C}$); 1438 (δCH_2 , δCH_3); 1378 (δCH_2); 1211 ($\nu\text{C-O}$, ωCH_2 , τCH_2); 1133 ($\nu\text{C-O}$); 951 (δCH alceno), 899 ($\nu\text{C}_1\text{H}$); 760 (δCH , 3H adj.) (Figura 16).

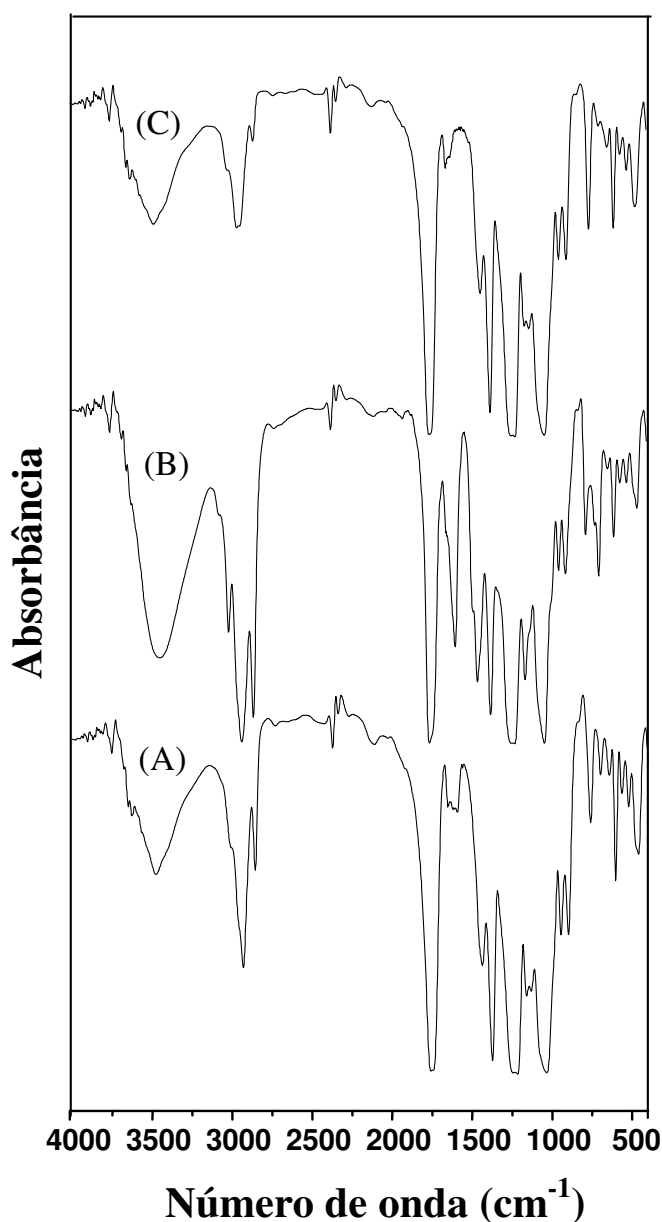


Figura 6. Espectros FTIR dos alquilfenil oligoglicosídeos: (a) Cardil Oligoglicosídeo, (b) Cardanil Oligoglicosídeo e (c) Anacardil Oligoglicosídeo.

Tabela 6. Atribuições das principais bandas de absorção para os surfactantes alquilfenil glicosídicos [195].

Cardanil Freq. (cm ⁻¹)	Cardil Freq. (cm ⁻¹)	Anacardil Freq. (cm ⁻¹)	Atribuições
3474	3449	3474	OH grupos fenólicos ligados por pontes de hidrogênio
3012			—
2926	2926		V _{as} (CH ₂) alifático do grupo CH ₂
2847	2848	2952	v _s (CH ₂) alifático do grupo (CH ₂)
1759	1751	1751	v(C=O)
		1646	v(C=C)
1586	1586		v _{as} (-CO ₂)
1455			δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
	1438	1438	δ _s (CH ₂), δ _{as} (CH ₃) da cadeia alquílica
1368	1368	1378	δ(CH ₂) assymmetric bending
1237			Modo do grupo CH ₂ OH
	1229	1211	v(C – O) + ω(CH ₂) e τ(CH ₂)
1150	1150	1133	v(C – O) fenol
1038	1028	1028	—
951	942	951	deformação CH de alceno
899	899	899	v(C ₁ H)
776	750	760	Deformação CH do anel (3H adj)
698	698		—
	637	637	C – C – C (bending)
602	602	602	—
	559	568	—
525	515	525	—
437	454	472	—

A condensação das partes hidrófilas e hidrofóbicas foi confirmada pelas bandas do carbono anomérico em 946 e 899 cm⁻¹ e pela presença das bandas relativas aos grupos acetilas em 1759 cm⁻¹. O isolamento e purificação foram confirmados pelas técnicas TLC e GPC.

4.2. Grau de substituição (GS) e percentagem de acetilação [196]

A percentagem de acetilação foi calculada usando a fórmula descrita no item 3.9 obtendo-se uma percentagem de acetilação de ~43%.

O grau de substituição dos malto oligossacarídeos peracetilados obtidos a partir da acetólise do triacetato de amilose foi determinado por titulação de retorno (item 3.9) e por RMN ¹H pela seguinte expressão:

$$GS = \frac{7 \int H_{CH_3}}{3 \sum \int H_{CH_{Uni.glic.}}}$$

Os valores encontrados foram: 2,8 e 2,78 respectivamente

4.3. Estudo cromatográfico (GPC) [197]

Observando-se os cromatogramas de GPC para o LCC técnico e para o cardanol (Figura 19) notam-se três picos com uma distribuição de massa unimodal. Observam-se ainda dois ombros no cromatograma para o LCC técnico. O pico em 21,76 mL foi atribuído ao cardanol, componente majoritário do LCC. Os outros observados foram um a 23,71 mL e outro a 25,98 mL, sendo este último também observado para o cardanol técnico.

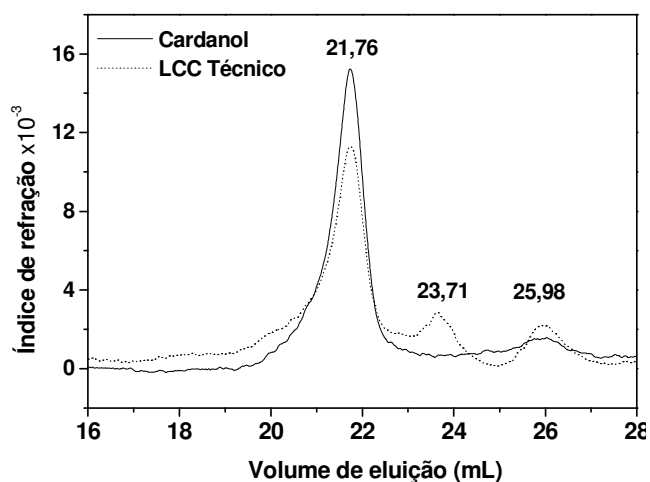


Figura 7. Cromatograma de GPC para o LCC técnico e cardanol.

Observando-se os cromatogramas de GPC para os alquilfenil glicosídeos sintetizados nota-se dois picos com uma distribuição de massa unimodal (Figuras 18-20). Observa-se ainda um ombro no primeiro pico dos cromatogramas para o anacardil e cardil. Os dois principais picos foram observados em torno de 20,2 e 23,4 mL (Figura 18). Os valores dos primeiros picos são menores do que aqueles observados para os constituintes do LCC natural, enquanto que os valores para o segundo pico variam entre aqueles dos constituintes do LCC técnico.

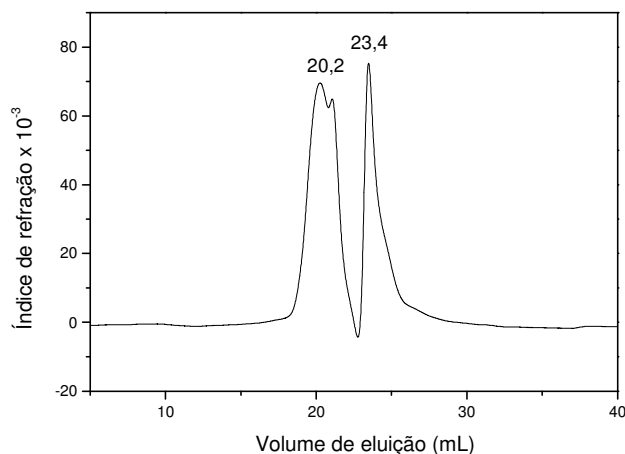


Figura 8. Cromatograma de GPC para o anacardil glicosídeo.

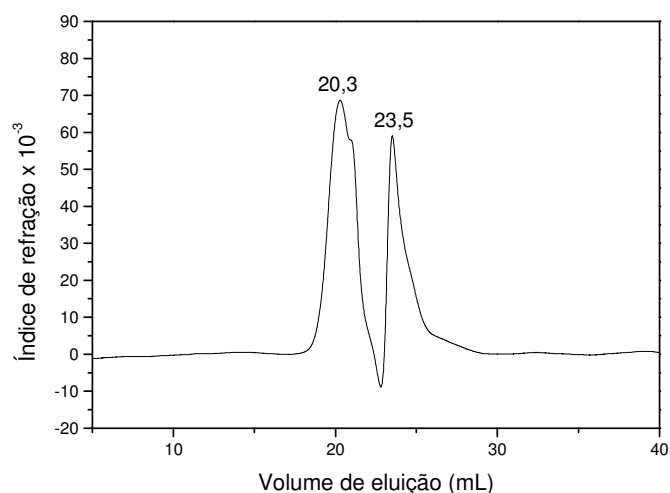


Figura 9. Cromatograma de GPC para o cardil glicosídeo.

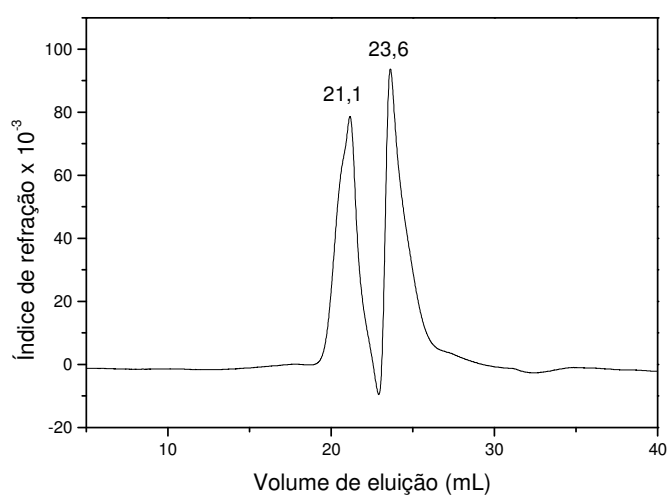


Figura 10. Cromatograma de GPC para o cardanil glicosídeo.

4.4. Comportamento térmico

4.4.1. Análise térmica [198]

4.4.1.1. TGA [199]

As curvas TGA para LCC, cardanol e cardol naturais exibiram eventos principais em 283 °C, 252 °C e 235 °C respectivamente (Figuras 21-25). O LCC apresentou outro evento em aproximadamente 208 °C, mostrando que o cardol e o cardanol são mais estáveis do que o próprio LCC. Isto pode ser explicado com base nas diferenças estruturais.

Os dados da Tabela 15 indicam que à medida que o percentual de compostos insaturados nos constituintes do LCC aumenta as temperaturas dos eventos principais de decomposição (TD_1) diminuem, indicando o efeito da composição no comportamento térmico.

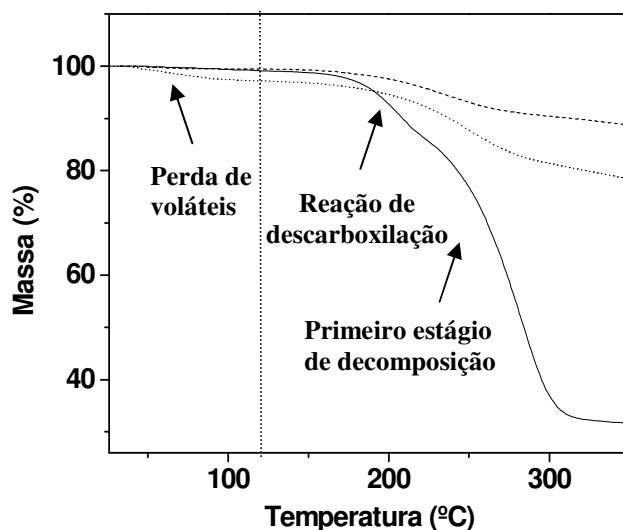


Figura 11. Curvas TGA para o LCC natural e seus componentes:
 — LCC natural, ---- cardol, cardanol

A menor estabilidade do LCC pode ser explicada levando-se em consideração que seu componente majoritário é o ácido anacárdico (aprox. 90%) o qual apresenta um processo de descarboxilação em aproximadamente 180-200 °C (ver ombro “208 °C” na curva DTGA nas Figuras 22 e 23). Nas curvas TGA e DTGA, o primeiro evento está associado à perda de voláteis, enquanto que o segundo e o terceiro evento estão associados aos processos de decomposição propriamente dita.

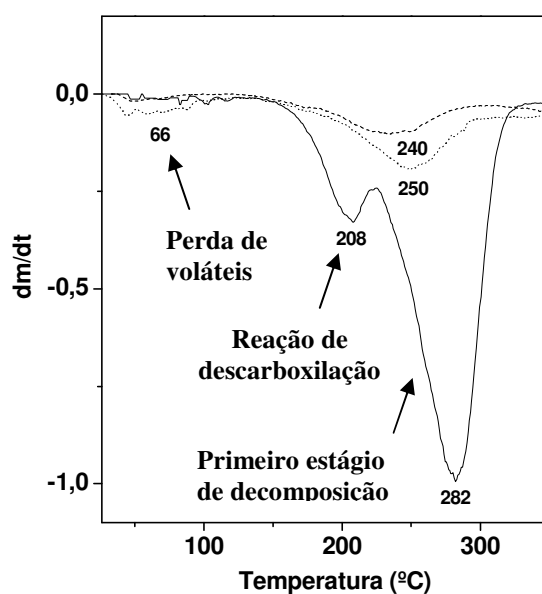


Figura 12. Curvas DTGA para o LCC natural e seus componentes:
 — LCC natural, ---- cardol, cardanol

Tabela 15. Temperatura de decomposição (picos DTG) para os materiais de partida estudados.

Componentes do LCC	Composição (%)		DSC Te (°C)	2 ° Evento TD ₁ (°C)	3 ° Evento TD ₂ (°C)
	dieno	trieno			
cardol	21,9	69,79	163,1	240	473
cardanol	16,6	51,2	206,7	250	439
ácido anacárdico	17,3	40,4	218,4	282	458

Para os surfactantes no estado puro, inicialmente, precede a etapa de decomposição a quebra da estrutura supramolecular, isto é, a ruptura de ligações de hidrogênio entre os grupos cabeça e as forças de van der Waals entre as caudas hidrofóbicas. Os valores das temperaturas de decomposição no segundo evento dão um indicativo da intensidade destas interações nos agregados. Os valores encontrados sugerem uma interação intermolecular maior nos agregados puros dos surfactants cardil (156 °C) e anacardil (155 °C) do que no cardanil (150 °C) (Tabela 16). Os valores ligeiramente maiores para o anacardil e cardil oligoglicosídeos foram associados às diferenças estruturais (Tabela 17), uma vez que os surfactantes, além da cadeia hidrocarbônica no C-3, apresentam grupos substituintes diferentes no anel benzênico. Por exemplo, o anacardil oligoglicosídeo apresenta um grupo carboxila no C-2, enquanto que o cardil oligoglicosídeo apresenta um grupo hidroxila no C-5, ambos ausentes no cardanil oligoglicosídeo. Isto pode indicar uma maior interação por pontes de hidrogênio nestes, devido aos grupos hidrofílicos.

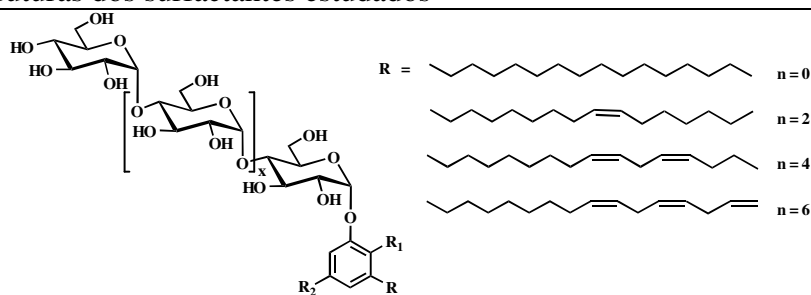
Tabela 16. Temperatura de decomposição para os alquilfenil oligoglicosídeos estudados.

Surfactante	MM _{hg} * (g/mol)	1° Evento	2° Evento	3° Evento
		TD ₁ (°C)	TD ₂ (°C)	TD ₃ (°C)
Anacardil	331	86	155	237
Cardil	303	39	156	235
Cardanil	287	66	150	257

*MM_{hg} = massa molar da parte hidrofóbica.

Tabela 17. Estruturas dos surfactantes estudados

Surfactante	R	R ₁	R ₂
Anacardil oligoglicosídeo	C ₁₅ H _{31-n}	COOH	H
Cardil oligoglicosídeo	C ₁₅ H _{31-n}	H	OH
Cardanil oligoglicosídeo	C ₁₅ H _{31-n}	H	H



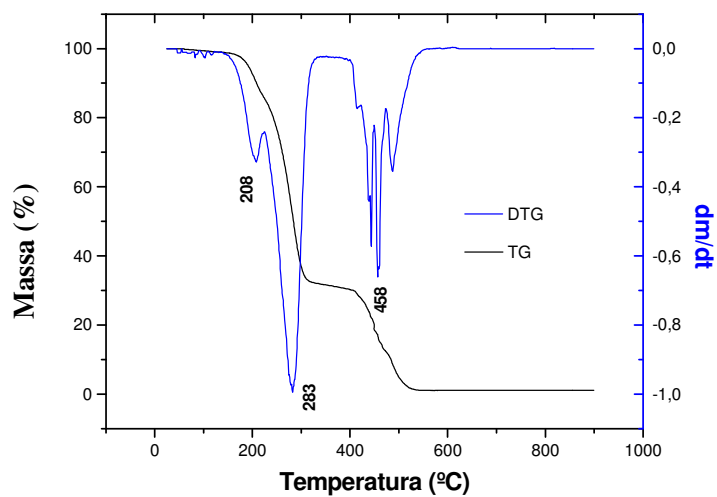


Figura 13. Curva TGA para o LCC natural.

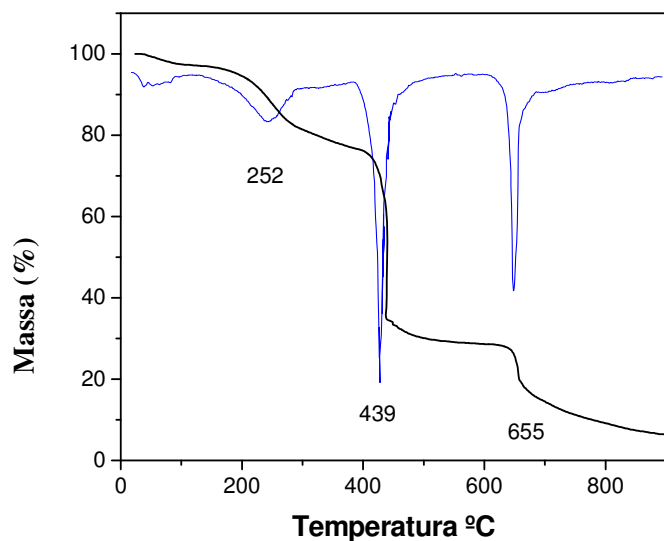


Figura 14. Curva TGA para o cardanol natural.

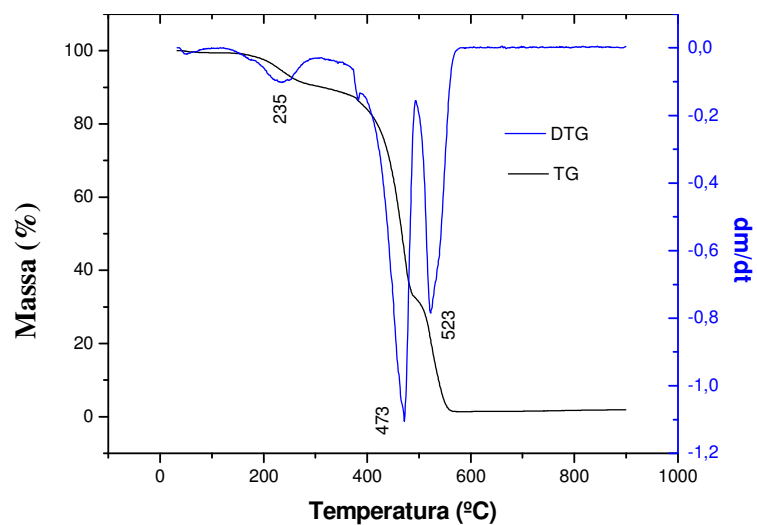


Figura 15. Curva TGA para o cardol natural.

Comparando-se os glicosídeos e materiais de partida, observou-se um comportamento térmico completamente diferente para os glicosídeos: as temperaturas de pico (DTGA) nos dois principais eventos de decomposição dos surfactantes são bem menores (diferença cerca de 90-120 °C na primeira etapa de decomposição) que aquelas correspondentes para os respectivos materiais de partida (Figuras 26-30). Isto está associado à formação de mesofases (cristais líquidos sensíveis a mudanças de temperatura e concentração do solvente) devido à segregação das partes hidrofílicas e hidrofóbicas dos surfactantes nos agregados antes que qualquer processo de decomposição seja iniciado. A “falta” de “ordem” nos “cristais” dos surfactantes torna-os mais susceptíveis a decomposição por isso se decompõem às temperaturas mais baixas do que os respectivos materias de partida.

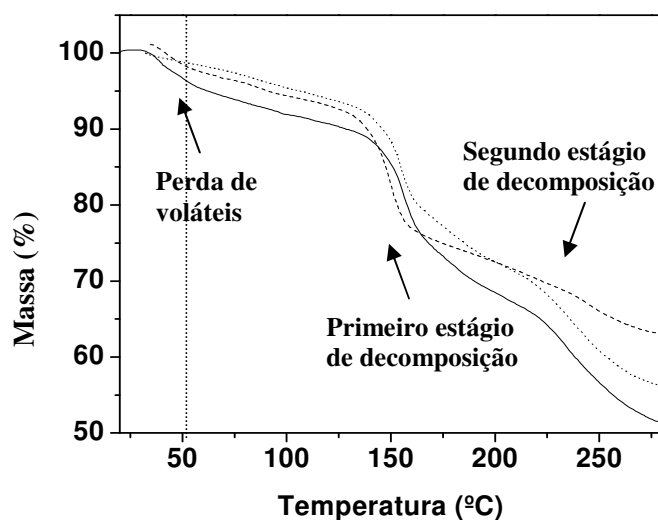


Figura 16. Curvas TGA para os surfactantes sintetizados: — cardil oligoglicosídeo, ---- cardanil oligoglicosídeo,..... anacardil oligoglicosídeo

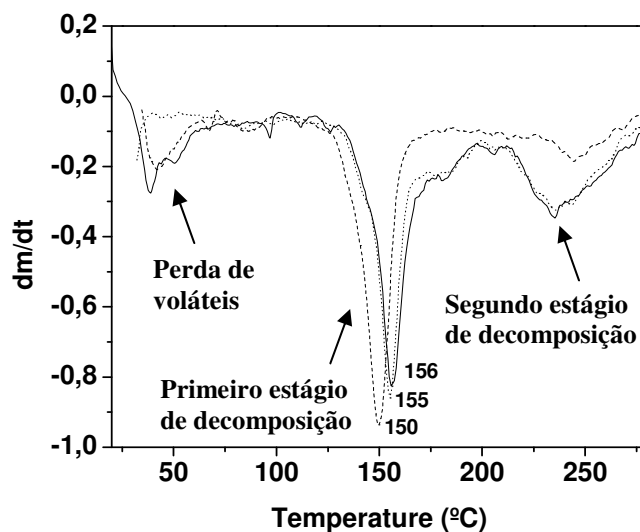


Figura 17. Curvas DTGA para os surfactantes sintetizados: — cardil oligoglicosídeo, ---- cardanil oligoglicosídeo, anacardil oligoglicosídeo

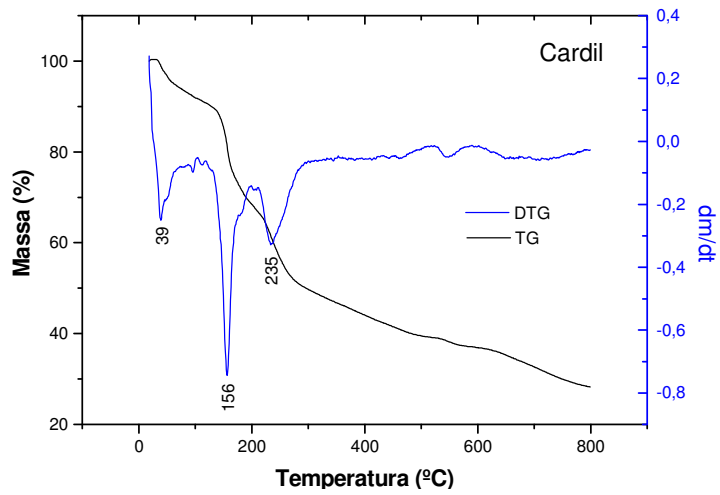


Figura 18. Curva TGA para o cardilglicosídeo

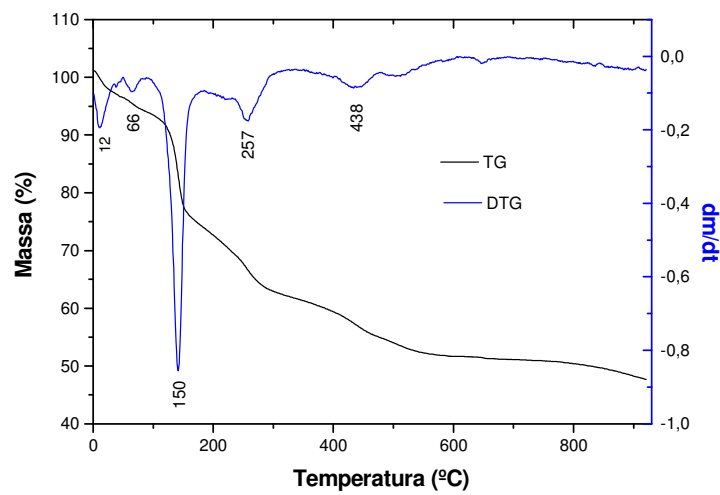


Figura 19. Curva TGA para o cardanilglicosídeo

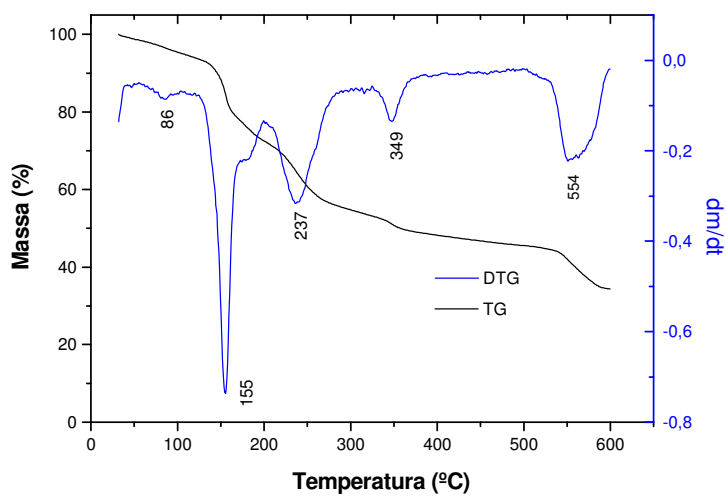


Figura 20. Curva TGA para o anacardil glicosídeo.

