



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**



**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**SIMONE DOS SANTOS BITTENCOURT**

**Síntese e Caracterização de Novos Surfactantes Não-  
Iônicos para Catálise Micelar: Nanorreatores a Partir  
do Cardanol e Glicerol**

Campo Grande, MS  
**Abril/2021**



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Instituto de Química



**SIMONE DOS SANTOS BITTENCOURT**

## **Síntese e Caracterização de Novos Surfactantes Não-Iônicos para Catálise Micelar: Nanorreatores a Partir do Cardanol e Glicerol**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul  
para obtenção do Título de Doutor em Química*

*Orientador: Prof. Dr. Adilson Beatriz  
Coorientador: Prof. Dr. Marco Antônio Utrera Martines*

Campo Grande  
2021



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
**Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul**  
Instituto de Química



Declaro que esta tese é o resultado do meu próprio trabalho e não inclui resultados de outros autores, exceto quando na forma de colaboração especificada no texto. Declaro ainda que esta tese ou quaisquer partes substanciais dela não foram nem estão sendo submetidas concomitantemente a este processo a esta ou qualquer outra instituição de ensino superior para a obtenção de grau ou diploma ou qualquer outra qualificação, exceto quando partes deste trabalho tenham sido realizadas em coautoria e estejam especificadas no texto.

---

Assinatura do Aluno



Serviço Público Federal  
Ministério da Educação  
Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul



**ATA DE DEFESA DE TESE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**  
**DOUTORADO**

Aos trinta dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e um, às treze horas e trinta minutos, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos membros: Adilson Beatriz (UFMS), Dênis Pires de Lima (UFMS), Felícia Megumi Ito (CMCG), Nathalia Rodrigues de Almeida (UNO) e Roberto da Silva Gomes (NDSU), sob a presidência do primeiro, para julgar o trabalho da aluna: SIMONE DOS SANTOS BITTENCOURT, CPF 02472997159, do Programa de Pós-Graduação em Química, Curso de Doutorado, da Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, apresentado sob o título "SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS SURFACTANTES NÃOIÔNICOS PARA CATÁLISE MICELAR: NANORREACTORES A PARTIR DO CARDANOL E GLICEROL" e orientação de Adilson Beatriz. O presidente da Banca Examinadora declarou abertos os trabalhos e agradeceu a presença de todos os Membros. A seguir, concedeu a palavra à aluna que expôs sua Tese. Terminada a exposição, os senhores membros da Banca Examinadora iniciaram as arguições. Terminadas as arguições, o presidente da Banca Examinadora fez suas considerações. A seguir, a Banca Examinadora reuniu-se para avaliação, e após, emitiu parecer expresse conforme segue:

EXAMINADOR	AVALIAÇÃO
Dr. Adilson Beatriz (Interno)	APROVADA
Dr. Adalberto Villalba Mezacasa (Externo) (Suplente)	-
Dr. Dênis Pires de Lima (Interno)	APROVADA
Dra. Felícia Megumi Ito (Externo)	APROVADA
Dra. Nathalia Rodrigues de Almeida (Externo)	APROVADA
Dr. Roberto da Silva Gomes (Externo)	APROVADA
Dra. Tayla Fernanda Serantoni da Silveira (Externo) (Suplente)	-

**RESULTADO FINAL:**

Aprovação	X
Aprovação com revisão	
Reprovação	

**OBSERVAÇÕES:**

Nada mais havendo a ser tratado, o Presidente declarou a sessão encerrada e agradeceu a todos pela presença.

Assinaturas:

Presidente da Banca Examinadora

Aluna



Documento assinado eletronicamente por **Adilson Beatriz, Professor do Magisterio Superior**, em 30/04/2021, às 17:16, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Denis Pires de Lima, Professor do Magisterio Superior**, em 30/04/2021, às 17:19, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Roberto da Silva Gomes, Usuário Externo**, em 30/04/2021, às 17:27, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Nathalia Rodrigues de Almeida, Usuário Externo**, em 30/04/2021, às 17:36, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Felícia Megumi Ito, Usuário Externo**, em 04/05/2021, às 04:14, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Simone dos Santos Bittencourt, Usuário Externo**, em 10/05/2021, às 13:27, conforme horário oficial de Mato Grosso do Sul, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site

[https://sei.ufms.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufms.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **2473698** e o código CRC **81FB11B3**.

#### COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Av Costa e Silva, s/nº - Cidade Universitária

Fone:

CEP 79070-900 - Campo Grande - MS

***Dedicado aos meus pais, Luzinete B. Dos Santos Bittencourt e  
Osmar Bittencourt. Por sempre me incentivarem a estudar e  
sempre ir além.***

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por toda força, sabedoria, saúde e paciência, concedidos a nós para a realização deste trabalho.

Aos meus pais por todo apoio, companheirismo e dedicação.

Ao meu orientador, Dr. Adilson Beatriz, pela amizade, paciência, atenção, carinho e conhecimento transmitido. Orientando de forma prestativa e maravilhosa, de maneira que nos proporciona a liberdade de sermos independentes em nosso ambiente de trabalho, mostrando que somos capazes de ir além.

Ao meu coorientador, professor Dr. Marco Antonio Utrera Martines pelo apoio, paciência e dedicação.

Ao professor Dr. Roberto Gomes, pela oportunidade que me proporcionou de ingressar nesta instituição e no grupo do Laboratório SINTMOL, para a realização desta pesquisa.

Ao doutorando Felipe Camargo Braga pela ajuda e treinamento nas reações Morita–Baylis–Hillman (MBH) utilizando catálise micelar.

Aos meus amigos do laboratório Lp4 e Lp6, por todo carinho, amizade, companheirismo e ajudas prestadas no decorrer do trabalho, em especial ao Adalberto, Osmar, Kristiane, Lyvia, Rafael, Rejane, Vinicius, Tairine, Ingrid e a todos que me ajudaram de forma direta ou indiretamente nesta conquista.

Ao Rafael Luiz da Silva, pelo apoio, carinho e companheirismo durante o desenvolvimento da pesquisa.

A minha amiga Alessandra Ramos, que esteve comigo desde a graduação, mestrado e até aqui no doutorado. Obrigada por toda ajuda em momentos bons ou ruins, sempre me apoiando, incentivando e torcendo. Amizade da graduação que levo para a vida.

A Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do ensino, Ciência e Tecnologia (FUNDECT) do Estado de Mato Grosso do Sul pela concessão da bolsa de doutorado (Nº 03/2017 Processo 71/700.157/2017), pela parceria, apoio ao projeto apresentado e as oportunidades concedidas a nós.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código do Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

A todos que me ajudaram direta ou indiretamente, minha Gratidão!



***“Dá instrução ao sábio,  
e ele se fará mais sábio;  
ensina o justo e  
ele aumentará  
em entendimento.”***

***Provérbios 9:9***

## RESUMO

Bittencourt, S. **Síntese e Caracterização de Novos Surfactantes Não-iônicos para Catálise Micelar: Nanorreatores a Partir do Cardanol e Glicerol**. 2020. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS.

A partir de matérias primas de fontes renováveis derivadas de biomassas brasileiras, cardanol e glicerol, foram sintetizados compostos anfífilos peguizados (compostos **3** e **4**, respectivamente) e um surfactante gemini (**5**), que foram caracterizados por espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), espectroscopia de Infravermelho (IV) e espectrometria de Massas. Foram preparadas as soluções de concentrações variadas de  $3,35 \times 10^{-3}$  a  $4,25 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$  e realizadas as medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS), Fluorescência, Infravermelho e Polidispersibilidade (PDI). Em seguida foram efetuados experimentos para se obter a concentração micelar crítica (CMC) dos compostos. Sendo que a concentração micelar crítica do surfactante **4**, no valor de  $8 \pm 5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ , foi determinada pela técnica de espalhamento dinâmico de luz e por fluorescência do pireno. Não foi possível obter pelas mesmas técnicas as respectivas concentrações micelares críticas dos surfactantes **3** e **5**. Pela técnica de espalhamento dinâmico de luz foi determinado o diâmetro hidrodinâmico (Dh) das micelas, bem como as respectivas polidispersibilidade de cada surfactante, em diversas concentrações. O surfactante **3** forneceu micelas em água com tamanho micelares médios em torno de 320 nm, nas diversas diluições e temperaturas estudadas. Na temperatura de 45 °C e na concentração de  $2,9 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , entretanto, apresentou tamanhos de 73,35 nm, com polidispersibilidade moderada. O surfactante *gemini* **5** forneceu micelas em água em tamanhos apropriados para nanorreatores na faixa de 51,45 a 106,0 nm, na concentração de  $1,86 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e nas temperaturas de 10, 15, 25 e 35 °C. Tamanhos de 94,6 e 80,6 nm foram observados para a concentração molar de  $1,86 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  nas temperaturas de 10 e 15 °C, respectivamente. Nas demais diluições e temperaturas, os tamanhos das micelas ficaram acima de faixa de 115 a 645 nm. O surfactante **4** forneceu micelas com tamanhos ideais para catálises micelares. Particularmente, à temperatura ambiente (25 °C) são formadas micelas na faixa de 38,97 - 86,92 nm em diversas concentrações. Na concentração de  $3,35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  o raio hidrodinâmico foi de 86,9 nm e a polidispersibilidade  $< 0,2$ , indicando sistema micelar monodisperso e estável. Esses resultados sugerem que os três surfactantes, com destaque ao composto **4**, podem formar micelas com tamanhos apropriados para funcionarem como nanorreatores na síntese orgânica limpa e ambientalmente correta. Preliminarmente, o surfactante **3** foi testado em reações de Morita-Baylis-Hillman (MBH). Foram utilizados 14 aldeídos aromáticos (**6a-m**) para reagirem com acrilato de *n*-butila (**7**). Os rendimentos dos adutos de MBH **8a-m** foram entre 50-97%, o que mostra que este surfactante promove a catálise micelar esperada, com efeito na aceleração da velocidade dessa reação comparada a surfactantes já conhecidos como o SDS e TPGS-750-M.

**Palavras-chave:** Cardanol, glicerol, nanorreatores, catálise micelar, surfactantes

## ABSTRACT

Bittencourt, S. **Synthesis and Characterization of New Nonionic Surfactants for Micellar Catalysis: Nanoreactors from Cardanol and Glycerol**. 2020. Doctoral Thesis - Graduate Program in Chemistry. Institute of Chemistry, Federal University of Mato Grosso do Sul, Campo Grande, MS, Brazil.

From raw materials from renewable sources derived from Brazilian biomass, cardanol and glycerol, pegylated amphiphilic compounds (compounds **3** and **4**, respectively) and a gemini surfactant (**5**) were synthesized, which were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometry ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR), Infrared (IR) spectroscopy and Mass spectrometry. Solutions of varying concentrations from  $3,35 \times 10^{-3}$  to  $4,25 \times 10^{-11}$  mol L $^{-1}$  were prepared and measurements of dynamic light scattering (DLS) were performed, Fluorescence, Infrared and Polydispersity (PDI) were performed. Then it was possible to obtain the critical micellar concentration (CMC) of the compounds. Therefore, the critical micellar concentration of surfactant **4**, in the value of  $8 \pm 5 \times 10^{-10}$  mol L $^{-1}$ , was determined by the dynamic light scattering technique and by pyrene fluorescence. It was not possible to obtain the respective critical micellar concentrations of surfactants **3** and **5** by the same techniques. Through the dynamic light scattering technique, the hydrodynamic diameter (Dh) of the micelles was determined, as well as the respective polydispersity of each surfactant, in different concentrations. Surfactant **3** supplied micelles in water with average micellar sizes around 320 nm, at the various dilutions and temperatures studied. At a temperature of 45 °C and at a concentration of  $2.9 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$ , however, it presented sizes of 73.35 nm, with moderate polydispersity. The surfactant gemini **5** supplied micelles in water in sizes suitable for nanoreactors in the range of 51.45 to 106.0 nm, at a concentration of  $1.86 \times 10^{-5}$  mol L $^{-1}$  and at temperatures of 10, 15, 25 and 35 °C. Sizes of 94.6 and 80.6 nm were observed for the molar concentration of  $1.86 \times 10^{-8}$  mol L $^{-1}$  at temperatures of 10 and 15 °C, respectively. In the other dilutions and temperatures, the sizes of the micelles were above the range of 115 to 645 nm. Surfactant **4** provided micelles with ideal sizes for micellar catalysis. Particularly, at room temperature (25 °C) micelles in the range of 38.97 - 86.92 nm are formed in different concentrations. At a concentration of  $3.35 \times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ , the hydrodynamic radius was 86.92 nm and the polydispersity <0.2, indicating a monodispersed and stable micellar system. These results suggest that the three surfactants, with emphasis on compound **4**, can form micelles with appropriate sizes to function as nanoreactors in clean and environmentally correct organic synthesis. Preliminarily, the surfactant **3** was tested in Morita-Baylis-Hillman (MBH) reaction. 14 Aromatic aldehydes (**6a-m**) were used to react with *n*-butyl acrylate (**7**). The yields of MBH **8a-m** adducts were between 50-97%, which shows that this surfactant promotes the expected micellar catalysis, with an effect on accelerating the speed of this reaction compared to surfactants already known as SDS and TPGS-750-M.

**Keywords:** Cardanol, glycerol, nanoreactors, micellar catalysis, surfactants

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reação ocorrida no interior do nanorreator. <i>Fonte: Próprio autor</i> .....	2
<b>Figura 2.</b> Corte transversal na estrutura 3D de uma nanomicela em água. Adaptado de Lipshutz & Ghorai (2012).....	4
<b>Figura 3.</b> Surfactantes para catálise micelar (“designer” surfactants) comercializados pela Aldrich®. Adaptado de Lipshutz & Ghorai (2012). .....	5
<b>Figura 4.</b> Formação da micela. Adaptado de Maniasso (2001). .....	8
<b>Figura 5.</b> Representação gráfica das propriedades físicas de um surfactante na determinação da CMC.....	10
<b>Figura 7.</b> Representação gráfica de HLB. Fonte: próprio autor. ....	13
<b>Figura 8.</b> Ácido láurico etoxilado (peguilado). Fonte: Próprio autor. ....	14
<b>Figura 9.</b> Principais constituintes do LCC. Adaptado de Schneider (2016) .....	15
<b>Figura 10.</b> Processos catalíticos de conversão do glicerol em diversos produtos de interesse industrial.....	16
<b>Figura 11.</b> Estrutura geral de surfactantes não-iônicos baseados no cardanol e glicerol. ....	17
<b>Figura 12.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do surfactante peguilado <b>3</b> . ....	30
<b>Figura 13.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do surfactante peguilado <b>4</b> . ....	31
<b>Figura 14.</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ do surfactante gemini <b>5</b> . .....	31

**TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Classificação dos surfactantes.....	7
<b>Tabela 2.</b> Tipos e características de micelas. ....	11
<b>Tabela 3.</b> Valores de HLB baseado na solubilidade em água.....	13
<b>Tabela 4.</b> Valores de HLB e aplicações tecnológicas. ....	14
<b>Tabela 5.</b> Valores teóricos de HLB e propriedades relacionadas para os novos surfactantes <b>3</b> , <b>4</b> e <b>5</b> e para os “designers” surfactantes PTS-600, TPGS-750-M e NOK. ....	33
<b>Tabela 6.</b> Tamanhos micelares e Índice de Polidispersibilidade (PDI) em função da concentração, na temperatura de 25 °C para o surfactante <b>4</b> . <sup>a</sup> .....	46

**LISTA DE ESQUEMA**

<b>Esquema 1.</b> Preparação do epóxi cardanol ( <b>2</b> ) a partir do cardanol.....	28
<b>Esquema 2.</b> Peguilação do epóxi cardanol <b>2</b> .....	29
<b>Esquema 3.</b> Preparação do surfactante gemini <b>5</b> .....	29

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

CMC: Concentração Micelar Crítica  
CCD: Cromatografia em Camada Delgada  
CG: Cromatografia Gasosa  
CTAB: Brometo de Cetiltrimetilamônio  
DMF: Dimetilformamida  
DMSO: Dimetilsulfóxido  
DLS: Espalhamento dinâmico de Luz  
DTAB: Brometo de Dodecil trimetil Amônio  
DNA: Ácido desoxirribonucleico  
EM: Espectrometria de Massas  
HLB: Balanço Hidrofílico-Lipofílico  
IV: Infravermelho  
LCC: Líquido da Casca da Castanha do Caju  
MPEG: Polietilenoglicol Metilado  
NRs: Nanorreatores  
NR: Nanorreator  
NOK ou SPGS-550M: Sitosteril Polioxi Gliceril Succinato Metilado  
PDI: Poldispersibilidade  
PEG: Polietilenoglicol  
PTS: Sebacato de Polioxietanil  $\alpha$ -Tocoferil  
RMN: Ressonância Magnética Nuclear  
SDS: Lauril Sulfato de Sódio  
SDBS: Dodecil Benzeno Sulfato de Sódio  
TEG: Trietilenoglicol  
THF: Tetraidrofurano  
TPGS-750-M: DL Solução de succinato de metoxipolietilenoglicol- $\alpha$ -tocoferol  
UV-Vis: Ultravioleta e Visível

**Observação:** Neste texto não será dada atenção à configuração absoluta, mas apenas à configuração relativa dos vários centros assimétricos. Todas as fórmulas de substâncias dotadas de assimetria simbolizam misturas racêmicas; é representado apenas um dos enantiômeros por simplicidade. Apenas as estruturas de produtos extraídos de fontes naturais (e/ou proveniente de síntese assimétrica) e de substâncias destas derivadas constituem exceção.



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Nanorreatores.....	1
1.2 Encapsulamentos .....	1
1.3 Surfactantes para catálise micelar – Nanorreatores auto-organizados ou auto-montados.....	3
1.4 Surfactantes e micelas .....	6
1.5 Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB).....	12
1.6 Matérias-primas renováveis: Líquido da casca da castanha do caju (LCC) e glicerol 14	
1.7 Fluorescência .....	18
1.8 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) .....	18
2. OBJETIVOS .....	20
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	21
3.1 Geral.....	21
3.2 Síntese .....	21
3.2.1 Preparação do 3-pentadecilfenol (cardanol saturado).....	21
3.2.2 Preparação do 2-((3-pentadecilfenóxi)metil)oxirano (2).....	22
3.2.3 Preparação do 1-(2-(2-(2-hidroxietóxi)etóxi)etóxi)-3-(3-pentadecilfenóxi)propan-2-ol (Surfactante 3).....	23
3.2.4 Preparação do 15-(3-pentadecilfenóxi)-3,6,9,12-tetraoxapentadecano-1,14-diol (Surfactante 4).....	24
3.2.5 Preparação do 3,3'-(piperazin-1,4-diil)bis(1-(3-pentadecilfenóxi)propan-2-ol) (Surfactante 5).....	24
3.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS) .....	25
3.4 Espectroscopia de fluorescência .....	25
3.5 Espectroscopia de absorção ultravioleta visível .....	26
3.6 Teste dos nanorreatores.....	27
3.6.1 Procedimento representativo para as reações de Morita-Baylis-Hillman.....	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Síntese .....	28
4.2 Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB).....	32
4.3 Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC).....	34
4.3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS).....	34
4.4 Fluorescência .....	38
4.5 Tamanho micelar .....	40

4.6 Reação de Morita–Baylis–Hillman (MBH)] em meio micelar .....	46
5. CONCLUSÃO .....	50
6. REFERÊNCIAS .....	52

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1 Nanorreatores

Os nanorreatores (NRs) são de grande importância, pois são reatores químicos que operam em escalas nanométricas e oferecem diversas aplicações. O espaço existente no interior de um nanorreator (NR) aumenta a concentração dos reagentes e influencia a reação em seu interior, resultando assim em interações precisas com os reagentes (PETROSKO *et al.*, 2016; SADJADI, 2016., TAYLOR *et al.*, 2013., AGHAHOSSEINI *et al.*, 2017).

Os processos químicos dos NRs envolvem o termo de “hóspede-hospedeiro”. A reação dentro de um NR tem um papel extraordinário, pois o tamanho, a forma e o microambiente dentro dele leva a novas atividades e seletividades. Portanto, a cinética, o mecanismo de reação e o rendimento, podem ocorrer de maneira diferente do esperado, quando é utilizado solvente em grande quantidade, devido aos efeitos do encapsulamento (PETROSKO *et al.*, 2016; SADJADI, 2016., TAYLOR *et al.*, 2013., AGHAHOSSEINI *et al.*, 2017., YEUNG & CROOKS, 2001).

#### 1.2 Encapsulamentos

O encapsulamento ocorre dentro do NR, em que as moléculas (reagentes e substratos) são consideradas hóspedes e o NR é o hospedeiro. Portanto, quando as moléculas são encapsuladas dentro do microambiente hidrofóbico do NR ocorre o isolamento destas do ambiente externo (volume do solvente). O microambiente influencia para uma determinada conformação específica das moléculas encapsuladas. As características principais dos NRs são o reconhecimento molecular e o encapsulamento seletivo do hóspede, pois é necessário que o hóspede possua forma, tamanho e superfície química ideal para que possam ser facilmente encapsulados em relação a outras moléculas (SADJADI, 2016., YEUNG & CROOKS, 2001., AXTHELM *et al.*, 2008., CHUNG & RHEE., 2002., OOE *et al.*, 2002).

