UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TIAGO DE OLIVEIRA SANTOS

SÍNTESE DE ÉSTERES A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS E FENÓIS PARA APLICAÇÃO COMO TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Jequié – BA
2015

TIAGO DE OLIVEIRA SANTOS

SÍNTESE DE ÉSTERES A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS E FENÓIS PARA APLICAÇÃO COMO TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – *Campus* de Jequié, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Profª. Drª. Vanderlúcia F. de Paula

Co-Orientadora: Profª Drª. Suzimone de J. Correia Torquato.

Jequié – BA
2015

Santos, Tiago de Oliveira.
S239 Síntése de ésteres a partir de ácidos graxos e fenóis para aplicação como tensoativos na indústria de petróleo/Tiago de Oliveira Santos.- Jequié, UESB, 2015.
171 f: il.; 30 cm. (Anexos)

Dissertação de Mestrado (Pós-graduação em Química)- Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2015. Orientadora: Profª. Drª. Vanderlúcia F. de Paula.

1. Ésteres fenólicos de ácidos graxos – Tensoativos na indústria do petróleo 2. Emulsões de petróleo I. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia II. Título.

CDD – 543

TIAGO DE OLIVEIRA SANTOS

SÍNTESE DE ÉSTERES A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS E FENÓIS PARA APLICAÇÃO COMO TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia – *campus* de Jequié, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Aprovada no dia 8 de outubro de 2015

Banca Examinadora:

Profª. Drª. Vanderlucia Fonseca de Paula

(Orientadora - UESB)

Profª. Drª. Suzimone de Jesus Correia

(Co-orientadora - UESB)

Prof. Dr. Djalma Menezes de Oliveira

(Parecerista - UESB)

Prof. Dr. Jorge Mauricio David

(Parecerista - UFBA)

“Posso dizer que não fracassei mil vezes, apenas descobri mil maneiras de como não fazer a lâmpada funcionar”.

Thomas Alva Edison

AGRADECIMENTOS

Ao PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA e a UNIVERSIDADE ESTADUAL DO SUDOESTE DA BAHIA por possibilitarem a realização de meu Mestrado em Química.

Ao CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO pela bolsa de mestrado.

A PETROBRAS pelo financiamento do projeto.

A UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA pela realização das análises de RMN de ^{1}H e RMN de ^{13}C em 300 MHz.

A UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA, pela realização das análises de RMN de ^{1}H e RMN de ^{13}C em 500 MHz.

Ao Prof. MARCELO EÇA por ceder os compostos fenólicos

Agradeço a DEUS por me conceder paz espiritual, paciência, perseverança e sabedoria necessária para concluir este trabalho.

Aos meus pais, ERBENE DE OLIVEIRA e ROBSON ROBERTO, e irmão, MARCOS DE OLIVEIRA, pelo incondicional apoio ao longo desses dois anos e meio de jornada.

Aos meus amigos, em especial, DANILO, IAGO, DANILO BARROS, EMERSON, DIÊGO, HION, OSCAR, ALINE, THIAGO e DANIEL, que sempre estiveram comigo nos momentos de dificuldade e nos momentos de felicidade também.

Aos meus caros colegas de laboratório, em especial, DENISE e NÁJILA, que me ajudaram muito na conclusão deste trabalho.

A professora VANDERLÚCIA FONSECA, sempre tão prestativa, por contribuir para o meu crescimento acadêmico e pela grande oportunidade.

E por fim, mas de modo algum menos importante, agradeço a minha caríssima co-orientadora, a professora SUZIMONE CORREIA, por todo o empenho e compreensão ímpares, bem como por sua paciência materna que dedicou a mim ao longo de todos estes anos, sem dúvidas, foram contribuições essenciais para o meu crescimento profissional e humano.

SUMÁRIO

RESUMO ..... **viii**
ABSTRACT ..... **ix**
LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS ..... **x**
LISTA DE FIGURAS ..... **xi**
LISTA DE TABELAS ..... **xvi**
LISTA DE QUADROS ..... **xvii**
1. INTRODUÇÃO **18**
2. OBJETIVO GERAL **20**
3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS **20**
4. REFERENCIAL TEÓRICO **21**
4.1 TENSOATIVOS 21
4.1.1 Definição e contexto histórico 21
4.1.2 Classificação dos tensoativos quanto a sua função 24
4.1.3 Classificação dos tensoativos quanto a natureza do grupo polar ... 26
4.2 A IMPORTÂNCIA DOS TENSOATIVOS 30
4.3 BIODEGRADABILIDADE DOS TENSOATIVOS E IMPACTOS AMBIENTAIS ... 33
4.4 OS TENSOATIVOS VERDES 44
4.4.1 Definição dos tensoativos verdes 44
2.4.2 Tensoativos naturais e seus análogos sintéticos 45
4.4.3 Os biosurfactantes 56
4.5 EMULSÕES: FORMAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO 58
4.6 TENSOATIVOS E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS 59
4.6.1 Tensoativos e a concentração micelar crítica (CMC) 60
4.6.2 Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) 67
4.7 OS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO 69
4.7.1 A indústria do petróleo 69
4.7.2 Os tensoativos e as emulsões na produção de petróleo 72
5. PARTE EXPERIMENTAL **80**
5.1 ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS 80
5.1.1 Temperatura de fusão 80
5.1.2 Medidor de Condutividade 80
5.1.3 Aparelho de Infravermelho 80

5.1.4 Espectros de massas 80
5.1.5 Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C 81
5.2 ESPECIFICAÇÃO DOS REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS 81
5.2.1. Reagentes e solventes utilizados 81
5.2.2. Cromatografia em camada delgada (CCD) 81
5.2.3. Separações cromatográficas em coluna 82
5.3 PROCEDIMENTOS SINTÉTICOS 82
5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO DODECANOATO DE 3,5-DIHIDROXIFENILA (4) 102
5.4.1 Preparo das soluções 102
5.4.2 Determinação da concentração micelar crítica por condutimetria 103
5.5 AVALIAÇÃO DOS TENSOATIVOS SINTETIZADOS FRENTE EMULSÃO DO TIPO ÁGUA/ÓLEO 103
5.5.1 Teste com as substâncias sintetizadas a concentração constante de álcool e tensoativo. 103
5.5.2 Teste com o dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila variando-se o teor de álcool etílico nas emulsões. 104
5.5.3 Teste da eficiência do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila na estabilização e/ou desestabilização de emulsões água/petróleo. 104
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 106
6.1 ESTERES DE ÁCIDOS GRAXOS 106
6.1.1 Síntese dos ésteres de ácidos graxos 106
6.1.2 Identificação dos ésteres de ácidos graxos 113
6.2 AVALIAÇÃO DOS TENSOATIVOS SINTETIZADOS FRENTE EMULSÃO DO TIPO ÁGUA/ÓLEO 130
7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS 137
8. REFERÊNCIAS 139
APÊNDICE 148
APÊNDICE A: Espectro no infravermelho dos ésteres graxos de 2 a 8. 148
APÊNDICE B: Espectro de massas dos ésteres graxos de 2 a 6. 151
APÊNDICE C: Espectro de RMN de ^{1}H e RMN de C^{13} dos ésteres graxos de 2 a 9. 154