4.4.1.2. DSC

4.4.1.2.1. Materiais de partida

As curvas DSC para os materiais de partida mostram que o cardol natural entra em ebulição a uma temperatura menor do que aquelas para o cardanol natural e ácido anacárdico (163,1 °C, 205,7 °C, e 218,4 °C respectivamente) (Figura 31). Entretanto o conteúdo energético requerido para este processo é muito maior do que o requerido para aqueles para o cardanol e ácido anacárdico. Como estes materiais na verdade são misturas de compostos com diferentes graus de insaturações, o menor ponto de ebulição do cardol pode ser explicado com base na composição destes materiais, uma vez que o número de ligações duplas em um determinado material determina sua fluidez. Como pode ser visto da Tabela 18, a maior composição de dieno e trieno é encontrada no cardol e cardanol, apresentando o cardol um maior percentual destes constituintes, o que justifica menores temperaturas de ebulição para o cardol e cardanol respectivamente. Como o ácido anacárdico tem percentuais menores destes constituintes insaturados ele apresenta um valor de T_e bem maior (T_e cardol < T_e cardanol < T_e ác. anacárdico).

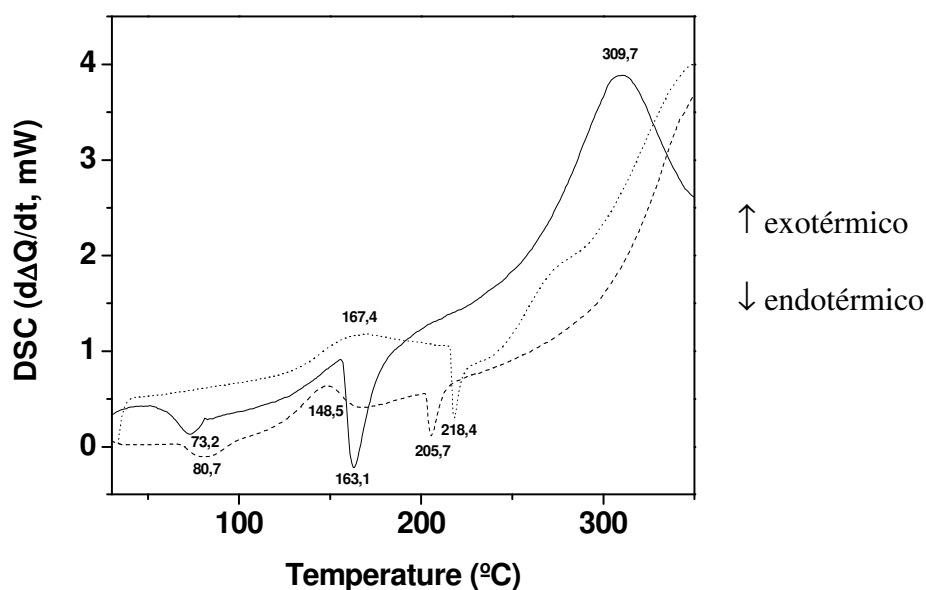


Figura 21. Curvas DSC para os materias de partida:
— cardol natural, ---- cardanol natural, ácido anacárdico

4.4.1.2.2. Surfactantes

Glicolipídios contendo ligações duplas cis na cadeia alquílica, apresentam uma curvatura com um ângulo de 30 ° (Figura 32). Devido a esta curvatura, a cristalinidade da cadeia alquílica é perturbada aumentando sua fluidez.

Shimizu e colaboradores verificaram que para o cardanil glicosídeo, cujo grau de insaturação varia de 0 a 3, T_m varia de 143 a 96 °C e T_{g-1} variam 77,8 a -25,4 °C respectivamente, devido o aumento na fluidez das cadeias com o aumento do grau de insaturações. Neste trabalho verificou-se que T_m varia entre 131,7 a 126,2 °C, enquanto que T_{g-1} varia de 77,9 a 70°C.

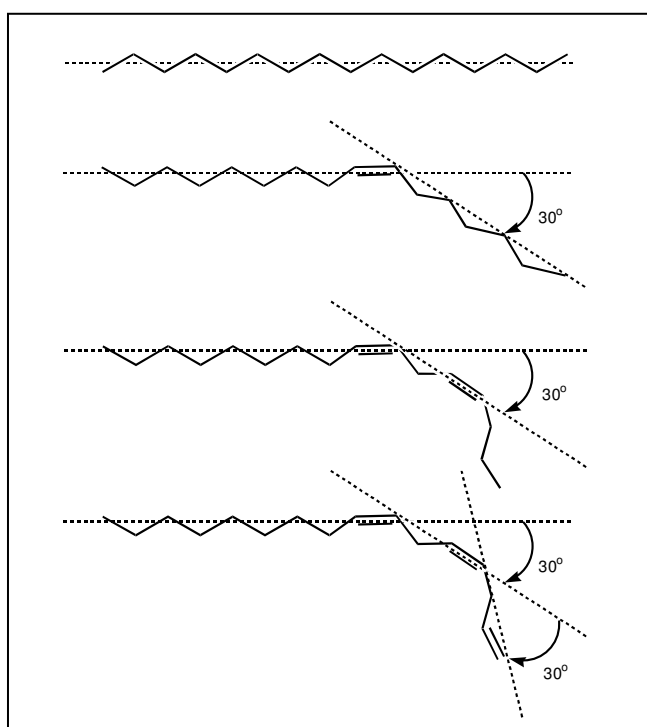


Figura 22. Efeito das insaturações em uma cadeia alquílica

A composição do cardol, cardanol, e ácido anacárdico no LCC natural e a composição destes em relação aos constituintes saturados, monoenos, dienos e trienos está resumida na Tabela 18.

Tabela 7. Composição do LCC natural e seus constituintes.

Composição do LCC natural		Composição de cada constituinte (%)			
constituintes	%	saturado	monoeno	dieno	trieno
Cardol	20,3	0,31	8,1	21,9	69,79
Cardanol	8,4	2,68	29,5	16,6	51,2
Ac. anacárdico	71,3	4,05	38,3	17,3	40,4

Observando-se os valores da Tabela 18 verifica-se que o cardanol e o ácido anacárdico são constituídos basicamente de monoenos e trienos, sendo o maior percentual de trieno, enquanto que o cardol é constituído basicamente de dieno e trieno, sendo o trieno a fração majoritária.

Comparando-se os valores de T_m e T_{g-1} dos cardanil glicosídeos sintetizados pelo grupo de Shimizu, com os valores encontrados para os cardil, cardanil e anacardil oligoglicosídeos sintetizados neste trabalho (Tabela 19), podemos observar que os valores de T_{g-1} para cardil, cardanil e anacardil oligoglicosídeos (Figura 34) (77,9 °C, 66,6 °C e 72,6 °C respectivamente) estão próximos daquele do cardanil glicosídeo saturado (77,8 °C). Entretanto os valores de T_m (Figura 33) (131,3 °C, 131,7 °C e 126,2 °C respectivamente) estão próximos daquele para o cardanil glicosídeo monoeno (132,0 °C), indicando uma cristalinidade maior que a esperada para estes anfifílicos oligoglicosídicos, uma vez que estes são misturas com maiores percentuais de trienos (Figuras 35-36). Isto indica a influência do grupo cabeça, bem como das diferenças estruturais dos anéis aromáticos de cada oligoglicosídeo no comportamento térmico (ver Figuras 40-42).

Tabela 8. Temperaturas de transição (T_m e T_{g-1}) para duas séries de anfifílicos glicosídicos alquilfenílicos.

Referência	Cardanil glicosídeos		Alquilfenil oligoglicosídeos		
	T_m (°C)	T_{g-1} (°C)	Neste trabalho	T_m (°C)	T_{g-1} (°C)
saturado	143,6	77,8	cardil	131,3	77,9
monoeno	132,0	47,8	cardanil	131,7	66,6
dieno	115,0	17,4	anacardil	126,2	72,6
trieno	96,0	-25,4			

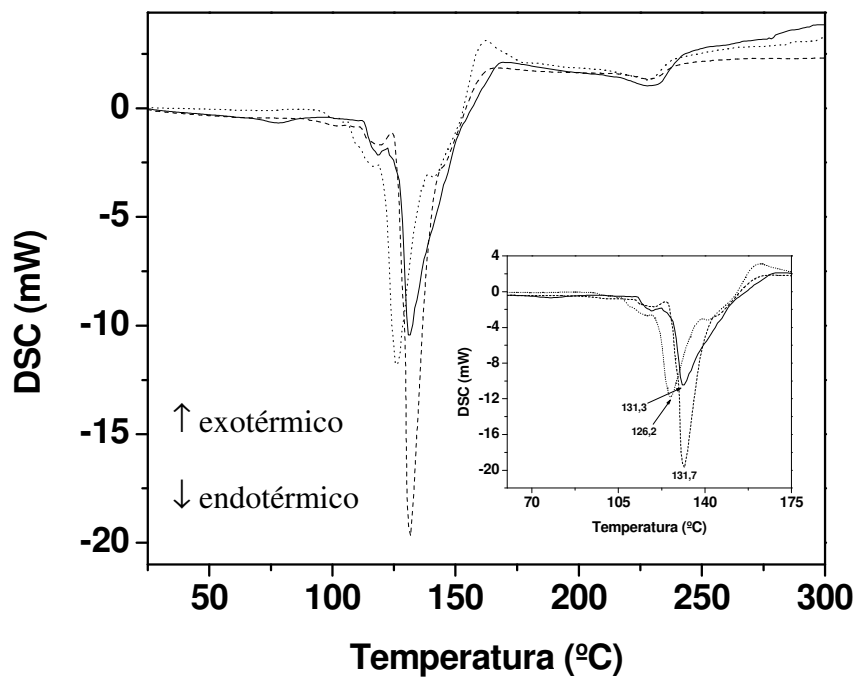


Figura 23. Curvas DSC para os surfactantes sintetizados: — cardil oligoglicosídeo, ---- cardanil oligoglicosídeo,..... anacardil oligoglicosídeo

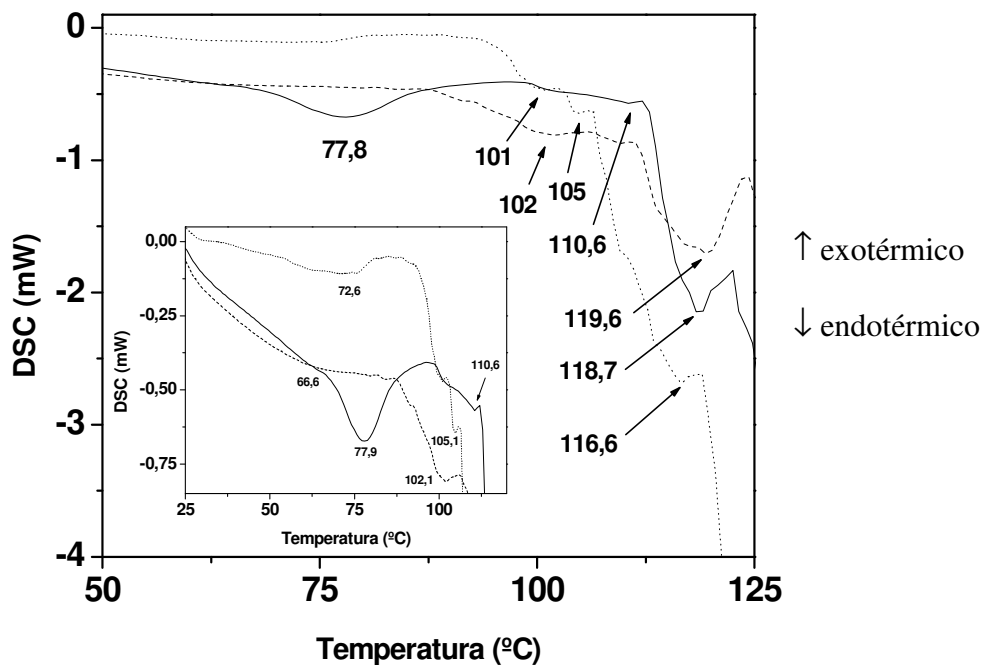


Figura 24. Curvas DSC para os surfactantes sintetizados: expansões das regiões entre 50-125 °C e 50-120 °C, — cardil oligoglicosídeo, ---- cardanil oligoglicosídeo,..... anacardil oligoglicosídeo.

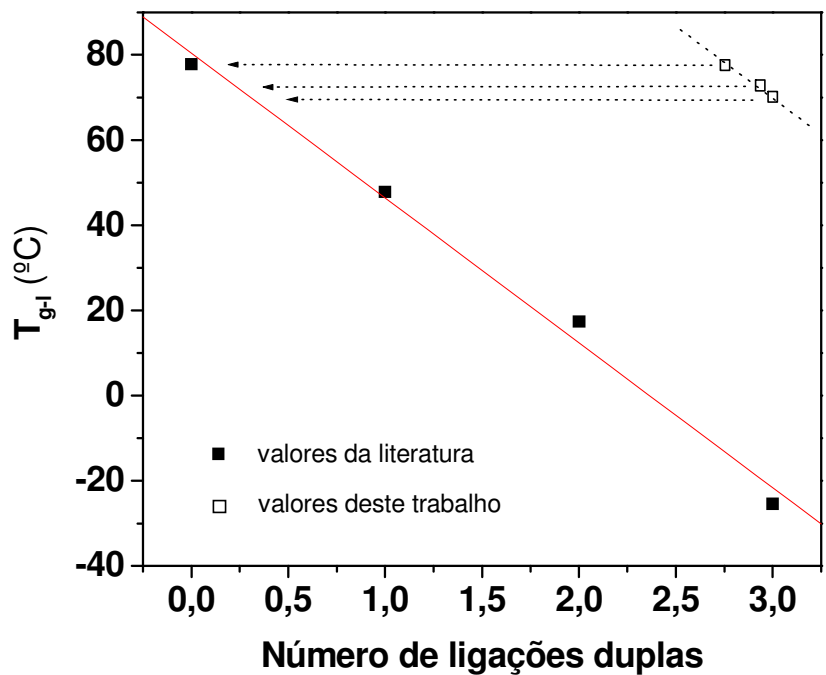


Figura 25. Influência do grau de insaturação sobre a temperatura de transição T_{g-1}

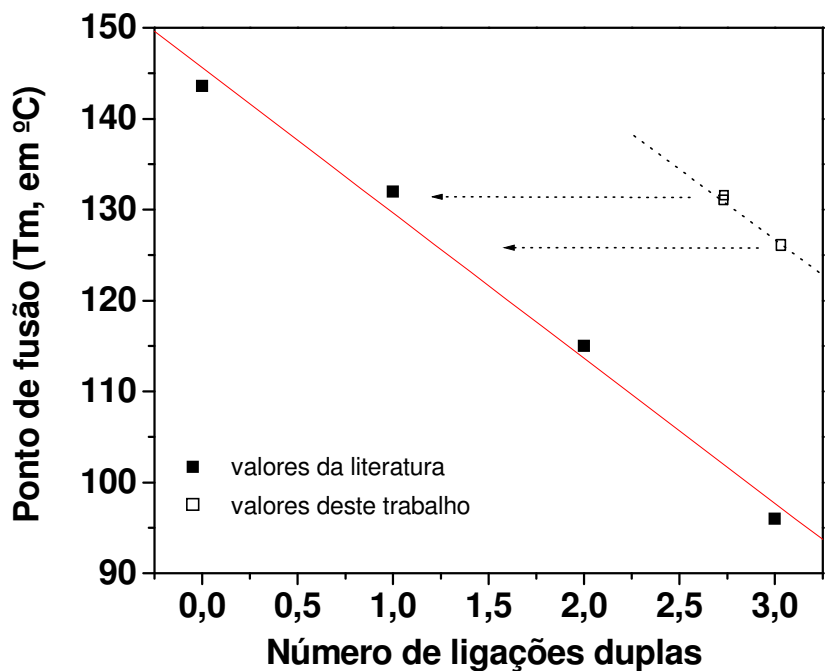


Figura 26. Influência do grau de insaturação sobre a temperatura de transição T_m

4.4.2. XRD

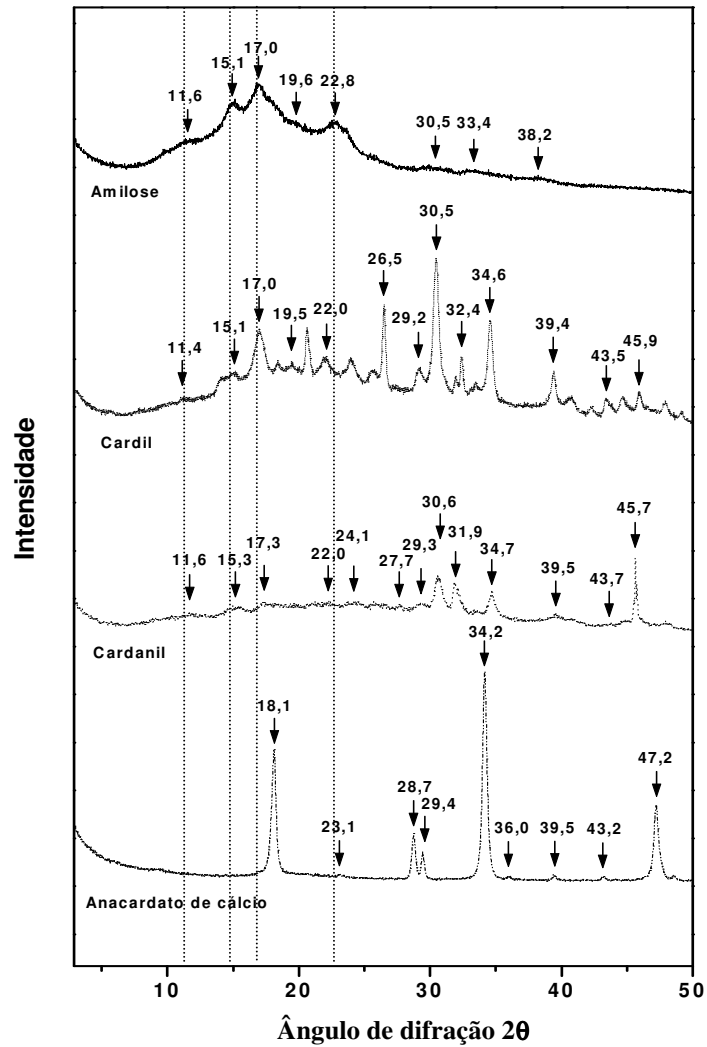


Figura 27. Difratoograma de raios-x de amostras pulverizadas de anacardato de cálcio, cardanil oligoglicosídeo, cardil oligoglicosídeo e amilose.

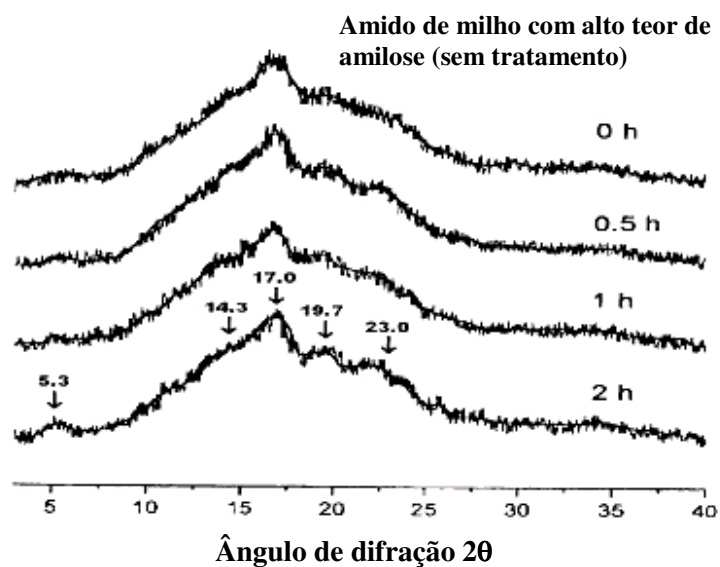


Figura 28. Difratoograma de raios-x de amostras pulverizadas de amido de milho com alto teor de amilose hidrolizado por ácido

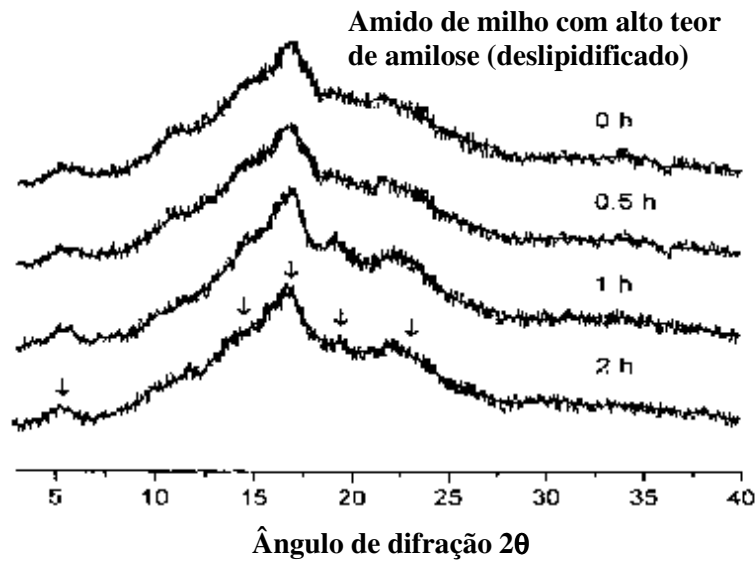


Figura 29. Difratoograma de raios-x de amostras pulverizadas de amido de milho com alto teor de amilose (deslipidificado) hidrolizado por ácido.

A Figura 39 mostra os padrões de difração de raios-x para a amilose, anacardato de cálcio, cardil oligoglicosídeo, e cardanil oligoglicosídeo. Observa-se que o pó do cardil oligoglicosídeo mostra-se mais cristalino que o cardanil oligoglicosídeo. Como a amilose utilizada neste trabalho foi acetilada e posteriormente hidrolizada e desacetilada, um estudo comparativo entre os difratogramas da Figura 37 com os difratogramas do amido de milho e/ou amido de milho deslipidificado com alto teor de amilose hidrolizados por ácido (Chung, Jeong, Lim, 2003), foi realizado na tentativa de identificação das fases nas amostras dos produtos (Figuras 38-39). Observou-se que os difratogramas das amostras dos alquilfenil oligoglicosídeos exibiram picos de difração característicos de porções oligosacarídicas e lipídicas respectivamente. Picos de difração característicos de amilose de baixo peso molecular, semelhantes àqueles encontrados por Chung, Jeong e Lim (2003), foram observados tanto na amilose utilizada neste trabalho quanto nos seus derivados alquilfenil glicosídicos obtidos a partir do hidrolizado desta. Estes picos estão situados em: $2\theta = 11,6^\circ$, $15,1^\circ$, $17,0^\circ$, $19,6^\circ$, e $22,8^\circ$. Também foram observados nas amostras dos surfactantes picos característicos semelhantes àqueles encontrados no anacardato de cálcio (característicos da porção hidrofóbica) em $2\theta = 28,7^\circ$, $29,4^\circ$, $34,2^\circ$, $36,0^\circ$, $39,5^\circ$, $43,2^\circ$ e $47,2^\circ$.

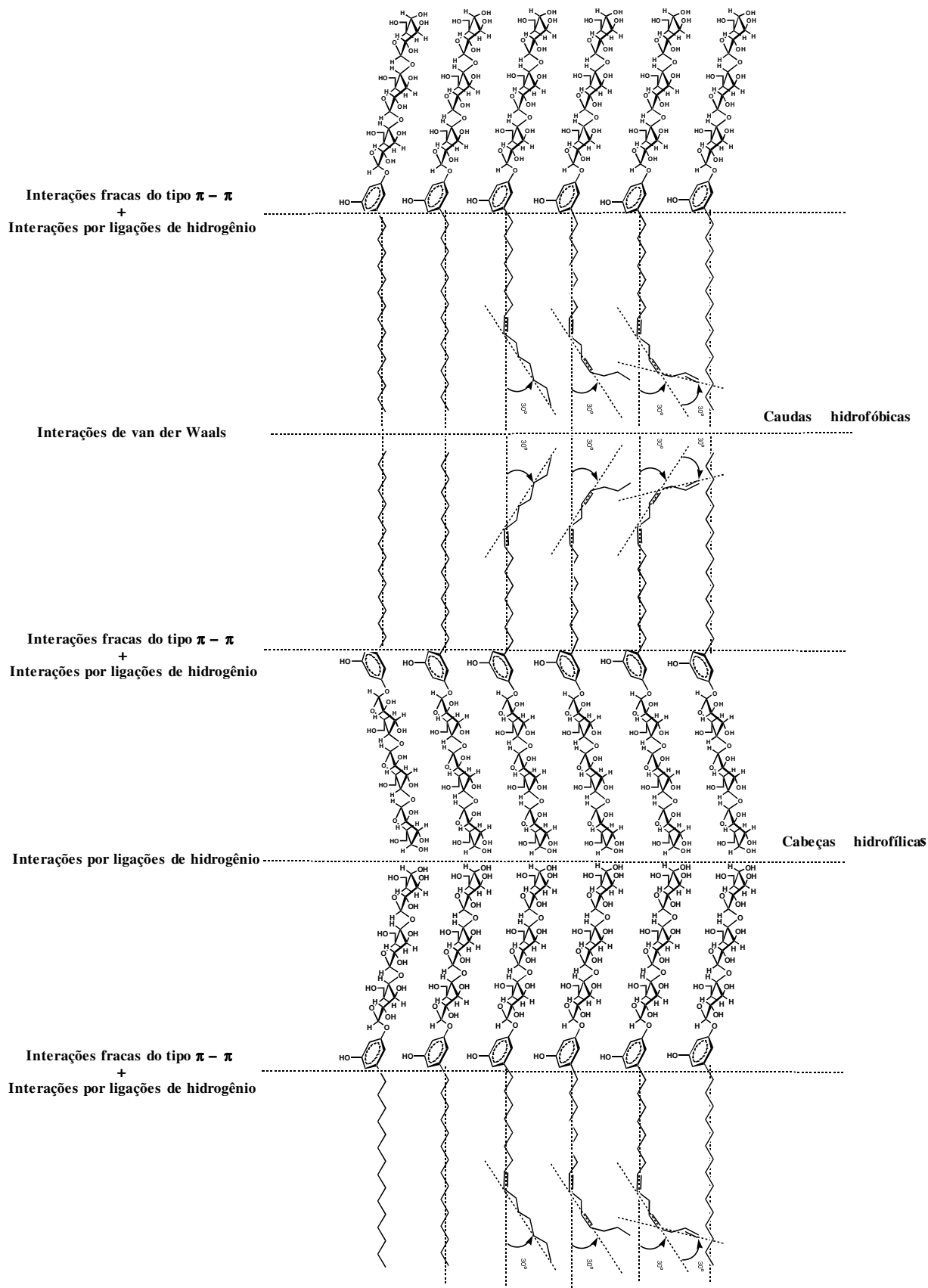


Figura 30. Modelo proposto para o cristal do surfactante cardiol puro.