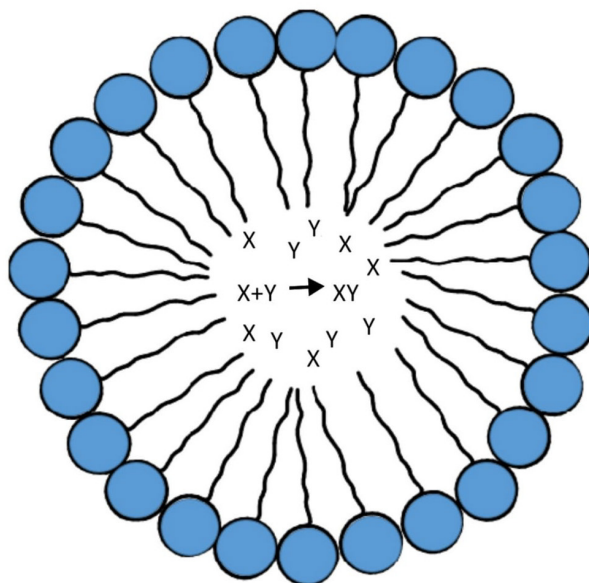
## Introdução

---

As características do interior do NR e as interações entre o hóspede encapsulado podem interferir no potencial redox do hóspede e na energia livre de Gibbs, modificando a reatividade do hóspede, com isso as interações interferem no alinhamento molecular, na dinâmica rotacional e no desenvolvimento do estado de transição da reação (SADJADI, 2016., YEUNG & CROOKS, 2001., AXTHELM *et al.*, 2008., CHUNG & RHEE., 2002., OOE *et al.*, 2002).

Numa reação bimolecular no interior do ambiente isolado de um NR, o rendimento dos produtos pode ser modificado quando duas moléculas se alinharem corretamente para alcançar o estado de transição ou relaxar totalmente depois da formação (SADJADI, 2016., AXTHELM *et al.*, 2008., CHUNG & RHEE., 2002., OOE *et al.*, 2002).

As paredes do NR possuem grandes afinidades entre superfície-volume originando um espaço delimitado, levando a um aumento da concentração dos reagentes e da taxa de reação, diminuindo a energia de ativação. Assim, podem ocorrer maiores colisões das moléculas envolvidas no interior do NR, devido a repulsão entre a superfície das moléculas com as paredes, exemplo apresentado na Figura 1 (SADJADI, 2016., AXTHELM *et al.*, 2008., CHUNG & RHEE., 2002., OOE *et al.*, 2002).



**Figura 1.** Reação ocorrida no interior do nanorreator. *Fonte: Próprio autor*

O microambiente delimitado de um NR pode levar ao afastamento ou separação de fases entre solvente e reagentes em seu interior, como o deslocamento de um determinado solvente com os reagentes absorvidos, podendo proceder em um mecanismo ou cinética de reação distintos (SADJADI, 2016). Dentre os resultados de encapsulamentos discutidos, a dimensão do espaço isolado, o número de moléculas no interior, a interação entre a parede do nanorreator, os reagentes e a presença de funcionalidades catalíticas, determinam os efeitos dominantes de encapsulamento (SADJADI, 2016., AXTHELM *et al.*, 2008., CHUNG & RHEE., 2002., OOE *et al.*, 2002).

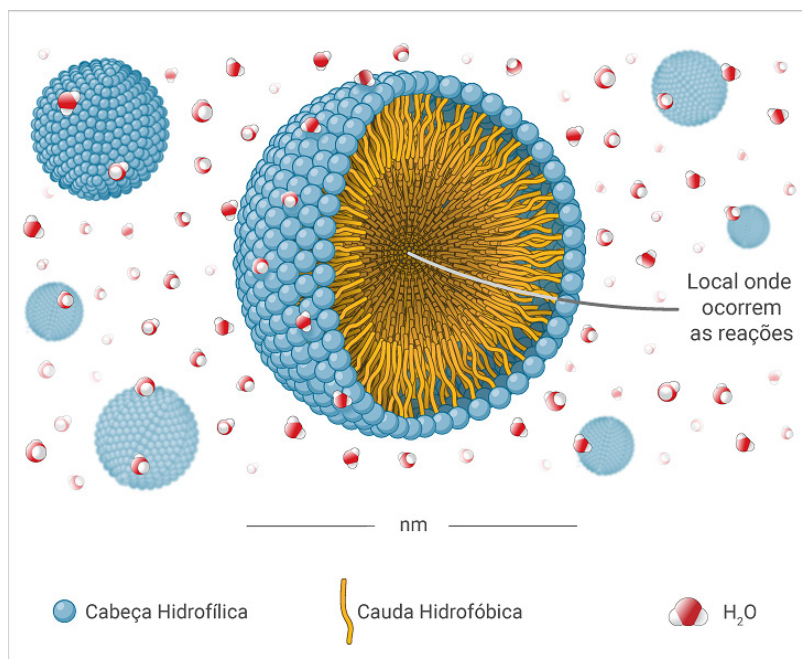
Com a utilização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é possível caracterizar a localização molecular no interior do NR e investigar os efeitos como forma e tamanho das cápsulas moleculares. Para essa utilização é necessário observar o encapsulamento no NR e a presença de outras moléculas, pois isso pode interferir nas características espectrais das substâncias envolvidas. Também pode se utilizar a cristalografia de raios X que comprova estruturas, com as interações intermoleculares. Assim, a combinação dos métodos de espectroscopia de RMN, espectroscopia de massas e métodos de estado sólido (análise da estrutura por raio X) é imprescindível para uma abrangência geral do comportamento do hospedeiro-hóspede. Em casos de nanorretores auto-organizados ou auto-montados (micelas, vesículas poliméricas, etc.), mecanismos de inclusão de hóspedes, troca de hóspedes e interações hospedeiro-hóspede são complexos, por causa da natureza dinâmica e flexível dos NRs auto-montados (SADJADI, 2016., AXTHELM *et al.*, 2008., CHUNG & RHEE., 2002., OOE *et al.*, 2002).

### **1.3 Surfactantes para catálise micelar – Nanorretores auto-organizados ou auto-montados**

A evolução de nanomicelas (nanorretores) que utilizam novos "*designer*" *surfactants* (ou "surfactantes sob medida", numa tradução livre do inglês para o português) faz com que seja possível realizar numerosas transformações orgânicas em meio aquoso em vez de solventes orgânicos. Isso leva a uma forte diminuição da produção de resíduos e permite substituir solventes dipolares apróticos tóxicos, como por exemplo, THF, DMF, DMSO, etc (KRAUSE, 2017).

## Introdução

Acima da concentração micelar crítica (CMC, muitas vezes tão baixa quanto  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>), os surfactantes formam espontaneamente micelas de diferentes tamanhos. Estes atuam como NRs hidrofóbicos para transformações de substratos orgânicos. Mais importante ainda, as micelas são altamente dinâmicas: há um transporte constante de materiais de partida, catalisadores, produtos e até mesmo o próprio surfactante anfifílico, dentro e fora da micela e através da água circundante. Crucial para o sucesso da catálise micelar é o design do surfactante para que as nanomicelas com um núcleo lipofílico suficientemente grande sejam formadas do tipo auto-montada. Uma virtude adicional da catálise micelar é a concentração geralmente bastante alta dos reagentes na micela (muitas vezes superior a 2 mol L<sup>-1</sup>), de modo que podem ser aplicadas condições de reação bastante brandas sem necessidade de aquecimento alto. Assim, as vantagens da catálise micelar vão muito além de uma solubilização simples de substratos e reagentes apolares (KRAUSE, 2017). É importante ter em mente de que a água não é o solvente da reação, e sim um meio para a formação dos NRs. Portanto, a reação ocorre no interior da micela, que dissolvem os substratos orgânicos (hóspedes) devido à sua natureza lipofílica (Figura 2) (LIPSHUTZ & GHORAI, 2012).

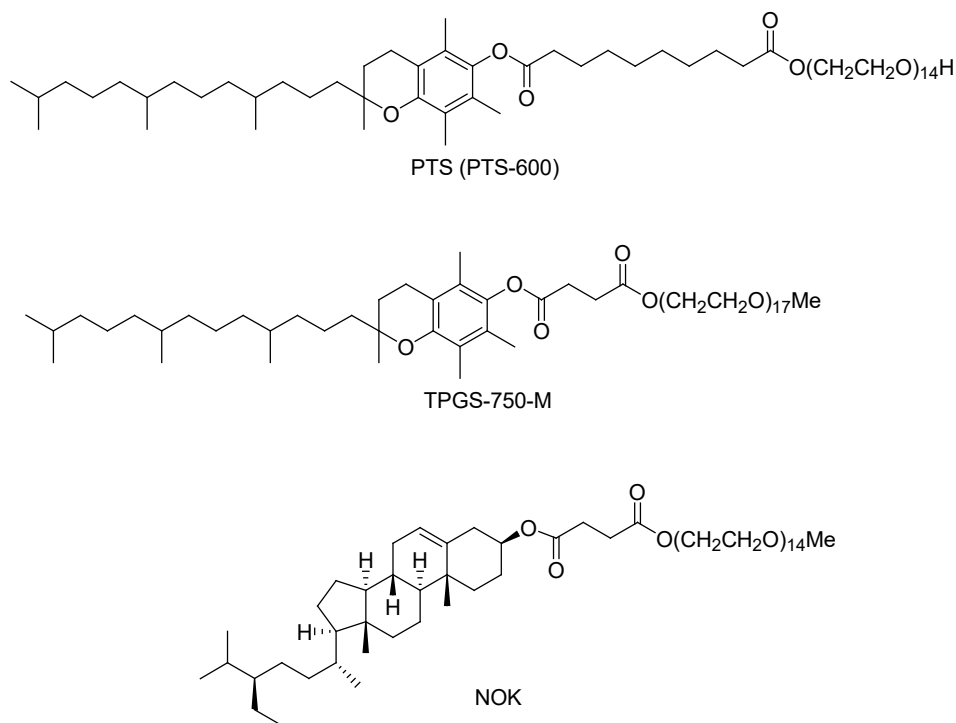


**Figura 2.** Corte transversal na estrutura 3D de uma nanomicela em água. Adaptado de Lipshutz & Ghorai (2012).

## Introdução

Micelas como NRs têm sido amplamente utilizados na síntese orgânica, permitindo reações na água com melhores rendimentos e recuperação mais fácil do catalisador do que nos processos tradicionais (DWARS *et al.*, 2005; DUPLAIS *et al.*, 2010; LIPSHUTZ & GHORAI, 2012). Lipshutz (2012) e colaboradores exploraram com sucesso as micelas não apenas como NRs, mas como uma excelente plataforma para obter reações orgânicas mais ecológicas (DE MARTINO *et al.*, 2018). Eles demonstraram, por exemplo, reações de acoplamento cruzado C-N entre brometos de heteroaril, cloretos ou iodetos e derivados de carbamato, sulfonamida ou uréia, que foram realizadas com sucesso em água usando micelas de TPGS-750-M (Figura 3). Além disso, esse sistema catalítico micelar permitiu a reciclagem de catalisadores, minimizando a quantidade de solvente orgânico usado e resíduos gerados (ISLEY *et al.*, 2014).

Os surfactantes apresentados na Figura 3 são derivados simples de diéster de suplementos dietéticos como vitamina E e  $\beta$ -sitosterol. As reações na presença desses compostos anfifílicos ocorrem em condições suaves e a reatividade pode ser ajustada por adição de sal e/ou pequenas quantidades de um co-solvente orgânico (GABRIEL *et al.*, 2017).



**Figura 3.** Surfactantes para catálise micelar (“designer” surfactants) comercializados pela Aldrich®. Adaptado de Lipshutz & Ghorai (2012).

## Introdução

---

O mesmo grupo relatou outro sistema interessante de micelas catalíticas, que é baseado em PTS (sebacato de polioxietanol  $\alpha$ -tocoferil), Figura 3. Usando micelas à base de PTS, eles mostraram a aminação de éteres alílicos na água. A reação de diferentes éteres com naftilmetilamina resultou em excelentes rendimentos. Obtiveram-se rendimentos comparáveis quando diferentes aminas reagiram com éter *trans*-cinamifenílico. Em ambos os casos, as micelas foram usadas para proteger o intermediário  $[Pd(alil)Cl]_2$  muito sensível e instável ao ar (NISHIKATA & LIPSHUTZ, 2009).

Assim como a escolha de um solvente orgânico pode ser crucial para o sucesso de qualquer reação, o desenho do surfactante é um parâmetro muito importante, uma vez que o surfactante se agrega em matrizes micelares e funciona como o “solvente” no qual a maioria (se não todas) das reações orgânicas ocorrerá. Os surfactantes não iônicos evitam as cargas encontradas nos análogos aniônicos ou catiônicos, pois eles podem potencialmente afetar a química (por exemplo, atuando como ligantes, nucleófilos, etc.). Essas micelas geralmente menores, cerca de 100 nm de diâmetro e, no entanto, maiores que 10 e 15 nm, parecem estar no “ponto ideal”, em termos de tamanho geral, para acomodar os fenômenos de troca, deixando “a parte hidrofóbica” suficiente para cada micela, de modo que a química desejada ocorra. Os chamados “*designer*” *surfactants* disponíveis comercialmente que permitem o maior número de tipos de reações incluem TPGS-750-M e Nok (Figura 3). Ambos proporcionam nanopartículas na faixa de 45 e 60 nm na água, de acordo com as técnicas de espalhamento de luz (DLS), enquanto o primeiro existe como esferas, a segunda forma exclusivamente micelas semelhantes a vermes (LIPSHUTZ & GHORAI, 2012; LIPSHUTZ *et al.*, 2016).

### 1.4 Surfactantes e micelas

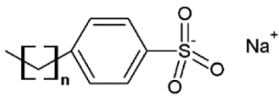
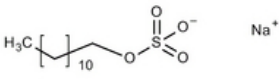
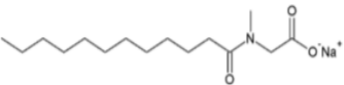
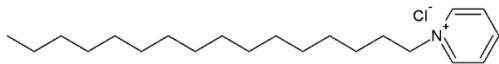
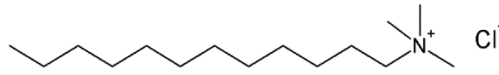
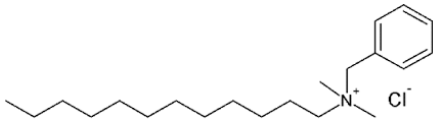
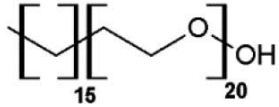
Surfactantes ou tensoativos são compostos que possuem comportamento anfífilos, ou seja, uma molécula que possui em sua estrutura uma parte hidrofílica, isto é, tem afinidade com a água e uma parte hidrofóbica, que interage com a água de maneira repulsiva. Portanto, essa molécula é denominada surfactante. Existe uma



## Introdução

variedade de surfactantes e são classificados como: aniônicos, catiônicos, não iônicos, exemplos são apresentados na Tabela 1. Os mais comuns comerciais são: lauril sulfato de sódio (SDS), dodecil benzeno sulfato de sódio (SDBS), brometos de cetiltrimetil amônio (CTAB), brometos de dodeciltrimetil amônio (DTAB) e a família dos surfactantes Tween 80, e sua utilização é de suma importância para a indústria e para uso cotidiano (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).

Tabela 1. Classificação dos surfactantes.

Classes de surfactantes	Nome	Estrutura química
Aniônicos	Sulfonato de alquilbenzeno	 n = 9, 11, 13, 15, 17
	Dodecil sulfato de sódio (SDS)	
	N-lauroilsarcosinato de sódio (Gardol®)	
Catiônicos	Cloreto de cetilpiridínio	
	Cloreto de dodecil trimetilamônio	
	Cloreto de hexadecilbenzildimetilamônio	
Não-iônico	Éter hexadecil (20)- Polioxietilênico (Brij 58®)	

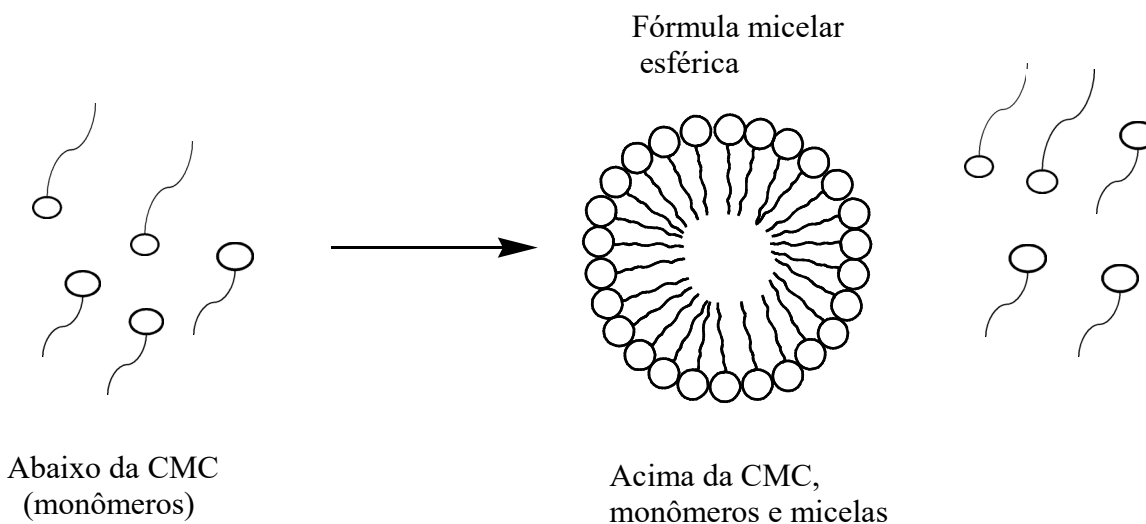
Adaptado de Maniasso (2001).

## Introdução

Os surfactantes quando em solução, dependendo do solvente, por exemplo se for polar, como água, se concentram na superfície do solvente, isto é, na interface solvente-ar. Essas moléculas presentes na superfície minimizam a força de coesão em meio as moléculas do solvente, situadas na superfície, diminuindo a tensão superficial (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).

Após a saturação dos surfactantes, ocorre espontaneamente a formação de agregados moleculares, conhecidas como *micelas*. Portanto, a concentração em que inicia a formação das micelas é chamada *Concentração Micelar Crítica (CMC)*, sendo uma propriedade essencial e característica de cada surfactante. Os fatores que afetam a CMC são: temperatura, presença de eletrólitos e natureza dos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).

Abaixo da CMC, o surfactante está majoritariamente no formato de monômeros, mas quando a concentração está abaixo, entretanto, próxima da CMC, ocorre um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas, como apresentado na Figura 4. E quando está em concentrações acima da CMC, as micelas têm um diâmetro entre 3-6 nm o que compreende de 30-200 monômeros. As micelas são termodinamicamente estáveis, porém podem ser destruídas quando a concentração do surfactante for diluída com água e ficar abaixo da CMC (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).



**Figura 4.** Formação da micela. Adaptado de Maniasso (2001).

## Introdução

---

As micelas ou agregados são capazes de participarem de muitos tipos de reações em que a solubilização dos reagentes induz na alteração cinética reacional. Essa solubilização gera duas novas condições, que podem induzir a velocidade reacional, modificar o local de distribuição do reagente e da superfície. Nos solutos neutros (hidrofóbicos), o resultado de velocidade da reação térmica bimolecular é comumente denominada “modelo da pseudofase”. Esta amostra apresenta micelas ou outro meio coloidal como reações diferentes (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).

A CMC de um surfactante é uma propriedade física tão importante quanto os pontos de fusão e ebulição ou o índice de refração de substâncias puras, depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia alquílica) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura etc.). As micelas podem ser destruídas pela diluição com água quando a concentração do surfactante ficar abaixo da CMC. O processo de formação dos agregados ocorre num intervalo pequeno de concentrações, e pode ser detectado pela variação brusca de determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do tensoativo tais como: tensão superficial, pressão osmótica, condutividade elétrica (só para tensoativos iônicos), densidade, calorimetria, espectrofluorometria, espalhamento de luz estático (SLS), espalhamento dinâmico de luz (DLS), entre outras. Ao observar a Figura 5 é possível notar a obtenção da CMC pelos diferentes métodos citados (TOPEL *et al.*, 2013).

Graficamente, uma descontinuidade na curva obtida indica o valor da CMC.

Toda micela é composta por certo número de moléculas de surfactantes, chamado de número de agregação, que influencia o tamanho e a geometria do sistema micelar. O termo “micela normal” é usado para agregados de surfactantes em meio aquoso, mostrado na Figura 6 (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).

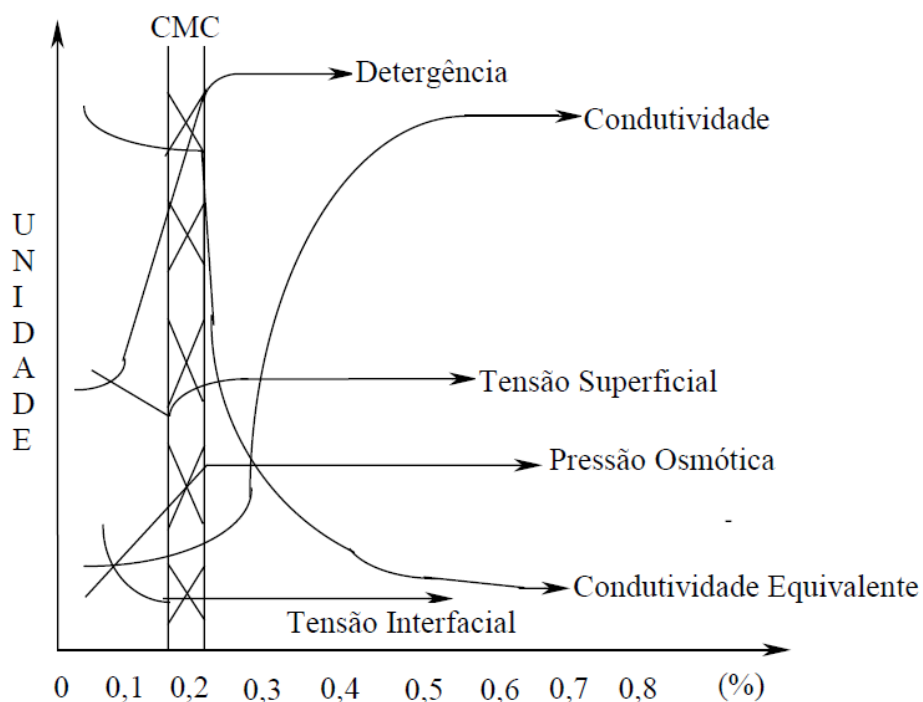


Figura 5. Representação gráfica das propriedades físicas de um surfactante na determinação da CMC.