RESUMO

No presente trabalho sintetizou-se ésteres graxos derivados de ácidos graxos naturais e fenóis com o objetivo de se obter novos tensoativos biodegradáveis e biocompatíveis. A obtenção dos ésteres graxos foi possível via Esterificação de Steglich, que utiliza a *N,N*-diciclohexilcarbodiimida para promover a esterificação. Através da esterificação de Steglich entre fenóis, (resorcinol, floroglucinol e pirogalol) e ácidos graxos naturais (ácidos láurico, mirístico e palmítico) foi possível obter os seguintes compostos anfifílicos: dodecanoato de 3-hidroxifenila **1**, tetradecanoato de 3-hidroxifenila **2**, hexadecanoato de 3-hidroxifenila **3**, dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4,** tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila **5**, hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila **6**, dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila **7,** tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila **8**, e o hexadecanoato de 2,3-hidroxifenila **9** com rendimentos que variam de **12 - 48%**. É válido ressaltar que os ésteres **2, 4, 5** e **6** são substâncias ainda não descritas na literatura, e os éteres **1, 3, 7, 8** e **9**, apesar de já possuírem registros na literatura, não possuem registros de sua aplicação a emulsões de petróleo. Os ésteres sintetizados foram testados quanto a sua habilidade de estabilizar e/ou desestabilizar emulsões de água em óleo. Os resultados demonstraram que o éster graxo **3** tem a habilidade de estabilizar a emulsão água/óleo Lubrax SF 20W-40 por um período de 24 horas. O éster graxo **4** quando comparado com Triton X-114 e dodecil sulfato de sódio (SDS) apresentou o melhor resultado, pois foi capaz de manter a emulsão água/petróleo estável por um período de 24 horas, com posterior desestabilização da emulsão após 10 dias. O efeito de desestabilização provocado por **4** não foi observado para os surfactantes comerciais testados.

Palavras-chave: *Ésteres fenólicos de ácidos graxos, tensoativos, emulsões de petróleo.*

ABSTRACT

In the present work were synthesized fatty esters of natural fatty acids and phenols in order to obtain new biocompatible and biodegradable surfactants. The fatty esters were obtained from Steglich esterification, using *N,N*-dicyclohexylcarbodiimide to promote esterification. Through Steglich esterification from phenols (resorcinol, phloroglucinol and pyrogallol), and natural fatty acids (lauric, myristic and palmitic acids) could be obtained the following amphiphiles: 3-hydroxyphenyl dodecanoate **1**, 3-hydroxyphenyl tetradecanoate **2**, 3-hydroxyphenyl hexadecanoate **3** 3,5-dihydroxyphenyl dodecanoate **4**, 3,5-dihydroxyphenyl tetradecanoate **5** 3,5-dihydroxyphenyl hexadecanoate **6**, 2,3-dihydroxyphenyl dodecanoate **7**, 2,3-dihydroxyphenyl tetradecanoate **8**, and 2,3-dihydroxyphenyl hexadecanoate **9** with yields ranging from **12 – 48 %**. It is worth noting that the esters **2**, **4**, **5** and **6** are not substances described in the literature, and esters **1**, **3**, **7**, **8** and **9**, although already have reports in the literature, have no reports of its application to oil emulsions. The esters synthesized were tested for their ability to stabilize and/or destabilize water-in-oil emulsions. The results showed that the fatty ester **3** has the ability to stabilize the emulsion water/Lubrax SF 20W-40 oil for a period of 24 hours. The fatty ester and **4** when compared to Triton X-114 and sodium dodecyl sulfate (SDS) showed better results, it was able to maintain the emulsion water/petroleum stable for a period of 24 hours, with subsequent destabilization of the emulsion after 10 days. The destabilizing effect caused by **4** was observed for the tested commercial surfactants.

Keywords: *Esters of fatty acids, surfactants, petroleum emulsions*.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

ABS	Alquil Benzeno Sulfonato
AE	Álcoois Etoxilados
APE	Alquilfenol Etoxilado
AS	Alquil Sulfato
CCD	Cromatografia em Camada Delgada
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
CMC	Concentração Micelar Crítica
d	Dupleto
DCC	*N,N*-diciclohexilcarbodiimida
dd	Duplo dupleto
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
DMAP	Dimetilaminopiridina
ETAR	Estação de Tratamento de Esgoto
EtOAc	Acetato de Etila
HLB	Balanço Hidrofílico Lipofílico
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Hz	Hertz
IE	Impacto Eletrônico
IV	Infravermelho
LAS	Alquilbenzeno Sulfonato Linear
m	Multipleto
m/z	Razão Massa Carga
NP	Nonilfenol
p.	Página
P.A.	Para Análise
Pi	Piridina
ppm	Partes por Milhão
*p*TSA	Ácido *p*-toluenosulfônico
quint.	Quinteto
R_f	Fator de Retenção em CCD
SDS	Dodecilsulfato de Sódio
sl	Singleto Largo
t	Tripleto
t.a.	Temperatura Ambiente
ta	Tripleto Aparente
T_f	Temperatura de Fusão
δ	Deslocamento Químico
λ	Comprimento de Onda

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de uma molécula de tensoativo 22
Figura 2: Associação de um tensoativo numa emulsão óleo/água. (Adaptada de SHRAMM, 1992) 23
Figura 3: Tensoativos comerciais classificados de acordo com a natureza do grupo polar (Reproduzida de LOPES, 2011). 27
Figura 4: Aplicação dos tensoativos e sua parcela de participação no mercado em 2006 (adaptado de BEACH et al., 2012). 32
Figura 5: Produção de diferentes tensoativos usados nos EUA, Japão e Leste Europeu em 1982 (reproduzido de SCOTT & JONES, 2000) 35
Figura 6: Degradação aeróbica de LAS (Reproduzida de CARVALHO et al., 2006).36
Figura 7: Mecanismo de oxidação (A) ω e (B) β da cadeia alquílica durante a degradação do tensoativo (Reproduzida de CARVALHO et al., 2006). 37
Figura 8: Via de biodegradação aeróbica e anaeróbica dos Alquilfenois etoxilados (APEs) (reproduzido de OLIVEIRA et al., 2007).....40
Figura 9: Principais rotas de transformação de óleos vegetais em tensoativos (Reproduzido de HOLMBERG, 2001) 50
Figura 10: Tensoativos derivados de polióis e carboidratos (Adaptado de HOLMBERG, 2001).....52
Figura 11: Esterificação de ácidos graxos catalizada por ácido (Reproduzida de CHRISTIE, 1993) 53
Figura 12: Transesterificação de éster graxo catalisada por base (Reproduzida de CHRISTIE, 1993) 54
Figura 13: Preparação de ésteres via cloreto de ácido (Reproduzida de CHRISTIE, 1993) 55
Figura 14: Preparação de ésteres como agente acoplante diciclohexilcarbodiimida (Reproduzida de CHRISTIE, 1993) 55
Figura 15: Tipos de emulsões em um sistema água e óleo (Reproduzido de OLIVEIRA, 2010).....59