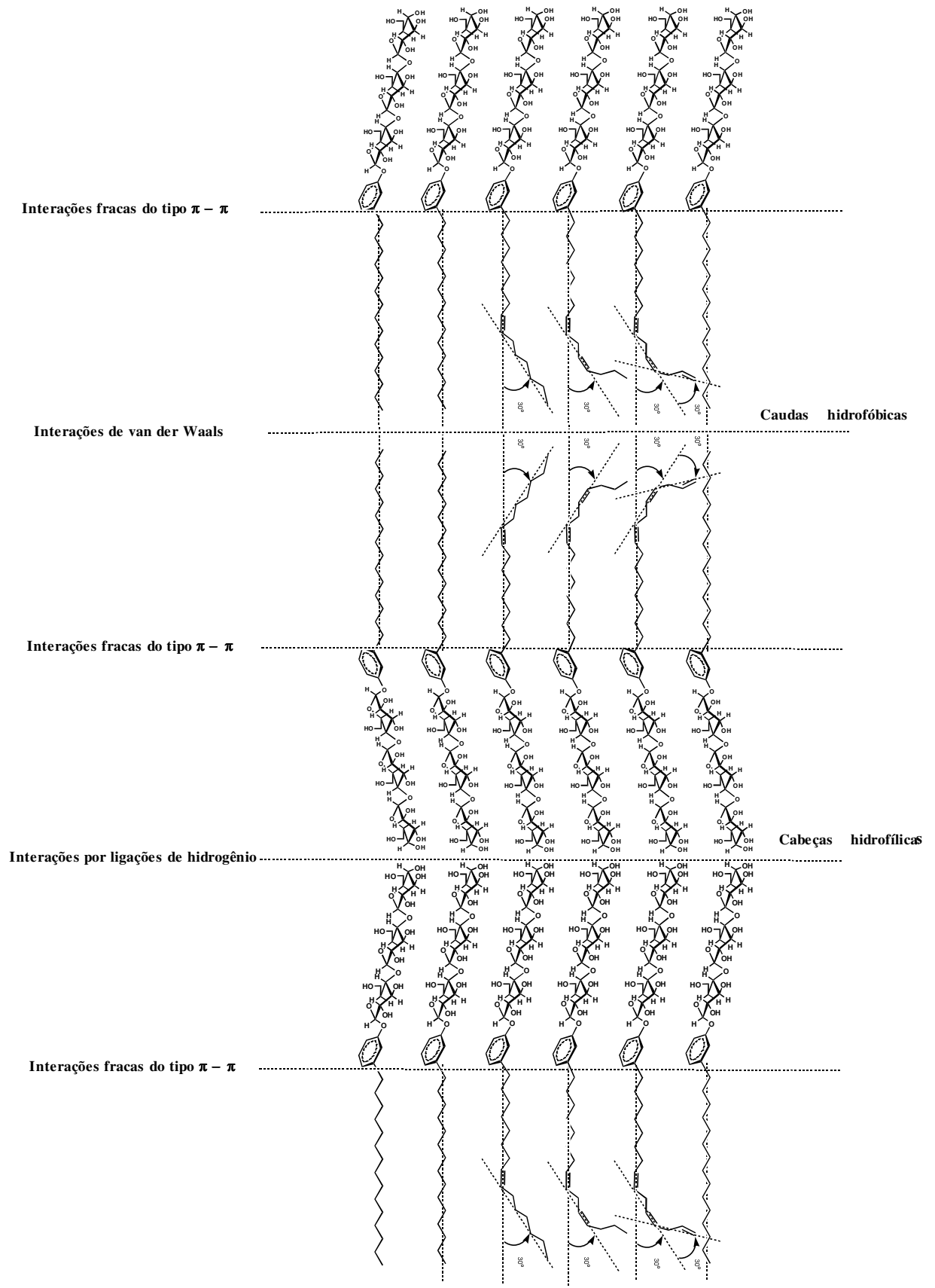


Figura 31. Modelo proposto para o cristal do surfactante cardanol puro.

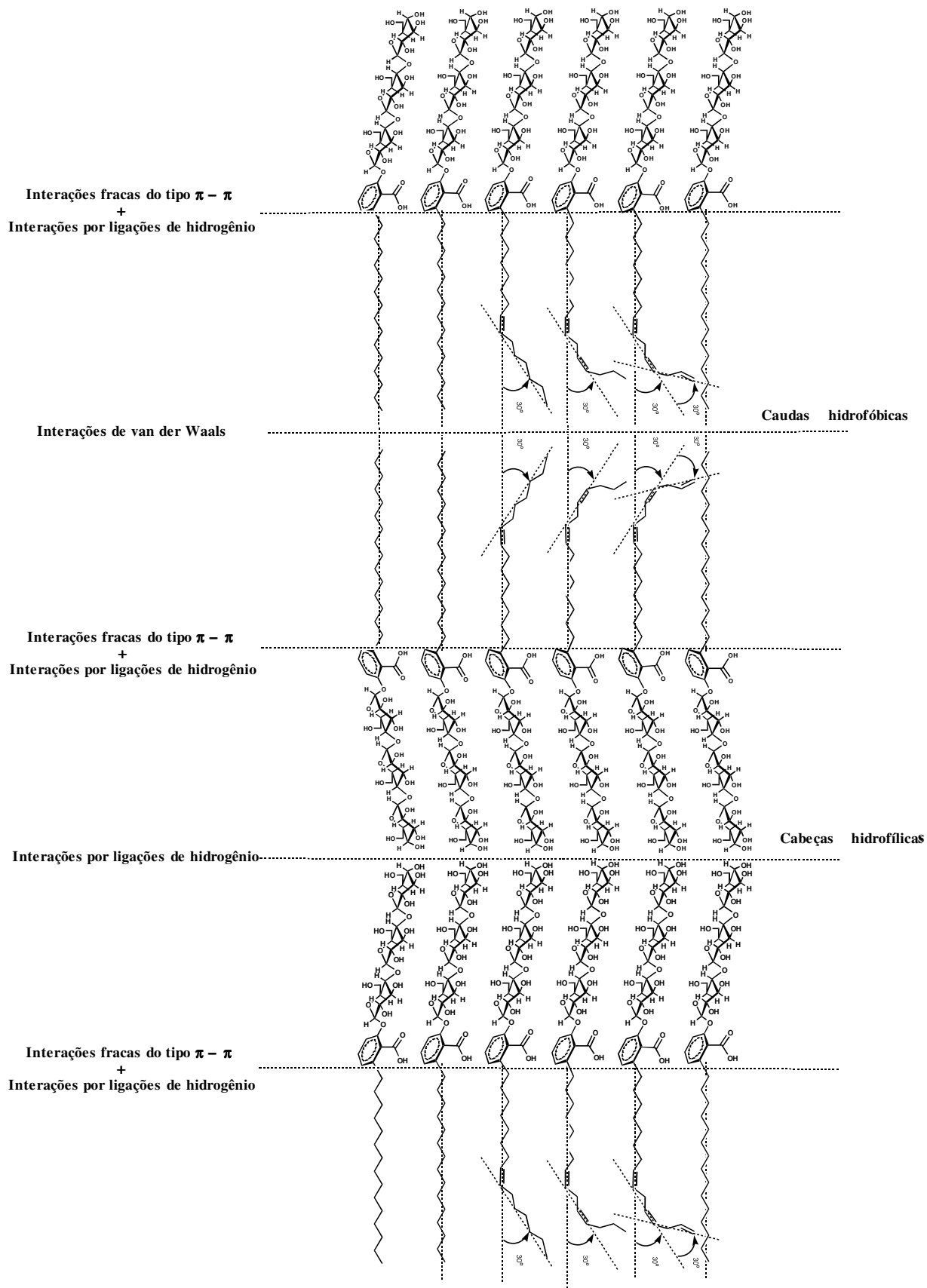


Figura 32. Modelo proposto para o cristal do surfactante anacardil puro.

4.5. RMN ^1H e ^{13}C [200]

4.5.1. RMN ^1H – Materiais de partida: LCC natural [201]

Verificou-se através dos espectros RMN ^1H , ^{13}C , COSY e HMQC que o LCC natural consistia principalmente de uma mistura de alquilfenóis com cadeias alquílicas laterais com uma, duas e três insaturações respectivamente (Tabela 21) [202]. Os principais sinais de absorção observados nos espectros foram:

Anel aromático

Cardanol – RMN ^{13}C : 154,8; 115,7; 145,1; 121,1; 129,6; 112,9; RMN ^1H : 6.77; 6.81; 7.20; 6.73; Cardol – RMN ^{13}C : 156,8; 108,3; 146,4; 108,3; 156,8; 100,6; RMN ^1H : 6,34; 6,34; 6,32; 2-metil-cardol – RMN ^{13}C : 155,6; 108,2; 144,3; 108,2; 155,6; RMN ^1H : 6,25; 6,25; Ácido anacárdico – RMN ^{13}C : 163,4; 111,3; 147,9; 123,0; 135,4; 116,0; 176,1; RMN ^1H : 6,85; 7,41; 6,95 (Figuras 43-44).

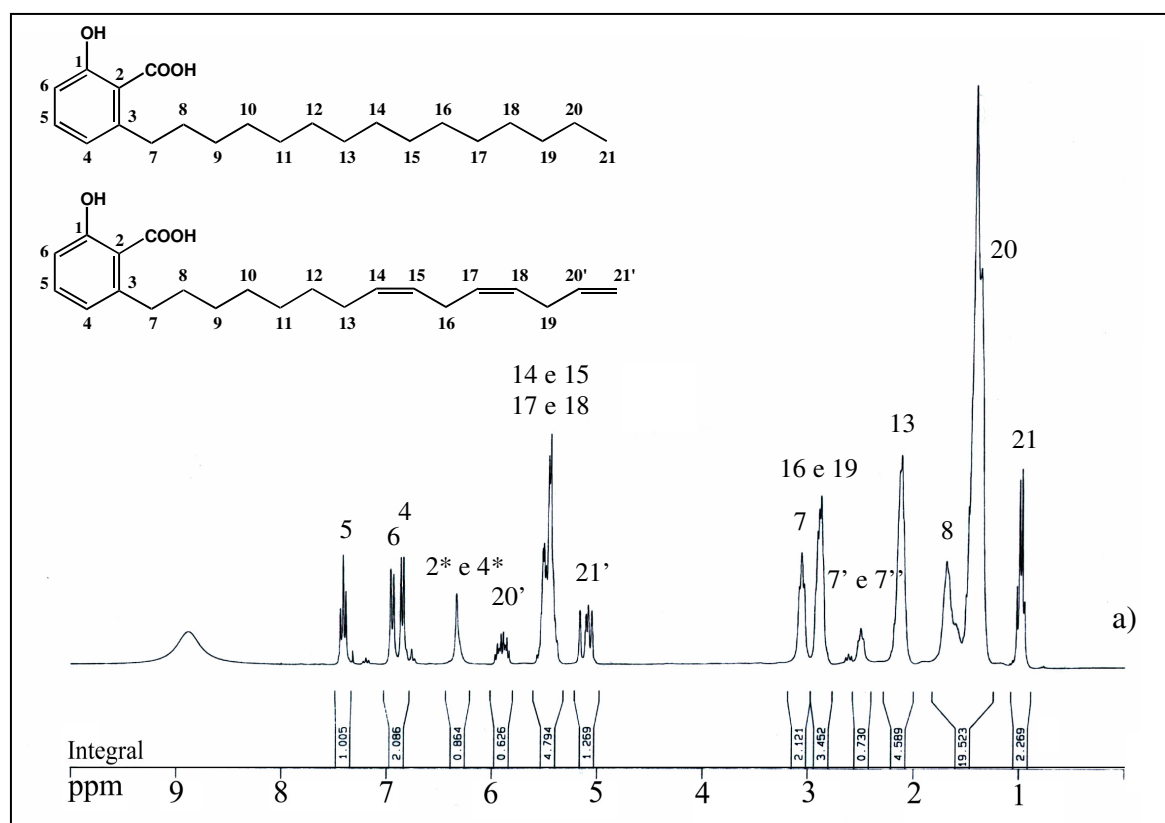


Figura 33. Espectro RMN ^1H do LCC natural

Através dos espectros RMN ^1H do LCC natural e técnico (Figuras 43 e 44) foi possível observar os hidrogênios aromáticos *orto* (H2 e H6), *meta* (H3 e H5) e *para* (H4) do grupo fenil. Os hidrogênios H4 (dubleto), H5 (triplete) e H6 (dubleto) (6,85 ppm, 7,41 ppm, 6,95 ppm respectivamente) do ácido anacárdico são facilmente distintos daqueles correspondentes aos outros constituintes por serem mais desprotegidos e estarem situados na

zona negativa do cone de anisotropia magnética da ligação C=O do grupo carboxílico [203]. Por exemplo, os hidrogênios correspondentes ao cardanol absorvem em 6,81 ppm (dubleto), 7,20 ppm (triplete) e 6,73 ppm (dubleto) respectivamente, enquanto que os hidrogênios H4, H2 e H6 do cardol absorvem em 6,34 e 6,32 ppm respectivamente e H4, H2 do 2-metil-cardol em 6,25 ppm. Os dois prótons H4 e H2 do cardol e 2-metil-cardol absorvem na mesma região devido a simetria dos dois compostos [204]. A maior proteção dos prótons H4 e/ou H2 e H6 em ambos os constituintes é devido ao efeito dos substituintes (OH) que aumentam a densidade de elétrons π , ρ_π , nos carbonos nas posições *orto* e *para* tendo como efeito uma maior repulsão dos elétrons da ligação C–H naquelas posições por parte do átomo de carbono, o que aumenta a constante de proteção magnética do núcleo de hidrogênio, resultando em um menor deslocamento químico dos prótons nas posições citadas [205]. Como o átomo de hidrogênio da hidroxila do C1 do ácido anacárdico participa de uma ligação de hidrogênio com o grupo carboxílico no C2 ele terá constante de proteção magnética particularmente baixa ($\delta = 11,12$ ppm) [206]. O H5 do ácido anacárdico é mais desprotegido do que os demais, devido ao efeito polar e de ressonância do grupo substituinte COOH na posição *para* o que causa uma diminuição na constante de proteção magnética do referido hidrogênio [207].

No espectro do LCC natural predominam os sinais de absorção do ácido anacárdico e cardol e em menor proporção os sinais do cardanol ao passo que no espectro do LCC técnico predominam os sinais relativos ao cardanol e cardol respectivamente.

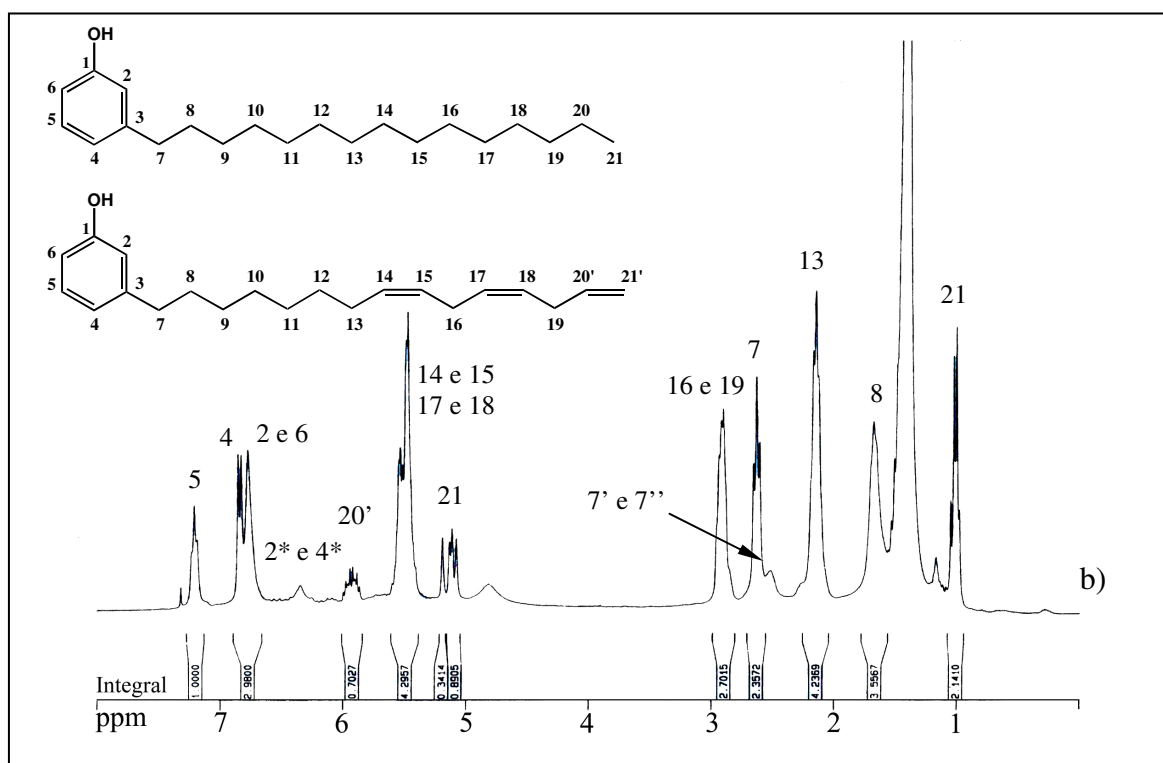


Figura 34. Espectro RMN ^1H do LCC técnico

Tabela 9. Atribuições das absorções de RMN ¹H para o cardanol técnico com os valores das integrais e multiplicidade dos sinais.

Cardanol técnico								
Integrais								
¹ H	Saturado		Monoeno		Dieno		Trieno	
	Multiplicidade	Atribuição	Multiplicidade	Atribuição	Multiplicidade	Atribuição	Multiplicidade	Atribuição
2	1 (s)		1 (s)		1 (s)		1 (s)	
4	1 (d)	CH	1 (d)	CH	1 (d)	CH	1 (d)	CH
5	1 (t)	Aromáticos	1 (t)	Aromáticos	1 (t)	Aromáticos	1 (t)	Aromáticos
6	1 (d)		1 (d)		1 (d)		1 (d)	
7	2 (t)	Ar – CH ₂	2 (t)	Ar – CH ₂	2 (t)	Ar – CH ₂	2 (t)	Ar – CH ₂
8	2 (quin)	Ar – CH ₂ – CH ₂	2 (quin)	Ar – CH ₂ – CH ₂	2 (quin)	Ar – CH ₂ – CH ₂	2 (quin)	Ar – CH ₂ – CH ₂
9								
10			8 (m)	– (CH ₂) _n –	8 (m)	– (CH ₂) _n –	8 (m)	– (CH ₂) _n –
11								
12								
13			2	– CH ₂ – CH =	2	– CH ₂ – CH =	2	– CH ₂ – CH =
14	24 (m)	– (CH ₂) _n –	2	– CH = CH –	2	– CH = CH –	2	– CH = CH –
15								
16			2	= CH – CH ₂ –	2	= CH – CH ₂ – CH =	2	= CH – CH ₂ – CH =
17					2	– CH = CH –	2	– CH = CH –
18			8 (m)	– (CH ₂) _n –				
19					2	= CH – CH ₂ –	2	= CH – CH ₂ – CH =
20					2 (m)	– (CH ₂) _n –	1 (m)	– CH = CH ₂
21	3 (t)	– CH ₃	3 (t)	– CH ₃	3 (t)	– CH ₃	2 (ddd)	= CH ₂
Total	35		33		31		29	
FM	C ₂₁ H ₃₆ O		C ₂₁ H ₃₄ O		C ₂₁ H ₃₂ O		C ₂₁ H ₃₀ O	

(s) = singlete, (d) = dublete, (t) = tripleto, (quin) = quinteto, (m) = multipeto, (ddd) dublete de duplo dublete.

Um sinal fraco em 2,2 ppm no espectro do LCC técnico foi atribuído ao grupo metílico do 2-metil-cardol [208].

Através dos espectros RMN ^{13}C do LCC natural e técnico (Figuras 45 e 46) foi possível observar os carbonos aromáticos do grupo fenil.

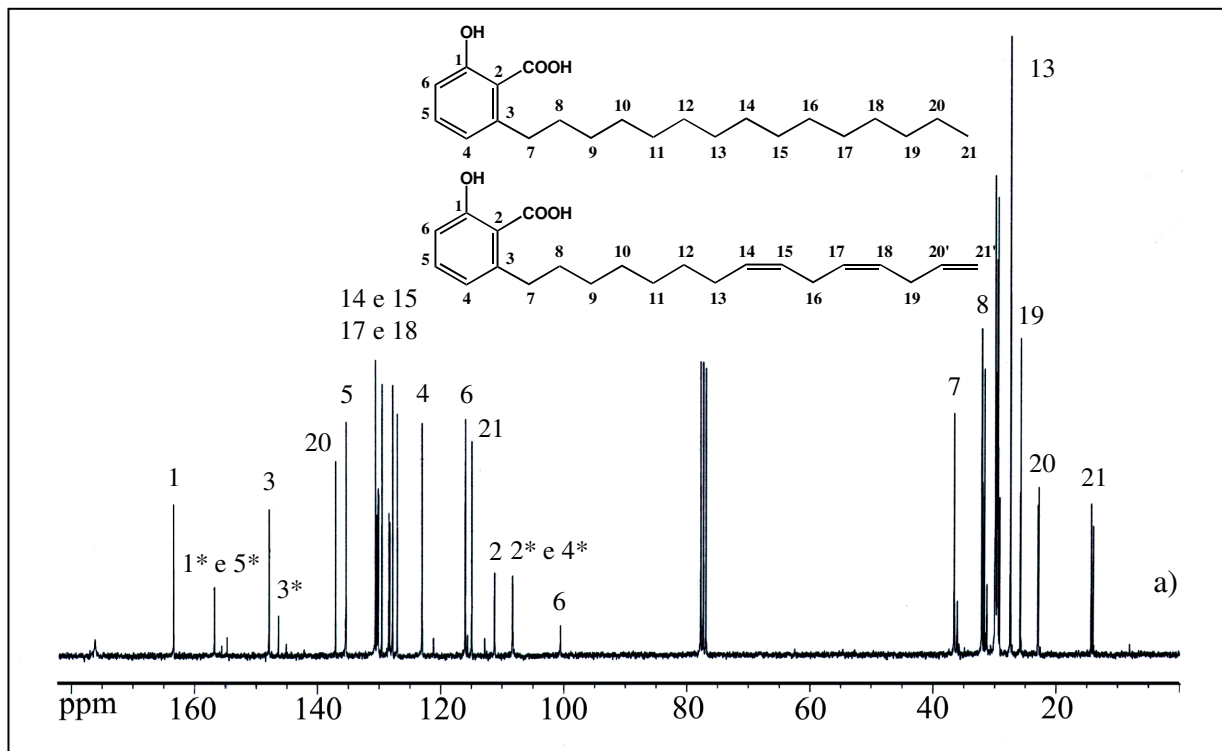


Figura 35. Espectro RMN ^{13}C do LCC natural

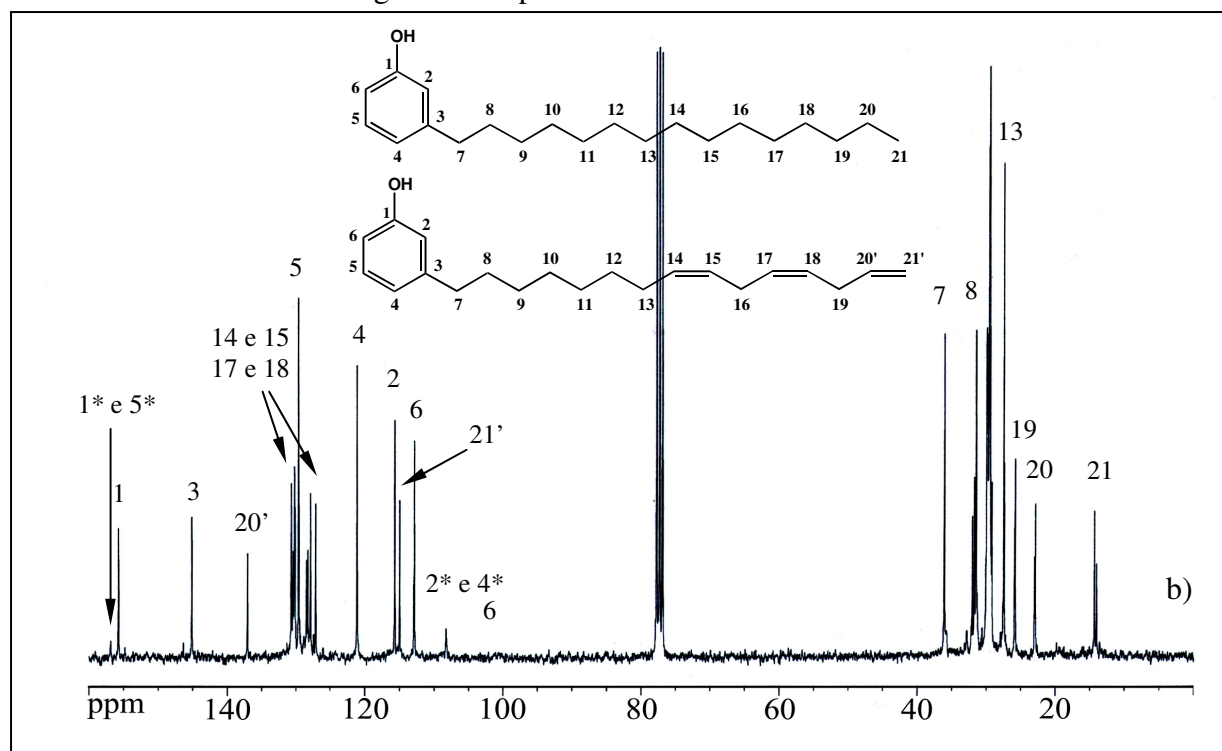


Figura 36. Espectro RMN ^{13}C do LCC técnico

Levando-se em consideração o efeito de grupos substituintes nos desvios químicos é possível verificar sinais diferentes referentes a cada constituinte nos espectros, também foi levado em consideração o percentual destes no LCC uma vez que os sinais de absorção similares em diferentes constituintes devem apresentar intensidade relativa proporcionais a sua composição. Os átomos de carbonos aromáticos substituídos foram distinguidos dos demais pela diminuição da altura do sinal, uma vez que, com a perda do átomo de hidrogênio eles passaram a ter T_1 mais longo e NOE menor [209]. A atribuição dos sinais de absorção foi confirmada pelas técnicas COSY e HMQC e pela comparação dos valores calculados (os valores aproximados dos deslocamentos dos átomos de carbonos do grupo fenil em relação ao benzeno, foi calculado levando-se em consideração o princípio da aditividade do substituinte) com os valores encontrados [210]. As absorções relativas a cada um dos constituintes estão mostradas na Tabela 23. Observou-se uma boa concordância dos valores calculados com os valores encontrados. No entanto, os carbonos 2 e 6 do ácido anacárdico apresentaram valores bastante diferentes dos calculados.

Cadeia lateral

LCC técnico (Figura 44): H7; 2.63 ppm (2H, t, Ar-CH₂), H8; 1.68 ppm (2H, m, Ar-CH₂-CH₂), H13; 2.16 ppm (2H, m, CH₂CH₂CH=), H16 e H19; 2.93–2.90 ppm (4H, m, =CHCH₂CH=), H21'; 5.19–5.08 ppm (2H, ddd, =CH₂), H20'; 5.98–5.87 ppm (1H, m, CH=CH₂), H14 e H15, H17 e H18; 5.55–5.47 ppm (4H, m, CH=CH); LCC natural: H7; 3.06 ppm (2H, t, Ar-CH₂), H7' e H7''; 2.50 e 2.61 ppm (2H (cardol), t, Ar-CH₂), H8; 1.69 ppm (2H, m, Ar-CH₂-CH₂), H13; 2.12 ppm (2H, m, CH₂CH₂CH=), H16 e H19; 2.91–2,88 ppm (4H, m, =CHCH₂CH=), H21'; 5.17–5.05 ppm (2H, ddd, =CH₂), H20'; 5.97–5.86 ppm (1H, m, CH=CH₂), H14 e H15, H17 e H18; 5.52–5.40 ppm (4H, m, CH=CH).