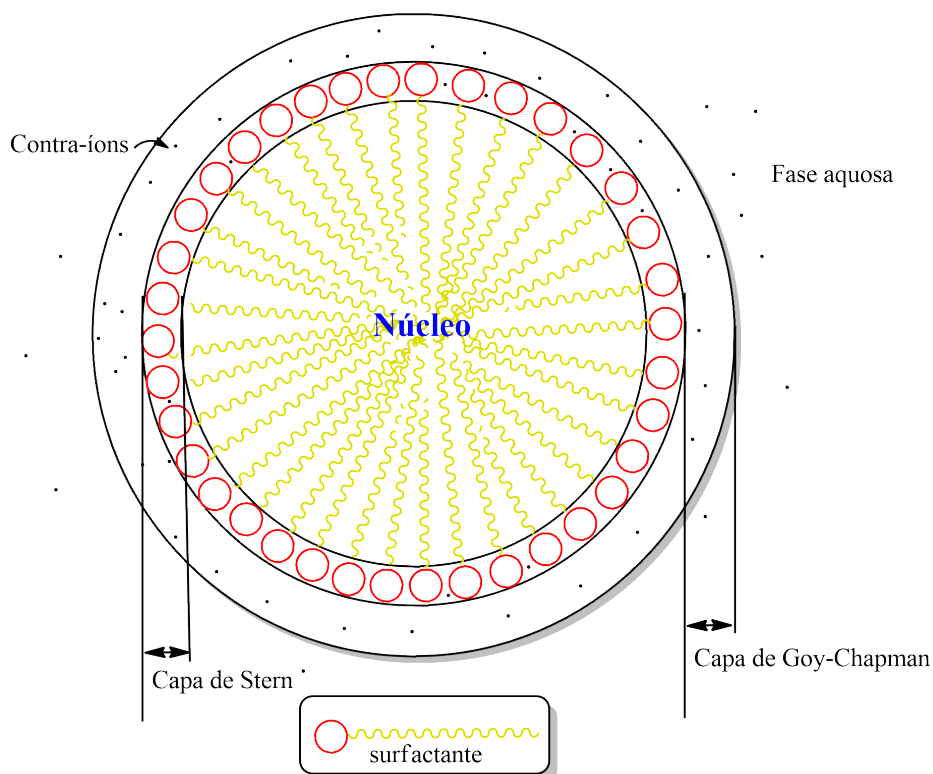


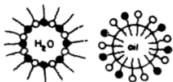
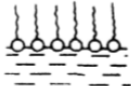
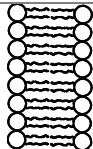



Figura 6. Ilustração bidimensional das partes de uma micela iônica normal de estrutura esférica. Adaptado de Maniasso (2001).

## Introdução

A micela normal constituída mostra que a parte hidrofílica (cabeça), está em contato com a solução aquosa compondo uma superfície polar, já a cadeia linear (cauda) está em direção inversa da água, compondo um núcleo central não polar. A formação de agregados coloidais (micelas) também pode acontecer em muitos solventes não polares, com isso, as micelas dos surfactantes são conhecidas como micelas “reversas” ou “invertidas”. Nestas, as cabeças polares da parte hidrofílica estão direcionadas para o interior do agregado, por isso formam um núcleo central hidrofílico. Uma característica extraordinária das micelas é seu poder de solubilização de diversos tipos de solutos. A Tabela 2 apresenta vários tipos e características de micelas (LA SORELLA *et al.*, 2015; MANIASSO, 2001; BRAGA *et al.*, 2017).

**Tabela 2.** Tipos e características de micelas.

Características	Micelas	Micelas inversas	Micro emulsões	Monocapas	Bicapas	Vesículas
<b>Constituinte</b>	Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, Co-tensoativo, solvente apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas caudas	Tensoativo com duas caudas
<b>Método de preparação</b>	Dissolver o tensoativo [ $>CMC$ ] em água	Dissolver o tensoativo em solvente apolar	Dissolver o tensoativo e co-tensoativo em uma mistura de solventes apolar-água	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico volátil sobre a superfície aquosa	Dissolver os tensoativos livres em solvente orgânico sobre um furo que conecta duas soluções aquosas	Submetendo a solução a ultrassom
<b>Estrutura</b>						
<b>Peso molecular médio</b>	2000-6000	2000-6000	$10^5$ - $10^6$	Depende da área coberta e da densidade da capa formada	Depende da área e da densidade coberta da bicapa formada	$>10^7$
<b>Diâmetro (Å)</b>	30-60	40-80	50-100	-	-	300-10000

## Introdução

Estabilidade	Semanas, meses	Semanas, meses	Semanas, meses	Horas, dias	Horas	Semanas
Diluição em água	São destruídas	Formam micro emulsões aq/o	o/aq + água = micelas aquosas  aq/o + água = separação de fases	São destruídas	São destruídas	Não se alteram

Adaptado de Maniasso (2001).

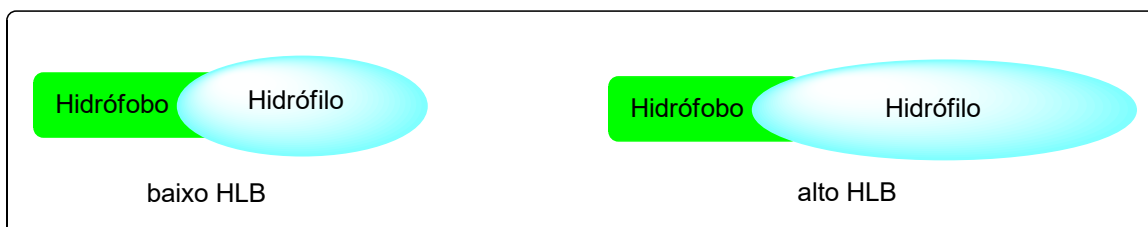
A importância econômica de surfactantes não-iônicos para formulações de detergentes aumentou consideravelmente e mais atenção está sendo dispensada pelas suas compatibilidades ambientais, tornando-se necessária a prova de suas biodegradabilidades em condições naturais (TYMAN & BRUCE, 2004). Embora existam critérios para os testes como exige a legislação, é de fundamental importância o conhecimento detalhado do destino ambiental dos tensoativos não-iônicos e da sua biodegradabilidade em estações de tratamento de esgotos. Importantes famílias de surfactantes não-iônicos são baseadas em álcoois graxos polietoxilados ou alquilfenóis. Nonifenóis etoxilados têm uma vasta aplicação, desde o uso doméstico até industrial, devido às altas eficiências como tensoativos. A ocorrência dessas matérias-primas de origem petroquímica no meio-ambiente tem sido detectada em diversos estudos. No entanto, nenhuma referência tem sido feita à materiais fenólicos derivados de fonte naturais. Tyman e Bruce (2004) sintetizaram e caracterizaram alguns surfactantes polietoxilados derivados de lipídeos fenólicos e também avaliaram suas propriedades e biodegradabilidade. Na década de 2000, interessantes nano materiais anfífilos, baseados em lipídeos fenólicos oriundos de fontes naturais, foram sendo desenvolvidos ao redor do mundo (JOHN & VEMULA, 2006).

### 1.5 Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB)

Dependendo do tipo e da estrutura molecular, existe um balanço entre a hidrofílicidade e hidrofobicidade nas moléculas surfactantes. Este balanço é chamado de Balanço Hidrofílico-Lipofílico (Hydrophile-Lipophile Balance, ou HLB), o qual é importante na categorização de surfactantes como emulsificantes, umectantes, dispersantes, detergentes, solubilizantes, etc (HAIT & MOULIK, 2001).

## Introdução

O sistema HLB foi designado para surfactantes não-iônicos e tipicamente possui uma faixa de 0 (totalmente lipofílico) a 20 (totalmente hidrofílico). Quanto maior o valor de HLB, maior será a afinidade do composto pela fase aquosa. Inversamente, baixos valores de HLB indicam afinidade pela fase lipofílica, proporcionalmente à grandeza desse valor (Figura 7).



**Figura 7.** Representação gráfica de HLB. Fonte: próprio autor.

Os valores de HLB para diferentes tipos de surfactantes não-iônicos, baseados sobre suas solubilidades em água são geralmente como apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de HLB baseado na solubilidade em água.

Solubilidade em água	Faixa HLB
Não dispersivo	1-4
Pouca dispersão	3-6
Dispersão com aspecto leitoso após agitação	6-8
Dispersão estável com aspecto leitoso	8-10
Dispersão translúcida para clara	10-13
Solução clara (límpida)	13-20

O valor do HLB é usado para prever qual tipo de emulsão óleo/água (O/A) ou água/óleo (A/O) será formado e quais serão as aplicações de um determinado composto, respeitando o valor de proporção crítica entre as fases. É evidente que para se estabelecer uma relação entre os valores de HLB e a aplicação efetiva para uso tecnológico é necessário levar em consideração alguns fatores: concentração do surfactante, comprimento da cadeia alquila, pH, presença de aditivos orgânicos, pureza, temperatura, etc. Geralmente, as aplicações para surfactantes não-iônicos com as seguintes faixas de HLB são mostrados na Tabela 4.

## Introdução

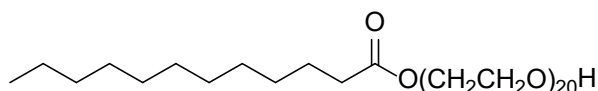
**Tabela 4.** Valores de HLB e aplicações tecnológicas.

Faixa HLB	Aplicação
0-3	Antiespumante
3-6	Emulsificante de água em óleo
7-9	Umectante
8-15	Emulsificante de óleo em água
13-15	Detergente
15-18	Solubilizantes

O HLB é um sistema empírico em que o número é obtido por meio de cálculos a partir da estrutura da molécula. Para calcular o HLB de surfactantes não-iônicos utiliza-se a fórmula empírica em que usa a porcentagem da porção hidrofílica da molécula em relação a massa molecular total e divide-se por 5:

$$\text{HLB} = (\text{mol\% do grupo hidrofílico}) / 5$$

Por exemplo: 20 mols (n) ácido láurico etoxilado (Figura 8) têm uma massa molecular total de  $(20 \text{ mols EO} \times 44 \text{ g mol}^{-1} = 880) + 200 \text{ g mol}^{-1}$  (ácido láurico) – 18 g/mol (água de esterificação) = 1062 g/mol. A porcentagem da porção hidrofílica é  $\text{EO} = [(880/1062)] \times 100 = 82,9\%$ . Isto dividido por 5 obtém o valor de  $\text{HLB} = 82,9/5 = 16,6$ .



**Figura 8.** Ácido láurico etoxilado (peguilado). Fonte: Próprio autor.

O ácido láurico etoxilado obtido de matéria prima renovável, possui o HLB de 16,6, sendo assim empregado como solubilizante.

### 1.6 Matérias-primas renováveis: Líquido da casca da castanha do caju (LCC) e glicerol

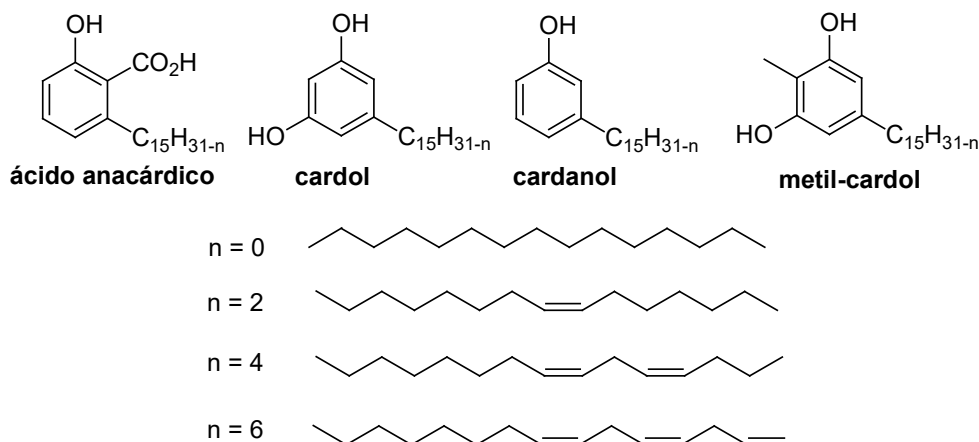
O Brasil se encontra numa posição estratégica para a pesquisa de novas biomoléculas com potencial de aplicação biológica e tecnológica devido à alta biodiversidade e ao conhecimento empírico de comunidades tradicionais organizadas que utilizam os recursos naturais, principalmente àqueles provenientes da flora, como fonte alimentar, medicinal e cosmética. Dentre as espécies com potencial a ser



## Introdução

estudado, está o cajueiro (*Anacardium occidentale* L.), da família Anacardiácea. A planta é cultivada no Brasil, principalmente no Nordeste, mas também em São Paulo e Mato Grosso do Sul e destaca-se por sua importância comercial, diversidade estrutural de metabólitos secundários (principalmente os lipídios fenólicos) e pelas aplicações farmacológicas (PETINARI & TARSITANO, 2002).

O cardanol é o principal componente do líquido da casca da castanha do caju (LCC), que representa uma das maiores fontes naturais de lipídeos fenólicos. Dependendo do modo de extração, o LCC é classificado em dois tipos: *LCC extraído com solvente* (LCC bruto) e *LCC Técnico*. O primeiro tipo contém principalmente ácido anacárdico, cardol, cardanol e traços de metilcardol, como exibidos na Figura 9. Após o processo industrial da castanha de caju, por aquecimento, o ácido anacárdico é descarboxilado fornecendo o LCC técnico, o qual é livre do ácido anacárdico, tendo como principais constituintes: cardanol (60-65%), cardol (15-20%) e materiais poliméricos (10%). Como mostrado, cada componente fenólico contém constituintes insaturado, monoeno, dieno e trieno (MAZZETTO *et al.*, 2009; BALACHANDRAN *et al.*, 2013).



**Figura 9.** Principais constituintes do LCC. Adaptado de Schneider (2016)

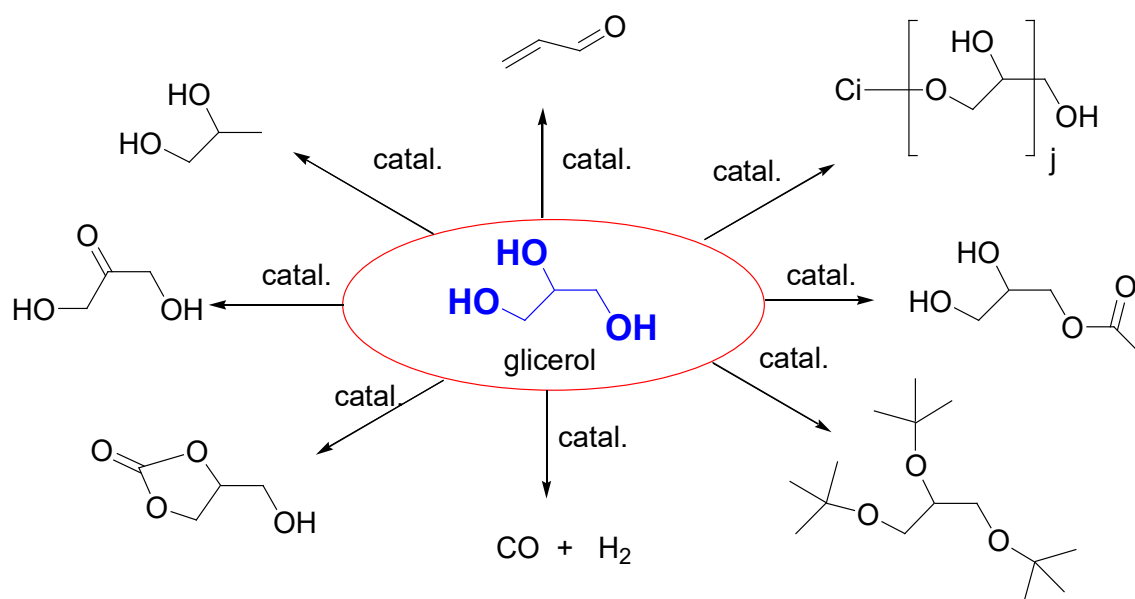
O cardanol e seus derivados, devido à sua característica única, ao longo dos últimos anos têm despertado o interesse de pesquisadores para seu uso potencial em resinas, materiais de revestimentos de fricção, revestimento de superfícies, e síntese orgânica (MENON *et al.*, 1985; LUBI & THACHIL, 2000; SCHNEIDER *et al.*, 2016;

## Introdução

FONTANA et al., 2015). Recentemente, alguns trabalhos têm focado a preparação de sistemas moleculares híbridos, nos quais o cardanol está envolvido (ATTANASI et al., 2009; ATTANASI et al., 2004; MAFFEZZOLI et al., 2004).

Nesta mesma direção, é consenso da comunidade científica e indústrias do setor que a colocação do glicerol é um sério problema para a produção de biodiesel em grandes quantidades e é fundamental buscar alternativas para o consumo desse volume extra de glicerol, na forma bruta e/ou como derivados de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel (BEATRIZ et al., 2011).

O glicerol pode ser convertido em produtos químicos importantes para a indústria, incluindo reações seletivas como: oxidações, hidrogenólises, desidratação, transesterificação, esterificação, eterificação; pirólise e gaseificação etc (Figura 10) (BEATRIZ et al., 2011; ARAÚJO et al., 2015; ZHOU et al., 2008).



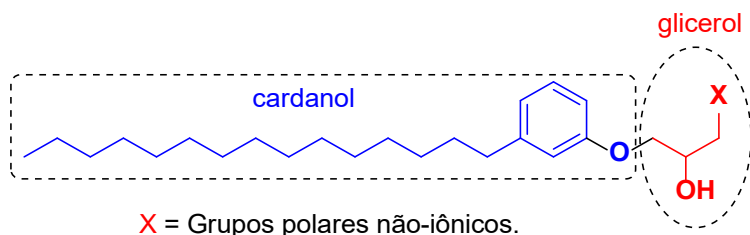
**Figura 10.** Processos catalíticos de conversão do glicerol em diversos produtos de interesse industrial.

Os lipídeos fenólicos (ácido anacárdico, cardanol etc.) presentes no LCC são moléculas anfifílicas, ou anfipáticas, pois possuem uma região hidrofílica e outra

## Introdução

lipofílica. Aproveitando-se dessa característica, podemos realizar transformações químicas nas porções hidrofílica ou hidrofóbica dessas moléculas, conduzindo a um enorme número de substâncias diferentes. Assim, para uma mesma porção hidrofóbica, diversos agentes tensoativos podem ser obtidos variando-se a porção hidrofílica (MAZZETTO *et al.*, 2009).

Dessa forma, foi proposto realizar transformações na porção fenólica do cardanol. Inicialmente, foi idealizado acoplar o cardanol com derivados do glicerol para obter os surfactantes não-iônicos com a estrutura geral apresentada na Figura 11.



**Figura 11.** Estrutura geral de surfactantes não-iônicos baseados no cardanol e glicerol.

A maioria dos surfactantes não iônicos contém PEG, ou MPEG, como seu componente hidrofílico. Essa é a variável-chave, para um dado interior lipofílico, que controla o tamanho geral das nanomicelas (cadeias PEG mais longas geralmente levam a partículas menores). Além disso, a porção PEG de uma nanomicela também pode ser usada para estabilizar partículas de catalisadores nanometálicos (LIPSHUTZ, 2018).

Como se pode observar na estrutura básica dos surfactantes alvos, mostrada na Figura 11, a porção hidrofóbica do sistema é composta pela cadeia hidrocarbônica existente no cardanol hidrogenado e o anel benzênico é o espaçador entre a região hidrofóbica e a cabeça polar, constituído pelos 3 carbonos oxigenados oriundos do glicerol. O substituinte "X" representa o acoplamento de grupos polares não-iônicos, tais como grupos amina, hidroxila, trietilenoglicol (TEG) e polietilenoglicol (PEG).

Reações como adições conjugadas, cicloadições,  $\alpha$ - e  $\beta$ -funcionalizações, reações de Mannich, Henry, Biginelli e Baylis-Hillmann são exemplos importantes de reações que podem ser realizadas empregando estes novos potenciais nanorreatores (DIAS *et al.*, 2012).

## Introdução

---

### 1.7 Fluorescência

A fluorescência (luminescência) excita a amostra no comprimento de onda de absorção, podendo também ser chamado de comprimento de onda de excitação, medindo assim a emissão de um comprimento de onda maior, chamado comprimento de onda de fluorescência (PAVIA *et al.*, 2016; MONDAL& GHOSH, 2012; PAVONI *et al.*, 2014; TOPEL *et al.*, 2013).