Figura 16: Dinâmica da formação de micelas (Reproduzido de KANICKY et al., 2001) 61
Figura 17: Representação de uma micela inversa (a) e uma micela direta (b) (Reproduzido de CURBELO, 2006) 63
Figura 18: Possíveis estruturas formadas em uma solução tensoativa (Reproduzido de KANICKY et al., 2001).....64
Figura 19: Determinação da CMC utilizando algumas propriedades físicas (CURBELO, 2006).....66
Figura 20: Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas em bilhões de barris (Reproduzido de ANP, 2014) 70
Figura 21: Participação de países selecionados no consumo mundial de petróleo (Reproduzido de ANP, 2014) 71
Figura 22: Microfografia de uma gotícula de óleo emulsificada, dispersa em solução aquosa que foi usada para extrair o óleo da matriz mineral. Uma película interfacial é evidente na superfície da gota (Reproduzido de SCHRAMM, 1992). 73
Figura 23: Síntese de ésteres de ácidos graxos via Esterificação de Steglich.....106
Figura 24: Mecanismo de síntese dos ésteres de ácido graxos via Esterificação de Steglich 108
Figura 25: Mecanismo de catálise da piridina na Esterificação de Steglich. 109
Figura 26: Reações não bem sucedidas utilizando a Esterificação de Steglich.....112
Figura 27: Espectro no infravermelho do dodecanoato de 3-hidroxifenila obtido por ATR 114
Figura 28 Espectro de massa do dodecanoato de 3-hidroxifenila obtido por IE (70 eV).....114
Figura 29: Proposta de fragmentação do dodecanoato de 3-hidroxifenila (Adaptada da proposta de NETO et al., 2003).....115
Figura 30: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 3-hidroxifenila. 116
Figura 31: Ampliação do Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 3-hidroxifenila. 117
Figura 32: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, em $CDCl_3$) do dodecanoato de 3-hidroxifenila 118
Figura 33: Espectro na região do infravermelho do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila obtido por ATR 120

Figura 34: Espectro de massa do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila obtido por IE (70 eV). 120
Figura 35: Proposta de fragmentação do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (Adaptada da proposta de NETO et al., 2003) 121
Figura 36: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, Acetona-d6) do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila 122
Figura 37: Ampliação do Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, Acetona-d6) do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila.....123
Figura 38: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, em acetona-d6) do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila 124
Figura 39: Espectro na região do infravermelho do hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila obtido por ATR 126
Figura 40: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do hexadodecanoato de 2,3-dihidroxifenila 127
Figura 41: Ampliação do Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila. 128
Figura 42: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, em $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila 129
Figura 43: Curva da condutividade em função do log da concentração molar do dodecanoato de 3,5-hidroxifenila 131
Figura 44: Teste de eficiência dos ésteres graxos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 9 em estabilizar e/ou desetabilizar emulsões do tipo água/óleo.....133
Figura 45: Teste comparativo do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila com Triton X-114 e SDS com relação a eficiência em estabilizar e/ou desestabilizar emulsões água/petróleo 135
Figura 46: Espectro na região do IV do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) obtido em ATR 148
Figura 47: Espectro na região do IV do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) obtido em ATR 148
Figura 48: Espectro na região do IV do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) obtido em ATR 149
Figura 49: Espectro na região do IV do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) obtido em ATR 149

Figura 50: Espectro na região do IV do dodecanoato de 2,6-dihidroxifenila (7) obtido em ATR 150
Figura 51: Espectro na região do IV do tetradecanoato de 2,6-dihidroxifenila (8) obtido em ATR 150
Figura 52: Espectro de massas do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) obtido por IE (70 eV). 151
Figura 53: Espectro de massas do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) obtido por IE (70 eV). 152
Figura 54: Espectro de massas do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) obtido por IE (70 eV) 152
Figura 55: Espectro de massas do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) obtido por IE (70 eV) 153
Figura 56: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) 154
Figura 57: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) 155
Figura 58: Espectro de RMN de ^{13}C (500 MHz, CDCl3) do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) 156
Figura 59: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) 157
Figura 60: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, CDCl3) do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) 158
Figura 61: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) 159
Figura 62: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6) do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) 160
Figura 63: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6) do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) 161
Figura 64: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, acetona-d6) do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) 162
Figura 65: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6) do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) 163
Figura 66: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6) do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) 164

Figura 67: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, acetona-d6) do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) 165
Figura 68: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7) 166
Figura 69: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7) 167
Figura 70: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7) 168
Figura 71: Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8) 169
Figura 72: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8) 170
Figura 73: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8) 171

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição de ácidos graxos (%) de alguns triglicerídeos (Adaptada de SALAGER, 2002). 49
Tabela 2: Escala de Balalanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) (Adaptado de KANICKY et al., 2001) 68
Tabela 3: Valores de HLB para os diversos grupos funcionais (Adaptado de KANICKY et al., 2001).....69
Tabela 4: Comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos do dodecanoato de 3-hidroxifenila (RMN de ^{13}C, 125 MHz, $CDCl_3$), resorcinol, acetado de 3-hidroxifenila e valores calculados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para dodecanoato de 3-hidroxifenila. 119
Tabela 5: Comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (RMN de ^{13}C, 125 MHz, acetona-d6), floroglucinol, 5-*N*-n-octilcarbamiloxiresorcinol e valores calculados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila. 125
Tabela 6: Comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos do hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila (RMN de ^{13}C, 75 MHz, $CDCl_3$), pirogalol e valores calculados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila. 130
Tabela 7: Avaliação da eficiência dos ésteres graxos sintetizados na estabilização e/ou desetabilização de emulsões do tipo água/óleo 132
Tabela 8: Avaliação da desestabilização de emulsões água/óleo promovida pelo dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila em diferentes teores de álcool. 133
Tabela 9: Teste comparativo do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila com Triton X-114 e SDS com relação a eficiência em estabilizar e/ou desestabilizar emulsões água/petróleo. 134

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Classificação dos tensoativos segundo a função que desempenham.....24
Quadro 2: Biosurfactantes e suas respectivas origens microbianas (Adaptado de MULLIGAN, 2005).....56
Quadro 3: Comparação das características de diferentes tipos de agregados formados com o agente tensoativo (Reproduzido de MANIASSO, 2001).....65
Quadro 4: Algumas aplicações dos tensoativos na Industria de Petróleo (Adaptado de SCHRAMM & MARANGONI, em SCHRAMM, 2000).....72
Quadro 5: Classificação dos fluidos do reservatório de petróleo (Adaptado de CURBELO, 2006).....74

1. INTRODUÇÃO

Tensoativos são substâncias capazes de se organizar na interface de duas fases imiscíveis. Esta habilidade é responsável por todas as propriedades bastante peculiares dessa classe de substâncias: emulsificação, detergência e umectância, que podem ser considerados os principais exemplos (BUENO, 2008; CURBELO, 2006; NITSCHKE & PASTORE, 2002). As propriedades dos tensoativos permitem que os mesmos sejam utilizados numa série de aplicações domésticas e industriais, em destaque a indústria do petróleo que emprega tensoativos em quase todas as suas fases de produção e processamento (SCHRAMM et al., 2003, BRANDÃO, 1999). O emprego crescente de tensoativos, em especial os tensoativos sintéticos, nas diversas aplicações, fizeram do uso excessivo desta classe de substâncias objeto de preocupação ambiental. Como conseqüência, a síntese tensoativos biodegradáveis e biocompatíveis vêm ganhando destaque na indústria de substâncias tensoativas (SCOTT & JONES, 2000; YU et al., 2008; REBELLO, et al., 2014; BEACH et al., 2012; JOHANSSON & SVENSSON, 2001).