O espectro COSY da Figura 47 forneceu indiretamente todas as informações importantes de conectividade C–C da cadeia alquílica. O esqueleto carbônico da cadeia lateral foi traçado através dos acoplamentos ¹H–¹H [211]. Partindo do sinal de absorção centrado em 5,12 ppm (H21', =CH₂) o pico cruzado (1) centrado em 5,89 ppm mostra o acoplamento destes prótons com o próton metínico (H20', –CH=CH₂), e o pico cruzado (2) centrado em 2,91 ppm o acoplamento deste com os prótons metilênicos seguintes (H19, –CH₂CH=CH₂). Seguindo a seqüência de picos cruzados, o sinal (3) centrado em 5,50 ppm mostra o acoplamento deste último com o próton vinílico (H18, =CHCH₂CH=CH₂). Continuando com este procedimento como pode ser visto na Figura 47 chegamos as seguintes conectividades: 5,50 ppm–2,14 ppm (4), 2,14 ppm–1,52 ppm (5), 1,52 ppm–1,40 ppm (6), 1,40 ppm–1,66

ppm (7), 1,66 ppm–2,63 ppm (8), o que está de acordo com a seguinte estrutura para a cadeia lateral ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

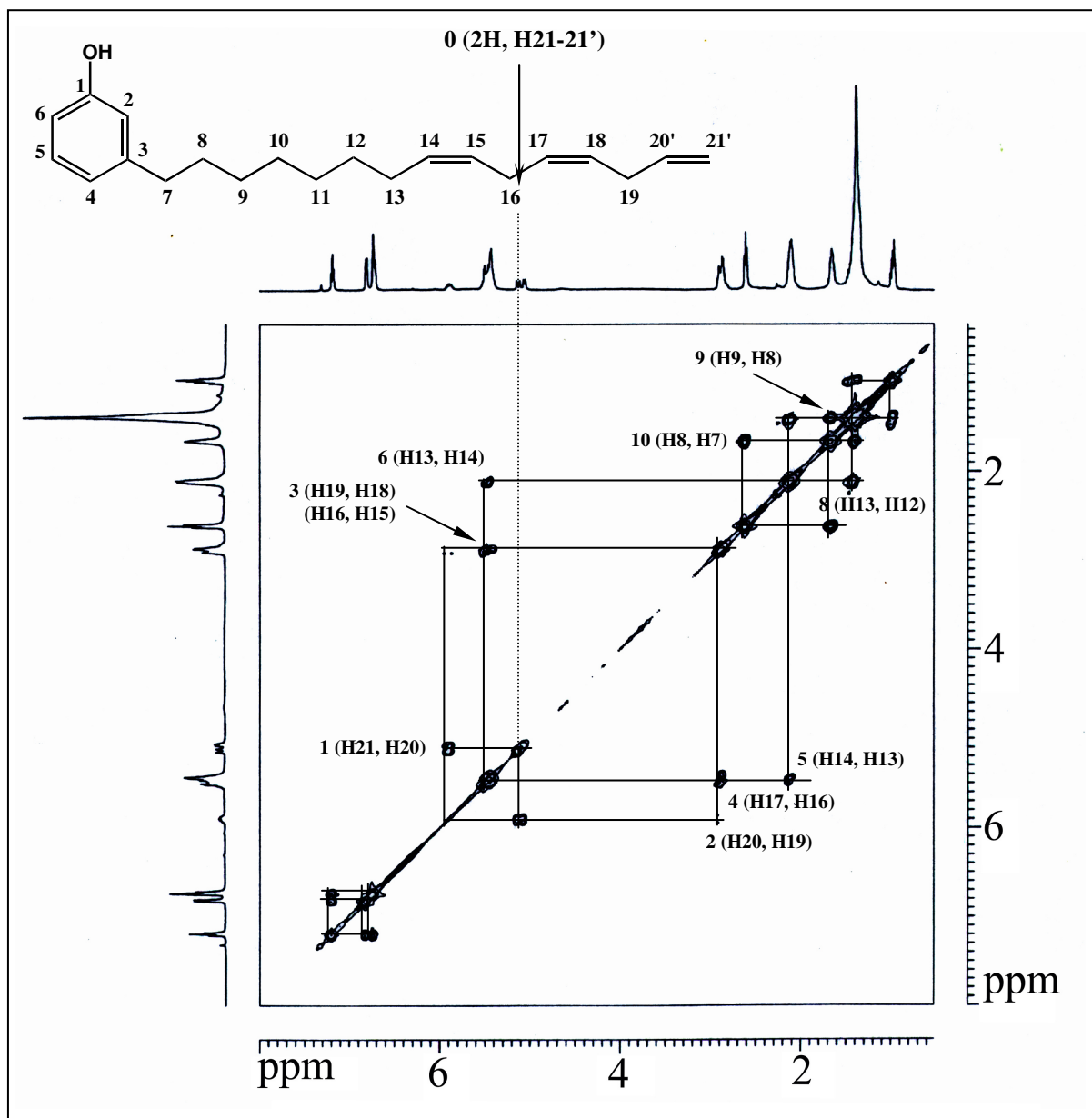


Figura 37. Espectro COSY do cardanol técnico

As correlações anteriores podem ser verificadas através do espectro HMQC das Figuras 48-49: (6) H21'-C21', (1) H20'-C20', (12) H19-C19, (2) H14, H15, H17, H18-C14, 15, 17, 18, (11) H13-C13, (10) H8-C8, (9) H7-C7.

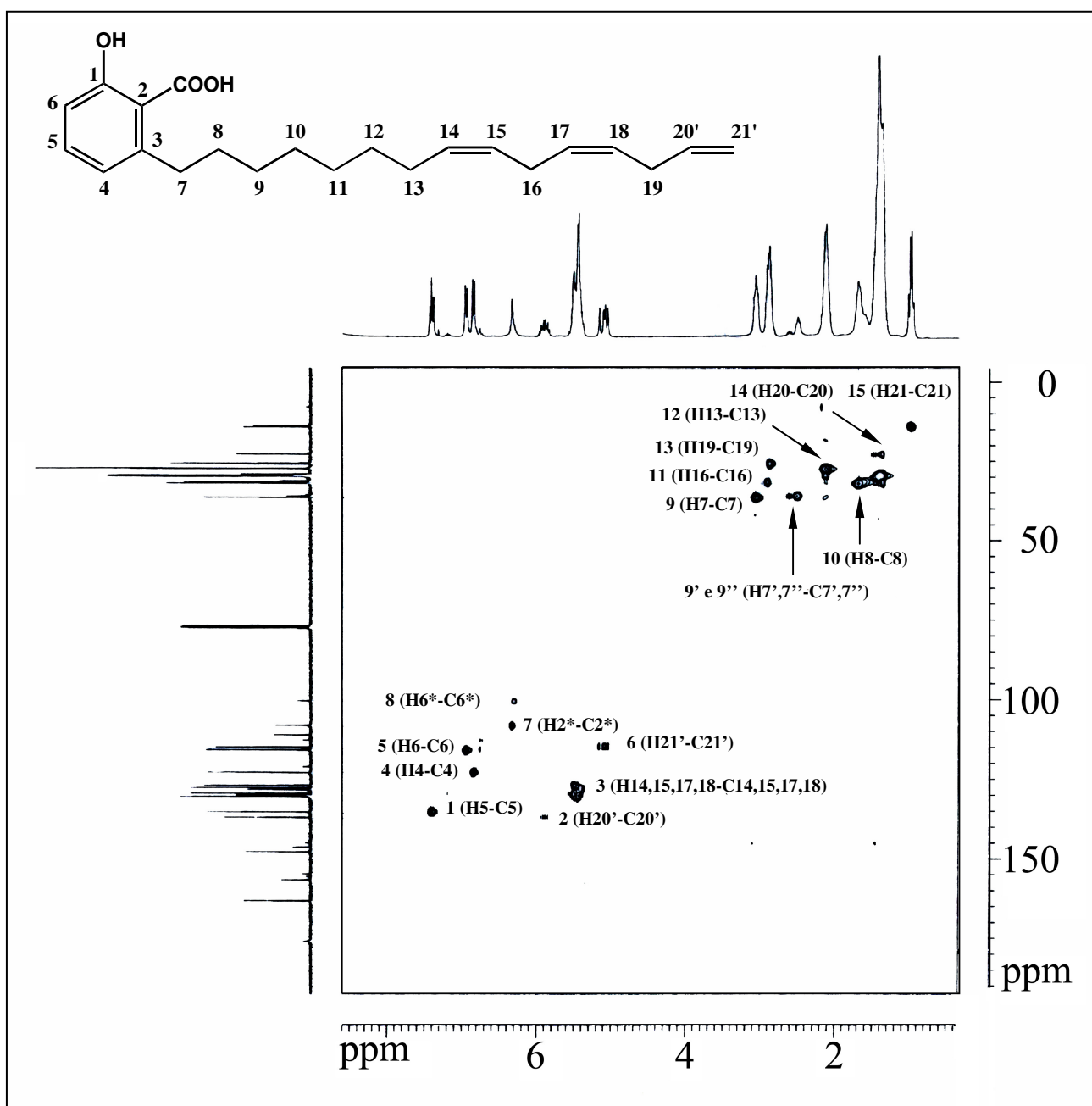


Figura 38. Espectro HMBC do LCC natural.

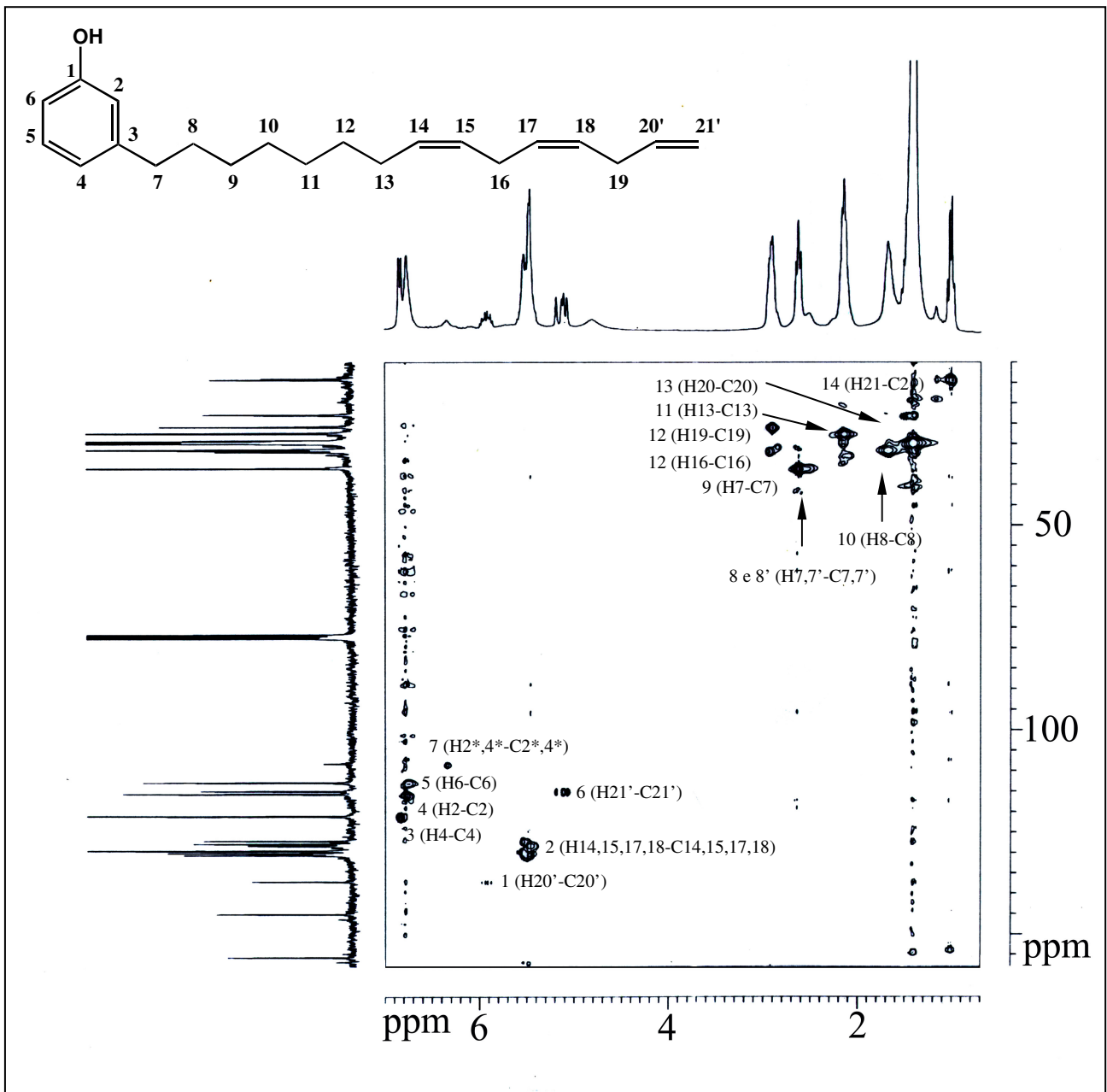


Figura 39. Espectro HMQC do LCC técnico.

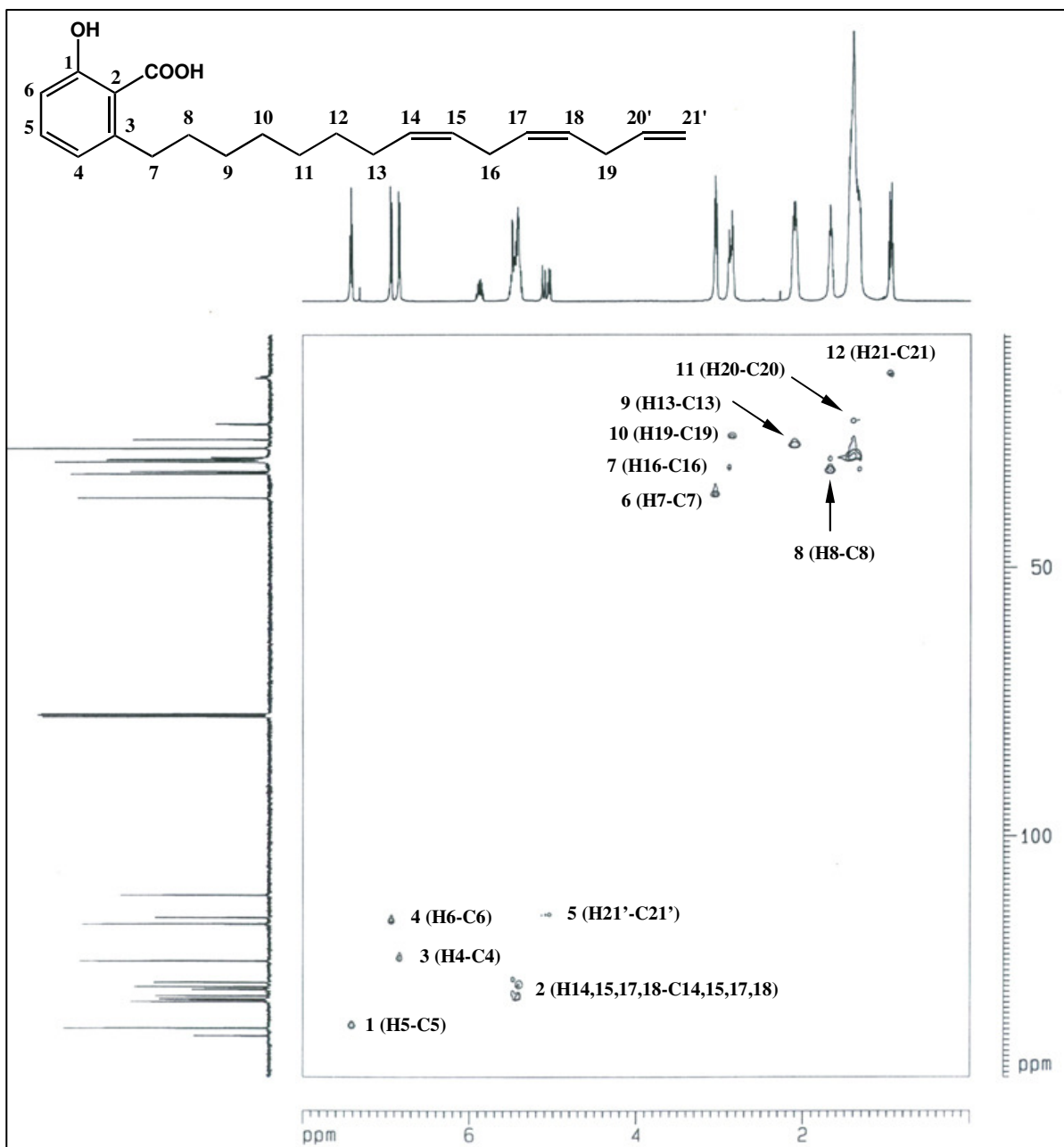


Figura 40. Espectro HMQC do ácido anacárdico extraído com CO₂ supercrítico.

O espectro da Figura 50 mostra que o ácido anacárdico foi obtido com pureza apreciável, pois não foi observado sinal relativo a outros constituintes no espectro. As Figuras 51 e 52 mostram o espectro RMN ¹H do cardanol técnico e o espectro RMN ¹³C do cardanol técnico respectivamente.

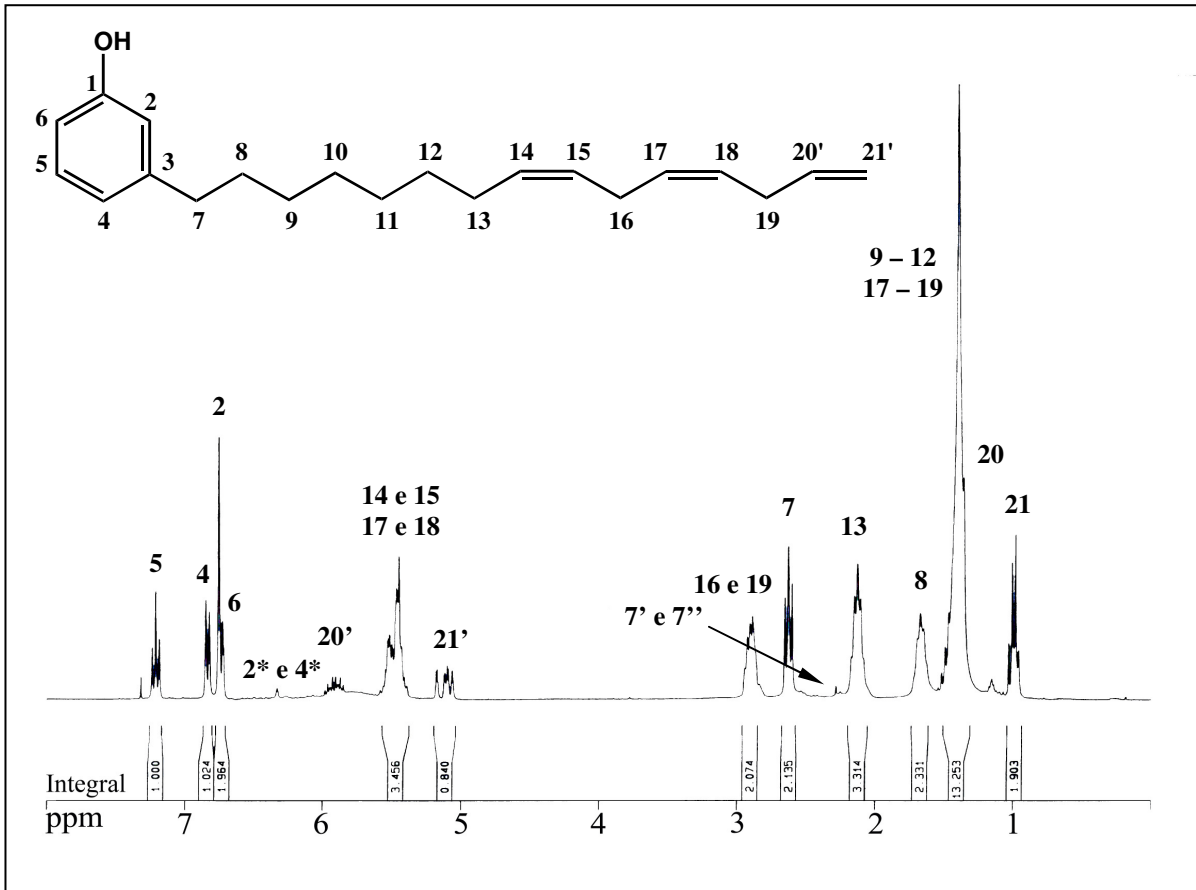


Figura 41. Espectro RMN ^1H do cardanol técnico.

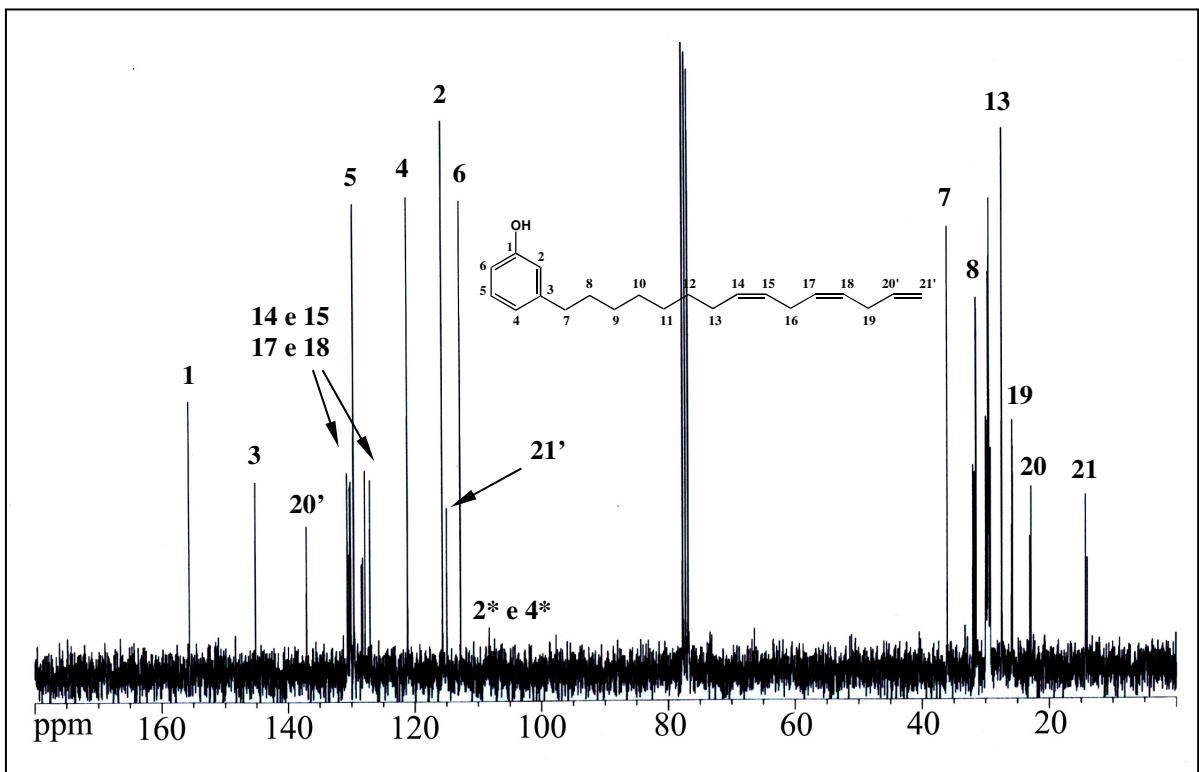
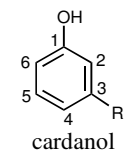
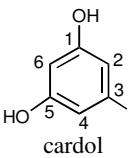
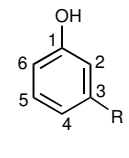
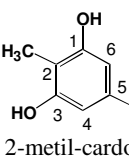
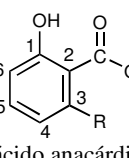


Figura 42. Espectro RMN ^{13}C do cardanol técnico.

Tabela 10. Principais absorções para carbonos e hidrogênios do anel aromático e cadeia lateral dos principais constituintes do LCC.

Composto	RMN ¹³ C		RMN ¹ H		Constituinte majoritário	RMN ¹³ C		RMN ¹ H		
	¹³ C	δ calculado (ppm) ^a	δ encontrado (ppm)	¹ H		δ encontrado (ppm) ^b	¹³ C	δ encontrado (ppm)	¹ H	δ encontrado (ppm)
 cardanol	1	155,1	154,8	1	—	LCC	7	36,26	7	2,62
	2	115,3	115,7	2	6,77	técnico	8	31,56	8	1,68
	3	145,7	145,1	3	—		9	—	9	
	4	120,7	121,1	4	6,81		10	—	10	1,52-1,38
	5	130,1	129,6	5	7,20		11	—	11	
	6	113,2	112,9	6	6,73		12	—	12	
 cardol	1	156,7	156,8	1	—		13	27,52	13	2,1
	2	108,0	108,3	2	6,34		14	130,70	14	5,51-5,47
	3	147,3	146,4	3	—		15	130,25	15	2,89-2,85
	4	108,0	108,3	4	6,34		16'	31,80	16'	5,44-5,36
	5	156,7	156,8	5	—		17	127,90	17	
	6	100,5	100,6	6	6,32		18	127,13	18	
 2-metil-cardol	1	157,4	155,6	1	—	19	25,88	19	1,52-1,38	
	2	107,9	108,2	2	6,25	20	22,95	20	5,85-5,94	
	3	144,4	144,3	3	—	20'	137,11	20'	2,89-2,85	
	4	107,9	108,2	4	6,25	19'	—	19'	0,93-1,00	
	5	157,4	155,6	5	—	21	14,39	21	5,15-5,03	
	6	109,8	—	6	—	21'	115	21'		
 ácido anacárdico	1	156,4	163,4	1	—	LCC	7	36,62	7	3,04-3,09
	2	118,2	111,3	2	—	natural	8	32,20	8	1,69
	3	147,0	147,9	3	—		9	30,03	9	1,51-1,37
	4	121,1	123,0	4	6,85		10	29,90	10	
	5	134,4	135,4	5	7,41		11	29,66	11	—
	6	113,6	116,0	6	6,95		12	29,54	12	2,12
7'	—	176,1	7'	—		13	27,50	13		
						14	130,65	14	5,52-3,46	
						15	129,58	15	—	
						16'	—	16'	—	
						16''	31,78	16''	—	
						17	127,87	17	5,44-5,40	
						18	127,09	18	—	
						19	25,85	19	—	
						20	22,92	20	5,91-5,86	
						21'	—	21'	5,17-5,05	
						21	14,36	21	1,02-0,95	

^a $\delta_C = 128,5 + \sum Z_i$, ^b $\delta_H = 7,27 + \sum Z_i$, onde Z_i é um incremento por cada substituinte Z_i , ^c $\delta_C = -2,3 + \sum Z_i + \sum S_i + \sum K_i$, Z é a constante para o substituinte, S é uma correção estérica e K é um incremento conformacional para substituintes γ , $\delta_C = 123,3 + 10,6n_\alpha + 7,2 n_\beta - 1,5 n_\gamma - 7,9 n_{\alpha'} - 1,8 n_{\beta'} + 1,5 n_{\gamma'} - 1,1(\text{cis})$, onde o último termo é uma correção a ser considerada no caso de uma olefina cis, $\delta_C = -2,3 + 9,1n_\alpha + 9,4 n_\beta - 2,5 n_\gamma + 0,3 n_\delta$, [222].

A Tabela 21 Resume as principais atribuições para os espectros dos LCCs técnico e natural e seus principais constituintes.

4.5.2. Malto oligossacarídeo derivado da amilose [212]

Para o açúcar acetilado, sete sinais de prótons separados foram exibidos nos espectros, cujas multiplicidades e deslocamentos químicos encontrados estão de acordo com o sistema

de spin esperado para a unidade tri-O-acetil- α -(1-4)-D-glicopiranosídicas: H-1 (5,27 ppm), H-2 (4,70 ppm), H-3 (5,37 ppm), H-4 (3,92 ppm), H-5 (3,93 ppm), H-6' (4,49 ppm), H-6'' (4,21 ppm).