Como já antecipado, existem muitos métodos para medir a CMC de tensoativos, todos baseados em uma mudança abrupta nas propriedades físicas relacionadas na formação de micelas. Neste trabalho, utilizamos espectroscopia de fluorescência (espectrofluorometria) e espalhamento dinâmico de luz (DLS) para determinar o CMC dos surfactantes sintetizados. Embora a espectroscopia de fluorescência não seja adequada para uso rotineiro, ela tem sido amplamente utilizada para determinar a CMC de micelas devido à sua alta sensibilidade à dinâmica e estrutura dos sistemas micelares (TOPEL *et al.*, 2013). Uma sonda fluorescente frequentemente usada em espectrofluorometria é o pireno, uma vez que sua intensidade de fluorescência atinge um pico em  $\lambda_{\max} = 373$  e  $383$  nm, simbolizados por  $I_1$  e  $I_3$ , respectivamente, sensíveis ao ambiente local. Qualquer alteração na polaridade em torno das moléculas do pireno pode alterar significativamente a intensidade da fluorescência, o que fornece uma maneira conveniente de determinar a CMC de um composto anfifílico. Portanto, a CMC pode ser facilmente estimado da alteração da razão de intensidade de  $I_1/I_3$  em função da solução de copolímero (PAVONI *et al.*, 2014., TOPEL *et al.*, 2013).

### 1.8 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Diferentemente da fluorescência, que é largamente utilizado para a determinação da CMC, o espalhamento dinâmico de luz (DLS) é um método novo para esse fim. Topel (2013) e colaboradores, utilizaram com sucesso a técnica de DLS para determinar a CMC de copolímeros em bloco de PS-b-PEO.

A técnica de DLS é muito utilizada para estimativa das dimensões de partículas em suspensão. As análises são realizadas pela aplicação de uma fonte de luz, como um Laser, sobre a amostra, levando ao espalhamento de luz em todas as direções da

## **Introdução**

---

amostra. Com isso, as medidas são realizadas pelas flutuações de intensidade de luz espalhada em um determinado ângulo. Logo, o resultado das análises apresenta os dados sobre o movimento das partículas, nesse caso, das micelas que flutuam. Como as amostras estão diluídas e em movimento Browniano (aleatório), são obtidos o diâmetro hidrodinâmico e o tamanho dessas micelas (SARKAR *et al.*, 2019; NOMURA *et al.*, 2014; TOPEL *et al.*, 2013; PAMBOU *et al.*, 2015; KHOUGAZ *et al.*, 1994). Logo, Além de determinar o tamanho das partículas e várias propriedades hidrodinâmicas e termodinâmicas das micelas em solução (UNAL & PRICE, 2004), o DLS também pode ser usado para determinar os valores da CMC de micelas formadas em solução. Quando a CMC é alcançada em solução, ocorre um aumento repentino na intensidade da luz dispersa devido à formação de micelas. Uma aplicação em uma série de surfactantes mostrou que o DLS é adequado para o estudo dos fenômenos de micelização (TOPEL *et al.*, 2013).

### 2. OBJETIVOS

- Sintetizar compostos anfifílicos a partir do glicerol e cardanol para uso em catálise micelar.
- Determinar a CMC e o tamanho das micelas através de técnicas DLS e de fluorescência.
- Avaliar a capacidade dos surfactantes como nonorretores em reações de Morita-Baylis-Hillman (MBH).

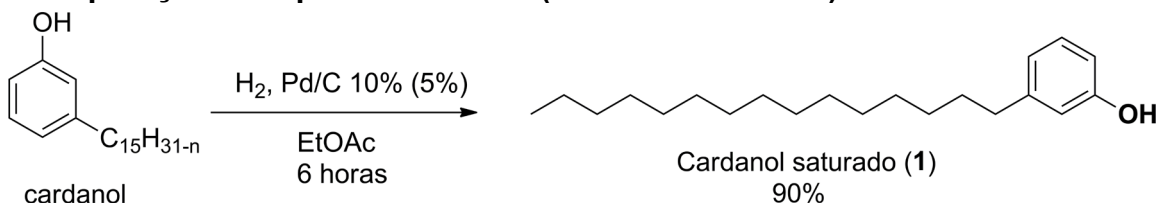
### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 Geral

Todos os reagentes e solventes usados foram obtidos comercialmente (Merck, São Paulo, Brasil e / ou Labsynth, São Paulo, Brasil) e usados conforme adquiridos. O líquido da casca da castanha de caju técnico (*Anacardium occidentale* L.) (LCC técnico) foi doado pela Kardol Ind. Química (Campo Grande, Brasil). Cardanol, o principal constituinte do LCC técnico, foi isolado de acordo com o método descrito na patente BR 102014030002-3 B1 (BEATRIZ, 2021). A hidrogenação catalítica foi realizada em um aparelho de hidrogenação Parr, aplicando nosso método relatado por Braga et al. (2017). A TLC foi realizada em placas de vidro revestidas com sílica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck, São Paulo, Brasil). As placas foram visualizadas usando radiação UV (254 nm), iodo ou ambos. A cromatografia em coluna foi realizada em sílica gel Merck (60 × 120 mesh) em uma coluna de vidro. Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram registrados em um aparelho Bruker Avance DPX-300 usando tetrametilsilano (TMS) como o padrão interno. Os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram registrados em ppm em relação ao TMS, com constantes de acoplamento ( $J$ ) dadas em hertz, multiplicidade (sl = sinal largo, s = singlete, d = duplete, t = tripleto, m = multiplete). A espectroscopia de massa de alta resolução (HRMS) foi realizada em um dispositivo UFLC Shimadzu LC-20AD equipado com um detector Bruker Daltonics IES-Q-QTOF-microTOF III operando no modo de íon positivo de ionização química ( $m/z$  120-1200). O tamanho médio das micelas (diâmetro micelar) foram determinadas por DLS (BORKOVEC, 2002) e a CMC foi determinada pelas técnicas de DLS e Fluorescência.

#### 3.2 Síntese

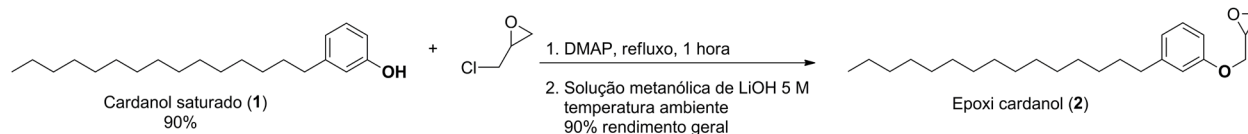
##### 3.2.1 Preparação do 3-pentadecilfenol (cardanol saturado)



## Material e Métodos

**Procedimento:** Para uma solução de 5 g cardanol recém-destilado do LCC técnico em 30 mL de acetato de etila foi adicionada 250g de Pd-C 10% (5% em massa). A mistura foi mantida sob agitação a uma pressão de 60 psi de gás H<sub>2</sub> em hidrogenador Parr por 6 horas. Após esse período, a mistura foi filtrada e o solvente evaporado. O produto obtido foi recristalizado em hexano, fornecendo o um sólido branco (cardanol hidrogenado) com rendimento de 85%. **RMN-<sup>1</sup>H** ( $\delta$  em ppm, CDCl<sub>3</sub>): 0,88 (t, 3H,  $J$  = 6,33 Hz); 2,55 (t, 2H,  $J$  = 7,69 Hz); 4,63 (s, 1H, OH); 6,64 (d, 1H,  $J$  = 7,41 Hz); 6,66 (s, 1H,); 6,75 (d, 1H,  $J$  = 7,79 Hz); 7,13 (t, 1H,  $J$  = 7,41 e 7,79 Hz). **RMN-<sup>13</sup>C** ( $\delta$  em ppm, CDCl<sub>3</sub>): 14,1; 35,8; 112,4; 115,3; 121,0; 129,4; 145,0; 155,4 (De acordo com BRAGA *et al.*, 2017., SCHNEIDER *et al.*, 2016).

### 3.2.2 Preparação do 2-((3-pentadecilfenóxi)metil)oxirano (2)



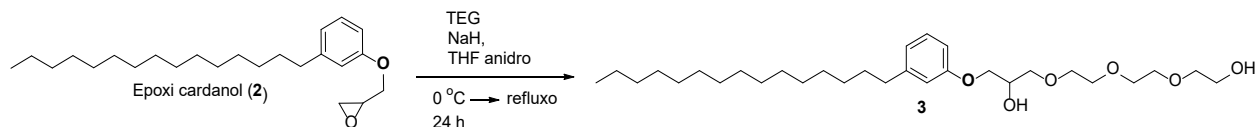
**Procedimento:** Em balão de 25 mL foram adicionados 0,302g (0,1mmol) de cardanol hidrogenado, 0,78mL de epícloridrina e 12 mg (0,01 mmol) de dimetil amina piridina (DMAP). A mistura foi aquecida até 90 °C em banho de água, durante 1 hora. Então, a reação foi monitorada por cromatografia de camada delgada (CCD), usando o eluente hexano/acetato 9:1 até o desaparecimento do cardanol e obtenção de 100% do produto. Após essa etapa, a solução obtida foi transferida para um funil de separação e realizou a extração com diclorometano e água. Posteriormente, foi secado com sulfato de magnésio anidro (MgSO<sub>4</sub>), filtrado e removido o solvente pelo evaporador rotativo, obtendo assim o produto em uma mistura de epoxipropil e haloidrina cardanol. 0,350 g da mistura foi dissolvida em metanol (6 mL) e solução metanólica de hidróxido de Lítio 0,5mol. L<sup>-1</sup> (3 mL) e deixou se por agitação durante 1 hora. Após a evaporação do solvente, o resíduo foi dissolvido em diclorometano e transferido para um funil de extração e lavado por três vezes com água. A fase orgânica foi então secada com (MgSO<sub>4</sub>) anidro e após filtrado foi removido o solvente por evaporador rotativo. A mistura é totalmente convertida a epóxi-éter do cardanol, sem necessidade de



## Material e Métodos

purificação. **RMN-<sup>1</sup>H** (300,13 MHz, CDCl<sub>3</sub>). δ (ppm) 7,16 (t, 1H, *J* = 7,71 Hz, Ar-H), 6,77 (d, 1H, *J* = 7,67 Hz, Ar-H), 6,73 (s, 1H, Ar-H), 6,71 (m, 1H, Ar-H); 4,17 (dd, 1H, *J* = 11,04 Hz, *J* = 3,29 Hz, O-CH<sub>2</sub>), 3,95 (dd, 1H, *J* = 10,96 Hz, *J* = 5,55 Hz, O-CH<sub>2</sub>), 3,34 (m, CH-O-), 2,88 (t, 1H, *J* = 4,49 Hz, epóxido-CH<sub>2</sub>), 2,74 (dd, 1H, *J* = 4,90 Hz, *J* = 2,63 Hz, epóxido-CH<sub>2</sub>), 2,55 (t, 2H, *J* = 7,45 Hz, CH<sub>2</sub>), 1,55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,23 (m, 24H, CH<sub>2</sub>), 0,86 (t, 3H, *J* = 6,39 Hz, CH<sub>3</sub>). **RMN-<sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>). δ(ppm) 158,5 (ArC-O), 144,7 (ArC-), 129,2, 121,4, 115,0, 111,5 (4x ArCH), 68,6 (ArO-CH<sub>2</sub>), 50,2 (CH-epóxido), 44,7 (epóxido-CH<sub>2</sub>), 36,1, 32,0, 31,5, 29,8, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 22,8 (14x CH<sub>2</sub>), 14,2.

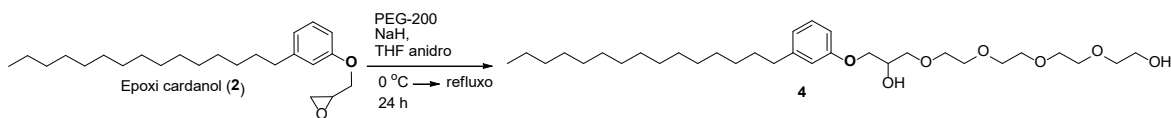
### 3.2.3 Preparação do 1-(2-(2-(2-hidroxi)etóxi)etóxi)etóxi-3-(3-pentadecilfenóxi)propan-2-ol (Surfactante 3)



**Procedimento:** Para o surfactante 3, foi realizada uma mistura de 15 mL de THF e 19 mg [0,55 mmol, peso calculado para 100%] de NaH suspenso em óleo a 60%, agitado a 0-5 ° C, adicionou-se lentamente 167 mg (1,11 mmol) de trietilenoglicol. Após o término da liberação de hidrogênio gasoso, adicionou-se 0,2 g (0,55 mol) de 2 - ((3-pentadecilfenoxi) metil) oxirano à mistura que foi aquecida (66-78 °C) sob refluxo durante 24 horas. Após redução, a mistura reacional foi neutralizada com HCl 2M (gotas) e extraída com 30 mL de DCM. A camada orgânica foi cuidadosamente lavada com água para remover o máximo possível do excesso de glicol. A evaporação dos solventes deu produto em bruto como um líquido castanho viscoso. **RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.16 (t, 1H, *J* = 7,6 Hz), 6,80-6.64 (m, 3H), 4,21-4.11 (m, 1H), 4,05-3,91 (m, 2H), 3,79-3,54 (m, 16H), 2,55 (t, 2H, *J* = 7.60 Hz), 1.59 (quinteto, 2H, *J* = 7,31 Hz), 1,39-1,12 (m, 24H), 0,88 (t, 3H, *J* = 6.87 Hz). **RMN-<sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158,6, 144,6, 129,1, 121,1, 114,8, 111,4, 73,1, 72,9, 72,6, 70,6, 70,4, 70,3, 70,0, 68,9, 68,4, 61,5, 36,0, 31,9, 31,4, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 22,7, 14,1. **HRMS:** calculado para C<sub>30</sub>H<sub>55</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>, m/z= 511,3993; encontrado m/z= 511,3991 [M+H]<sup>+</sup>. Erro: 0,39 ppm.

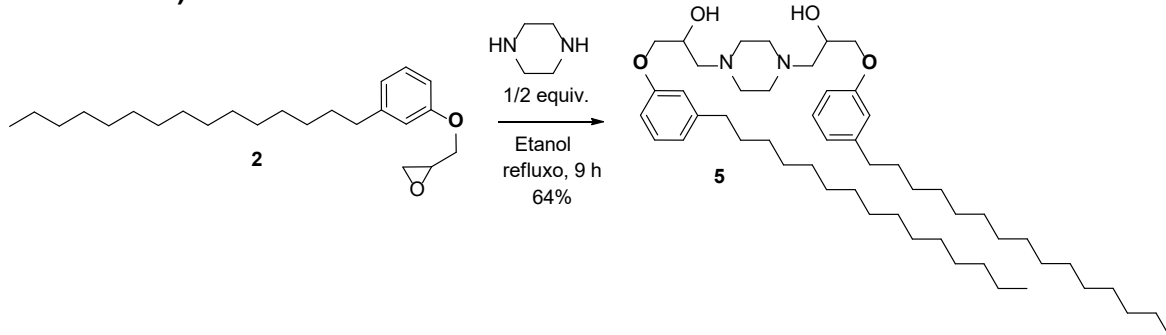
## Material e Métodos

### 3.2.4 Preparação do 15-(3-pentadecilfenóxi)-3,6,9,12-tetraoxapentadecano-1,14-diol (Surfactante 4)



**Procedimento:** Para o surfactante 4, foi realizada a mesma metodologia do surfactante anterior mudando apenas o PEG, uma mistura de 15 mL de THF e 19 mg [0,55 mmol, peso calculado para 100%] de NaH suspenso em óleo a 60%, agitado a 0-5 ° C, adicionou-se lentamente 167 mg (1,11 mmol) de PEG-200. Após a cessação da liberação de hidrogênio gasoso, adicionou-se 0,2 g (0,55 mol) de 2 - ((3-pentadecilfenoxi) metil) oxirano à mistura que foi aquecida (66 °C) sob refluxo durante 24 horas. Após redução, a mistura reacional foi neutralizada com HCl 2M (gotas) e extraída com 30 mL de DCM. A camada orgânica foi cuidadosamente lavada com água para remover o máximo possível do excesso de glicol. **RMN- <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,16 (t, 1H, *J* = 7,9 Hz), 6,80-6,71 (m, 3H), 4,21-4,11 (m, 1H), 4,05-3,91 (m, 2H), 3,76-3,57 (m, 18H), 2,55 (t, 2H, *J* = 7,60 Hz), 1,87-1,69 (m, 2H), 1,65-1,52 (m, 2H), 1,35-1,16 (m, 24H), 0,87 (t, 3H, *J* = 6,33 Hz). **RMN-<sup>13</sup>C** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 158,75, 144,78, 129,25, 121,24, 114,91, 111,58, 73,28, 73,01, 70,73, 70,69, 70,56, 70,13, 69,13, 68,72, 68,50, 61,71, 50,32, 44,92, 36,15, 32,05, 31,54, 31,50, 29,82 (24 x -CH<sub>2</sub>-), 29,73, 29,66, 29,49, 22,82, 14,25. **HRMS:** calculado para C<sub>32</sub>H<sub>59</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup>, m/z= 555,4255; encontrado m/z= 555,4260 [M+H]<sup>+</sup>. Erro: 0,90 ppm.

### 3.2.5 Preparação do 3,3'-(piperazin-1,4-diil)bis(1-(3-pentadecilfenóxi)propan-2-ol) (Surfactante 5)



## Material e Métodos

---

**Procedimento:** Para o surfactante 5, foi realizada segundo a metodologia de Baskar (2018), na solução de epóxido de cardanol (1 mmol) em etanol, foi adicionada amina (1,5 mmol) à temperatura ambiente e agitada sob refluxo durante um período de 8-12 h. Após o término da reação (monitorada por CCD), a mistura de reação foi deixada esfriar até a temperatura ambiente e o etanol foi removido sob vácuo. Em seguida, a mistura reacional foi extraída com água (30 mL) e acetato de etila (40 mL), a fase orgânica foi particionada e a fase aquosa foi extraída com acetato de etila (2 x 40 mL) e seca utilizando Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O solvente foi removido à vácuo e o composto bruto foi purificado por cromatografia em coluna, usando 20-50% de EtOAc em hexano, como eluente para obter o derivado aminoálcool desejado do cardanol. Para preparar o composto **2d**, foram utilizados 2,1 equivalentes de epóxido de cardanol (**1**). Rendimento: 64%; produto: sólido branco; pf 54 - 55 °C. **RMN-<sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7,18 (t, 2H, *J* = 7,80 Hz), 6,81-6,68 (m, 6H), 4,09 (quinteto, 2H, *J* = 4,82 e 4,68 Hz), 3,98 (d, 4H, *J* = 4,82 Hz), 2,81-2,45 (m, 16H), 1,59 (quinteto, 4H, *J* = 7,45 Hz), 1,39-1,15 (m, 48H), 0,88 (t, 6H, *J* = 6,87 Hz). **RMN-<sup>13</sup>C** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 158,7, 144,7, 129,1, 121,2, 114,9, 111,4, 70,1, 65,6, 60,5, 53,4, 53,3, 36,0, 31,9, 31,4, 29,7, 29,5, 29,4, 22,7, 14,1.

### 3.3 Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Para a determinação do CMC foi utilizado o equipamento Malvern Zetasizer, NANO ZS (Malvern Instruments Limited, U.K) equipado com um laser He-Ne 4mw operando a um comprimento de onda de 633 nm. A luz dispersa é detectada em um ângulo de 173°, acondicionamento óptico conhecida como disposição óptica de dispersão traseira não invasiva (NIBS) que eleva ao máximo a detecção de luz dispersa enquanto mantém a qualidade do sinal. Com isso é possível medir o tamanho das micelas formadas, variando as concentrações de 3,35x10<sup>-3</sup> a 4,25x10<sup>-11</sup> mol L<sup>-1</sup>, as temperaturas foram de 10, 15, 25, 35, 45 e 55 ° C e determinar o CMC, com o auxílio de uma cubeta de vidro (TOPEL *et al.*, 2013).

### 3.4 Espectroscopia de fluorescência

Para as medidas de espectroscopia de fluorescência foi usado uma sonda de

## Material e Métodos

---

fluorescência, o pireno, para determinar o CMC dos surfactantes 3 e 4, em solução aquosa à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência Fluorolog Horiba, utilizando uma célula de quartzo. Foi preparada uma solução estoque de pireno em acetona, de concentração  $6,38 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, e distribuída em vários balões, a acetona foi então, evaporada antes de adicionar as soluções aquosas do surfactante 4, variando as concentrações de  $3,35 \times 10^{-3}$  a  $4,25 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>, os frascos foram então deixados em repouso por 24h a temperatura ambiente, para a realização das medidas de espectros de fluorescência. Os espectros foram medidos de 350-470 nm e excitados a 370nm. A largura da fenda utilizada foi de 5nm. Já para a intensidades dos picos foram 368 e 373 nm, realizando a razão da intensidade 1 sobre intensidade 3 (I1/I3), de acordo com o trabalho de Topel (2013), dos espectros obtido. O CMC foi determinado pela intersecção das melhores retas (TOPEL *et al.*, 2013).

### 3.5 Espectroscopia de absorção ultravioleta visível

Para as medidas de espectroscopia de absorção Ultravioleta Visível (Uv-Vis), foram realizadas por um equipamento lâmpada DH-2000 Ocean Optics, detector Ocean Optics USB 4000, usando 3,0 mL das amostras do surfactante 4, de várias concentrações, sendo as mesmas que foram utilizadas para a técnica de fluorescência, para determinar o comprimento de onda em que a radiação era emitida. Apresentando assim os espectros dos elétrons excitados que emitem energia na forma de luz de comprimento de onda bem característicos. As bandas de absorção apresentam linhas tão próximas entre si, que essas bandas de linhas se aproximam muito até chegar ao seu limite, apresentando um espectro de moléculas excitadas. A radiação visível e ultravioleta tem energia suficiente para provocar as transições somente de elétrons da camada mais externa, ou de elétrons de ligação (PAVIA *et al.*, 2016; SKOOG *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2004).