Os tensoativos são substâncias essenciais para vários ramos industriais, suas propriedades são constantemente empregadas na indústria de alimentos, aditivos para combustíveis, lubrificantes, tintas, têxteis, de fibras, de processamento mineral, de petróleo, de plásticos, de produtos farmacêuticos, de agroquímicos de corantes, revestimentos, adesivos e em filmes fotográficos. A produção anual de tensoativos no mundo é 12 milhões de toneladas o que movimenta cerca de 26,9 bilhões de dólares (SCHRAMM et al., 2003, BRANDÃO, 1999, BEACH et al., 2012; BAIN & COMPANY, 2014).

A indústria de petróleo depende significativamente dos tensoativos que, em virtude das suas propriedades únicas, estão presentes em todas as fases de exploração e processamento. Os tensoativos são empregados nos fluídos de perfuração, recuperação avançada de petróleo e transporte de óleo, em virtude de suas propriedades interfaciais de detergência, emulsificação e desemulsificação (SCHRAMM & MARANGONI, em SCHRAMM, 2000). O consumo de petróleo já chega a marca de 91 milhões de barris por dia e com ele cresce a demanda por novos tensoativos mais eficientes (ANP, 2015).

A busca por tensoativos mais eficientes conduziu a tensoativos sintéticos com as mais variadas estruturas, o acúmulo de algumas dessas substâncias mostrou-se

ser potencialmente prejudiciais ao meio ambiente, em especial a vida marinha. Dentre estes, os dois principais vilões são os alquil benzeno sulfonatos e os alquilfenóis etoxilados. Os alquil benzeno sulfonatos são persistentes na natureza, pois suas cadeias ramificadas não são biocompatíveis com as rotas de biodegradação dos microogranismos. Já os etoxilados de alquilfenol apesar de serem biodegradáveis, seus produtos de degradação apresentam grande toxicidade, principalmente o nonilfenol que é descrito por imitar o hormônio estrogênio. Logo, a ciência dos tensoativos tem se preocupado com o desenvolvimento de surfactantes que além de eficientes, causem menores impactos ao meio ambiente (YU et al., 2008; SCOTT & JONES, 2000; CARVALHO, et al., 2006; RENNER, 1997).

Pensando nos impactos gerados pelos tensoativos no meio ambiente a síntese de surfactantes vem usando a natureza como fonte de inspiração na construção de miméticos naturais mais eficientes que os tensoativos presentes no mercado, bem como biodegradáveis e biocompatíveis. A principal fonte de matéria prima para o desenvolvimento de tensoativos verdes têm sido os triacilglicerídeos. Estes são fontes de ácidos graxos de cadeia longa, utilizados como hidrófobos e de tióis utilizados como hidrófilos. Além dos triacilglicerídeos, esteróides e carboidratos também tem sido utilizados como fonte de matéria prima renovável à síntese de tensoativos verdes (TORRES et al., 2011; HOLMBERG, 2001; GHAGI et al., 2011, JAKOB et al., 2010; SALAGER, 2002; BEACH et al., 2012)

Tendo em vista a demanda da indústria de petróleo por novos tensoativos mais eficientes, biodegradáveis e biocompativeis, este trabalho se dedicou a sintetizar substâncias anfifílicas a partir de modificações na estrutura de produtos naturais com a finalidade de produzir tensoativos que sejam uma alternativa aos tensoativos utilizados na indústria de petróleo.

2. OBJETIVO GERAL

Obter ésteres fenólicos de cadeia longa como alternativa de tensoativos sustentáveis para aplicação na indústria de petróleo.

3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Utilizar a Esterificação de Steglich para obter ésteres de fenóis com ácidos graxos oriundos de fontes naturais;
- Testar a eficiência dos ésteres graxos na estabilização e/ou desestabilização de emulsões do tipo água/óleo;
- Otimizar as melhores condições para estabilização e/ou desestabilização de emulsões com petróleo;
- Aplicar os tensoativos a emulsões de petróleo.

4. REFERENCIAL TEÓRICO

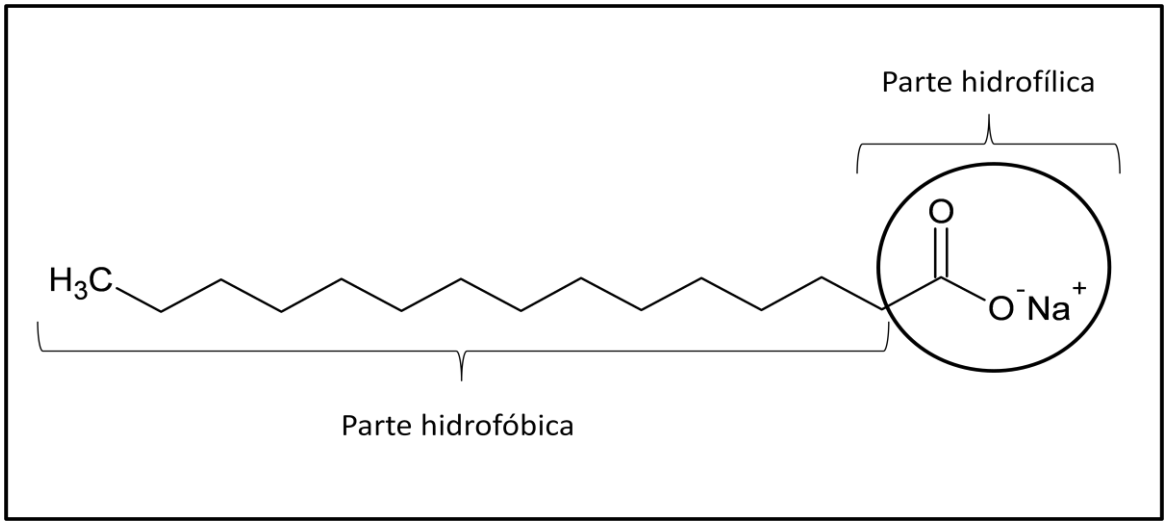
4.1 TENSOATIVOS

4.1.1 Definição e contexto histórico

Os tensoativos são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces de dois líquidos imiscíveis reduzindo a tensão interfacial. São compostos, orgânicos ou organometálicos, que formam colóides ou micelas em solução (MANIASSO, 2001). Os tensoativos também são usualmente chamados de surfactantes. A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “*surface-active agent*”, que em seu sentido literal significa: “agente ativo de superfície” (YU et al., 2008). O termo mais comumente usado, surfactante, foi originalmente registrado como marca para produtos tensoativos selecionados e mais tarde lançado para o domínio público (SCHRAMM et al., 2003).