4.5.2.1. *Surfactantes* [213]

Os principais sinais de absorção observados nos espectros foram (Tabela 23-25):

Cardil - RMN ^1H (ppm) (Figure 54): 6,34 (s, 1H, H4); 6,34 (s, 1H, H2); 6,32 (s, 1H, H6) (anel aromático); 6,22 (d, 1H, H1''); 5,82 (m, 1H, H20); 5,40 – 5,27 (m, H3', H1', H1'', H14-H15, H17-H18); 5,05 – 4,81 (m, 2H, H21); 4,71 (m, 1H, H2'); 4,50 (t, 1H, H6'); 4,25 (m, 1H, H6''); 4,01 – 3,93 (m, 2H, H4' e H5') (unidades glicosídicas); 2,76 (m, H16 e H19); 2,51 (t, 2H, H7); 2,21 – 1,95 (m, H13, H16', H19'); 1,56 (m, 3H, H8); 1,37 – 1,23 (m, H9'' – H19'', H9'' – H12'', H17'' – H19'', H20''); 0,91 – 0,83 (m, H21'') (cadeia alquílica);

RMN ^{13}C (ppm) (Figure 56): 170,95 – 169,75 (C7', C=O); 156,13 (C1); 144,90 (C3); 137,30 (C20); 130,14 (C14 – C15; C17 – C18); 129,47 (C5); 120,75 (C4); 115,55 (C2); 112,69 (C6) (anel aromático); 95,84 (C1' e C1''); 73,31 (C4'); 71,97 (C3'); 70,68 (C2'); 69,19 (C5'); 62,63 (C6') (unidades glicosídicas); 36,04 (C7); 31,97 (C16); 31,48 (C8); 29,92 – 29,17 (C9'' – C19'', C9'' – C12'', C17'' – C19''); 27,41 (C13); 25,77 (C19); 22,84 (C20''); 21,06 – 20,74 (C8' CH₃ do acetil); 14,29 (C21'') (cadeia alquílica);

Cardanil - RMN ^1H (ppm) (Figure 53): 7,11 (t, 1H, H5); 6,72 (d, 1H, H4); 6,66 (s, 1H, H2); 6,65 (d, 1H, H6) (anel aromático); 5,89 – 5,76 (m, 1H, H20); 5,44 – 5,32 (m, H3', H1', H1'', H14-H15, H17-H18); 5,10 – 4,97 (m, 2H, H21); 4,76 – 4,73 (m, 1H, H2'); 4,55 – 4,51 (m, 1H, H6'); 4,31 – 4,28 (m, 1H, H6''); 4,11 – 3,98 (m, 2H, H4' e H5') (unidades glicosídicas); 2,81 (m, H16 e H19); 2,54 (t, 2H, H7); 2,22 – 1,99 (m, H13, H16', H19'); 1,57 (m, 2H, H8); 1,43 – 1,06 (m, H9'' – H19'', H9'' – H12'', H17'' – H19'', H20''); 0,94 – 0,87 (m, H21'') (cadeia alquílica);

RMN ^{13}C (ppm) (Figure 55): 171,01 – 169,89 (C7', C=O); 156,00 (C1); 144,91 (C3); 136,95 (C20); 130,90 – 129,97 (C14-C15); 129,40 (C5); 128,31 – 126,95 (C17 – C17); 120,69 (C4); 115,52 (C2); 114,83 (C21); 112,67 (C6) (anel aromático); 95,76 (C1'); 73,74 (C4'); 71,89 (C3'); 70,66 (C2'); 69,13 (C5'); 62,66 (C6'); 61,64 (C6'') (unidades glicosídicas); 35,98 (C7); 31,90 – 31,64 (C16); 31,42 (C8); 29,86 – 29,10 (C9'' – C19'', C9'' – C12'', C17'' – C19''); 27,34 (C13); 25,78 (C19); 22,91 (C20''); 20,97 – 20,67 (C8'); 14,23; 13,92 (C21'') (cadeia alquílica);

Anacardil - RMN ¹H (ppm): 6,85 (d, 1H, H4); 7,41 (t, 1H, H5); 6,95 (d, 1H, H6) (anel aromático); 5,39 – 5,26 (m, H3', H1', H1'', H14-H15, H17-H18); 4,72 – 4,68 (m, 1H, H2'); 4,53 – 4,45 (t, 1H, H6'); 4,26 – 4,17 (m, 1H, H6''); 4,04 – 3,92 (m, 2H, H4' e H5') (unidades glicosídicas); 3,04 – 3,09 (t, 2H, H7); 1,69 (m, 2H, H8); 1,51 – 1,37 (m, H9'' – H19'', H9'' – H12'', H17'' – H19'', H20''); 2,12 (m, 2H, H13); 5,44 – 5,40 (m, H3', H1', H1'', H14-H15, H17-H18); 5,91 – 5,86 (m, 1H, H20); 5,17 – 5,05 (m, 1H, H21); 1,02 – 0,95 (m, H21'') (cadeia alquílica);

RMN ¹³C (ppm): 176,1 (C7''); 170,9 – 169,6 (C7'); 163,4 (C1) (grupo carboxílico); 111,3 (C2); 147,9 (C3); 123,0 (C4); 135,4 (C5); 116,0 (C6) (anel aromático); 95,78 (C1'); 73,28 (C4'); 71,90 (C3'); 70,61 (C2'); 69,12 (C5'); 62,55 (C6') (unidades glicosídicas); 36,62 (C7); 32,20 (C8); 30,03 (C9); 29,90 (C10); 29,66 (C11); 29,54 (C12); 27,50 (C13); 130,65 (C14); 129,58 (C15); 31,78 (C16); 127,87 (C17); 127,09 (C18); 25,85 (C19); 22,92 (C20''); 14,36 (C21'') (cadeia alquílica).

Tabela 11. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o cardil oligoglicosídeo (em clorofórmio deuterado).

Cardil oligoglicosídeo						
		RMN ¹³ C		RMN ¹ H		Correlações 2D
¹³ C	BB (δ)	¹ H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY
1	156,13	1				
2	115,55	2	6,34		115,55	
3	144,90	3				
4	120,75	4	6,34		120,75	
5	129,47	5				
6	112,69	6	6,32		112,69	
1'	95,84	1'	5,27	4,71 (2')	95,84	4,71 (2')
2'	70,68	2'	4,71	5,40 (3')	70,68	3,93 (4')
3'	71,97	3'	5,40	3,93 (4')	71,97	3,93 (4')
4'	73,31	4'	3,93		73,31	4,01 (5')
5'	69,19	5'	4,01	4,25 (6')	69,19	
6'	62,63	6'	4,25	4,50 (6'')	62,63	4,50 (6'')
		6''	4,50			
7	36,04	7	2,51	1,56 (8)	36,04	
7'	170,95	7'				
7''		7''				
8	31,48	8	1,56		31,48	
8'	20,74	8'				
9''	29,92	9''	1,23		29,92	
10''		10''				
11''		11''				
12''	29,17	12''	1,37		29,17	
13	27,41	13	2,08	5,27 (14)	27,41	
14	130,14	14	5,27		130,14	
15	129,90	15	5,40		129,90	
16	31,97	16	2,76	5,27 (17)	31,97	
17	128,31	17	5,27		128,31	
18	127,00	18	5,40		127,00	
19	25,77	19	2,76	5,82 (20)	25,77	
20''	22,84	20''	1,23		22,84	
21''	14,29	21''	0,91		14,29	
20	137,30	20	5,82	4,93 (21)	137,30	
21		21	4,93			

Tabela 12. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o cardanil oligoglicosídeo (em clorofórmio deuterado).

Cardanil oligoglicosídeo						
RMN ¹³ C		RMN ¹ H		Correlações 2D		
¹³ C	BB (δ)	¹ H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY
1	156,00	1				
2	115,52	2	6,66		115,52	
3	136,95	3				
4	120,69	4	6,72	7,11 (5)	120,69	
5	129,40	5	7,11	6,65 (6)	129,40	
6	112,67	6	6,65		112,67	
1'	95,76	1'	5,32	4,74 (2')	95,76	4,74 (2')
2'	70,66	2'	4,74	5,44 (3')	70,66	3,98 (4')
3'	71,89	3'	5,44	3,98 (4')	71,89	3,98 (4')
4'	73,74	4'	3,98		73,74	4,11 (5')
5'	69,13	5'	4,11	4,51 (6')	69,13	
6'	62,66	6'	4,51	4,55 (6'')	62,66	4,55 (6'')
		6''	4,55			
7	35,98	7	2,54	1,57 (8)	35,98	
7'	171,01	7'				
7''		7''				
8	31,92	8	1,57		31,92	
8'	20,97	8'				
9''	29,86	9''	1,06		29,86	
10''		10''				
11''		11''				
12''	29,10	12''	1,43		29,10	
13	27,34	13	2,11	5,32 (14)	27,34	
14	130,90	14	5,32		130,90	
15	129,97	15	5,44		129,97	
16	31,90	16	2,81	5,32 (17)		
17	128,31	17	5,32		128,31	
18	126,95	18	5,44		126,95	
19	25,78	19	2,81	5,83 (20)	25,78	
20''	22,91	20''				
21''	13,92	21''	0,94		13,92	
20	136,95	20	5,83	5,04 (21)	136,95	
21	114,83	21	5,04		114,83	

Tabela 13. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o anacardil oligoglicosídeo (em clorofórmio deuterado).

Anacardil oligoglicosídeo

R =

RMN ¹³ C		RMN ¹ H		Correlações 2D		
¹³ C	BB (δ)	¹ H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY
1	163,4	1				
2	111,3	2				
3	147,9	3				
4	123,0	4	6,85	7,41 (5)	123,0	
5	135,4	5	7,41	6,95 (6)	135,4	
6	116,0	6	6,95		116,0	
1'	95,78	1'	5,26	4,70 (2')	95,78	4,70 (2')
2'	70,61	2'	4,70	5,39 (3')	70,61	3,92 (4')
3'	71,90	3'	5,39	3,92 (4')	71,90	3,92 (4')
4'	73,28	4'	3,92		73,28	4,04 (5')
5'	69,12	5'	4,04	4,22 (6')	69,12	
6'	62,55	6'	4,22	4,49 (6'')	62,55	4,49 (6'')
		6''	4,49			
7	36,62	7	3,07	1,69 (8)	36,62	
7'	170,90	7'				
7''	176,1	7''				
8	32,20	8	1,69		32,20	
8'		8'				
9''	30,03	9''	1,37		30,03	
10''	29,90	10''			29,90	
11''	29,66	11''			29,66	
12''	29,54	12''	1,51		29,54	
13	27,50	13	2,12	5,40 (14)	27,50	
14	130,65	14	5,40		130,65	
15	129,58	15	5,44		129,58	
16	31,78	16	2,87	5,40 (17)	31,78	
17	127,87	17	5,40		127,87	
18	127,09	18	5,44		127,09	
19	25,85	19	2,87	5,89 (20)	25,85	
20''	22,92	20''				
21''	14,36	21''	0,99		14,36	
20	136,80	20	5,89	5,11 (21)	136,80	
21	114,81	21	5,11		114,81	

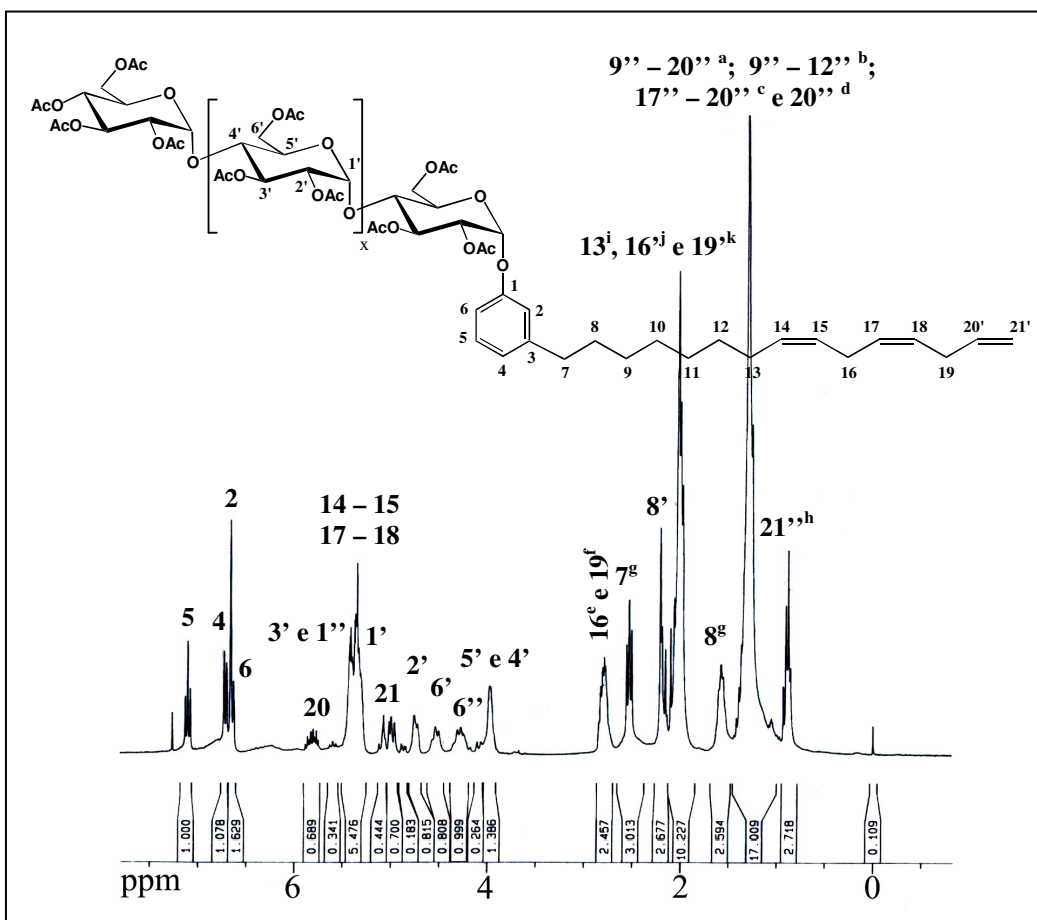


Figura 43. Espectro RMN ¹H do cardanil oligoglicosídeo.

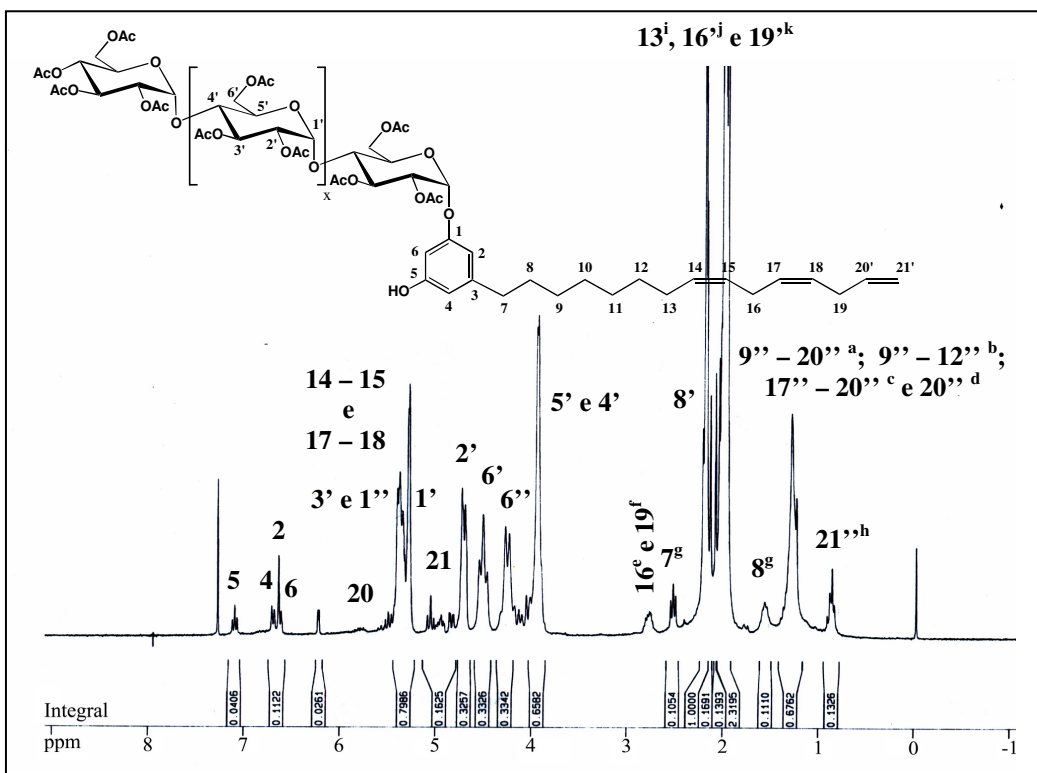


Figura 44. Espectro RMN ¹H do cardil oligoglicosídeo.

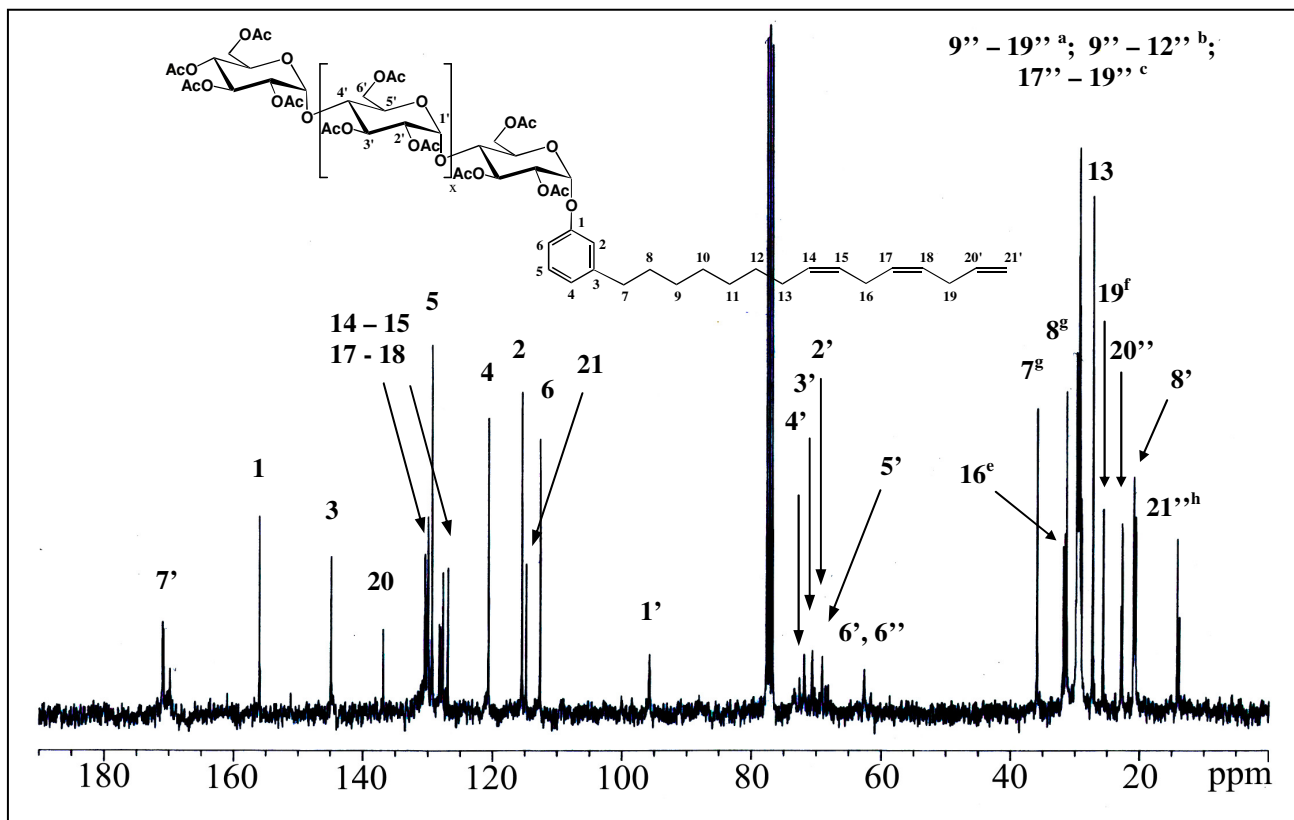


Figura 45. Espectro RMN ^{13}C do cardanil oligoglicosídeo.

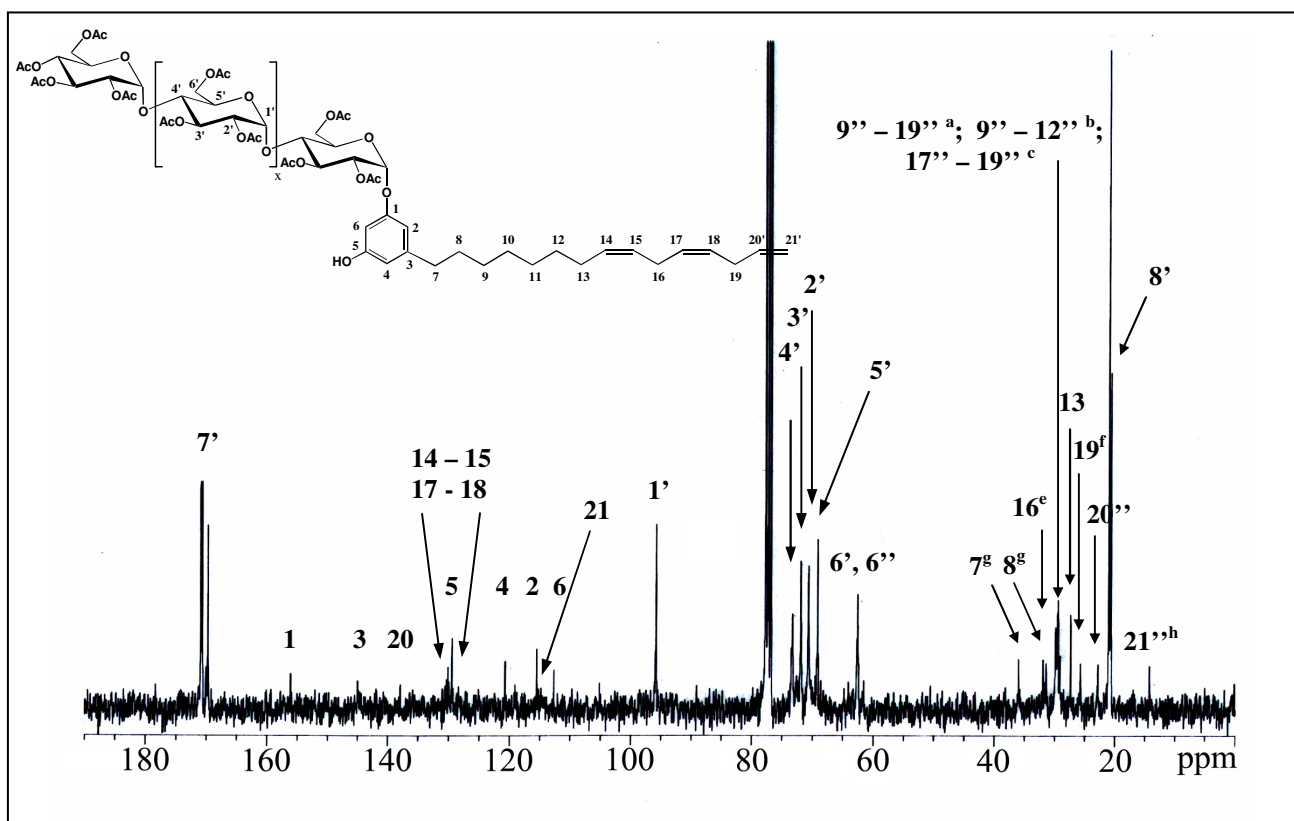


Figura 46. Espectro RMN ^{13}C do cardil oligoglicosídeo.

Os espectros de correlação COSY (Figuras 57-58) e HMQC (Figuras 59-61) foram poderosas ferramentas na elucidação das estruturas dos surfactantes sintetizados.

Nos espectros COSY (Figuras 57-58) foram observados os seguintes acoplamentos (valores em ppm): anel aromático – (7,11 – 6,72; H5-H4); (7,11 – 6,65; H5-H6); unidades glicosídicas – (5,44 – 4,74; H3'-H2'); (5,32 – 4,74; H1'-H2'); (5,44 – 3,98; H3'-H4'); (4,54 – 4,31; H6'-H6''); (4,11 – 4,31; H5'-H6''); cadeia alquílica – (5,83 – 5,04; H20-H21); (2,81 – 5,03; H19-H20); (2,81 – 5,32; H16-H17); (5,32 – 2,81; H18-H19); (2,81 – 5,04; H19-H21); (2,03 – 5,32; H13-H14); (5,32 – 2,03; H15-H16); (2,54 – 1,57; H7-H8); (1,27 – 0,94; H20''-H21'').

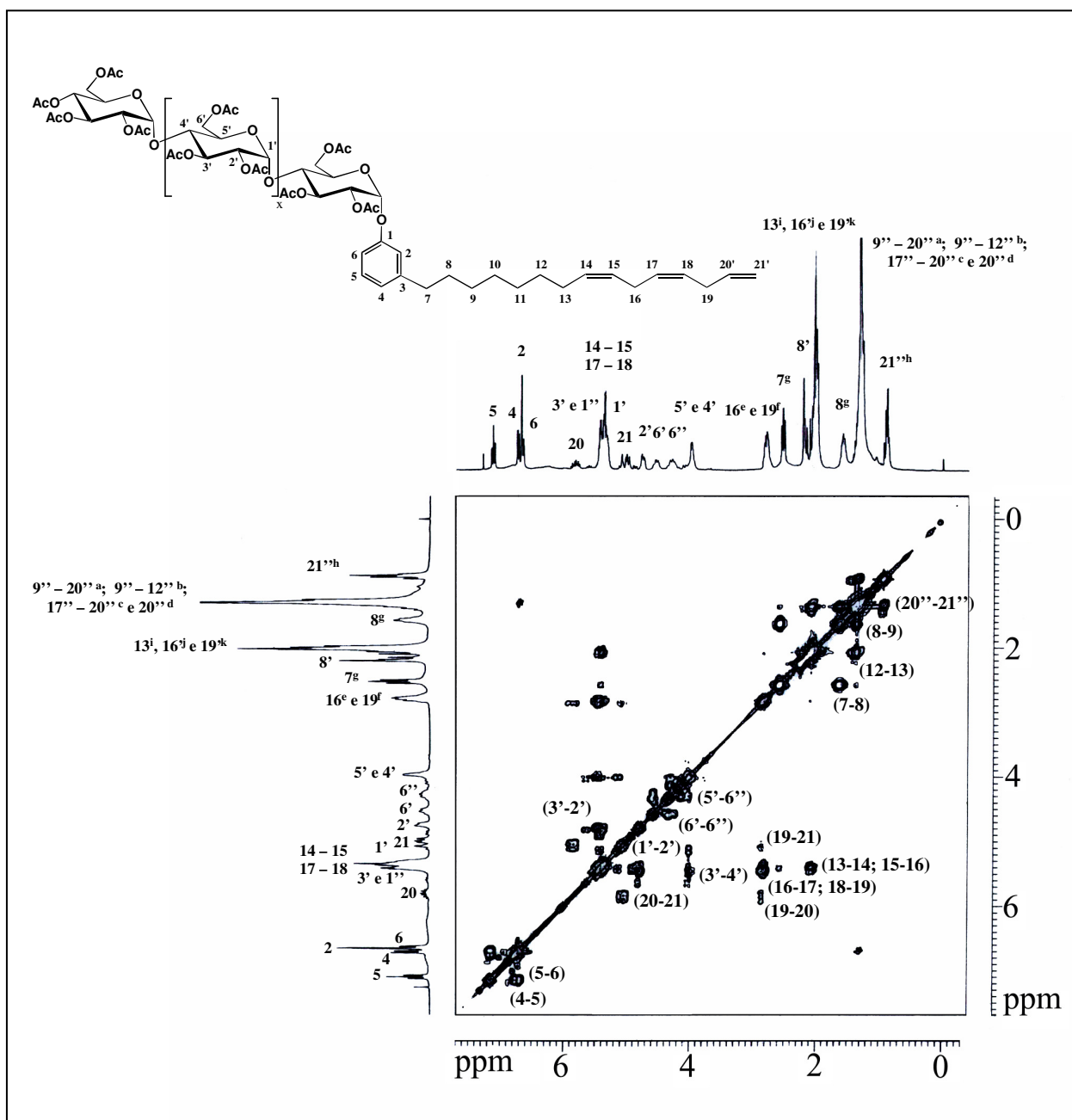


Figura 47. Espectro COSY do cardanil oligoglicosídeo.