Para que haja absorção é preciso, a medida de potência radiante, P, que é a energia de um feixe de radiação que incide em uma certa área por segundo. A absorção demanda duas medidas de potência uma antes que um feixe passe pelo meio em que está a mostra (P<sub>0</sub>) e a outra após (P) (NOMURA *et al.*, 2014).

### 3.6 Teste dos nanorreatores

#### 3.6.1 Procedimento representativo para as reações de Morita-Baylis-Hillman

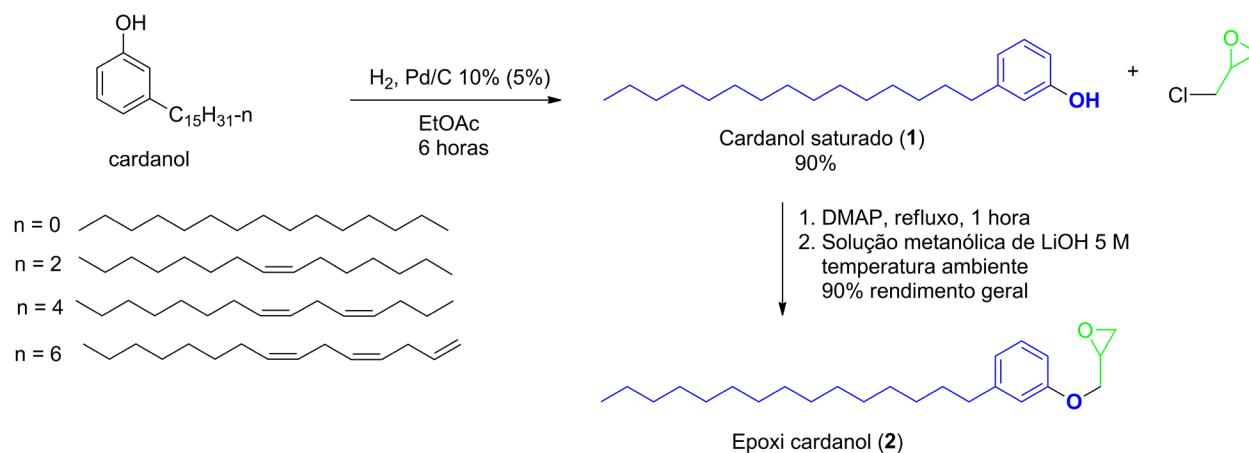
A um vial de 1 dram (3,70 mL) com barra magnética foi adicionado DABCO (56 mg; 0,5 mmol), 2-fluorobenzaldeído (62 mg; 0,5 mmol), butil acrilato (215  $\mu$ L; 1,5 mmol) e o surfactante (solução 2% m/m; 50 $\mu$ L). A mistura reacional foi agitada vigorosamente (1000 rpm) à temperatura ambiente até todo material de partida ter sido consumido (em torno de 15h), como observado por CCD. O método do padrão interno descrito por Harris (2012) foi utilizado para a determinação dos rendimentos dos adutos de MBH. Após o término da reação (verificada por CCD), a mistura reagente foi extraída com EtOAc (3x 2mL), seca com MgSO<sub>4</sub> e foi adicionado o padrão interno (antraceno) na mesma quantidade de matéria que o aldeído de partida (0,5 mmol). A solução foi diluída com mais EtOAc até solubilização total dos sólidos. Uma alíquota foi adicionada a um vial de 1,5 mL e diluído com mais EtOAc para atingir a concentração apropriada. A partir de uma análise das integrais dos picos do cromatograma (CG-MS) pôde-se estabelecer a proporção relativa de produto e material de partida. Os produtos foram identificados por comparação em CCD com amostras autênticas e por espectrometria de massas de baixa resolução (BRAGA, 2021).

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Síntese

Neste trabalho foram sintetizados três compostos anfílicos com potencial para atuarem como nanorreatores, utilizando o cardanol e epícloridrina. Este último pode ser preparado a partir do glicerol, utilizando procedimentos descritos na literatura (BRAGA *et al.*, 2017), ou ainda ser adquirido comercialmente na sua forma racêmica ou enantiomericamente pura.

A mistura de cardanol (rico em monoeno) foi obtida do LCC técnico por destilação a pressão reduzida que, quando submetida à hidrogenação catalítica, apresetada no Esquema 1, fornece o cardanol saturado (**1**). Este, por sua vez, foi tratado com epícloridrina para fornecer o epóxi cardanol **2**, de acordo com procedimentos descritos por nosso grupo de pesquisa (BRAGA *et al.*, 2017; PAIVA *et al.*, 2017). A estrutura do epóxido **2** foi confirmada por espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  e os dados foram compatíveis com os descritos anteriormente (BRAGA *et al.*, 2017; PAIVA *et al.*, 2017; MANDA *et al.*, 2018).

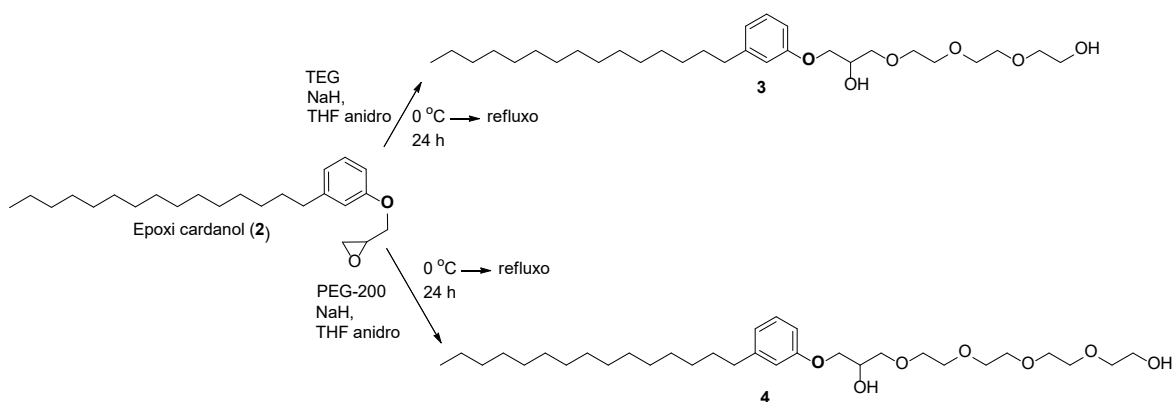


**Esquema 1.** Preparação do epóxi cardanol (**2**) a partir do cardanol.

Como foi antecipado, grupos polares PEGuilados (PEG, ou MPEG) são excelentes para a formação de micelas com tamanhos apropriados para um nanorreator micelar. Assim, foram desenhados e sintetizados dois compostos peguilados de tamanhos diferentes (Esquema 2). O tratamento do epóxido **2** com

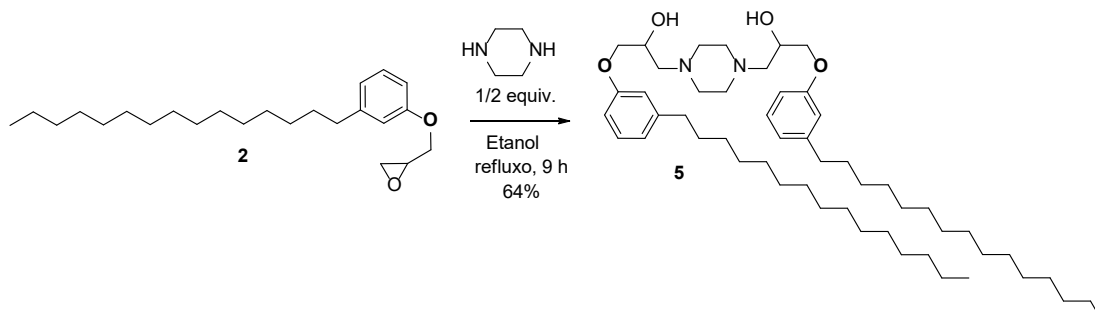
## Resultados e Discussão

trietilenoglicol (TEG) e NaH em THF anidro em refluxo por 24 horas, forneceu o produto peguilado **3** com 70% de rendimento. Quando se utilizou PEG-200, nas mesmas condições mencionadas acima, foi obtido o surfactante **4** com 60% de rendimento, após purificação por cromatografia de coluna de sílica gel (Esquema 2).



**Esquema 2.** Peguilação do epóxi cardanol **2**.

Um terceiro composto anfifílico (**5**) foi preparado de acordo com procedimentos descrito por Bhaskar et al. (2018) que consiste na estrutura de um surfactante *gemini* (Esquema 3). Nesta reação é possível que **5** seja uma mistura de estereoisômeros, sendo que um deles se trata de um composto *meso*.



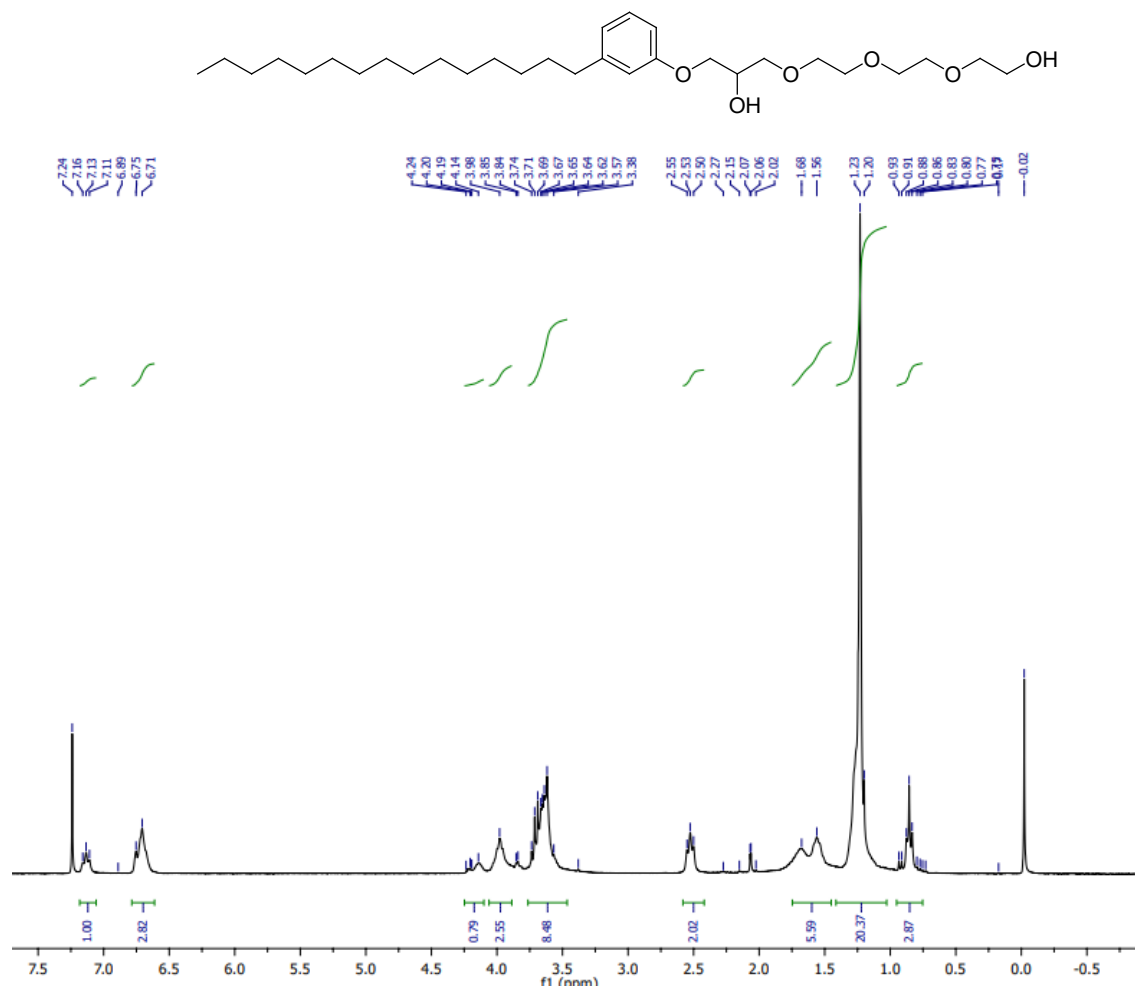
**Esquema 3.** Preparação do surfactante *gemini* **5**.

Os surfactantes sintetizados foram caracterizados por espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , infravermelho e massas.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos compostos **3**, **4** e **5** estão mostrados nas figuras 12, 13 e 14, respectivamente. Como se pode observar nos respectivos espectros, os sinais dos prótons dos anéis aromáticos dos três compostos aparecem na região dos

## Resultados e Discussão

deslocamentos químicos 6,6 a 7,2 ppm, enquanto os sinais situados no intervalo de 3,5 a 3,75 ppm estão relacionados aos grupos metilênicos (-CH<sub>2</sub>-) do PEG para os compostos peguilados **3** e **4**. Os grupos metilênicos da cadeia carbônica do cardanol (nos três compostos) aparecem no intervalo de 1,1 a 1,6 ppm e em cerca de 2,5 ppm para os prótons benzílicos. O tripleto em torno de 0,8 ppm está relacionado com os prótons do grupo metila da região do cardanol. Os prótons carbinólicos (-CH-) para os três surfactantes aparecem na forma de multiplete na região de 4,1 ppm.



**Figura 12.** Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do surfactante peguilado **3**.

No espectro da Figura 14, os grupos metilênicos (-CH<sub>2</sub>-) ligados aos átomos de nitrogênio do anel piperazínico do composto **5**, aparecem no intervalo de 2,4 a 2,75 ppm, sobrepostos aos hidrogênios benzílicos do cardanol.



## Resultados e Discussão

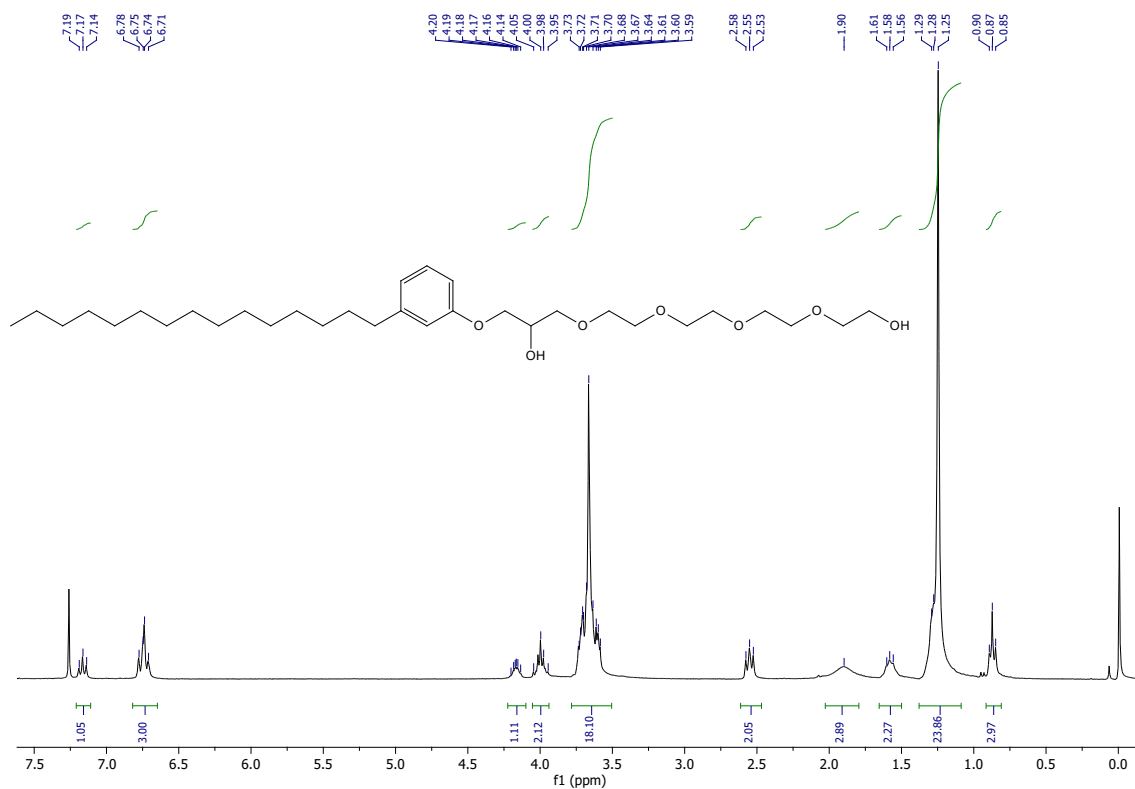


Figura 133. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do surfactante peguilado 4.

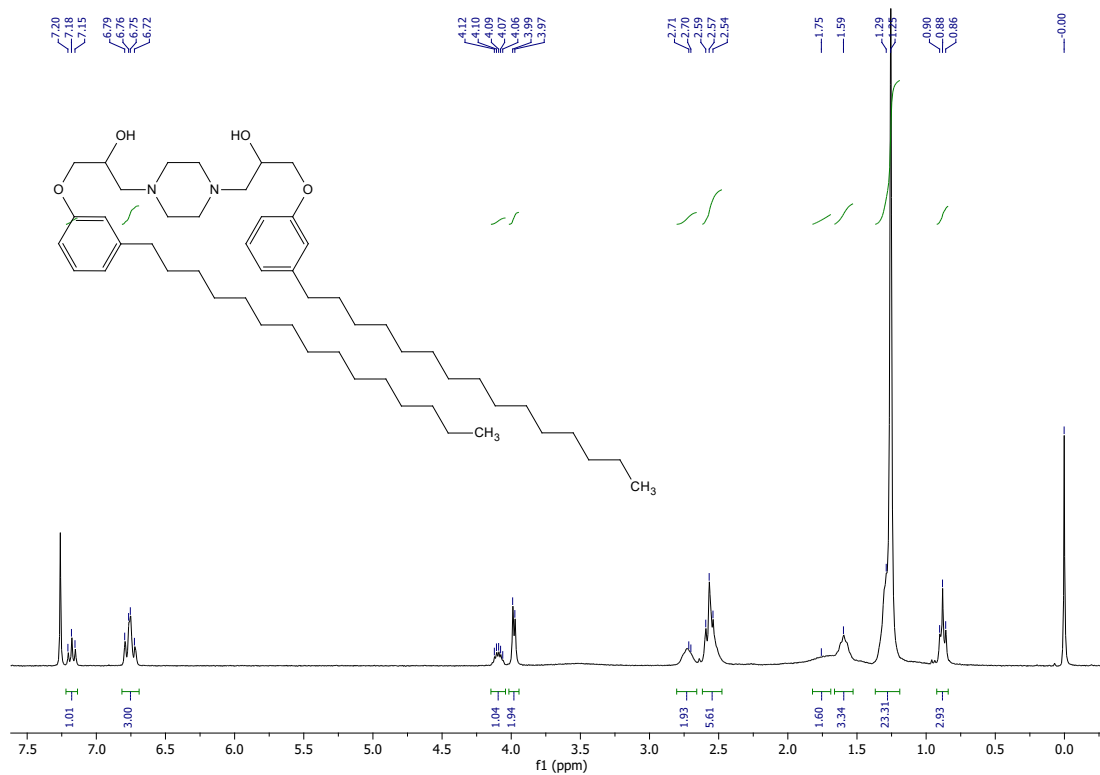
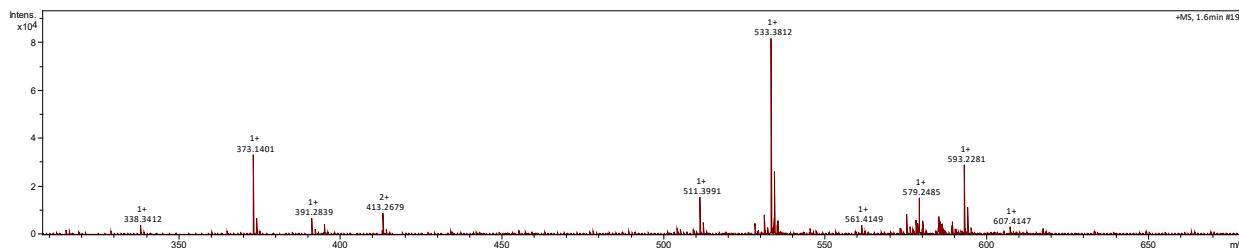


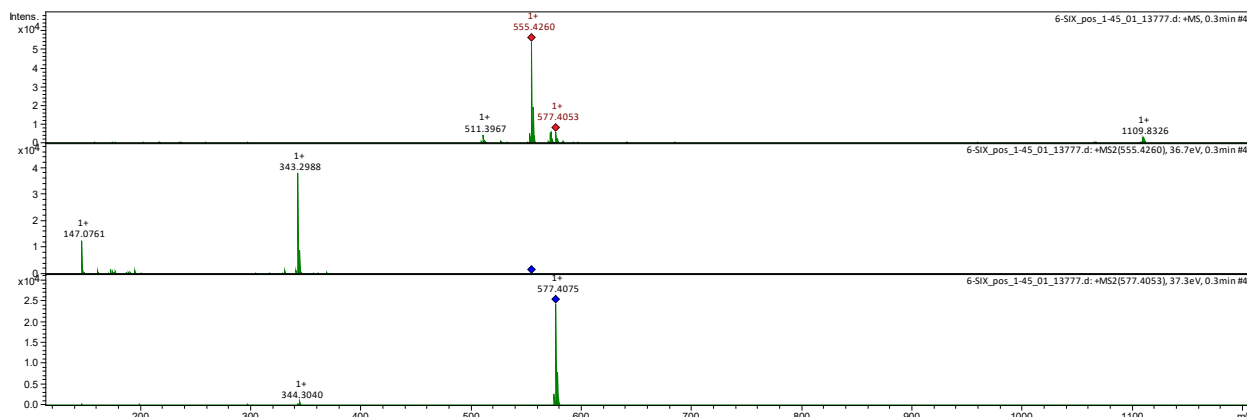
Figura 14. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H do surfactante *gemini* 5.