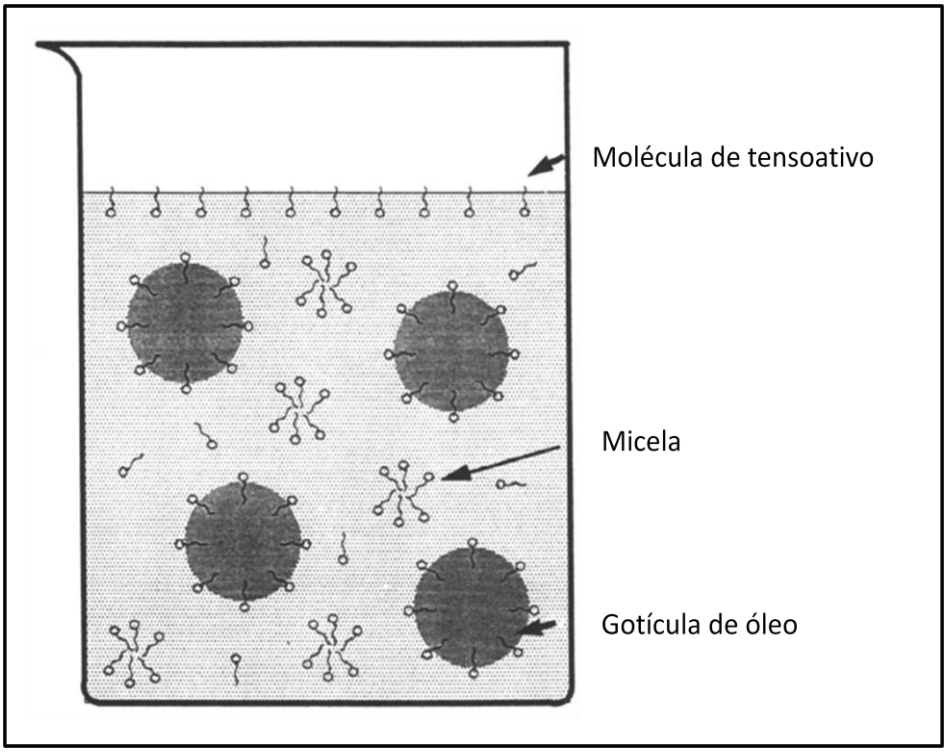
As propriedades bastantes peculiares observadas nos tensoativos resulta do fato destas substâncias serem substâncias anfipáticas (do grego: *amphi* = "nos dois lados", "de dois tipos"; *pathos* = "sensibilidade"), denominação essa que foi substituída pelo termo anfifílico (do grego: *philos* = "forte afinidade", "atração"), que descrevem os compostos que apresentam na mesma molécula uma parte apolar (hidrófoba) e uma parte polar (hidrófila). Os grupos hidrofílicos são muitas vezes chamados "cabeças" e os grupos hidrofóbicos são chamados "caudas", principalmente quando se trata de cadeias alquílicas (ver figura 1) (ROCHA, 1999).

Figura 1: Representação de uma molécula de tensoativo.



A presença de uma parte polar e uma parte apolar na estrutura dos tensoativos permite que esta classe de substâncias seja solúvel tanto em um meio de baixa polaridade como óleo, quanto num meio polar como água. Esta dupla solubilidade é porque tais moléculas são anfifílicas. A orientação energeticamente mais favorável para os tensoativos é na interface óleo/água, de modo que cada parte da molécula pode residir no solvente com o qual tem maior afinidade (SCHRAMM, 1992). Logo, a parte apolar (a cadeia de hidrocarboneto ou cauda), que tem uma afinidade para o óleo, fica imersa nesse meio, enquanto a grupo polar ou cabeça polar, normalmente, interage fortemente com um meio aquoso, em que é solvatado através de interações dipolo-dipolo ou íon-dipolo (ver figura 2) (SCHRAMM et al., 2003).

Figura 2: Associação de um tensoativo numa emulsão óleo/água. (Adaptada de SHRAMM, 1992).



Não é de hoje que os tensoativos são utilizados pela humanidade, há pelo menos 2300 anos, os sabões, a mais antiga classe conhecida de tensoativos, são utilizados como produtos de higiene pessoal. No período do Império Romano, os celtas produziam sabão a partir de gorduras animais e cinzas de plantas, que serviam como base alcalina para produção de sabão. Eles deram a este produto o nome " saipo ", a partir do qual a palavra " sabão " é derivado. Mas só em 1823, Chevreul, um químico francês, elucidou a natureza química dos sabões, como sais alcalinos de ácidos graxos, por meio do processo denominado saponificação (BEHLER et al., 2001). Chama-se saponificação o processo de produção de sabões, onde gorduras e óleos de glicerídeos reagem com NaOH ou KOH, resultando em um sal de ácido graxo (sabão) e glicerol como um subproduto. Sabões são excelentes detergentes, mas possuem sensibilidade para valores de pH ácido e a presença de dureza na água (íons Ca^{+2} e Mg^{+2}), fazendo com que o sabão precipite (SCHRAMM et al., 2003).

A princípio, a produção de tensoativos foi impulsionada pela produção de sabões. Em 1940 a produção de tensoativos atingiu a marca de 1,6 milhões de toneladas, que consistiu essencialmente de sabões, na época, ainda fabricados de forma muito rudimentar. Só no final da II Guerra Mundial que a indústria de

tensoativos tornou-se mais sofisticada com os crescentes avanços na indústria petroquímica. O mercado de refino de petróleo estava produzindo olefinas curtas, especialmente C2 e C3, como um subproduto do craqueamento catalítico e no início dos anos 50, propileno ainda não tinha qualquer uso, o que possibilitou a expansão da indústria de tensoativos. O baixo custo do propileno e a possibilidade de polimerização para produzir grupos hidrofóbicos C9, C12 e C15, tornou-se uma alternativa barata e diversificada para substituição de grupos alquila provenientes de ácidos graxos naturais ou sintéticos. Neste contexto nasceram os detergentes sintéticos, do tipo alquilbenzenossulfonato, que logo foram aplicados ao uso doméstico (SALAGER, 2002).

4.1.2 Classificação dos tensoativos quanto a sua função

Os tensoativos têm como principal objetivo agir como “conciliador” entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão interfacial (CURBELO, 2006). Tal alteração é promovida pela formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces de substâncias imiscíveis e é o que permite a redução da tensão superficial e interfacial, esta habilidade dos tensoativos é responsável por suas propriedades únicas (BUENO, 2008). Essas propriedades fazem os tensoativos adequados para uma gama de aplicações, permitindo assim, classificar os tensoativos segundo o papel que desempenham (NITSCHKE & PASTORE, 2002). O quadro 1 apresenta uma série de classificações para tensoativos de acordo com sua aplicação.

Quadro 1: Classificação dos tensoativos segundo a função que desempenham.