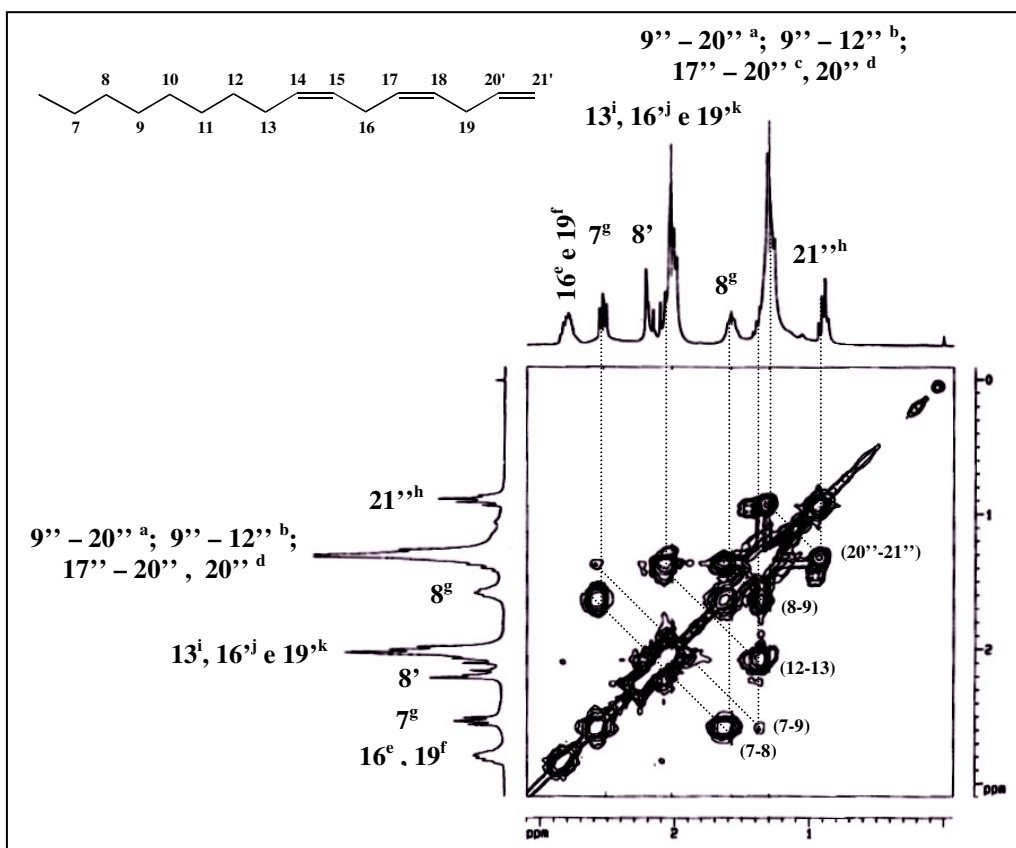


Figura 48. Expansão do espectro COSY para o cardanil oligoglicosídeo (cauda-cadeia lateral).

Nos espectros HMQC (Figuras 59 – 61) foram observadas as seguintes correlações (valores em ppm):

Anel aromático – (129,40 – 7,11; C5-H5); (120,69 – 6,72; C4-H4); (115,52 – 6,66; C2-H2); (112,67 – 6,65; C6-H6);

Unidades glicosídicas – (95,76 – 5,32; C1'-H1'); (70,61 – 4,74; C2'-H2'); (71,89 – 5,44; C3'-H3'); (73,74 – 3,98; C4'-H4'); (69,13 – 4,11; C5'-H5'); (62,66 – 4,54; C6'-H6'); (62,66 – 4,31; C6'-H6'');

Cadeia alquílica – (136,95 – 5,83; C20-H20); (114,83 – 5,04; C21-H21); (35,98 – 2,54; C7-H7); (31,42 – 1,57; C8-H8); (31,77 – 2,81; C16-H16); (25,78 – 2,81; C19-H19); (27,34 – 2,03; C13-H13); (20,97-20,67 – 2,20-2,07; C8'-H8'); (29,86-29,10 – 1,43-1,06; (C9''-C19''); C9''-C12''; C17''-C19'' – H9''-H19''; H9''-H12''; H17''-H19''); (14,23-13,92 – 0,94-0,87; C21''-H21'').

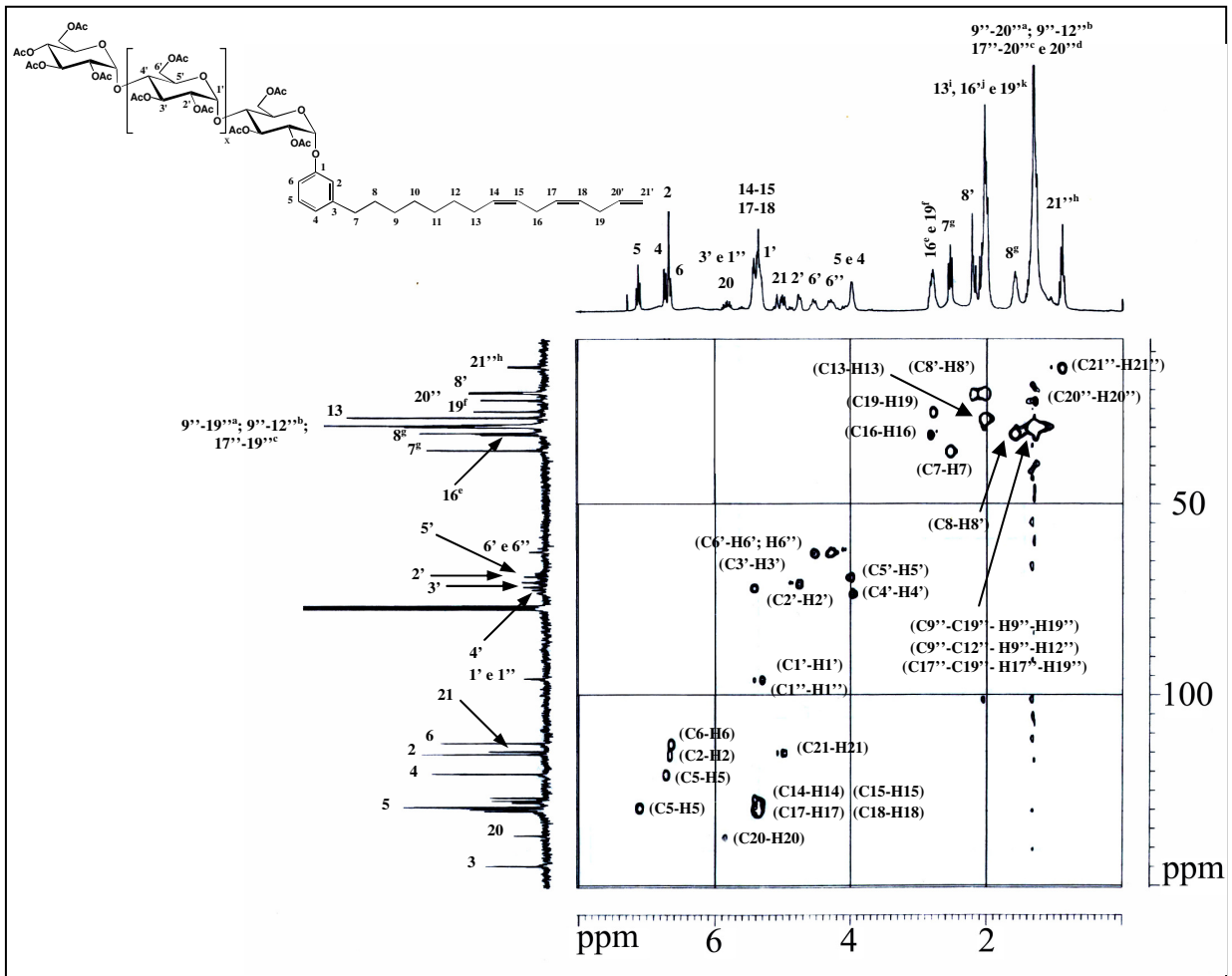


Figura 49. Espectro HMQC do cardanil oligoglicosídeo.

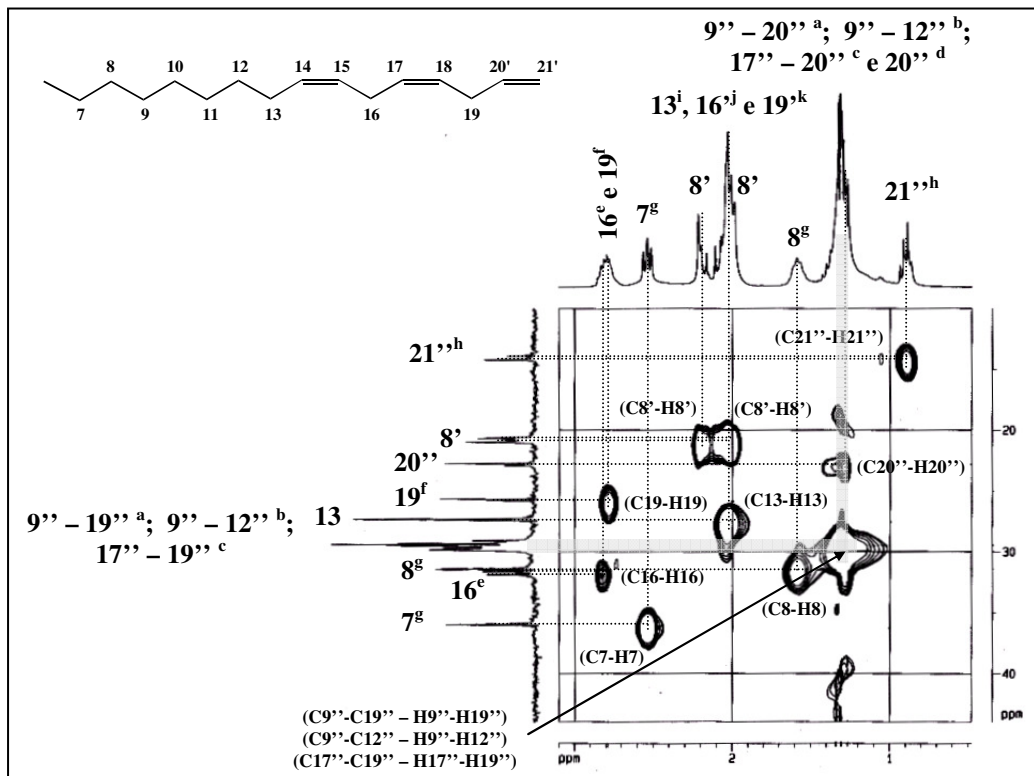


Figura 50. Expansão espectro HMQC para o cardanil oligoglicosídeo.

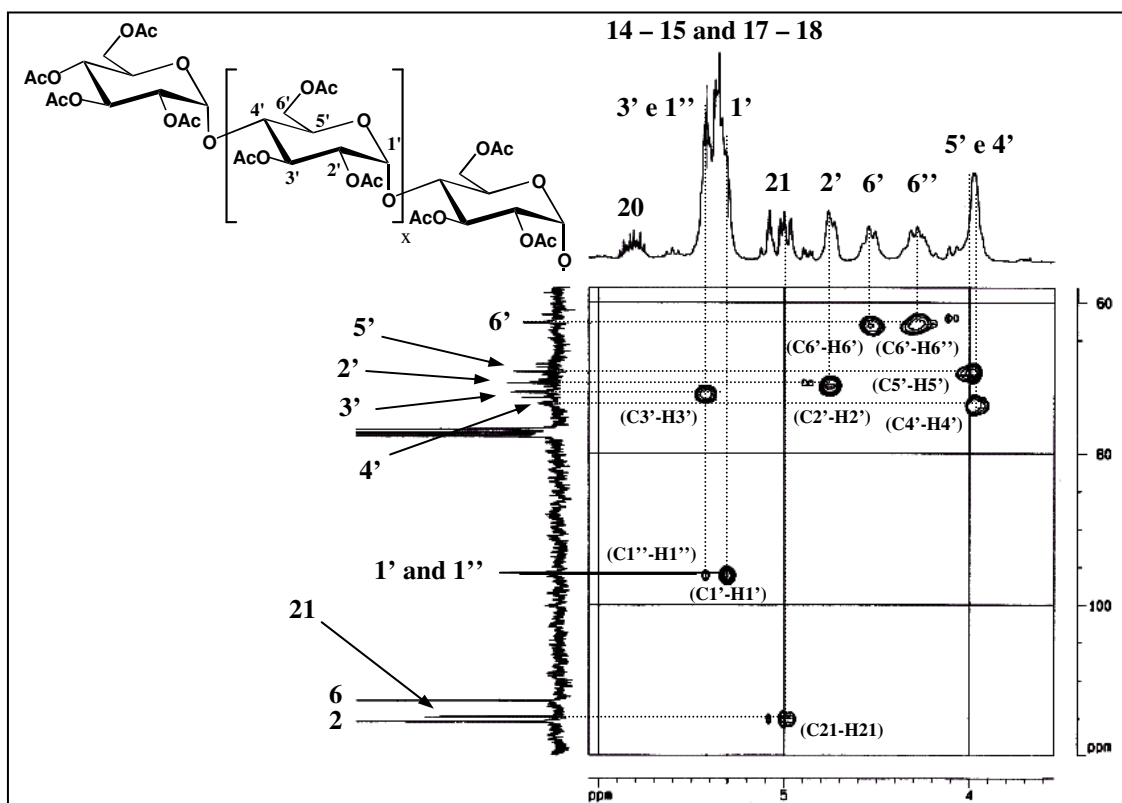


Figura 51. Expansão do espectro HMQC para o cardanil oligoglicosídeo (grupo cabeça)

Os picos cruzados do espectro NOESY mostraram que a conformação preferida das unidades glicosídicas nos grupos cabeça são do tipo 4C_1 com uma configuração anomérica α [209]. Nos espectros NOESY (Figuras 63 e 64) foram observados as seguintes relações espaciais (valores em ppm): unidades glicosídicas: (5,32 – 4,74; H1'-H2'); (5,44 – 4,11; H3'-H5'); (5,32 – 3,98; H1'-H4'); (4,54 – 4,31; H6'-H6''); (4,74 – 3,98; H2'-H4') (Figuras 62-64).

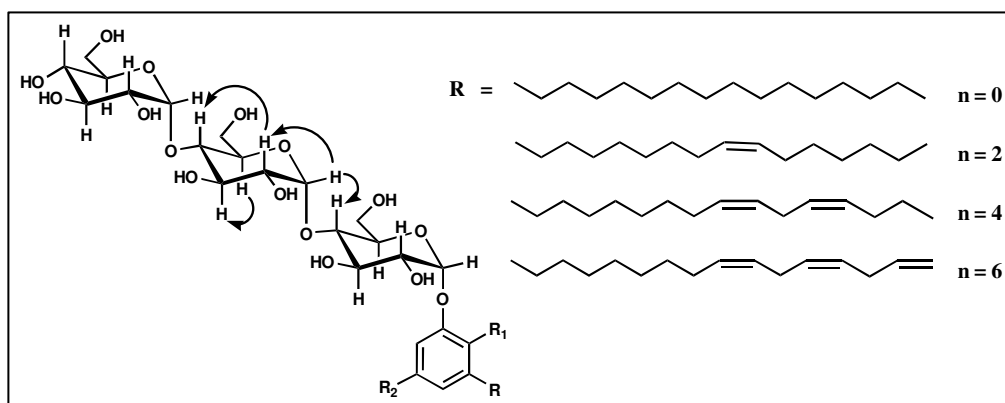


Figura 52. Relações espaciais observadas no espectro NOESY dos alquilfenil oligoglicosídeos.

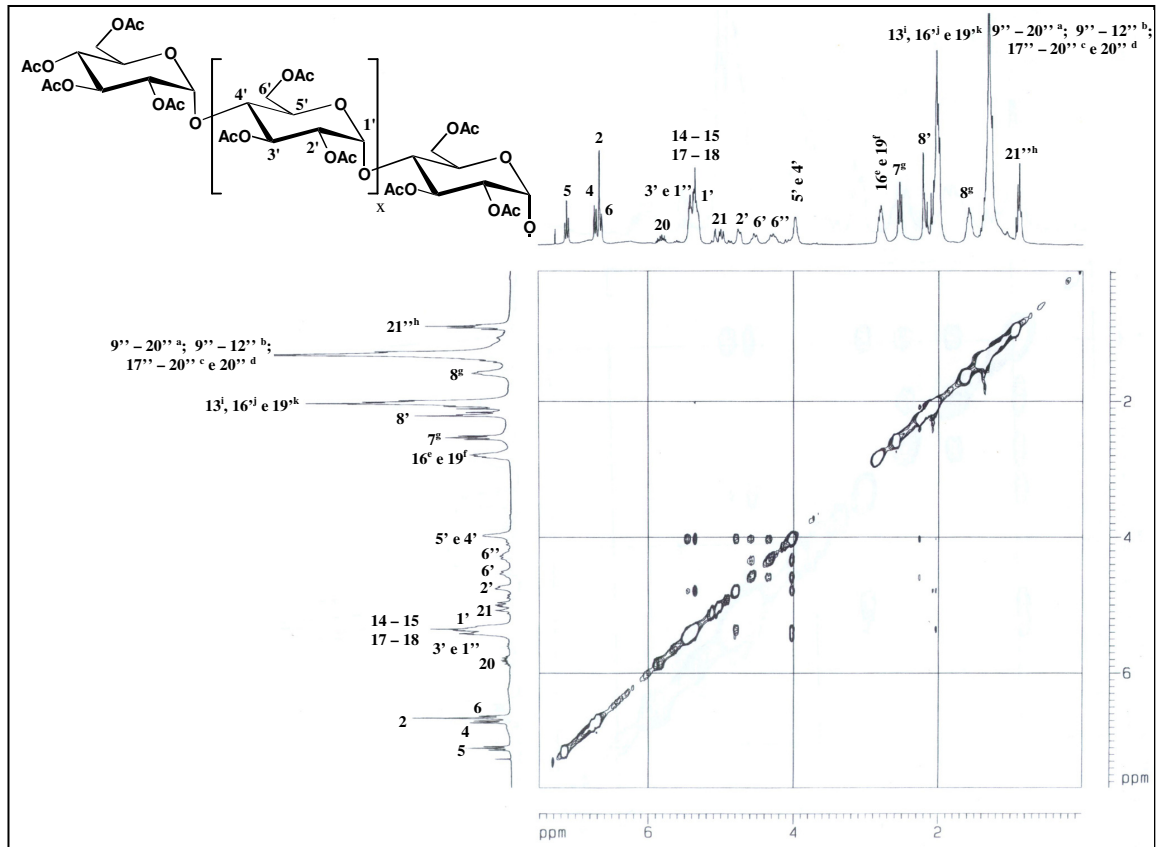


Figura 53. Espectro NOESY para o cardanil oligoglicosídeo.

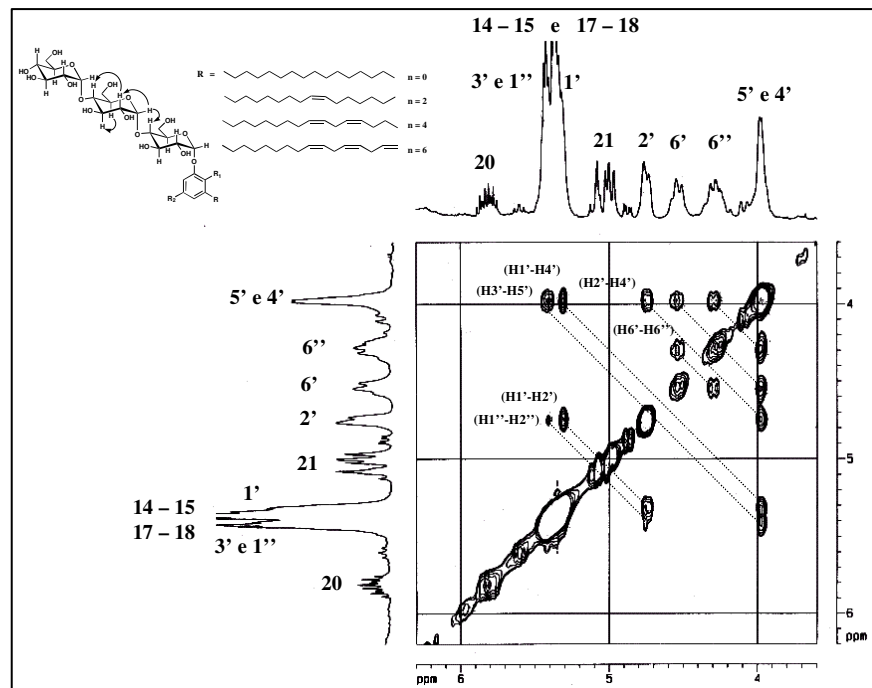


Figura 54. Expansão do espectro NOESY para o cardanil oligoglicosídeo (grupo cabeça)

O grau de polimerização do LCC foi determinado por RMN ^1H pela seguinte expressão:

$$100x \left[1 - \frac{(Rp)}{R} \right]$$

onde Rp é a relação:

$$Rp = \frac{\sum \delta(C = C)_{polimerizado}}{\sum \delta(aromáticos)_{polimerizado}}$$

para um determinado tempo t de extração e R a relação:

$$R = \frac{\sum \delta(C = C)_{branco}}{\sum \delta(aromáticos)_{branco}}$$

para o tempo $t = 0$.

A Figura 65 que exibe o grau de polimerização *versus* tempo de extração, mostra que a extração do LCC na faixa de temperatura de 80-100 °C não se mostrou adequado uma vez que após 30 minutos de extração o material já se encontra 25,6 % polimerizado. Por isso adotou-se para a síntese dos compostos derivados da amilose o método de extração a frio.

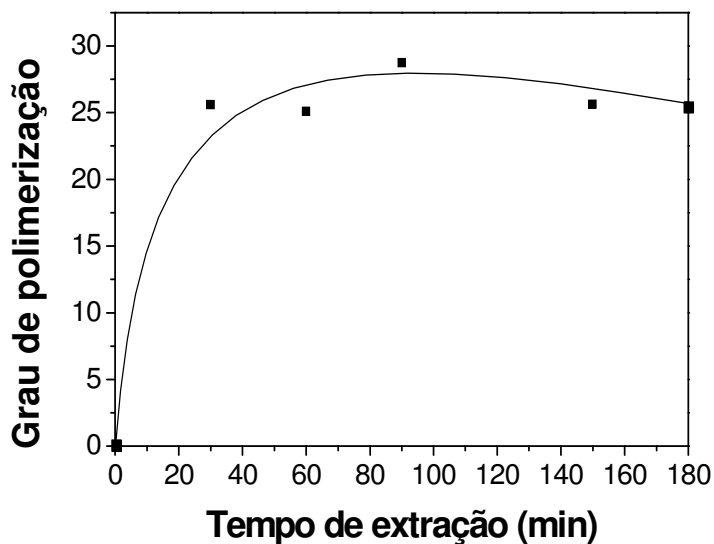


Figura 55. Grau de polimerização *versus* tempo de extração.

4.6. Comportamento de agregação em solução

4.6.1. Tensão superficial [214]

A tensão superficial das soluções dos alquilfenil oligoglicosídeos foi medida em uma balança de torção da White Elec. Inst. Co. LTD (método de du Noüy). As medidas foram realizadas a $30 \pm 0,1$ °C. Soluções estoques dos surfactantes foram preparadas e as demais soluções obtidas por sucessivas diluições com água deionizada e filtradas em membranas de 1,0 mm. Os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir das isotermas de tensão superficial de equilíbrio *versus* logaritmo natural da concentração [215-218]. A partir das isotermas foi determinado o excesso interfacial, $\Gamma = -(1/RT) (\partial\gamma/\partial \ln c)$, $(\partial\gamma/\partial \ln c)$ obtido a partir das inclinações das curvas, e a área por molécula por $A = (1/\Gamma) \times (1/N_A)$ onde N_A é o número de Avogadro e a pressão interfacial π por: $\pi = (\gamma - \gamma_{cmc})$, onde γ é a tensão superficial da água pura e γ_{cmc} o valor da tensão superficial das soluções dos surfactantes (Figura 66 e Tabela 25). Os valores de cmc podem ser encontrados no ponto onde as duas curvas lineares se cruzam nas isotermas.

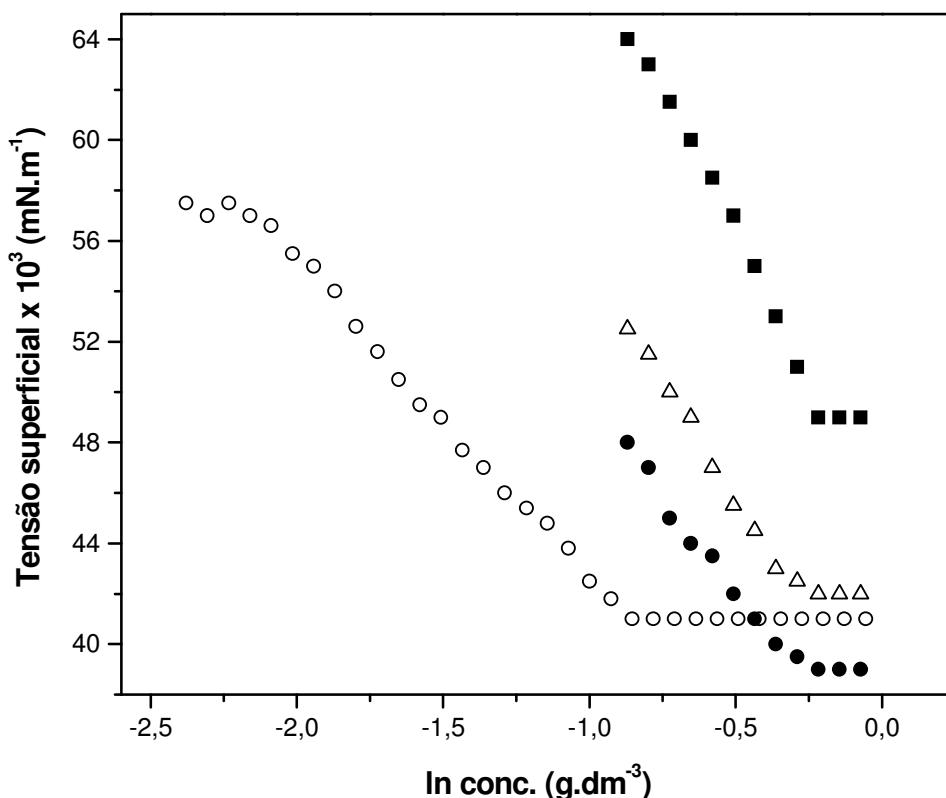


Figura 56. Isotherma de tensão superficial *versus* ln c para os alquilfenil glicosídeos derivados da amilose e constituintes do LCC: (■) cardil glicosídeo, (Δ) cardanil glicosídeo e (●) anacardil glicosídeo, (○) sal de sódio do cardanol sulfonado.

Tabela 14. Valores de tensão superficial (γ_{cmc}), cmc, excesso interfacial (Γ), área por molécula (A) e pressão superficial (π) [219].

S*	γ_{cmc} (mN.m ⁻¹) x10 ³	cmc (g.dm ⁻³)	Γ (mol.m ⁻²) x10 ⁶	A (m ²) x10 ¹⁹	π_{cmc} (mNm ⁻¹) x10 ³	R**
S ₂	49	0,66	9,218	1,80	23,5	1,0
S ₃	39	0,53	6,154	2,70	33,5	1,5
S ₁	42	0,75	5,927	2,80	30,5	1,6
NaSPDP	41	0,42	5,022	3,30	31,5	1,8

*S₁ = anacardil oligoglicosídeo, S₂ = cardil oligoglicosídeo, S₃ = cardanil oligoglicosídeo, ** R = A_{anfílico}/A_{cardil}

Os dados da Tabela 25 mostram que os valores de cmc (0,75 g/dm⁻³; 0,66 g/dm⁻³; 0,53 g/dm⁻³ e 0,42 g/dm⁻³) variam quando a estrutura do cardanol é modificada indicando o efeito das estruturas dos surfactantes no comportamento de agregação. A ausência de um mínimo nas curvas que representam as isotermas de tensão superficial *versus* ln da concentração confirma a pureza dos surfactantes. A Tabela 26 apresenta os dados dos parâmetros críticos de empacotamento (PCE) e sua correlação com os tipos de agregados formados.