## Resultados e Discussão

Por fim, as fórmulas moleculares dos compostos **3** e **4** foram confirmadas por espectrometria de massas de alta resolução. A Figura 15 representa o espectro de massas de alta resolução, onde a massa exata calculada para o composto **3** ( $M + H^+$ ) é 511,3993 e a massa exata experimental encontrada foi de 511,3991, com erro de 0,39 ppm. Para o composto **4**, a massa exata calculada é 555,4255 ( $M + H^+$ ) e a massa exata experimental foi de 555,4260, com erro de 0,90 ppm (Figura 16).



**Figura 15.** Espectro de massas de alta resolução (ESI(+)-MS) do composto **3** ( $m/z$  calc.  $C_{30}H_{55}O_6^+ = 511,3993$ ).



**Figura 16.** Espectro de massas de alta resolução (ESI(+)-MS) do composto **4** ( $m/z$  calc.  $C_{32}H_{59}O_7^+ = 555,4255$ ).

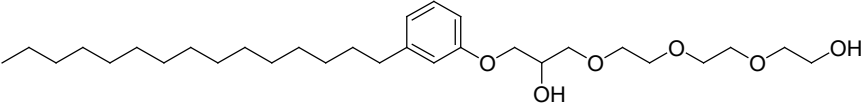
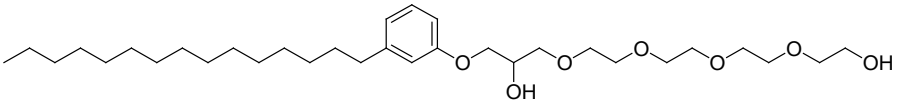
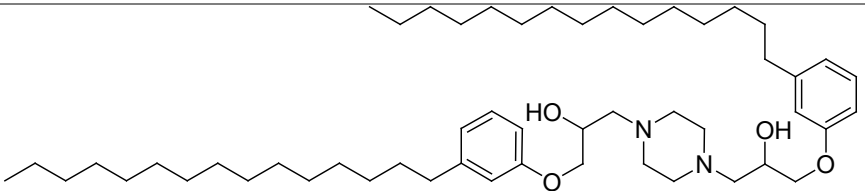
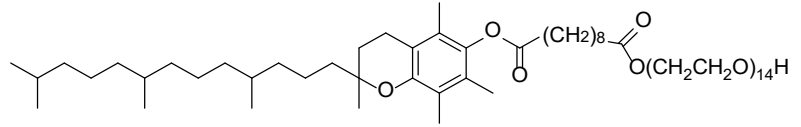
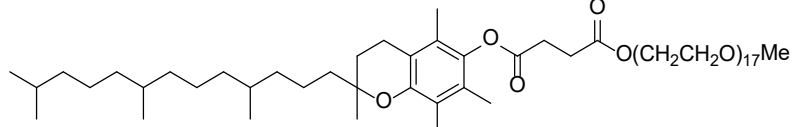
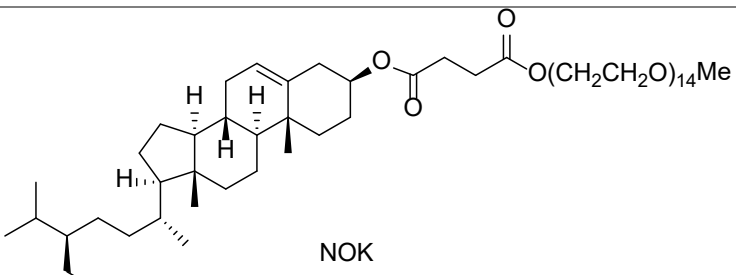
### 4.2 Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB)

Como já mencionado, o HLB é um sistema empírico em que o número é obtido por meio de cálculos a partir da estrutura da molécula. Assim, o HLB de cada surfactante (**3**, **4** e **5**) foi calculado utilizando a fórmula  $HLB = (\text{mol\% do grupo hidrofílico}) / 5$ . O mesmo foi feito para os “designers” surfactantes PTS-600, TPGS-750-M e NOK, com o intuito de se comparar os respectivos HLBs. O resultado desse cálculo teórico encontra-

## Resultados e Discussão

se na Tabela 5.

**Tabela 5.** Valores teóricos de HLB e propriedades relacionadas para os novos surfactantes **3**, **4** e **5** e para os “designers” surfactantes PTS-600, TPGS-750-M e NOK.

Estrutura química do Surfactante	HLB	Solubilidade em água
 <p style="text-align: center;"><b>3</b></p>	8,7	Dispersão estável com aspecto leitoso
 <p style="text-align: center;"><b>4</b></p>	9,6	Dispersão estável com aspecto leitoso
 <p style="text-align: center;"><b>5</b></p>	5,8	Pouca dispersão
 <p style="text-align: center;">PTS (PTS-600)</p>	10,3	Dispersão translúcida para clara
 <p style="text-align: center;">TPGS-750-M</p>	12,1	Dispersão translúcida para clara
 <p style="text-align: center;">NOK</p>	11,3	Dispersão translúcida para clara

Fonte: Próprio autor

Levando-se em conta os HLBs relatados na Tabela 1, todos os compostos sintetizados podem ser agentes emulsificantes, ou seja, são substâncias que se adicionadas às emulsões aumentam a sua estabilidade cinética tornando-as razoavelmente estáveis e homogêneas. Em relação à solubilidade em água, para os

## Resultados e Discussão

---

surfactantes **3** e **4**, com valores de HLB de 8,7 e 9,6, respectivamente, é previsto que ambos sejam dispersivos em água com aspecto leitoso. No entanto, o surfactante *gemin* **5** (HLB mais baixo) seria pouco dispersivo em meio aquoso, o que pode, de certa forma, dificultar a formação de micelas ideais em concentrações altas.

O surfactante **4**, com HLB perto de 10, em água pode formar dispersão translúcida para clara, comparável aos surfactantes PTS-600 (10,3), TPGS-750-M (12,1) e NOK (11,3), que são considerados ideias para catálise micelar (LIPSHUTZ, 2018; GHORAI, 2014; LIPSHUTZ *et al.*, 2016).

### 4.3 Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

#### 4.3.1 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

O espalhamento dinâmico de luz, permite obter o diâmetro das micelas formadas. Porém, quando não existe a formação de micelas a medida apresenta uma leitura com erros e o equipamento sugere a necessidade de uma nova medida.

Para determinar a CMC pela técnica DLS foram preparadas soluções aquosas dos compostos **3**, **4** e **5**, variando as concentrações de 0,02926 mol L<sup>-1</sup> a 2,926x10<sup>-11</sup> mol L<sup>-1</sup> para o surfactante **3**, de 3,35x10<sup>-3</sup> a 4,25x10<sup>-11</sup> mol L<sup>-1</sup> para o surfactante **4** e de 1,86x10<sup>-4</sup> a 1,86x10<sup>-11</sup> mol L<sup>-1</sup> para o surfactante **5** (TOPEL, *et al.*, 2013; PAMBOU *et al.*, 2015; KHOUGAZ *et al.*, 1994). Os valores de intensidades da luz dispersas em função da concentração dos surfactantes **3**, **4** e **5** em diferentes temperaturas são mostrados nas figuras 17, 18 e 19, respectivamente.

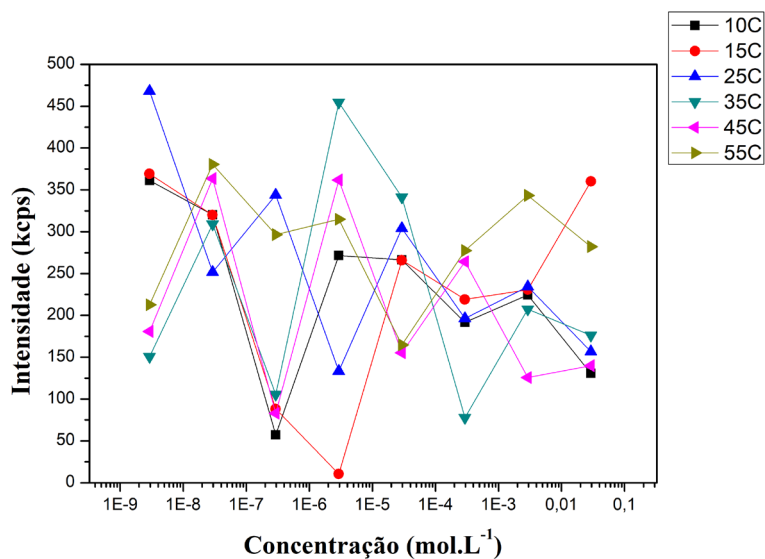


Figura 17. Intensidade da luz dispersa (kpcs) em função da concentração (mol L<sup>-1</sup>) do composto **3**, em diversas temperaturas.

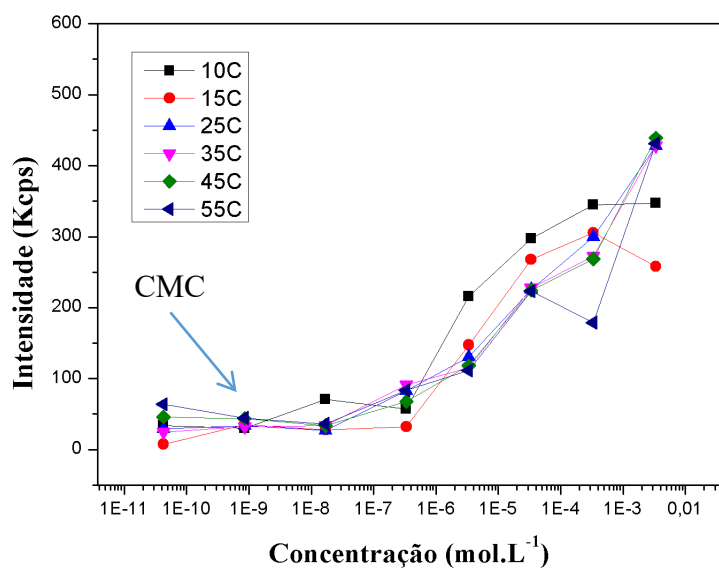
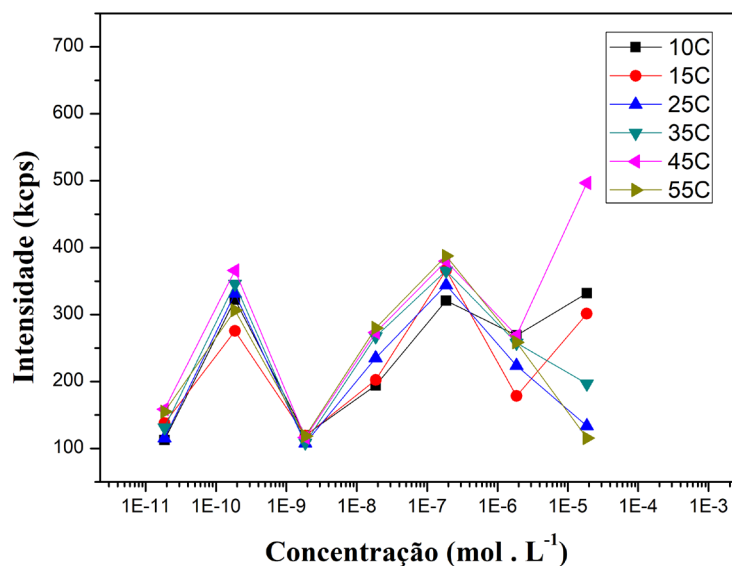


Figura 18. Intensidade da luz dispersa (kpcs) em função da concentração (mol L<sup>-1</sup>) do composto **4**, em diversas temperaturas.



**Figura 19.** Intensidade da luz dispersa (kcps) em função da concentração (mol L<sup>-1</sup>) do composto **5**, em diversas temperaturas.

A flutuação na intensidade de luz espalhada das soluções do composto **3** (Figura 17) em diferentes concentrações variam de 100 kcps a aproximadamente 500 kcps, nas diversas temperaturas analisadas (10, 15, 25, 35, 45, 55 °C), o valor médio de intensidade de 250 kcps sugere que a CMC deste surfactante ocorreu em concentrações menores do que  $1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>; comportamento semelhante é observado para o composto **5** (Figura 19). A intensidade de luz espalhada para as soluções do composto **4** (Figura 18) em diferentes concentrações apresenta valores de intensidade de luz espalhada  $\sim 50$  kcps para concentrações até  $1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, aumentando abruptamente acima desta concentração, como relatado por Maniasso (2001).

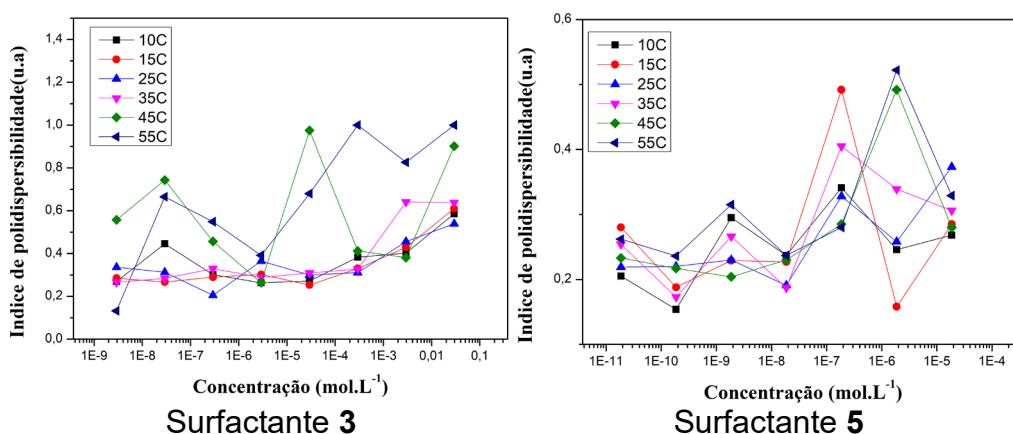
O gráfico da Figura 18 mostra as medidas de intensidade da luz em função da concentração do surfactante **4**, em diversas temperaturas. As intensidades de dispersão detectadas para concentrações do composto **4** abaixo da CMC têm valores aproximadamente constantes correspondentes ao da água deionizada, para todas as temperaturas analisadas. A intensidade começa a mostrar um aumento linear com a concentração na CMC, uma vez que o número de micelas aumenta na solução. A mudança brusca no comportamento do gráfico de DLS corresponde a formação das micelas na concentração de  $\pm 8,5 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, que foi considerada como o valor da CMC do surfactante **4**.

Ao analisar as Figuras 17 e 19 podemos observarmos que possuem um

## Resultados e Discussão

comportamento semelhante mostrando que para esses compostos não foram determinadas as concentrações Micelar Crítica, enquanto para a Figura 18 observa se um comportamento de mudança abrupta a partir da concentração  $1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, mostrando assim a formação das micelas.

A Figura 20 apresenta os índices de polidispersibilidade (PDI) para os compostos **3** e **5**. As soluções do composto **3** nas temperaturas de 10, 15, 25 e 35 °C apresentaram baixos índices de polidispersibilidade (em torno de 0,3) nas concentrações mais baixas, enquanto para concentrações mais altas apresentaram PDI de 0,5, indicando micelas monodispersas. Para as soluções nas temperaturas de 45 e 55 °C os índices de polidispersibilidade variou de 0,3 a 0,9, provavelmente devido à agregação das micelas, típico de sistemas polidispersos, ou devido a formação de ponto de turvação (cloud point). Comportamento semelhante é observado para o composto **5** (Figura 20). Devido os compostos apresentarem estruturas neutras e baixos valores HLBs, é provável que micelas estáveis sejam formadas em concentrações muito mais baixas. Portanto, serão necessárias medidas de DLS em soluções mais diluídas (SARKAR *et al.*, 2019; NOMURA *et al.*, 2014; TOPEL *et al.*, 2013; PAMBOU *et al.*, 2015; KHOUGAZ *et al.*, 1994) para posteriormente se determinar as respectivas CMC dos surfactantes **3** e **5**, por esta técnica.



**Figura 20.** Gráficos de PDI dos compostos **3** e **5**, Índice de polidispersibilidade em função da variação da concentração e temperatura.

A partir destes gráficos é possível observar que os surfactantes **3** e **5** têm

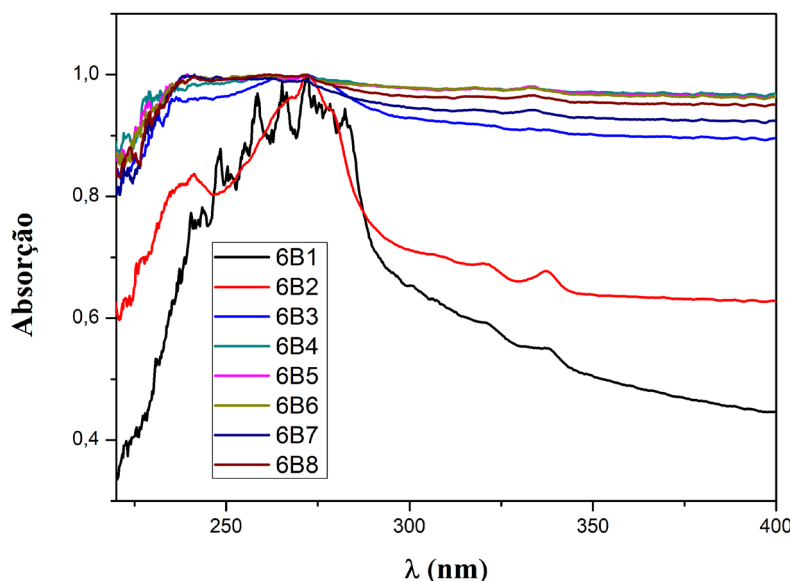
## Resultados e Discussão

comportamentos semelhantes com oscilações mostrando que há uma variação do índice polidispersibilidade, sendo que um valor de 0,05 ou menos é considerado monodisperso e valores acima de 0,7 é polidisperso (PAMBOU *et al.*, 2015;).

Com a utilização das CMCs é possível observar se as micelas obtidas, serão adequadas para a utilização como nanorreatores. O surfactante **4** foi o que apresentou melhor resultado para o uso em catalise micelar.

### 4.4 Fluorescência

O pireno foi usado como sonda luminescente para avaliar a formação das micelas, devido a sua absorbância máxima em meio aquoso em 334 nm. Inicialmente, avaliou-se que não há sobreposição das bandas de absorção do composto **4** em solução aquosa com pireno e os espectros UV-Vis estão apresentados na Figura 21. Os espectros apresentam uma banda em 334 atribuída à absorção do pireno e uma banda larga e intensa com 3 picos em 269 nm, 271 nm e 272 nm atribuída ao composto **4** em solução aquosa, porém sendo observada apenas para as soluções mais concentradas (SKOOG *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2004).

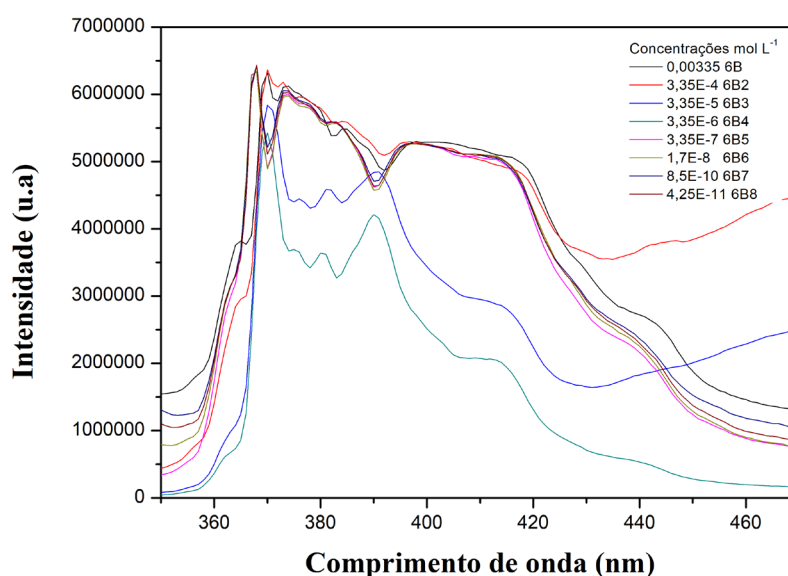


**Figura 21.** Espectro de Absorção no UV-Vis do surfactante **4** em solução aquosa com pireno. Em que 6B1 é a mais concentrada e 6B8 menos concentrada.



## Resultados e Discussão

A fluorescência é a emissão de luz em um sistema que absorve energia eletromagnética e reemite sob a forma de energia luminosa a partir de um estado excitado singlete, no qual o elétron excitado não muda a orientação de spin. Na fluorescência a amostra é excitada no comprimento de onda de absorção, o qual pode ser chamado de comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) (PAVIA *et al.*, 2016). As amostras foram diluídas e adicionadas ao pireno para as medidas de fluorescência, sendo a emissão monitorada na região de 350-470 nm com excitação nas bandas de absorção do pireno no intervalo de 290-365 nm. Os espectros de fluorescência do pireno em função da concentração do composto **4** são apresentados na Figura 22.