Emulgador	Solubilizante	Espumante
Desemulsificador	Desengraxante	Espalhante
Umectante	Lubrificante	Emoliente
Detergente	Antiestático	Penetrante
Antiespumante	Amaciante	Dispersantes

Da série de propriedades apresentadas no quadro 1, detergentes, emulgadores e umectantes possuem um destaque notável, devido à vasta aplicação em diversas áreas e do número de autores que se dedicam a descreverem e elucidarem seus comportamentos e propriedades (CURBELO, 2006; SCHRAMM et al., 2003; BUENO, 2008; McCLEMENTS et al., 2013 KANICKY et al., 2001). Abaixo são definidas estas três classes de tensoativos:

- *Detergentes* - são surfactantes ou misturas de surfactantes, cujas soluções têm propriedades de limpeza. Os detergentes promovem a remoção de uma fase a partir de uma superfície sólida, a superfície a ser limpa pode ser uma superfície dura (placas, plásticos de alta densidade, dentes), macia, como um material têxtil (por exemplo, lã, algodão, fibras sintéticas) ou mesmo uma parte do corpo (a pele, cabelo, dentes). A Detergência é definida como "a ação dos agentes de superfície que causam ou auxilia na remoção de material estranho de superfícies sólidas por adsorção em interfaces, reduzindo a energia necessária para efetuar a remoção" (SCHRAMM et al., 2003).

- *Emulgadores* – são os agentes tensoativo que se localizam na interface, entre dois líquidos, reduzindo a tensão superficial entre esses e, impedindo que as gotículas se juntem novamente. As emulsões têm uma série de aplicações na indústria de alimentos, cosméticos e petróleo, sendo suas propriedades e comportamentos exaustivamente estudados (CURBELO, 2006).

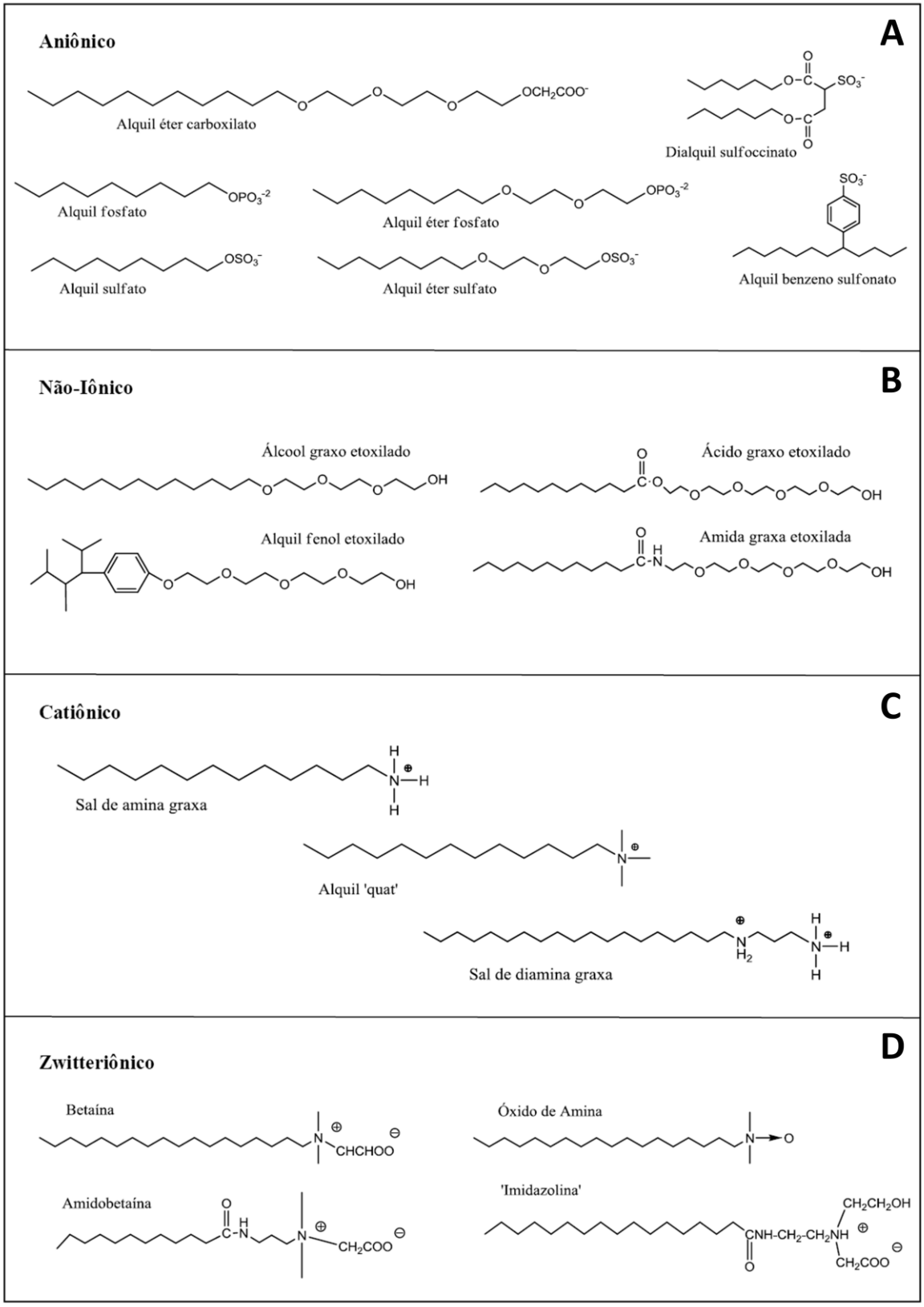
- *Umectantes* - são os tensoativos que através de redução das tensões interfaciais entre um sólido e um líquido permitem por um fenômeno de adsorção que uma superfície sólida seja molhada por um líquido. O principal uso dos umectantes é na indústria têxtil. Os substratos têxteis crus não absorvem água, devido à presença de gorduras e óleos (naturais/adicionados artificialmente na fiação) que impedem a penetração de água. Quando um agente umectante é adicionado à água, devido a afinidades destes por gorduras, a tensão superficial da água é reduzida e o material têxtil se molha. Tensoativos com propriedades umectantes são, também, muito empregados na indústria de petróleo, principalmente nas fases melhoradas de recuperação (CURBELO, 2006).

4.1.3 Classificação dos tensoativos quanto a natureza do grupo polar

Comercialmente tensoativos são classificados de acordo com sua aplicação. Todavia esta classificação não é muito útil, tampouco didática, uma vez que muitos dos tensoativos são utilizados em várias aplicações, o que pode gerar uma série de dúvidas quanto a classificação dos mesmos. A classificação mais admitida e cientificamente correta para agentes tensoativos é baseada na natureza do grupo de cabeça polar (SALAGER, 2002).