Tabela 15. Valores dos parâmetros críticos de empacotamento “PCE”, $A'/A = v/Al_c$, para os surfactantes estudados e sua correlação com o tipo de emulsão esperada [220].

S	A (nm ²)	A' (nm ²)	A'/A = PCE	Tipos de agregados	Tipo de emulsão
S ₁	0,28	0,21	0,75	Vesículas e bicamadas	O/A
S ₂	0,18		1,17	Micelas reversas	A/O ^b
S ₃	0,27		0,78	Vesículas e bicamadas	O/A ^a
NaSPDP	0,33		0,64	Vesículas e bicamadas	O/A

^acurvatura da interface convexa (núcleo micelar hidrofóbico) e ^bcurvatura da interface concava (núcleo micelar hidrofílico) – considerando-se o alinhamento inicial das moléculas perpendicular a interface ar/água com caudas voltadas para o ar.

Os dados indicam que os surfactantes anacardil oligoglicosídeo e cardanil oligoglicosídeo ocupam na interface áreas aproximadamente 1,6 e 1,5 vezes maiores do que aquela do surfactante cardil oligoglicosídeo, respectivamente. Isto revela um empacotamento mais denso, demonstrando uma maior interação das moléculas do surfactante cardil nos agregados formados em solução, esta tendência de maior organização das moléculas dos surfactantes cardil oligoglicosídicos também foi observada pela análise dos padrões de difração de raios-x, que exibiram uma característica mais cristalina para este, provavelmente devido a maior possibilidade de pontes de hidrogênio [221]. Como o sal de sódio do cardanol sulfonado apresenta um grupo volumoso no C-4 próximo à cadeia alquílica, devido a dissociação do sal, este grupo encontra-se muito mais hidratado prevalecendo as forças de hidratação repulsivas aumentando a área disponível para a molécula surfactante (área 1,8 vezes maior do que a do cardil) (Figura 67). Os valores das áreas indicam que os grupos hidrofóbicos determinam a área na interface e devem estar bastante próximos. Os valores de

PCE indicam que os tipos de agregados preferenciais são do tipo bicamadas e/ou vesículas as quais são estruturas intermediárias que antecedem a formação de nanoestruturas do tipo: nanofios, nanofitas, nanolâminas e/ou tubos dependendo das estruturas dos grupos hidrofílico e hidrofóbico e do número de insaturações neste último [222, 223]. Os possíveis tipos de agregados formados pelos surfactantes previstos pelos valores de PCE são consistentes com os dados reportados na literatura.

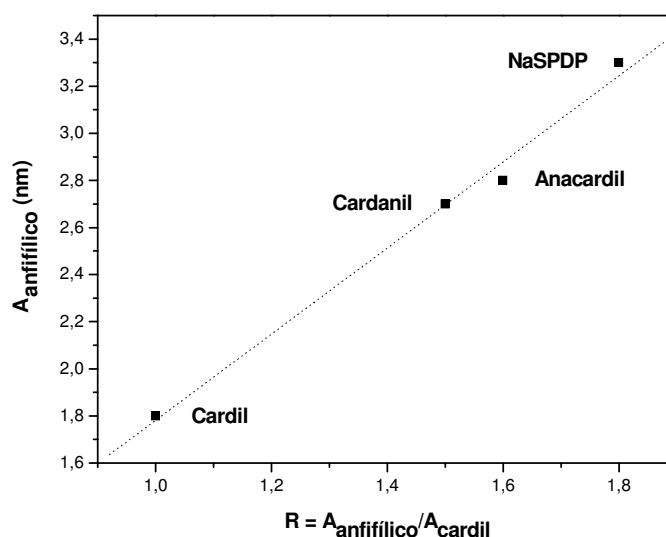


Figura 57. Dependência da área por molécula com as características estruturais dos surfactantes.

Sabe-se da literatura que anfílicos se auto-organizam em água para formar bicamadas moleculares. O efeito hidrofóbico causa a agregação mantendo-as unidas. Forças estéricas e de hidratação, repulsivas, por outro lado, impedem a formação de grandes cristais tridimensionais. As aparências mais comuns de tais bicamadas são as do tipo planas infinitas (“Tipo Mielina”), vesículas esféricas ou tubulares, e micelas. Em todos os casos, o centro hidrofóbico viscoso dos agregados é completamente preenchido pelas cadeias hidrocarbônicas, enquanto grandes distâncias relativas prevalecem entre os grupos cabeças. A disposição dos grupos cabeça pode, portanto, ser considerada do tipo fluída. Este caráter é muito pronunciado em agregados micelares altamente curvados, independente do modelo usado, estando também presente em bicamadas planas. Atualmente a existência de associações bimoleculares em suspensões aquosas é imaginada como dependente das forças estéricas e de hidratação repulsivas entre os grupos cabeças bem como das forças hidrofóbicas de ligação.

Considerando o modelo micelar proposto pela literatura e tendo como base os dados obtidos das isotermas de tensão superficial *versus* logaritmo natural da concentração, foi

proposto um modelo micelar para os surfactantes sintetizados evidenciando o efeito da estrutura da cauda hidrofóbica dos oligoglicosídeos no comportamento de agregação, ou seja, as menores concentrações e, portanto maiores áreas na interface dos anfifílicos anacardil e cardanil oligoglicosídeos e maior concentração e menor área do cardil oligoglicosídeo. Este comportamento foi atribuído ao grupo carboxílico volumoso no C-2 do anacardil e às fracas interações de ligações entre os grupos fenilas hidrofóbicos do surfactante cardanil, enquanto que o surfactante cardil oligoglicosídeo apresentando um grupo hidroxílico no C-5 o qual favorece a formação de ligações de hidrogênio entre moléculas adjacentes daí menor área e, portanto, uma maior concentração na interface (Figura 68). Como os grupos carboxila e hidroxila no anacardil e cardil respectivamente, são hidrofílicos, considerou-se que os grupos fenilas destes estariam mergulhados no manto hidrofílico, enquanto que o grupo fenila do cardanil estaria mergulhado no núcleo hidrofóbico, o que justificaria a repulsão hidrofóbica entre estes no núcleo micelar e, portanto, maior área para o cardanil oligoglicosídeo relativamente ao cardil. (Figuras 69-71).

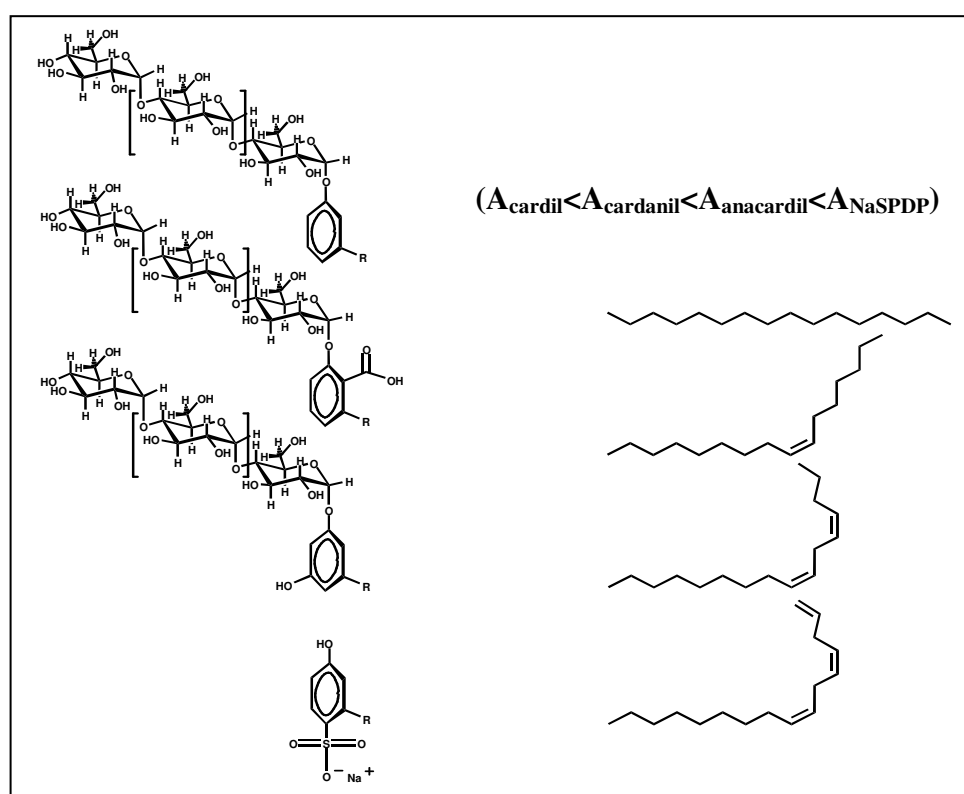


Figura 58. Estruturas dos surfactantes sintetizados neste trabalho exibindo as diferenças estruturais em relação ao cardanil oligoglicosídeo: cardil – uma hidroxila no C-5, anacardil – uma carboxila no C-2, sal de sódio do cardanol sulfonado – um grupo SO_3^- no C-4.

Há vinte anos já se sabe que “varas” e “fitas” micelares bimoleculares com comprimentos de vários micrômetros e uma largura de 4 nm não podem ter uma superfície fluida. Estruturas helicoidais bem definidas do tipo “varas” e “fitas” nas quais cada molécula esteja em contato direto com a água certamente não podem ser formadas por forças repulsivas não-direcionais. A dissolução de algumas moléculas destruiria tais fibras. Além disso, tais estruturas são formadas por anfifílicos de cadeia única, com poucos grupos metilênicos (4-8), de forma que o efeito hidrofóbico seria relativamente fraco. Deve-se, portanto, assumir forças de ligações globais entre os grupos cabeça para responder pela estabilidade das fibras micelares e vesiculares.

Com base em dados da literatura a previsão da formação de nano estruturas para estes materiais não é mera especulação, uma vez que já é experimentalmente comprovado que glicosídeos (sintéticos ou naturais) com grupos alquil fenílicos de cadeia longa contendo uma, duas ou três ligações duplas cis, tal como nos surfactantes sintetizados neste trabalho, naturalmente formem nano estruturas.

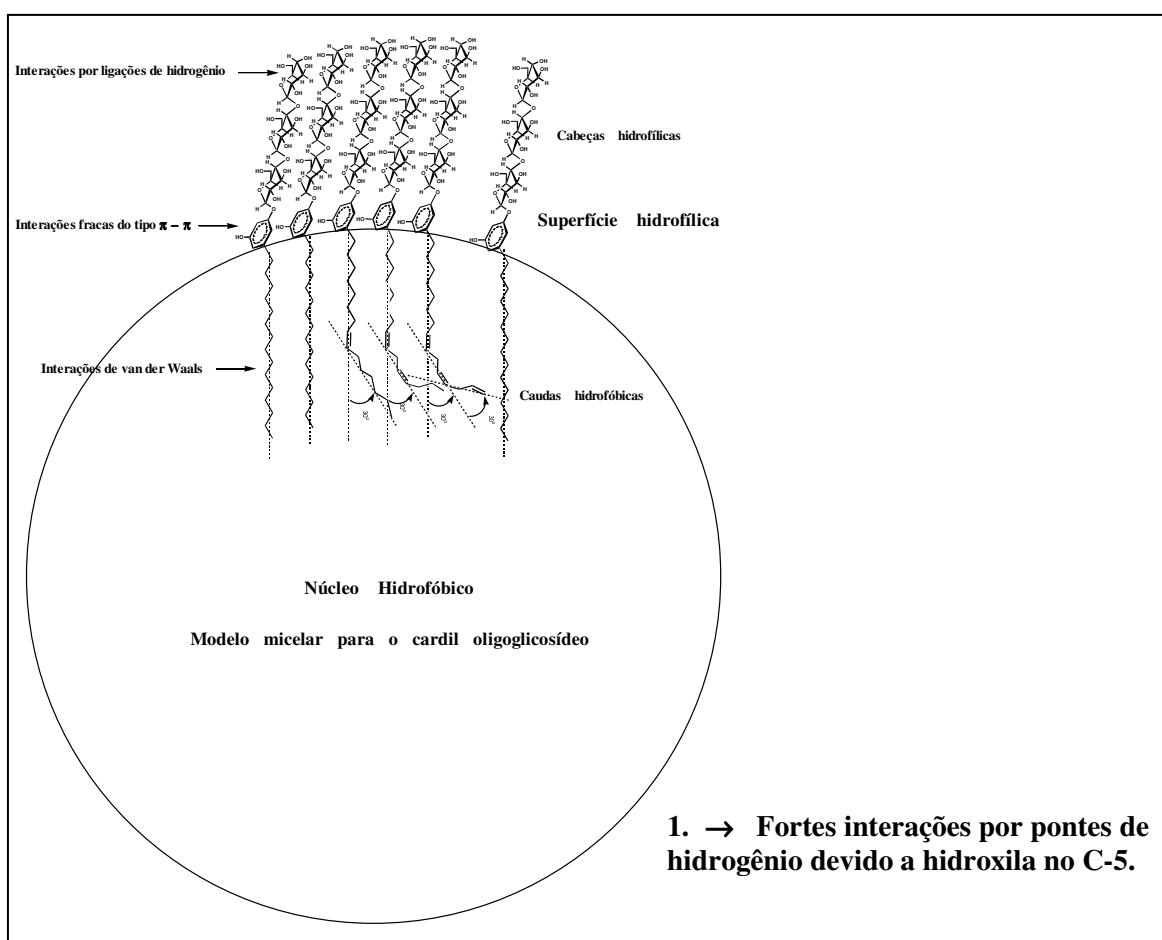


Figura 59. Modelo micelar proposto para o surfactante cardil.

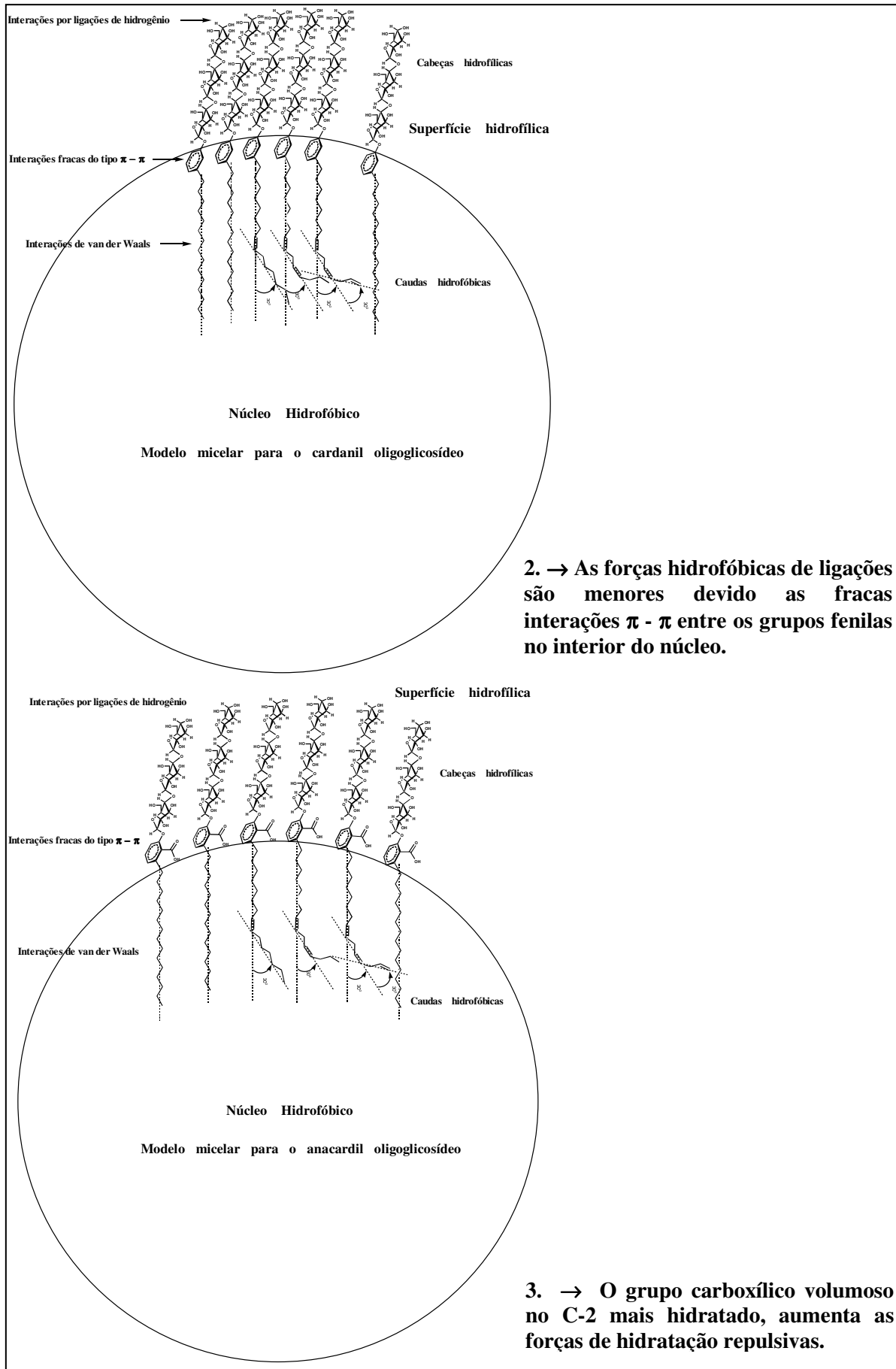


Figura 60. Modelo micelar proposto para os surfactantes cardanil e anacardil.

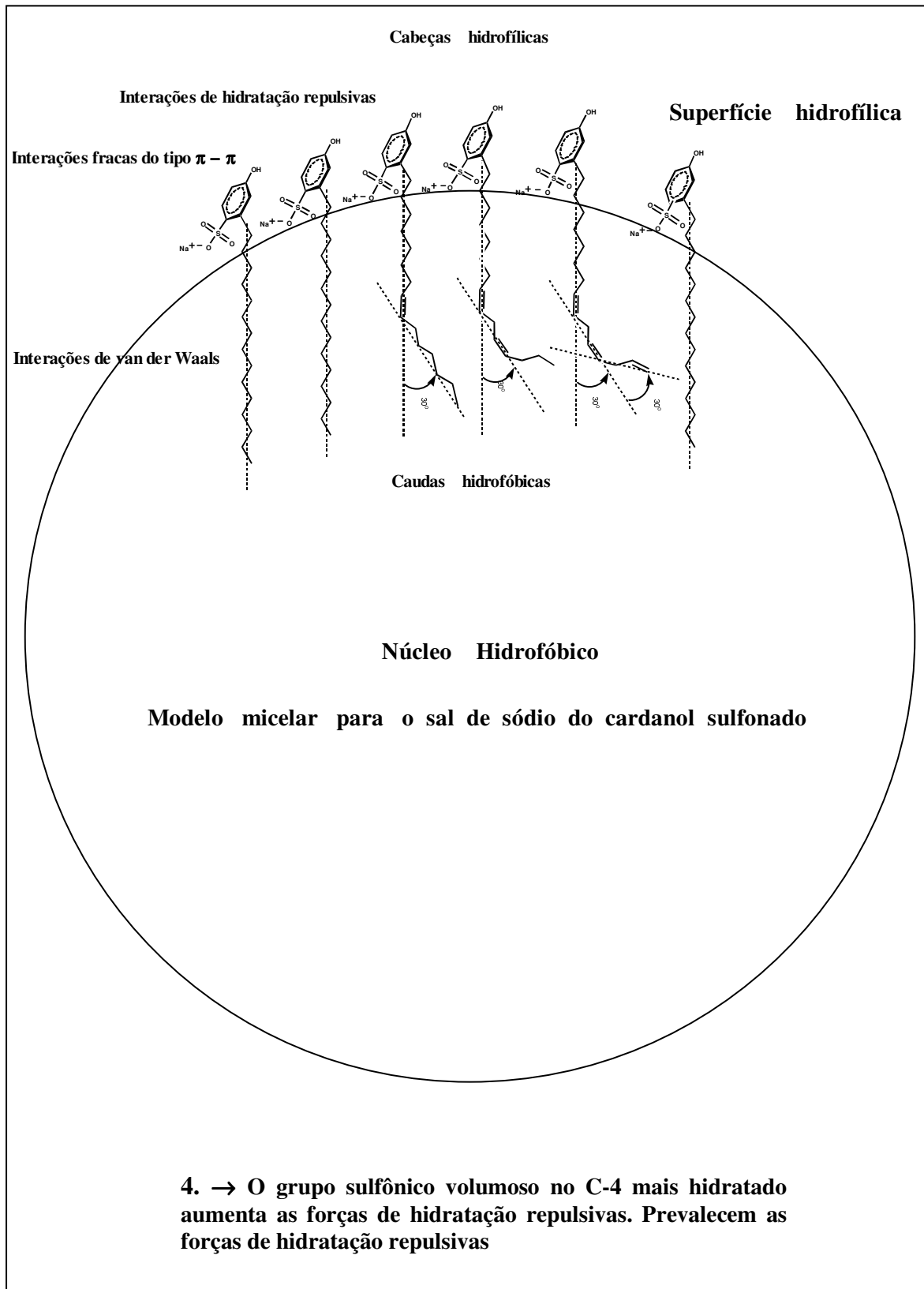


Figura 61. Modelo micelar proposto para o surfactante do sal de sódio do cardanol sulfonado.

SUMÁRIO DOS RESULTADOS

4. SUMÁRIO DOS RESULTADOS

⇒ A pureza dos materiais de partidas bem como os rendimentos da extração do LCC (LCC nat = 15,6% e LCC Soxh = 14,5%) e isolamento dos seus constituintes (para o LCC natural: ác. Anacárdico = 71,3%, cardanol = 8,4% e cardol = 20,3% e para o LCC técnico: cardanol = 46,32%, cardol = 18,54%, resíduos = 35,14%) estão de acordo com os dados relatados na literatura de alquil fenóis.

⇒ A condensação das partes hidrófilicas e hidrofóbicas foi confirmada pelas bandas do carbono anomérico em 946 e 899 cm^{-1} e pela presença das bandas relativas aos grupos acetilas em 1759 cm^{-1} .

⇒ Anacardato de sódio bem como o cardanol sulfonado ambos foram obtidos com bons rendimentos (97,8% e 80-86% respectivamente). A formação destes anfifílicos foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho. As bandas em 1584 cm^{-1} e 1315 cm^{-1} ($-\text{CO}_2^-$) confirmaram a formação do anacardato, enquanto que as bandas em 1152 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-$), 1348 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-$ e $-\text{SO}_2-\text{O}-$) e 1429 cm^{-1} ($-\text{SO}_2-\text{O}-$) confirmaram a formação do cardanol sulfonado.

⇒ A percentagem de acetilação encontrada na amilose foi de aproximadamente 43% e o grau de substituição foi de ~2,8 por titulação e 2,78 por RMN ^1H , o que indica uma acetilação total do material hidrolizado da amilose.

⇒ Os dois picos com volumes de eluição em torno de 20,2 e 23,6 mL nos cromatogramas dos produtos obtidos indicam a formação dos surfactantes uma vez que estes valores são bem diferentes daqueles relativos aos componentes do LCC natural.

⇒ Verificou-se através dos espectros RMN ^1H , ^{13}C , COSY e HMQC que o LCC natural consistia principalmente de uma mistura de alquilfenóis com cadeias alquílicas laterais com uma, duas e três insaturações respectivamente. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C evidenciam a formação dos alquilfenil glicosídeos uma vez que nestes espectros foram observados os picos

de absorção característicos dos anéis piranosídicos, anel aromático e cadeia alquílica lateral. Os espectros de correlação COSY e HMQC foram poderosas ferramentas na elucidação das estruturas dos surfactantes sintetizados. Os picos cruzados do espectro NOESY mostraram que a conformação preferida das unidades glicosídicas nos grupos cabeça são do tipo 4C_1 com uma configuração anomérica α .

⇒ As curvas TGA para os alquilfenil glicosídeos exibiram um perfil completamente diferente daquele mostrado pelo LCC natural e seus constituintes. Todos exibiram menores temperaturas (156 °C, 150 °C e 155 °C para cardil, cardanil e anacardil glicosídeo respectivamente) de decomposição relativas aos processos principais de decomposição em relação ao LCC natural e seus constituintes (283 °C, 252 °C e 235 °C para LCC natural, cardanol e cardol respectivamente) indicando a formação de cristais líquidos.

⇒ Os valores de T_m e T_{g-1} obtidos a partir das curvas DSC indicam que o comportamento térmico dos surfactantes é fortemente dependente do grupo cabeça e das características estruturais dos grupos fenilas da porção hidrofóbica.

⇒ A análise termogravimétrica e o estudo da isoterma de tensão superficial x logaritmo natural da concentração, indicaram que o comportamento de agregação dos alquilfenil glicosídeos é dependente de suas características estruturais. Os valores de “A” indicam que o cardil glicosídeo provavelmente forme agregado maior do que os cardanil e anacardil glicosídeos. Considerações teóricas sobre os dados de parâmetros críticos de empacotamento (PCE) indicam que os principais tipos de agregados são do tipo vesículas e bicamadas indicando a possibilidade da formação de nanotubos por auto-associação uma vez que estas estruturas são intermediárias e antecedem a formação de nanoestruturas em solução. Indicando também a possibilidade do uso dos surfactantes como solubilizadores e carreadores de drogas e também como dispersantes de nanotubos carbônicos.

CONCLUSÃO

6. CONCLUSÕES

A partir dos dados de FTIR pôde-se constatar que o método de extração a quente não se mostrou adequado para a obtenção do LCC devido à polimerização do material. O método de Paramashivappa e col. mostrou-se adequado para a extração e isolamento dos constituintes do LCC. O método de Köening-Knorr modificado mostrou-se adequado para a síntese dos surfactantes. A ressonância magnética nuclear comprovou a formação dos alquil glicosídeos uma vez que nos espectros foram observados picos de absorção característicos de carbonos e prótons alifáticos, olefínicos e aromáticos. Os picos cruzados do espectro NOESY mostraram que a conformação preferida das unidades glicosídicas nos grupos cabeça são do tipo 4C_1 com uma configuração anomérica α . O comportamento térmico dos materiais de partida e dos surfactantes mostra que os últimos são menos estáveis termicamente. Verificou-se a seguinte ordem de estabilidade térmica:

cardanol > cardol > LCC natural > cardil \approx anacardil > cardanil

O estudo da isoterma de tensão superficial *versus* logaritmo natural da concentração, indicou que o comportamento de agregação dos alquilfenil glicosídeos é dependente de suas características estruturais. Os valores de A indicam que os cardil glicosídeos provavelmente formam agregados menores do que os cardanil e anacardil glicosídeos. Considerações teóricas sobre os dados de parâmetros críticos de empacotamento (PCE) indicam que os principais tipos de agregados são do tipo vesículas e bicamadas indicando a possibilidade da formação de nanotubos por auto-associação uma vez que estas estruturas são intermediárias que antecedem a formação de nanoestruturas em solução.

REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

7. REFERÊNCIAS

- [1] C. Otero, J. A. Arcos, M. A. Berrendero, C. Torres, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, **11**, 883 (2001)
- [2] T. Matsumoto, M. Katsuki, K. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 52, 6935 (1988).
- [3] (a) N. A. Abdel-Khalek, A. M. A. Omar, Y. Barakat, *J. Chem. Eng. Data*, **44** (1), 133 (1999), (b) A. I. Victorov, N. A. Smirnova, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3242 (1998).
- [4] C. Ovalles, R. Bolivar, E. Cotte, W. Aular, J. Carrasquel, E. Lujano, *Fuel*, **80**, 575 (2001).
- [5] B. M. Folmer, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **103**, 99 (2003).
- [6] M. T. Garcia, I. Ribosa, E. Campos, J. S. Leal, *Chemosphere*, **35**(35), 545 (1997).
- [7] N. Nakashima, S. Asakuma, T. Kunitake; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(2), 509 (1985).
- [8] J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Rev.*, **93**, 1565 (1993).
- [9] (a) H. Matsui, B. Gologan, *J. Phys. Chem. B.*, **104**(15), 3383 (2000), (b) D. Cui, H. Gao, *Biotechnol. Prog.*, **19**, 683 (2003)
- [10] G. John, M. Mason, P. M. Ajayan, J. S. Dordick, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15012 (2004).
- [11] C. Boettcher, B. Schade, J.-H. Fuhrhop, *Langmuir*, **17**, 873, (2001)
- [12] D. A. Frankel, D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7436 (1991).
- [13] J.-H. Fuhrhop, D. Spiroski, C. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1600 (1993).
- [14] H. Yui, Y. Guo, K. Koyama, T. Sawada, G. John, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, A-G, (2004).
- [15] S. Kamiya, H. Minamikawa, J. H. Jung, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, A-H, (2004).
- [16] J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich, *Chem. Ver.*, **93**, 1565 (1993).
- [17] V. S. Kulkarni, W. H. Anderson, R. E. Brown, *Biophys. J.*, **69**, 1976 (1995).
- [18] M. Markowitz, A. Singh, *Langmuir*, **7**, 16 (1991).
- [19] B. Yang, S. Kamiya, Y. Shimizu, N. Koshizaki, T. Shimizu, *Chem. Mater.*, **16**, 2826 (2004).
- [20] M. Reches, E. Gazit, *Science*, **300**, 625 (2003).
- [21] J.-P. Douliez, C. Gaillard, L. Navailles, F. Nallet, *Langmuir*, **22**, 2942 (2006).
- [22] N. Kameta, M. Masuda, H. Minamikawa, T. Shimizu, *Langmuir*, **23**, 4634 (2007).

- [23] N. Kameta, M. Masuda, H. Minamikawa, Y. Mishima, I. Yamashita, T. Shimizu, *Chem. Mater.*, **19**, 3553 (2007).
- [24] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [25] G. John, J. H. Jung, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, **20**, 2060 (2004).
- [26] G. John, M. Masuda, Y. Okada, K. Yase, T. Shimizu, *Adv. Mater.*, **13**(10), 715 (2001).
- [27] N. M. P. S. Ricardo, *Tese de Doutorado*, Universidade de Manchester, Inglaterra, 1996.
- [28] F. C. F. de França, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, (2002).
- [29] Q. Ji, R. Iwaura, M. Kogiso, J. H. Jung, K. Yoshida, T. Shimizu, *Chem. Mater.*, **16**, 250 (2004).
- [30] X. Guo, F. C. Szoka Jr, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 335 (2003).
- [31] W. Gu, W.-J. Zhou, D. L. Gin, *Chem. Mater.*, **13**, 1949 (2001).
- [32] D. Qiu, B. Song, A. Lin, C. Wang, X. Zhang, *Langmuir*, **19**(19), 8122 (2003).
- [33] H. Kunieda, Md. H. Uddin, M. Horii, H. Furukawa, A. Harashima, *J. Phys. Chem. B.*, **105**(23), 5419 (2001).
- [34] M. J. Allen, A. Laederach, P. J. Reilly, R. J. Mason, *Biochemistry* **40**, 7789 (2001)
- [35] C. A. H. Prata, Y. Zhao, P. Barthelemy, Y. Li, D. Luo, T. J. McIntosh, S. J. Lee, M. W. Grinstaff, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 12196 (2004).
- [36] D. Cui, H. Gao, *Biotechnol. Prog.*, **19**, 683 (2003).
- [37] P. D. Senter, J. Kopecek, *Mol. Pharm.*, **1**(6), 395 (2004).
- [38] (a) Y. Sahoo, H. Pizem, T. Fried, D. Golodnitsky, L. Burstein, C. N. Sukenik, G. Markovich, *Langmuir*, **17**, 7907 (2001). (b) E. J. Acosta, Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, K. J. McInnes, S. A. Senseman, A. S. Frantzen, E. E. Simanek, *Chem. Mater.*, **15**, 2903 (2003).
- [39] V. B. Fainerman, R. Miller, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4562 (2002)
- [40] F. H. A. Rodrigues, N. M. P. S. Ricardo, J. P. A. Feitosa, 5th International Symposium on Natural Polymers and Composites, September, 12 to 15, 2004 - São Pedro/SP, Brazil
- [41] S. Suwanprasop, T. Nhujak, S. Roengsumran, A. Petsom, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**(17), 4973 (2004).
- [42] I. Kubo, K.-I. Nihei, K. Tsujimoto, *J. Agric. Food Chem.*, **51**(26), 7624 (2003).

- [43] H. Yui, Y. Guo, K. Koyama, T. Sawada, G. John, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, **21**(2), 721, (2005).
- [44] J. Rejman, A. Kozubek, *J. Agric. Food Chem.*, **52**(2), 246, 2004.
- [45] P. D. Maria, P. Filippone, A. Fontana, C. Gasbarri, G. Siani, D. Velluto, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **40**(1), 11-18, (2005).
- [46] A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, *Int. J. Biol. Macromol.*, **23**, 85, (1998).
- [47] Y. Nakata, S. Kitamura, K. Takeo, T. Norisuye, *Polym. J.*, **26**, 1085 (1994).
- [48] P. Roger, V. Tran, J. Lesec, P. Colonna, *J. Cereal Sci.*, **24**, 247 (1996).
- [49] G. Galinsky, W. Burchard, *Macromol.*, **28**, 2363 (1995).
- [50] J. L. Doublier, L. Choplin, *Carbohydr. Res.*, **193**, 215 (1989).
- [51] A. H. Clark, M. J. Gidley, R. K. Richardson, S. B. Ross-Murphy, *Macromol.*, **22**, 346 (1989).
- [52] M. J. Miles, V. J. Morris, P. D. Orford, S. G. Ring, *Carbohydr. Res.*, **135**, 271 (1985).
- [53] S. G. Ring, P. Colonna, K. J. I'Anson, M. T. Kalichevsky, M. J. Miles, V. J. Morris, P. D. Ordorf, *Carbohydr. Res.*, **162**, 277 (1987).
- [54] K. J. I'Anson, M. J. Miles, V. J. Morris, S. G. Ring, C. Nave, *Carbohydr. Polym.*, **8**, 45 (1988).
- [55] M. J. Gidley, P. V. Bulpin, *Macromol.*, **22**, 341 (1989).
- [56] D. J. Manners, *Carbohydr. Polym.*, **11**, 87 (1989).
- [57] R. E. Cameron, A. M. Donald, *J. Polym. Sci, Part B: Polym. Phys. Ed.*, **31**, 1197 (1993).
- [58] K. R. Morgan, R. H. Furneaux, R. A. Stanley, *Carbohydr. Res.*, **235**, 15 (1992).
- [59] A. M. Valléra, M. M. Cruz, S. Ring, F. Boué, *J. Phys.: Condens. Matter*, **6**, 311 (1994).
- [60] B. J. Goodfellow, R. H. Wilson, *Biopolym.*, **30**, 1183 (1990)
- [61] B. J. Bulkin, Y. Kwak, I. C. M. Dea, *Carbohydr. Res.*, **160**, 95 (1987).
- [62] W. T. Winter, Y. T. Kwak, *Food Hydrocolloids*, **1**, 461 (1987).
- [63] O. Paredes-López, L. A. Bello-Pérez, M. G. López, *Food Chem.*, **50**, 411 (1994).
- [64] B. P. Pfannemüller, A. Bauer-Carnap, *Colloid Polym. Sci.*, **255**, 844 (1977).
- [65] M. Yamaguchi, K. Kainuma, D. French, *J. Ultrastruct. Res.*, **69**, 249 (1979).
- [66] T. Harada, Y. Kanzawa, K. Kanenaga, A. Koreeda, A. Harada, *Food Struct.*, **10**, 1

(1991).

- [67] V. M. Leloup, P. Colonna, S. G. Ring, K. Roberts, B. Wells, *Carbohydr. Polym.*, **18**, 189 (1992).
- [68] R. E. Cameron, C. M. Durrani, A. M. Donald, *Starch/Staerke*, **46**, 285 (1994).
- [69] M. L. Fishman, P. Cooke, B. White, W. Damert, *Carbohydr. Polym.*, **26**, 245 (1995).
- [70] C. J. A. M. Keetels, G. T. Oostergetel,; T. van Vliet, *Carbohydr. Polym.*, **30**, 61 (1996).
- [71] J. J. Müller, C. Gernat, W. Schulz, E. C. Müller, W. Vorwerg, G. Damaschun, *Biopolym.*, **35**, 271 (1995).
- [72] P. Dubin, J. Bock, R. Davis, D. N. Schults, C. Thies, *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*; *Splinger-Verlag*: Berlin, (1994).
- [73] (a) G. Wulff, S. Kubik, *Makromol. Chem.*, **193**(5), 1071 (1992), (b) S. Kubik, G. Wulff, *Starch/Staerk*, **45**, 220 (1993). (c) G. Wulff, A. Steinert, O. Holler, *Carbohydr. Res.*, **307**, 19 (1998)
- [74] K. Akiyoshi, M. Kohara, K. Ito, S. Kitamura, J. Sunamoto, *Macromol. Rapid Commun.*, **20**, 112 (1999).
- [75] F. E. Bailey, J. V. Koleske, *Poly(Ethylene Oxide)*; Academic Press: New York, (1976).
- [76] A. M. A. R. Gonsalves, A. M. B. S. R. C. S. Costa, M. F. G. S. Costa, *Rev. Port. Quim.*, **22**, 97 (1980).
- [77] O. A. Attanasi, S. Burati, P. Filippone, *Sci Technol.*, **78**, 693 (1996).
- [78] R. A. Rajapakse, A. S. Gunasena, K. B. Wijekoon, *Polymer*, **19**, 205 (1978).
- [79] J. H. P. Tyman, *Chem. Comm.*, **982** (1967).
- [80] S. Krishnamurthy, *J. Indian Chem. Soc., Ind News*, **14**, 159 (1951).
- [81] Stadeler, *Ann. Chem. Pharm.*, **63**, 137 (1947).
- [82] J. H. P. Tyman, N. Jacobs, *J. Chromatogr.*, **54**, 83 (1971).
- [83] P. H. Gedam, P. S. Sampathkumaran, *Progress in Organic, Coatings*, **14**, 115 (1986).
- [84] J. M. M. Neto, A. M. G. L. Citó, J. A. D. Lopes, S. G. Lima, A. O. A. Macedo, *An. Assoc. Bras. Quim.*, **46**, 220 (1997).
- [85] W. Hesse, In: *Ullmanns encyclopedia of industrial chemistry*. vol. A19, B. Elveis et al., editores, VCH Weinheim, FRG, p. 371-384 (1991).

- [86] A. O. A. Macedo, Síntese e Caracterização de Resinas Fenólicas a partir do Líquido da Castanha de Caju, Monografia de Especialização, Departamento de Química, UFPI (1996).
- [87] F. W. Billmeyer Jr., Textbook of Polymer Science, 3a Ed., John Wiley & Sons, Cingapura (1984).
- [88] P. P. Kumar, R. Paramashivappa, P. J. Vithayathil, P. V. S. Rao, A. S. Rao, *J. Agric. Food. Chem.*, **50**, 4705 (2002).
- [89] V. Tychopoulos, J. H. P. Tyman, *J. Sci. Food Agric.*, **52**, 71 (1990).
- [90] Backer, Haack, *Rec. Trav. Chim.*, **60**, 661 (1941).
- [91] J. H. P. Tyman, *Anal. Chem.*, **48**, 30 (1976).
- [92] J. H. P. Tyman, R. A. Johnson, R. Rockgar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66** (4), 553 (1989).
- [93] C. H. Mothé, W. N. Milfont Jr, *Rev. Quim. Ind.*, **695**, 15 (1994).
- [94] R. Paramashivappa, P. P. Kumar, P. J. Vithayathil, A. S. Rao, *J. Agric. Food. Chem.*, **49**, 2548 (2001).
- [95] S. Ruhemann, S. Skinner, *J. Chem. Soc.*, **51** 663 (1887).
- [96] A. J. H. Smit, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam*, **34**, 165 (1931)
- [97] P.P. Pillay, *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 226 (1935).
- [98] G.D. Gokhale, M. S. Patel, R. C. Shah, *Curr. Sci. (India)*, **9**, 362 (1940).
- [99] H. J. Backer, N. H. Haack, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **60**, 661 (1941).
- [100] P. T. Izzo, C. R. Dawson, *J. Org. Chem.*, **14**, 1039 (1949).
- [101] V. J. Paul, L. M. Yedanapalli, *Nature (London)*, **174**, 604 (1954).
- [102] J. H. P. Tyman, L. S. Kiong, *Lipids*, **13**, 525 (1978).
- [103] M. T. Harvey, S. Caplan, *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1306 (1940).
- [104] D. Wasserman, C. R. Dawson, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 396 (1945).
- [105] M. Sletzinger, C. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 345 (1946).
- [106] M. Sletzinger, C. R. Dawson, *J. Org. Chem.*, **14**, 670 (1949).
- [107] M. Sletzinger, C. R. Dawson, *J. Org. Chem.*, **14**, 849 (1949).
- [108] B. Loev, C. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 643 (1958).
- [109] V.J. Paul, N. T. Mathew, G. R. Mohan, L. M. Yedanapalli, *Curr. Sci. (India)*, **19** 209 (1950).
- [110] B. G. K. Murthy, M.A. Sivasambam, J. S. Aggarwal, *Indian J. Chem.*, **3**, 33 (1965).
- [111] W. F. Symes, C. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4952 (1953).

- [112] W. F. Symes, C. R. Dawson, *Nature (London)* **174**, 841 (1953).
- [113] J. A. Cornelius, *Trop. Sci.* **8**(2), 79 (1966).
- [114] P. H. Gedam, P. S. Sampathkumaram, M. A. Sivasamban, *Indian J. Chem.*; **10**, 388 (1972).
- [115] J. H. P. Tyman, D. Wilczynski, M. A. Kashani, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **55**, 663 (1978).
- [116] R. L. Smith Jr., R. M. Malaluan, W. B. Setianto, H. Inomata, K. Arai, *Bioresour. Technol.*, **88**, 1 (2003).
- [117] L. Spiegel, C. Dobrin, *Ber. Dtsch. Ges.*, **5**, 309 (1895).
- [118] L. Spiegel, M. Correll, *Ber. Dtsch. Ges.*, **23**, 356 (1913).
- [119] H. J. Backer, N. H. Haack, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **60**, 661 (1941).
- [120] M. Sletzinger, C. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 3675 (1948).
- [121] W. F. Symes, C. R. Dawson, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4952 (1953).
- [122] V. J. Paul, L. M. Yedanapalli, *Curr. Sci. (Indian)* **23**, 265 (1954).
- [123] J. H. P. Tyman, V. Tychopoulos, P. Chan, *J. Chromatogr. A*, **303**, 137 (1984)
- [124] W. F. Symes, C. R. Dawson, *Nature (London)* **174**, 841 (1953).
- [125] J. A. Cornelius, *Trop. Sci.* **8**(2), 79 (1966).
- [126] J. H. P. Tyman, D. Wilczynski, M. A. Kashani, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **55**, 663 (1978).
- [127] J. H. P. Tyman, L. J. Morris, *J. Chromatogr.*, **27**, 287 (1967).
- [128] B.G. K. Murthy, M. A. Sivamsaban, J. S. Aggarwal, *J. Chromatogr.*, **32**, 519 (1968).
- [129] J. H. P. Tyman, *J. Chromatogr.*, **111**, 277 (1975).
- [130] J. H. P. Tyman, *J. Chromatogr.*, **111**, 285 (1975).
- [131] J. H. P. Tyman, *Anal. Chem.* **48**, 30 (1976).
- [132] J. H. P. Tyman, D. Wilczynski, M. A. Kashani, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **55**, 663 (1978).
- [133] J. H. P. Tyman, *J. Chromatogr.*, **166**, 525 (1978).
- [134] J.H.P. Tyman, *Chem. Commun.*, **982** (1967).
- [135] J.H.P. Tyman, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **1**, 1639 (1973) .
- [136] P. Blazdell, The mighty cashew, *Interdisciplinary Science Reviews*, **25**, 220 (2000)
- [137] J. H. P. Tyman, D. Wilczynski, M. A. Kashani, *J. Am. Oil Chem Soc.*, **55**, 663

(1978).

- [138] D. Wasserman, C. R. Dawson, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 396 (1945).
- [139] J. H. P. Tyman, Non-isoprenoid long chain phenols, *Chem. Soc. Rev.*, **8**, 499 (1979).
- [140] K. Prabhakaran, A. Narayanan, C. Pavithran, Cardanol as a dispersant plasticizer for na alumina/toluene tape casting slip, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2873 (2001).
- [141] P. H. Gedam, P. S. Sampathkumaran, Sivasamban, Examination of components of cashew nut shell liquid by NMR, *Ind. J. Chem.*, **10**, 388 (1972).
- [142] P. H. Gedam, P. S. Sampathkumaran, *Prog. Org. Coat.*, **14**, 115 (1986).
- [143] A. R. R. Menon, C. K. S. Pillai, J. D. Sudha, A. G. Mathew, *J. Sci. Ind. Res.*, **44**, 324 (1985).
- [144] P. Blazdell, *Interdisciplinary Sci. Rev.*, **25**, 220 (2000).
- [145] S. Selvaraj, B. Guruviah, *Eletrochemistry*, **5**, 681 (1989).
- [146] K. Prabhakaran, C. Pavithran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1533 (2000).
- [147] A.R.R. Menon, C.K.S. Pillai, J.D. Sudha, A.G. Mathew, *J. Sci. Ind. Res.*, **44**, 324 (1985).
- [148] M.D. Groot, O. H. Pettingill, US Pat. 2, **454**, 435 (1950).
- [149] S. Caplan, US Pat. 2, **284**, 369 (1942).
- [150] S. C. Sethi, M. B. C. Rao, S. B. Kulkarni, S. S. Katti, *Indian J. Technol*, **1**, 346 (1963).
- [151] I. N. Hemalatha, M. A. Sivasamban, J. S. Aggarwal, Indian Pat. **13**, 125 (1963).
- [152] V. S. Pansare, A. B. Kulkarni, *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 251 (1964).
- [153] E. R. H. Jones, I. K. M. Robson, Br Pat. **634**, 960 (1950).
- [154] I. N. Hemalatha, J. S. Aggarwalk, *Paint. Manuf.*, **39**, 41 (1969).
- [155] P. P. Klemchuck, Antioxidants, In: Úllmann's encyclopedia of industrial chemistry, v. A₃, 5 ed, 507 (1999).
- [156] P. Franchi, M. Lucarini, G. F. Pedulli, L. Valgimigli, B. Lunelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 507 (1999).
- [157] T. Nishiyama, T. Sugimoto, N. Miyamoto, M. Uezono, Y. Nakajima, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 103 (2000).
- [158] E. T. Denisov, Handbook of antioxidants, CRC Press: Boca raton, (1995).
- [159] A. A. Basfar, M. M. Abdel-aziz, S. Mofti, *Polym. Degrad. Stab.*, **66**, 191 (1999).
- [160] J. Braun, J. Omeis, Additives, In: Lubricants and lubrication, cap. 2, Edited by

Theo Mang e Wilfried Dresel, **85** (2001).

- [161] I. Vulic, G. Vitarelli, J. M. Zenner, *Polym. degrad. Stab.*, **78**, 27 (2002).
- [162] C. J. Pedersen, *Ind. And Eng. Chem.*, **41**, 924 (1949).
- [163] W. F. Bowman, G. W. Stachowiak, *Lubrication Eng.*, **22**, (1999).
- [164] R. L. Whistler, *Methods Carbohydr. Chem.*, Academic Press Inc., New York, **4**, 7 (1964)
- [165] W. J. Grip, P. H. M. Bovee-Geurts, *Chem. Phys. Lipids*, **23**, 321 (1979)
- [166] J. H. P. Tyman, *J. Chromatogr. A*, **156**, 255 (1978)
- [167] J. H. P. Tyman, R. A. Johnson, M. Muir, R. Rokhgar, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **66**, 553 (1989).
- [168] Site: <http://www.ufpi.br/quimica/disciplinas/QOEI/LCC.doc>
- [169] R. Paramashivappa, P. P. Kumar, P. J. Vithayathil, A. S. Rao, *J. Agric. Food Chem.*; **49**(5), 2548 (2001).
- [170] P. P. Kumar, R. paramashivappa, P. J. Vithayathil, P. V. S. Rao, A. S. Rao, *J. Agric. Food Chem*, **50**, 4705 (2002).
- [171] R. L. Whistler, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press Inc., New York, **4**, 7 (1964).
- [172] (a) S. K. Agarwal, I. Masood, T. C. Phatak, *Construction and building Materials*, **6**, 4, 1992. (b) T. C. Phatak, S. K. Agarwal, Process for the preparation of polymeric sulfonates from cashew nut shell liquid, Indian Patent, (1990)
- [173] K. Raji, C. K. S. Paul, Pillai, *Synth. Met.*, **114**, 27 (2000).
- [174] A. K. Biswas, A. B. Roy, *Nature*, 1299 (1958).
- [175] C. Fringant, J. Desbrières, M. Rinaldo, *Polymers*, **37**(13) 2663 (1996).
- [176] J.-L. Putaux, S. M. Boisseau, T. Momaur, A. Dufresne, *Biomacromol.*, **4**, 1198 (2003).
- [177] L. Benoîte, B. Chistophe, M. Georges, M. N. Jean, *Carbohydr. Res.*, **298**, 251 (1997).
- [178] R. L. Whistler, *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, **3**, 201 (1964).
- [179] P. Mischnick, C. Hennig, *Biomacromol.*, **2**, 180 (2001).
- [180] L. Benoîte, B. Chistophe, M. Georges, M. N. Jean, *Carbohydr Res.*, **298**, 251 (1997).
- [181] R. U. Lemieux, K. B. Hendriks, R. V. Stick, K. James, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(14), 4056 (1975).

- [182] (a) M. Hato, H. Minamikawa, R.A. Salkar, S. Matsutani, *Langmuir*, **18**, 3425 (2002). (b) J. H. P. Tyman, S. K. Mehet, *Chem. Phys. Lipids*, **126**, 177 (2003).
- [183] P. Das, T. Sreelatha, A. Ganesh, *Biomass and Bioenergy*, **27**(3), 265 (2004).
- [184] N. S. de Resende, Tese de Doutorado, Rio de Janeiro, RJ, 1985.
- [185] R. Kizil, J. Irudayaraj, K. Seetharaman, *J. Agric. Food Chem.*, **50**(14), 912 (2002).
- [186] A. Richter, W. Wagenknecht, *Carbohydrate Research*, **338**(13), 1397 (2003).
- [187] (a) S. K. Agarwal, I. Masood, T. C. Phatak, *Construction and Building Materials*
(b) T. C. Phatak, S. K. Agarwal, Process for the preparation of polymeric sulfonates from cashew nut shell liquid, Indian Patent, (1990).
- [188] K. Raji, C. K. S. Paul, Pillai, *Synth. Met.*, **114**, 27 (2000).
- [189] A. K. Biswas, A. B. Roy, *Nature*, 1299 (1958).
- [190] C. Fringant, J. Desbrières, M. Rinaldo, *Polymers*, **37**(13), 2663 (1996).
- [191] (a) S. Kamiya, H. Minamikawa, J. H. Jung, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, **21**(2), 743 (2005). (b) C. Sammon, C. Mura, J. Yarwood, N. Everall, R. Swart, D. Hodge, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3402 (1998). (c) H. Yui, Y. Guo, K. Koyama, T. Sawada, G. John, B. Yang, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, A-G, 2004.
- [192] (d) M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, **20**, 5969 (2004). (d) J. H. Jung, G. John, K. Yoshida, T. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 10674 (2002).
- [193] C. K. Chong, J. Xing, D. L. Phillips, H. Corke, *J. Agric. Food Chem.*, **49**, 2702 (2001).
- [194] (a) Y. Hotate, Y. Vemura, K. Ijichi, Y. Koto, T. Hano, *J. Chem. Eng. Jpn*, **28**, 636 1995. (b) K. Hosoya, K. Yoshizoko, K. Kimata, N. Tanaka, *Chromatogr.*, **18**, 226 (1997).
- [195] (a) Z. P. Xu, P. S. Braterman, K. Yu, H. Xu, Y. Wang, C. J. Brinker, *Chem. Mater.*, **16**, 2750 (2004). (b) H. P. Bhunia, G. B. Nando, A. Basak, S. Lenka, P. L. Nayak, *Eur. Polym. J.*, **35** (9), 1713 (1999).
- [196] (a) M. A. Osman, M. Ernst, B. H. Meier, U. W. Suter, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 653 (2002). (b) M. A. Osman, M. Ploetze, P. Skrabal, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2580 (2004). (c) B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Langmuir*, **17**, 6368 (2001).
- [197] H.P. Bhunia, G.B. Nando, T.K. Chaki, A. Basak, S. Lenka, P.L. Nayak, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1381 (1999).

- [198] T. A. van Beek, M. S. Wintermans, *J. Chromatogr. A*, **930**, 109 (2001).
- [199] (a) J. P. H. Tyman, S. K. Mehet, *Chem. Phys. Lipids*, **126**, 177 (2003). (b) H. P. Bhunia, G. B. Nando, T. K. Chaki, A. Basak, S. Lenka, P. L. Nayak, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1381 (1999). (c) S. Luca, H. Heise, M. Baldus, *Acc. Chem. Res.*, **36**, 858 (2003).
- [200] H. Günther, *NMR spectroscopy*, Wiley, 1980.
- [201] J. D. Pedrosa, V. M. S. Gil, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1803 (1974).
- [202] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **37**(53), 60 (1962).
- [203] J. C. Slater, *Phys. Ver.*, **36**, 57 (1930).
- [204] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, **78**, 699 (1950).
- [205] V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- [206] R. E. Schirmer, J. H. Noggle, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2497 (1972).
- [207] V. M. S. Gil, C. F. G. C. Geraldes, *Ressonância magnética nuclear fundamentos, métodos e aplicações*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1994.
- [208] A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.*, **42**, 164 (1981), *ibid.*, **44**, 542 (1981).
- [209] D. H. Williams, I. Fleming, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, 4th ed., ver., McGraw-Hill International (UK) Limited, 1989.
- [210] (a) C. Manohar, U. R. K. Rav, B. S. Valaulikar, R. M. Iyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 379 (1986). (b) K. Loos, A. H. E. Muller, *Biomacromol.*, **3**, 368 (2002).
- [211] J.-H. Fuhrhop, S. Svenson, C. Boettcher, E. Rossler, H. M. Vieth, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4307 (1990).
- [212] G. John, J. H. Jung, M. Masuda, T. Shimizu, *Langmuir*, **20**, 2060, (2004).
- [213] T. O. Ralf, T. B. Uwe, S. Christoph, D. S. Rolf, *J. Biotechnol.*, **64**, 231 (1998).
- [214] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 2*, **72**, 1525 (1976).
- [215] I. Sodeberg, C. J. Drummond, D. N. Furiong, S. Godkin, B. Matthews, *Colloids Surf. A*, **102**, 91 (1995).
- [216] J. N. Israelachvili, *Colloids Surf. A*, **91**, 1 (1994).
- [217] B. P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **7**, 21 (2002).
- [218] R. C. Bazito, O. A. E. Seould, *Langmuir*, **18**, 4362 (2002).
- [219] R. Nagarajan, *Langmuir*, **18**, 31 (2002).
- [220] P. Fromherz, *Chem. Phys. Lett.*, **77**, 460 (1981).

- [221] J.-H. Fuhrhop, P. Schnieder, J. Rosemberg, E. Boekema, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3387 (1987).
- [222] J.-H. Fuhrhop, H. H. David, J. Mathieu, U. Liman, H. J. Winter, E. Boekems, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1785 (1986).
- [223] H. Ringsdorf, B. Schlarb, Venomer, *J. Angew. Chem.*, **100**, 117 (1988).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)