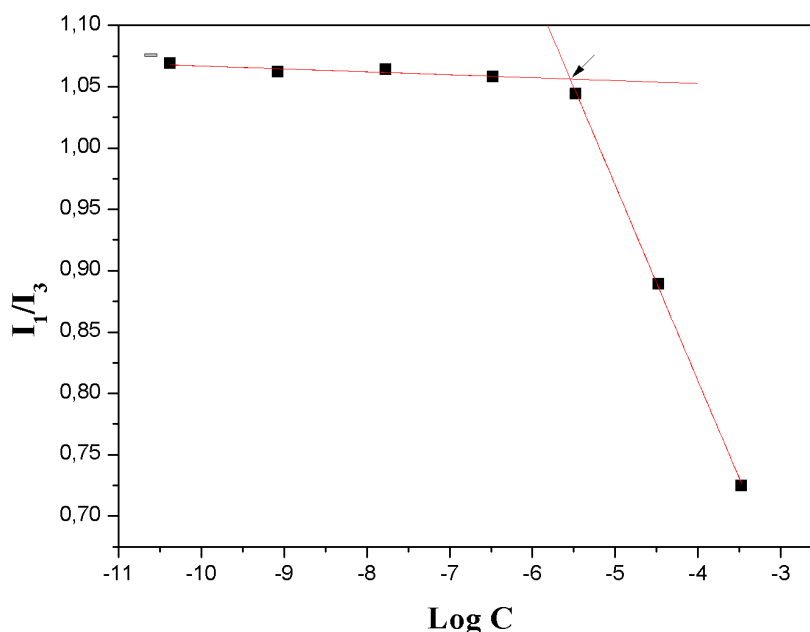
**Figura 22.** Espectros de fluorescência de soluções aquosas de pireno no composto **4**, em diversas concentrações (mol L<sup>-1</sup>).

A intensidade dos picos de emissão  $I_1$  (370 nm) e  $I_3$  (382 nm) do pireno varia do meio polar para apolar, por exemplo a intensidade do pico  $I_1$  diminui e a do  $I_3$  aumenta ao modificar o solvente de água para acetona. Assim, a intensidade de emissão  $I_1$  do pireno com o composto **4** diminui com o aumento da concentração do surfactante **4** na solução, enquanto a intensidade de emissão  $I_3$  aumenta com o aumento da concentração do composto **4**. Isto se deve ao fato de que as propriedades de fluorescência do pireno mudam quando ele é transferido de um ambiente aquoso para o microambiente hidrofóbico das micelas. Especialmente as intensidades dos picos de emissão em cerca de 340 nm e 350-470 nm, denotados como  $I_1$  e  $I_3$ , respectivamente,

## Resultados e Discussão

estão relacionados à polaridade do microambiente no qual o pireno é dissolvido nos compostos e a razão  $I_1/I_3$  é, portanto, um indicador muito bom para a solução micelar (TOPEL *et al.*, 2013; SKOOG *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2004; GHOST&MONDAL., 2012; PAVONI *et al.*, 2014).

A razão  $I_1/I_3$  do pireno em função da concentração do surfactante **4** é mostrada na Figura 21. Pode-se observar que as proporções  $I_1/I_3$  são constantes em baixas concentrações. As moléculas de pireno provavelmente existem em ambiente aquoso a baixas concentrações de moléculas desagregadas do composto **4**. A Figura 23, também apresenta o valor da CMC obtida pela espectroscopia de fluorescência sendo  $\pm 8,5 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, determinada pela intersecção da melhor reta de  $I_1/I_3$ , coincidindo com o mesmo CMC obtido pelo DLS.



**Figura 23.** Razão de intensidade de fluorescência  $I_1/I_3$  (a partir de espectros de fluorescência) em função da concentração do surfactante **4**.

### 4.5 Tamanho micelar

Para determinação do tamanho micelar, ou seja, o tamanho das estruturas auto-montadas em água, utilizou-se a técnica de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS). Esta técnica de caracterização, além de possibilitar o cálculo do diâmetro hidrodinâmico médio, fornece também outro parâmetro importante, que é o índice de

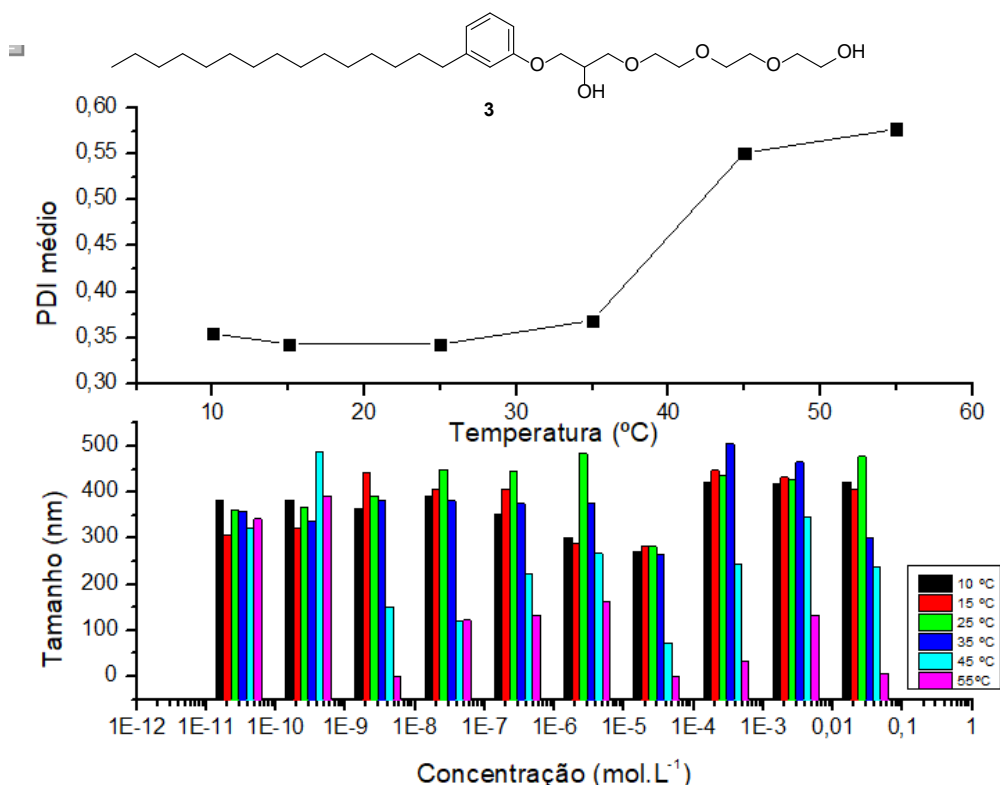
## Resultados e Discussão

---

polidispersibilidade (PDI). O primeiro permite se obter dados sobre o tamanho médio das nanomicelas em estudo e o segundo (PDI) sobre a distribuição de tamanho dessas partículas. A distribuição de tamanho pode apresentar-se, como sendo unimodal (apresenta uma população), multimodal (apresenta várias populações), monodispersa ou polidispersa, contendo uma distribuição de tamanhos estreita, ou larga, respectivamente. Uma vez usado uma escala compreendida entre 0 e 1, considera-se um “bom” índice de polidispersibilidade aquele que apresenta um valor inferior a 0,1 representando uma população de partículas com elevada homogeneidade (monodispersa). Pelo contrário, um índice de polidispersibilidade elevado sugere uma ampla distribuição de tamanho ou mesmo a existência de várias populações (GAUMET *et al.*, 2008).

Primeiramente, estudamos o efeito da temperatura no tamanho micelar dos surfactantes **3**, **4** e **5**. A Figura 24A mostra os PDIs médios. A Fig. 24B mostra os raios hidrodinâmicos aparentes,  $R_H$ , de micelas de **3** em função da temperatura para diferentes concentrações. Nas temperaturas de 10, 15, 25 e 35 °C observa-se um comportamento mais homogêneo nos tamanhos das micelas, que oscilaram na faixa de 271,5 a 505,3 nm, considerando-se todas as concentrações ( $2,9 \times 10^{-3}$  a  $2,9 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>) e nessas temperaturas os PDIs médios tiveram valores próximos de 0,35, conferindo polidispersão moderada das partículas. Para a temperatura de 45 °C o índice de polidispersibilidade médio aumentou para 0,55 e o tamanho das micelas ficaram na faixa de 73,35 a 486,6 nm. Para 55 °C se observa um comportamento aleatório, pois o diâmetro das partículas oscilou entre 0 a 392,1 nm com PDI médio de cerca de 0,6.

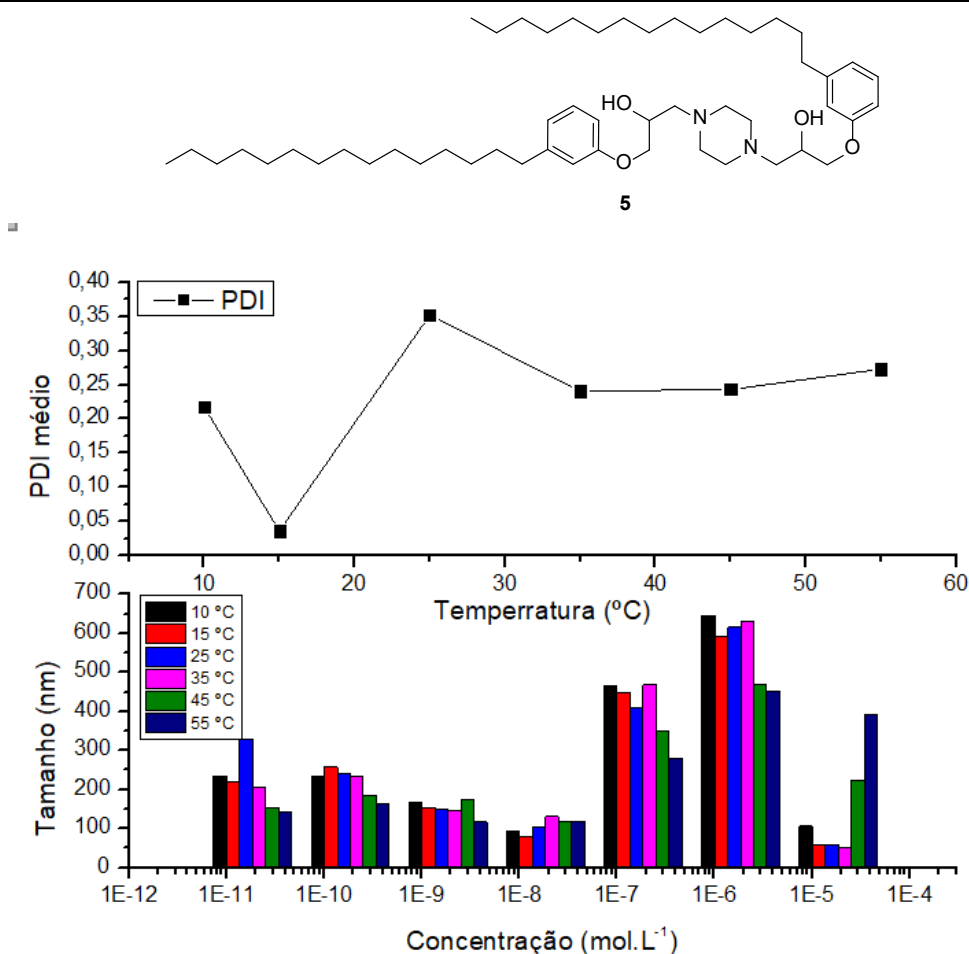
## Resultados e Discussão



**Figura 24.** A) Índice de polidispersibilidade médio (PDI) em função da temperatura e B) Raios hidrodinâmicos aparente de micelas do surfactante **3** em função da concentração, em diferentes temperaturas.

A Figura 25 mostra os raios hidrodinâmicos das micelas do surfactante *gemin* **5** em função da temperatura para diferentes concentrações ( $1,86 \times 10^{-5}$  a  $1,86 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>) e os respectivos PDIs médio (de todas as concentrações estudadas) em função da temperatura. Os tamanhos das micelas para a concentração mais alta ( $1,86 \times 10^{-5}$  M) em geral aumentou com o aumento da temperatura. Nas temperaturas 45 e 55 °C os raios hidrodinâmicos foram de 223 e 292 nm, e PDIs médio de 0,24 e 0,27, respectivamente. No entanto, nessa concentração as temperaturas mais baixas (10, 15, 25 e 35 °C), os tamanhos das nanomicelas foram de 106 nm (a 10 °C), 56,97 nm (a 15 °C), 58,97 nm (a 25 °C) e 51,45 nm (a 35 °C). Na temperatura de 15 °C a nanoemulsão se mostrou monodispersa com PDI médio de 0,03 para todas as concentrações estudadas (Figura 25A).

## Resultados e Discussão



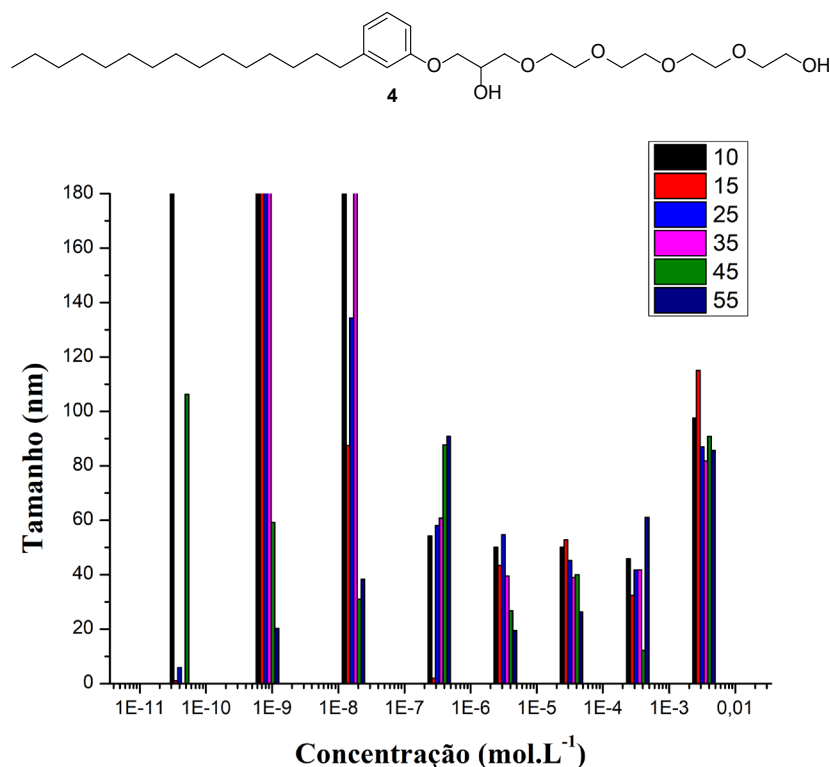
**Figura 25.** A) Índice de polidispersibilidade médio (PDI) em função da temperatura e B) Raios hidrodinâmicos aparente de micelas do surfactante **5** em função da concentração, em diferentes temperaturas.

O tamanho da partícula influencia nas propriedades dessas micelas como nanorretores. Desta forma, quando há um controle maior no tamanho das estruturas, em especial partículas em escala nano e de menores dimensões (entre 20 a 100 nm), estas são capazes de interagir mais facilmente com os substratos orgânicos e reagentes de interesse durante determinada aplicação. Para nossos propósitos, os melhores tamanhos para catálise micelar, do surfactante **5**, são aqueles encontrados na concentração molar de  $1,86 \times 10^{-5}$ , nas temperaturas de 10 a 35 °C, com raios hidrodinâmicos variando entre 51 a 106 nm.

Os resultados dos estudos com composto **4**, utilizando a técnica de DLS, foram mais uniformes e isso permitiu determinar o CMC desse surfactante, de acordo com a discussão feita anteriormente. A Figura 26 apresenta os tamanhos das micelas

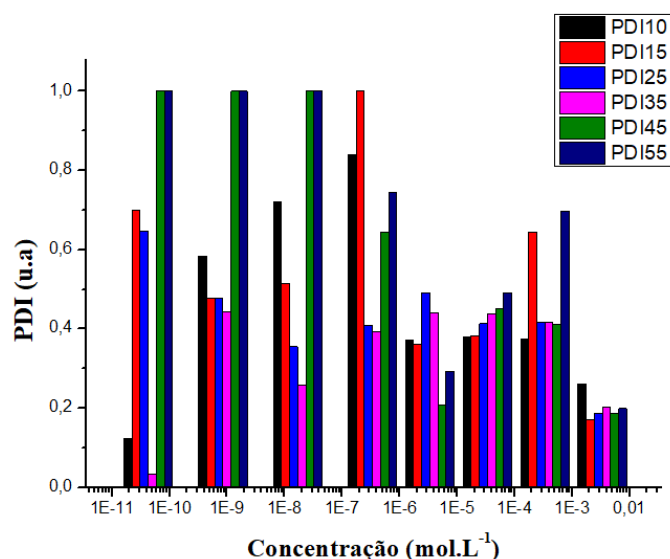
## Resultados e Discussão

formadas pelo surfactante **4** em função da concentração molar em diferentes temperaturas. Como se pode observar, com a diluição das amostras o tamanho das partículas tende a ser uniforme até a concentração de  $3,35 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> (para todas as temperaturas), com tamanhos variando entre 2 a 115 nm. Nas concentrações mais diluídas,  $1,7 \times 10^{-8}$ ,  $8,5 \times 10^{-10}$  e  $4,25 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>, os tamanhos variam entre 0 a 624,7 nm, considerando todas as temperaturas.



**Figura 26.** Raios hidrodinâmicos aparente de micelas do surfactante **4** em função da concentração, em diferentes temperaturas.

A Figura 27 mostra o PDI em função da concentração do composto **4**, em diversas temperaturas. A distribuição do tamanho das micelas na concentração mais alta ( $3,35 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>) foi mais homogênea para todas as temperaturas estudadas, com PDI médio em torno de 2,0. Nas concentrações mais diluídas os respectivos PDIs são elevados para todas as temperaturas, sugerindo sistema polidisperso.



**Figura 27.** Índice de polidispersibilidade (PDI) em função da concentração do composto **4**, em diversas temperaturas.

De acordo com Lipshutz e Goray (2014) micelas com tamanhos entre 10 e 100 nm são adequadas para funcionarem como nanorreatores de reações orgânicas. Os *designers* surfactantes TPGS-750-M e Nok (Figura 3), por exemplo, proporcionam nanomicelas de 45 e 60 nm na água, respectivamente, medidas pela técnica de DLS. Portanto, o surfactante **4** fornece micelas com tamanhos ideais para catálises micelares. Particularmente, a temperatura ambiente (25 °C) são formadas micelas na faixa de 38,97-86,92 nm em diversas concentrações como podemos observar na Tabela 6 (entradas B1-B5). Na concentração mais alta (entrada B1) o raio hidrodinâmico é de 86,92 nm e com bom índice de polidispersibilidade (<0,2), o que sugere uma dispersão mais homogênea e sistema micelar mais estável. Nas outras soluções (B2-B5), embora os tamanhos estejam na faixa ideal para nanorreatores, os respectivos PDIs são apenas moderados ( $\cong 0,4$ ) sugerindo maior heterogeneidade nos tamanhos micelares. No entanto, essa heterogeneidade observada não deve ser um fator limitante para atuação das micelas como nanorreatores desejados. Essas e outras questões poderão ser respondidas após a realização de estudos modelos da aplicação desses novos nanorreatores em reações orgânicas, tais como reações de adições conjugadas, cicloadições,  $\alpha$ - e  $\beta$ -funcionalizações, reações de Mannich, Henry, Biginelli, Baylis-Hillmann, entre outras.

## Resultados e Discussão

**Tabela 6.** Tamanhos micelares e Índice de Polidispersibilidade (PDI) em função da concentração, na temperatura de 25 °C para o surfactante 4.<sup>a</sup>

Entrada	Concentração (mmol L <sup>-1</sup> )	Raio hidrodinâmico (nm)	PDI
B1	3,35	86,92	0,188
B2	0,335	41,74	0,417
B3	0,0335	38,97	0,413
B4	0,00335	54,71	0,491
B5	0,000335	58,05	0,410
B6	0,000017	134,4	0,355
B6	0,00000085	242,4	0,478
B8	0,00000000425	5,87	0,646

<sup>a</sup>determinado pela técnica de DLS.

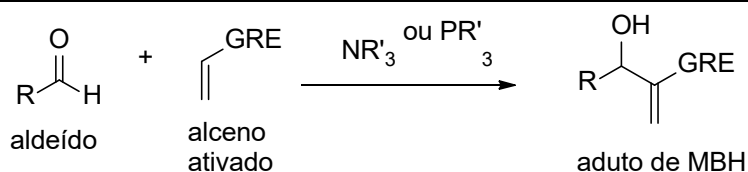
### 4.6 Reação de Morita–Baylis–Hillman (MBH) em meio micelar

A reação Baylis-Hillman (BH), também conhecida como reação de Morita-Baylis-Hillman (MBH), é um método atraente para formar ligações carbono-carbono e produz produtos altamente funcionalizados com um novo estereocentro. A reação tornou-se popular no início dos anos 1980 com a primeira aplicação em síntese. Desde então, a reação gerou inúmeras publicações na literatura especializada. Um exemplo da utilidade da reação é a síntese pela Pfizer de 40 kg de 2-(hidroximetil)propenoato de *terc*-butila, um intermediário chave na rota para o Sapatrilato, medicamento usado no tratamento da hipertensão arterial e/ou outras doenças do sistema cardiovascular. (PRICE, 2005).

A reação de MBH é uma reação de formação de ligação carbono-carbono entre a posição  $\alpha$  de um alqueno contendo um grupo retirador de elétrons (GRE) e um aldeído, na presença de catalisador nucleofílico, tal como aminas terciárias e fosfinas (DABCO é mais frequentemente), fornecendo como produto de adição um álcool alílico funcionalizado, no caso de aldeído como eletrófilo (Esquema 4).