Tensoativos são moléculas anfipáticas, como já descrito na seção 4.1.1, e, por conseguinte, constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica (NITSCHKE & PASTORE, 2002). A parte hidrofóbica é composta geralmente por um hidrocarboneto linear ou ramificado, apresentando ou não duplas ligações e/ou grupos aromáticos (BUENO, 2008), com número de carbono variando tipicamente de 6 a 20 ou por uma cadeia alquil aromática (LOPES, 2011). Em contrapartida, a porção hidrofílica dos tensoativos pode ser de natureza iônica ou não iônica. Com base nela é que é feita a classificação dos tensoativos em quatro categorias: 1) aniônicos, 2) catiônicos, 3) não iônicos e 4) anfotéricos ou *zwitteriônicos*. Na figura 3 estão ilustradas as estruturas de tensoativos comerciais e suas respectivas classes, de acordo com a natureza do grupo polar (LOPES, 2011).

Figura 3: Tensoativos comerciais classificados de acordo com a natureza do grupo polar (Reproduzida de LOPES, 2011).



Os tensoativos aniônicos:

Nestes tensoativos, a cabeça polar é necessariamente um ânion, que pode variar entre carboxilas, grupos sulfônicos ou sulfatos. O contra-íon é, quase sempre, um metal alcalino, geralmente Na^+ ou K^+, ou podendo ainda ser o íon amônio ou alquilamônio, menos comuns. Quando em água, os tensoativos aniônicos se dissociam em um ânion anfifílico e seu respectivo cátion.

Os tensoativos aniônicos compõem, de maneira ímpar, a maior fração de todo o volume de tensoativos produzidos. O fato se deve ao baixo custo de matéria-prima e fabrico. Incluem-se aos tensoativos aniônicos os sabões de ácidos graxos, sulfato de laurila (agente de expansão), sulfossuccinato de di-alquila (agente molhante), lignosulfonatos (dispersantes), etc... (SALAGER, 2002). Ao longo dos últimos 70 anos, os sabões sintéticos têm sido substituídos pelos sulfonatos de alquilbenzeno linear (LAS, do inglês "*linear alkylbenzene sulfonate*"), como principal componente das formulações de detergentes. A figura 3A mostra as estruturas de alguns dos principais tensoativos aniônicos utilizados na composição de detergentes (YU et al., 2008).

Os tensoativos não iônicos:

É a segunda classe de tensoativos mais produzida em volume, ficando atrás, somente, dos tensoativos aniônicos. Não ionizam em água, pois seu grupo hidrofílico é do tipo não ionizável. Em geral o grupo hidrofílico destes tensoativos são alcoóis, fenóis, éteres, ésteres ou amidas. A grande maioria destes tensoativos tem como sua parte hidrofílica uma cadeia de polietileno glicol, obtida por policondensação do óxido de etileno, são chamados tensoativos polietoxilados. Os principais representantes dos polietoxilados são os alcoóis etoxilados (AE), sendo muito usados também, alquilfenóis etoxilados (APE), ésteres metílicos etoxilados (MEE), aminas etoxiladas e amidas etoxiladas. Nos últimos anos, glicosídeos têm sido utilizados como parte hidrofílica de tensoativos não iônicos, em virtude da sua baixa toxicidade. Os alquís poliglicosídeos (APG) são os principais representantes dos tensoativos com cabeças glicosídicas. As estruturas principais de agentes

tensoativos não iônicos utilizados em formulações de detergente são dadas na Figura 3B (SALAGER, 2002).

A principal vantagem apresentada pelos tensoativos não iônicos, quando comparados com os tensoativos aniônicos é o fato de não serem sensíveis a água dura, já que os mesmos não precipitam na presença de íons divalentes (YU et al., 2008).

Tensoativos catiônicos:

Nestes tensoativos, a cabeça polar é necessariamente um cátion, que quase sempre é um composto nitrogenado. O contra-íon é, na grande maioria das vezes, um íon haleto ou metanossulfato. Quando em água, os tensoativos catiônicos se dissociam em um cátion anfifílico e seu respectivo ânion.

Com um custo de produção maior que o dos tensoativos aniônicos, os tensoativos catiônicos são utilizados apenas quando não existe nenhum substituto mais barato, ou seja, como agente bactericida, ou como agente antiestático e amaciante (SALAGER, 2002).

Sais de amônio quarternário (quats) são muito utilizados como agente antiestático, principalmente o cloreto de dioctadecil dimetilamônio. Sais de amônio quaternário, quats etoxilados, são utilizados como amaciante de tecidos de uso doméstico. Os amaciantes funcionam reduzindo o atrito entre as fibras, e entre as fibras e a pele, e, portanto, podem também serem utilizados como condicionadores de cabelo. As estruturas de alguns tipos de quats são mostradas na figura 3C (YU et al., 2008).

Tensoativos Anfôteros

Nestes tensoativos, o grupo hidrofílico apresenta dissociação, tanto em cátions, como em ânions, e por esta propriedade, esta classe de tensoativos é denominada anfótera ou *zwitteriônica*. Os tensoativos anfóteros comerciais são em sua grande maioria de origem sintética, tais como as betaínas e sulfobetaínas,

contudo algumas substâncias naturais apresentam as mesmas propriedades, tais como aminoácidos e fosfolípidos. Agentes tensoativos anfotéros são, em geral, bastante caros e, portanto, a sua utilização é limitada a aplicações muito especiais, tais como cosméticos, onde a sua elevada compatibilidade biológica e baixa toxicidade, é de grande importância (figura 3D) (SALAGER, 2002).

As duas últimas décadas têm visto a introdução de novas classes de substâncias tensoativas, tais como surfactantes poliméricos e os surfactantes gêmeos (denominação que classifica os tensoativos diméricos), com propriedades significativamente distintas das classes supracitadas (SALAGER, 2002, SCHRAMM *et al*, 2003). O surgimento de novas classificações para tensoativos é, notavelmente, fruto da busca por novas substâncias tensoativas com propriedades cada vez mais específicas, fato que promove uma busca incansável por variações na estrutura dos tensoativos.

4.2 A IMPORTÂNCIA DOS TENSOATIVOS

Desde a grande ascensão da indústria petroquímica, que ocorreu em meados do século XX, vêm notando-se um crescimento exponencial da indústria de tensoativos. Como resultado deste crescimento vertiginoso, os tensoativos estão atualmente entre o maior volume de produtos químicos sintéticos produzidos globalmente. De fato, o atual volume estimado de produção é superior a 12 Mt/a, com um crescimento anual esperado de 3-4% (BEACH et al., 2012).

Segundo relatório da BAIN & COMPANY (2014) em 2012, o mercado mundial de tensoativos atingiu cerca de 26,9 bilhões de dólares. A participação do Brasil no mercado de tensoativos é crescente. Em 2012, esse mercado alcançou 1,5 bilhões de dólares, tendo crescido cerca de 7% ao ano entre 2009 e 2012. Projeta-se que o mercado mundial de tensoativos cresça 4,2% ao ano até 2020. As principais regiões/países que devem contribuir para o crescimento são China, África e América Latina. Esses dados demonstram a rentabilidade do mercado de tensoativos, bem como a importância que tem se dado a investimentos nesta área.