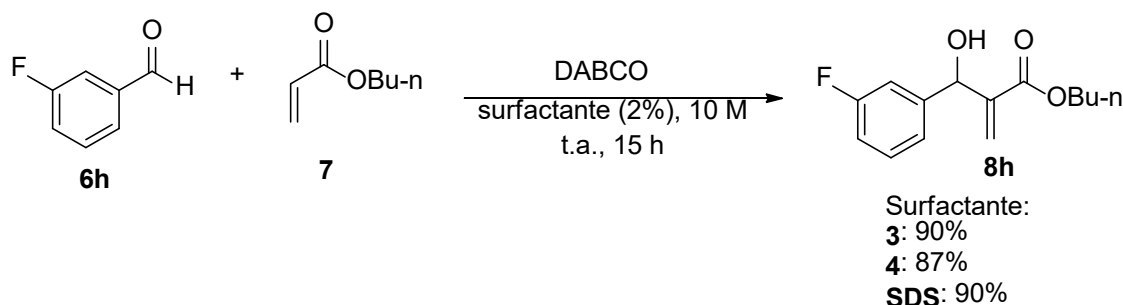
## Resultados e Discussão



**Esquema 4.** Representação de uma reação de MBH.

Os surfactantes **3** e **4** foram testados nas reações de MBH utilizando um protocolo desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, que consiste no uso de dodecil sulfato de sódio (SDS) a 2% em água, como meio micelar. Neste protocolo, a conversão do aldeído é de 100% na presença de SDS 2% em 15 horas, à temperatura ambiente. Na ausência do surfactante a conversão máxima observada foi de 50% em 5 dias (BRAGA, 2021).

No Esquema 5 está mostrado que, sob as mesmas condições, o efeito dos dois surfactantes **3** e **4** difere pouco no rendimento da reação entre o aldeído **6h** e o éster **7**. Além disso, esses rendimentos são comparáveis aos rendimentos usando SDS como nanorreator (BRAGA, 2021). Por essa razão, somente o surfactante **3** foi escolhido para um estudo preliminar do escopo da reação de MBH, em meio micelar.

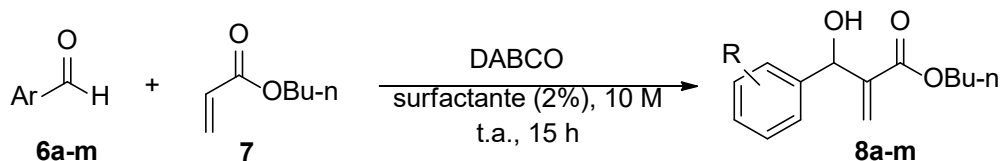


**Esquema 5.** Comparação entre os surfactantes **3**, **4** e **SDS** na reação de MBH (estequiometria: aldeído, acrilato e DABCO 1:3:1).

O resultado do estudo preliminar do escopo da reação de MBH em nanorreator baseado no surfactante **3**, está descrito na Tabela 7. Foram utilizados os aldeídos aromáticos **6a-m** para reagirem com o éster  $\alpha,\beta$ -insaturado **7**. Os rendimentos dos adutos de MBH **8a-m** foram entre 50-97%, o que mostra que este surfactante promove, provavelmente, a catálise micelar esperada, comparada a surfactantes já conhecidos como o SDS e TPGS-750-M (BRAGA, 2021).

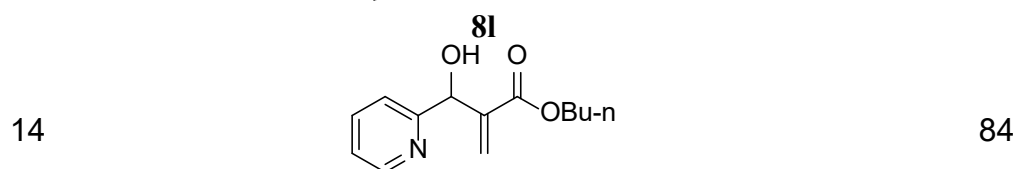
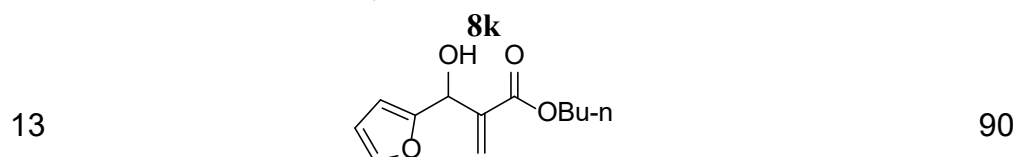
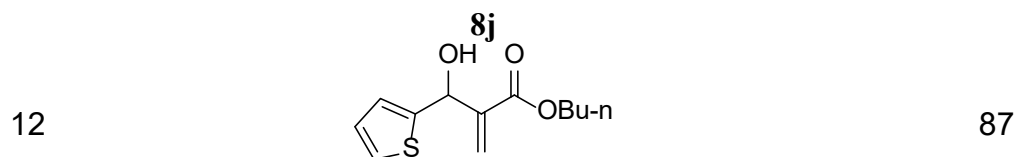
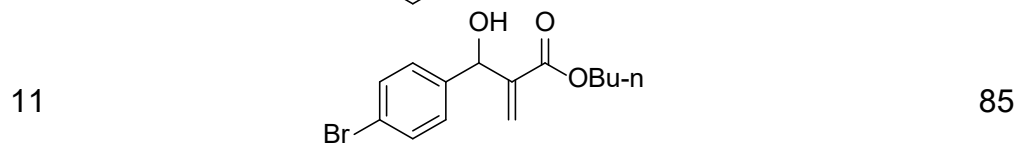
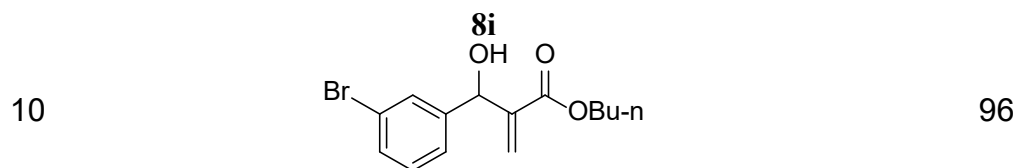
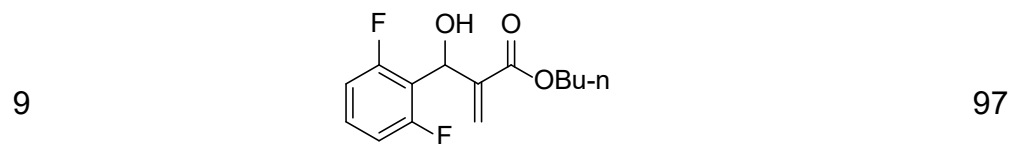
## Resultados e Discussão

**Tabela 7.** Resultado do estudo preliminar do escopo da reação de MBH utilizando o surfactante **3** (estequiometria: aldeído, acrilato e DABCO 1:3:1).



Entrada	Aduto de MBH	Rendimento (%) <sup>a</sup>
1	<p><b>8a</b></p>	85
2	<p><b>8b</b></p>	70
3	<p><b>8c</b></p>	98
4	<p><b>8d</b></p>	86
5	<p><b>8e</b></p>	79
6	<p><b>8f</b></p>	50
7	<p><b>8g</b></p>	93
8	<p><b>8h</b></p>	90

### 8h



### 8m

<sup>a</sup>Calculado por cromatografia gasosa (CG/MS).

### 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, utilizando-se cardanol e epicloridrina (derivado do glicerol) como materiais de partida, foram preparados e caracterizados três compostos com características estruturais anfífilas. Este trabalho está no quadro do desenvolvimento de novos surfactantes para atuarem como nanorreatores em catálise micelar e também se enquadra na filosofia da Química Verde.

Aqui as propriedades micelares de dois surfactantes peguilados com PEG-150 e PEG-200 (**3** e **4**, respectivamente) e de um surfactante *gemin*i (**5**) foram investigadas. Verificou-se que o CMC do surfactante **4** foi de  $8 \pm 5 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup> (determinada pela técnica de DLS e por fluorescência do pireno). No entanto, não foi possível determinar pelas mesmas técnicas as respectivas CMCs dos surfactantes **3** e **5**, nas concentrações estudadas. O balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) dos surfactantes **3**, **4** e **5** foram calculados, obtendo-se os valores de 8,7, 9,6 e 5,8, respectivamente. Isso mostra que o tamanho da parte peguilada da estrutura do surfactante é importante para a formação de nanoemulsões mais facilmente e mais estáveis. Além disso, HLB em torno de 10 para o surfactante **4** contribui mais para suas propriedades micelares, quando comparado com os HLBs menores para os demais compostos.

A técnica de DLS apresentou a possibilidade de determinar o diâmetro hidrodinâmico (Dh) das micelas, além do valor de CMC, usando os mesmos dados obtidos nas mesmas soluções de amostra diluídas. Dessa forma, investigamos o tamanho das partículas em solução, bem como seus respectivos índices de polidispersibilidade (PDI) em função da temperatura e da concentração dos surfactantes sintetizados. Nanomicelas de tamanhos entre 20-100 nm são ideais para funcionarem como nanorreatores,

O surfactante **3** forneceu micelas em água tamanho micelares médios em torno de 320 nm, nas diversas diluições e temperaturas estudadas. Na temperatura de 45 °C e na concentração de  $2,9 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, entretanto, apresentou tamanhos de 73,35 nm, com PDI moderado.

O surfactante *gemin*i **5** forneceu micelas em água em tamanhos apropriados para nanorreatores na faixa de 51,45 a 106,0 nm, na concentração de  $1,86 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>

## Conclusão

---

e nas temperaturas de 10, 15, 25 e 35 °C. Tamanhos de 94,6 e 80,6 nm foram observados para a concentração molar de  $1,86 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> nas temperaturas de 10 e 15 °C, respectivamente. Nas demais diluições e temperaturas, os tamanhos das micelas ficaram acima de faixa de 115 a 645 nm, portanto, fora da faixa ideal.

O surfactante **4** forneceu micelas com tamanhos ideais para catálises micelares. Particularmente, a temperatura ambiente (25 °C) são formadas micelas na faixa de 38,97-86,92 nm em diversas concentrações. Na concentração de  $3,35 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> o raio hidrodinâmico foi de 86,92 nm e com bom índice de polidispersibilidade (<0,2), o que sugere uma dispersão homogênea e sistema micelar mais estável.

Um estudo preliminar da reação de Morita-Baylis-Hillman em meio micelar utilizando o surfactante **3** foi realizado. Foram utilizados 14 aldeídos aromáticos para reagirem com acrilato de *n*-butila. Os rendimentos dos adutos de MBH foram entre 50-97%, indicando que o surfactante estudado acelera este tipo de reação, com feito comparado a nanorreatores já conhecidos como o SDS e TPGS-750-M.

### 6. REFERÊNCIAS

AGHAHOSSEINI, Hamideh et al. Nanoreactors technology in green organic synthesis. *Current Organic Synthesis*, v. 14, n. 6, p. 810-864, 2017.

ARAUJO, Yara Jaqueline Kerber et al. Synthesis and enzymatic resolution of racemic 2, 3-epoxy propyl esters obtained from glycerol. *Tetrahedron Letters*, v. 56, n. 13, p. 1696-1698, 2015.

ARAUJO, Yara Jaqueline Kerber et al. Synthesis and enzymatic resolution of racemic 2, 3-epoxy propyl esters obtained from glycerol. *Tetrahedron Letters*, v. 56, n. 13, p. 1696-1698, 2015.

ATTANASI, Orazio A. et al. Synthesis and characterization of novel cardanol based fulleropyrrolidines. *Arkivoc*, v. 8, p. 69-84, 2009.

ATTANASI, Orazio A. et al. Synthesis of fullerene-cardanol derivatives. *Synlett*, v. 2004, n. 05, p. 0799-0802, 2004.

AXTHELM, Fabian et al. Antioxidant nanoreactor based on superoxide dismutase encapsulated in superoxide-permeable vesicles. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 28, p. 8211-8217, 2008.

BALACHANDRAN, Vijai Shankar et al. Recent advances in cardanol chemistry in a nutshell: from a nut to nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, v. 42, n. 2, p. 427-438, 2013.

BEATRIZ, Adilson; ARAÚJO, Yara JK; LIMA, Dênis Pires de. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BEATRIZ, A.; LIMA, D. P.; ARRUDA, E. J.; PAIVA, D. R.; COSSA, T. M.; BR patente 102014030002-3 B1, 2021.

BRAGA, Felipe C. et al. Design, synthesis and fluorescence analysis of potential fluorescent markers based on cardanol and glycerol. *Dyes and Pigments*, v. 141, p. 235-244, 2017.

## Referências

---

CHUNG, Young-Min; RHEE, Hyun-Ku. Pt-Pd bimetallic nanoparticles encapsulated in dendrimer nanoreactor. *Catalysis letters*, v. 85, n. 3-4, p. 159-164, 2003.

DE MARTINO, M. Teresa et al. Nanoreactors for green catalysis. *Beilstein journal of organic chemistry*, v. 14, n. 1, p. 716-733, 2018.

DIAS, Flaviana RF; FERREIRA, Vitor F.; CUNHA, Anna C. An Overview of the Different Types of Catalysts in Organic Synthesis. *Revista Virtual de Química*, v. 4, n. 6, p. 840-871, 2012.

DUPLAIS, Christophe et al. Cross-couplings between benzylic and aryl halides “on water”: synthesis of diarylmethanes. *Chemical Communications*, v. 46, n. 4, p. 562-564, 2010.

DWARS, Torsten; PAETZOLD, Eckhard; OEHME, Günther. Reactions in micellar systems. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 44, n. 44, p. 7174-7199, 2005.

FONTANA, Antonella et al. Micellization properties of cardanol as a renewable co-surfactant. *Organic & biomolecular chemistry*, v. 13, n. 35, p. 9214-9222, 2015.

GABRIEL, Christopher M. et al. Effects of co-solvents on reactions run under Micellar catalysis conditions. *Organic letters*, v. 19, n. 1, p. 194-197, 2017.

HAIT, Samik Kumar; MOULIK, Satya Priya. Determination of critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants by donor-acceptor interaction with Iodine and correlation of CMC with hydrophile-lipophile balance and other parameters of the surfactants. *Journal of Surfactants and Detergents*, v. 4, n. 3, p. 303-309, 2001.

HARRIS, Daniel, C. Análise química quantitativa/Daniel C. Harris; tradução e revisão técnica: Osvaldo Esteves Barcia, Júlio Carlos Afonso. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

ISLEY, Nicholas A.; DOBARCO, Sebastian; LIPSHUTZ, Bruce H. Installation of protected ammonia equivalents onto aromatic & heteroaromatic rings in water enabled by micellar catalysis. *Green Chemistry*, v. 16, n. 3, p. 1480-1488, 2014.

JOHN, George; VEMULA, Praveen Kumar. Design and development of soft nanomaterials from biobased amphiphiles. *Soft Matter*, v. 2, n. 11, p. 909-914, 2006.

KHOUGAZ, Karine; GAO, Zhisheng; EISENBERG, Adi. Determination of the critical

## Referências

---

micelle concentration of block copolymer micelles by static light scattering. *Macromolecules*, v. 27, n. 22, p. 6341-6346, 1994.

KRAUSE, Norbert. New surfactants for chemistry in water. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 7, p. 18-22, 2017.

LA SORELLA, Giorgio; STRUKUL, Giorgio; SCARSO, Alessandro. Recent advances in catalysis in micellar media. *Green Chemistry*, v. 17, n. 2, p. 644-683, 2015.

LIPSHUTZ, Bruce H. Synthetic chemistry in a water world. New rules ripe for discovery. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, v. 11, p. 1-8, 2018.

LIPSHUTZ, Bruce H.; GALLOU, Fabrice; HANDA, Sachin. Evolution of solvents in organic chemistry. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 4, n. 11, p. 5838-5849, 2016.

LIPSHUTZ, Bruce H.; GHORAI, Subir. Organocatalysis in water at room temperature with in-flask catalyst recycling. *Organic letters*, v. 14, n. 1, p. 422-425, 2012.

LIPSHUTZ, Bruce H.; GHORAI, Subir. Transitioning organic synthesis from organic solvents to water. What's your E Factor. *Green Chemistry*, v. 16, n. 8, p. 3660-3679, 2014.

LUBI, Mary C.; THACHIL, Eby Thomas. Cashew nut shell liquid (CNSL)-a versatile monomer for polymer synthesis. *Designed Monomers and polymers*, v. 3, n. 2, p. 123-153, 2000.

MAFFEZZOLI, Alfonso et al. Cardanol based matrix biocomposites reinforced with natural fibres. *Composites Science and Technology*, v. 64, n. 6, p. 839-845, 2004.

MANDA, Bhaskar R. et al. Synthesis, Antibacterial and Antitubercular Evaluation of Cardanol and Glycerol-Based  $\beta$ -Amino Alcohol Derivatives. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, n. 3, p. 639-648, 2018.

MANIASSO, Nelson. Ambientes micelares em química analítica. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MAZZETTO, Selma Elaine et al. Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. *Química Nova*, v. 32, n. 3, p. 732-741,



## Referências

---

2009.

MENON, A. R. R.; PILLAI, C. K. S.; SUDHA, J. D.; MATHEW, A. G. J. *Biopolymers and Biomaterials*. Journal of Scientific and Industrial Research, p 44, 324, 1985.

MONDAL, Satyajit; GHOSH, Soumen. Role of curcumin on the determination of the critical micellar concentration by absorbance, fluorescence and fluorescence anisotropy techniques. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 115, p. 9-15, 2012.

NISHIKATA, Takashi; LIPSHUTZ, Bruce H. Aminations of allylicphenylethers via micellar catalysis at room temperature in water. *Chemical Communications*, n. 42, p. 6472-6474, 2009.

NOMURA, Daniela A. et al. Espalhamento dinâmico de luz. *Apostila para a 2a Escola de Colóides da USP*, p. 1-18, 2014.

OOE, Masahiko et al. Dendritic nanoreactors encapsulating Pd particles for substrate-specific hydrogenation of olefins. *Nano Letters*, v. 2, n. 9, p. 999-1002, 2002.

PAIVA, Derisvaldo R. et al. A potent larvicidal agent against *Aedes aegypti* mosquito from cardanol. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 89, n. 1, p. 373-382, 2017.

PAMBOU, Elias et al. Structural features of micelles of zwitterionic dodecylphosphocholine (C12PC) surfactants studied by small-angle neutron scattering. *Langmuir*, v. 31, n. 36, p. 9781-9789, 2015.

PAVIA, Donald L. et al. *Introdução à espectroscopia*. Cengage Learning, 2016.

PAVONI, J. F. et al. Uma montagem experimental para a medida de fluorescência. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 36, n. 4, p. 01-09, 2014.

PETINARI, Ricardo Alessandro; TARSITANO, Maria Aparecida Anselmo. Comercialização de caju in natura na região Noroeste do Estado de São Paulo. *Revista Brasileira de Fruticultura*, v. 24, n. 3, p. 697-699, 2002.

PETROSKO, Sarah Hurst et al. Nanoreactors: small spaces, big implications in chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 24, p. 7443-745, 2016.

SADJADI, Samahe (Ed.). *Organic Nanoreactors: From Molecular to Supramolecular*

## Referências

---

*Organic Compounds*. Academic press, 2016.

PRICE, K. E. et al. *A New Interpretation of the Baylis-Hillman Mechanism*. *J. Org. Chem.* 2005, 70, 3980-3987.

SARKAR, Piyali; SARKAR, Sayan; GHOSH, Pradyut. A heteroditopic macrocycle as organocatalytic nanoreactor for pyrroloacridinone synthesis in water. *Beilstein journal of organic chemistry*, v. 15, n. 1, p. 1505-1514, 2019.

SCHNEIDER, Beatriz et al. Ursinos Catelan et al. Cardanol: toxicogenetic assessment and its effects when combined with cyclophosphamide. *Genetics and molecular biology*, v. 39, n. 2, p. 279-289, 2016.

SCHNEIDER, Beatriz Ursinos Catelan et al. Cardanol: toxicogenetic assessment and its effects when combined with cyclophosphamide. *Genetics and molecular biology*, v. 39, n. 2, p. 279-289, 2016.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. James; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. Thomson Brooks. Cole, Canada, 2007.

TAYLOR, Richard W. et al. In situ SERS monitoring of photochemistry within a nanojunction reactor. *Nano letters*, v. 13, n. 12, p. 5985-5990, 2013.

TOPEL, Önder et al. Determination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly (ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering. *Journal of Molecular Liquids*, v. 177, p. 40-43, 2013.

TYMAN, John HP; BRUCE, Ian E. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids. *Journal of surfactants and detergents*, v. 7, n. 2, p. 169-173, 2004.

ÜNAL, Halil Ibrahim; PRICE, Colin. The hydrodynamic properties of micelles formed by block copolymers of isoprene and tert-butylacrylate in n-octane. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 28, n. 4, p. 487-496, 2004.

YANG, Hu; MORRIS, Joseph J.; LOPINA, Stephanie T. Polyethylene glycol-polyamidoamine dendritic micelle as solubility enhancer and the effect of the length of polyethylene glycol arms on the solubility of pyrene in water. *Journal of colloid and*

## Referências

---

*interface science*, v. 273, n. 1, p. 148-154, 2004.

YEUNG, Lee K.; CROOKS, Richard M. Heck heterocoupling within a dendritic nanoreactor. *Nano Letters*, v. 1, n. 1, p. 14-17, 2001.

ZHOU, Chun-Hui Clayton et al. Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals. *Chemical Society Reviews*, v. 37, n. 3, p. 527-549, 2008.