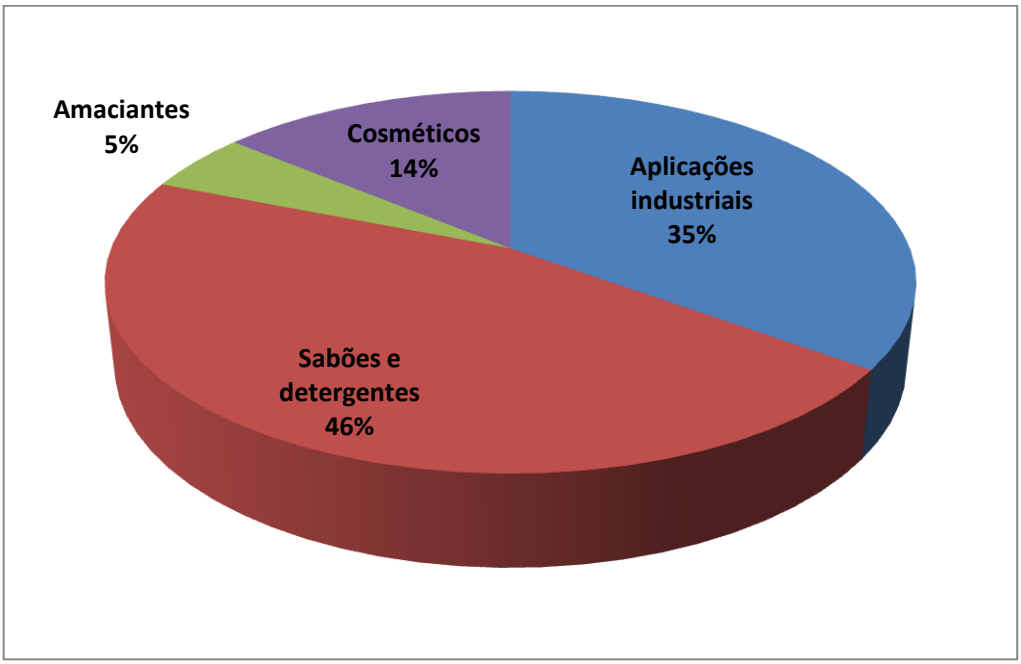
Tensoativos são substâncias cotidianamente utilizadas em diversas aplicações domésticas, eles são a base dos produtos de limpeza (tais como

detergentes, sabões, amaciantes de roupa, entre outros) e de higiene pessoal (shampoo, sabonete, pasta de dente, etc.). Devido a suas notáveis propriedades, os tensoativos são ingredientes em muitos produtos industrializados, bem como uma infinidade de aplicações industriais, por exemplo: indústrias de alimentos, aditivos para combustíveis e lubrificantes, tintas, têxteis, de fibras, de processamento mineral, de petróleo, de plásticos, de produtos farmacêuticos, de agroquímicos de corantes, revestimentos e adesivos, e em filmes fotográficos. Eles também podem ser encontrados ao longo de um amplo espectro de sistemas biológicos e aplicações médicas, técnicas de remediação do solo e outras aplicações ambientais, de saúde e de segurança (SCHRAMM et al., 2003, BRANDÃO, 1999).

A maior utilização dos tensoativos se concentra na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), 46% de todo o volume de tensoativo produzido. Todavia merece destaque também, a indústria de petróleo e a indústria de cosméticos e produtos de higiene pessoal, como demonstrado no gráfico na figura 4 (NITSCHKE & PASTORE, 2002; BEACH et al., 2012).

No Brasil, os tensoativos são utilizados pelos setores de produtos de limpeza doméstica (aproximadamente 61% em volume), uso industrial e comercial (aproximadamente 22% em volume) e pelo setor de cosméticos e produtos de higiene pessoal (13% em volume) (BAIN & COMPANY, 2014).

Figura 4: Aplicação dos tensoativos e sua parcela de participação no mercado em 2006 (adaptado de BEACH et al., 2012).



Além das diversas áreas citadas acima, os tensoativos e suas notáveis propriedades despertam a curiosidade de cientistas em áreas puramente acadêmicas. Substâncias tensoativas são vitais em muitos sistemas biológicos. Por exemplo, tensoativos conhecidos como lipídeos formam o principal componente das membranas celulares, as quais devem a estes a sua estrutura (BRANDÃO, 1999).

O grande consumo de tensoativos, associado ao grande leque de aplicações nas diversas áreas tem impulsionado a indústria de tensoativos a produzir moléculas com aplicações cada vez mais específicas e sofisticadas. Nos últimos dez anos, novas moléculas tensoativas têm aparecido a um ritmo relativamente rápido. Este crescimento da síntese de tensoativos segue paralelo a ênfase no aumento do desempenho básico de formulações tensoativas e ao fornecimento de novas tecnologias de surfactantes para uma variada gama de aplicações. Neste contexto a busca por diversas fontes de matéria-prima para compor as estruturas cabeça e calda de substâncias tensoativas constitui um desafio para a ciência dos tensoativos. Para tanto, modelos moleculares, simulações de computador e estudos das correlações estrutura-atividade são as principais ferramentas que a ciência dos tensoativos utiliza para promover a criação de novos tensoativos com uma ampla variedade morfológica (BEACH et al., 2012; SCHRAMM et al, 2003).

4.3 BIODEGRADABILIDADE DOS TENSOATIVOS E IMPACTOS AMBIENTAIS

A maior parte de todo agente químico produzido pelo homem é lançado no meio ambiente (solo e águas naturais). Um destaque é dado para os efluentes de estações de tratamento de esgoto (ETAR) e efluentes da indústria que são lançados em regiões de água doce ou marinhas. A crescente utilização de tensoativos pelo homem coloca esta classe de substâncias dentre um dos principais vilões que oferecem sérios riscos o meio ambiente (SCOTT & JONES, 2000).

Os sabões são tensoativos naturais, por esta razão surfactantes sustentáveis, e por muito tempo supriu as necessidades nas diversas aplicações que requeriam o uso de tensoativos. Contudo, o aumento na diversificação de aplicações para os tensoativos tornou os sabões inapropriados para uma série de aplicações, principalmente pela sensibilidade desses tensoativos ao pH e a água dura. Estas deficiências têm sido uma importante força motriz para o desenvolvimento de tensoativos sintéticos. Alquil sulfatos naturais foram introduzidos pela primeira vez em detergentes para a roupa em torno de 1932. Em seguida, os tensoativos de baixo custo chamados alquilbenzeno sulfonatos se tornaram o carro-chefe da produção tensoativos sintéticos (YU et al., 2008).

O grande problema da aplicação dos sulfonatos de alquilbenzeno (ABS) esta associado a sua cadeia ramificada, que impede a degradação do mesmo por migrooganismos. Esta incapacidade de ser degradado por organismos vivos foi um dos primeiros alertas à contaminação ambiental por tensoativos. O acúmulo de ABS em rios é o responsável por espumas que aparecem principalmente nas épocas de baixa pluviosidade. Pensando em uma alternativa menos agressiva ao meio ambiente, os sulfonatos de alquilbenzeno lineares (LAS) se mostraram um substituto eficiente para o ABS. Hoje a síntese de tensoativos está intrinsecamente ligada à eficiência e a biodegradabilidade dos mesmos (YU et al., 2008).

Balson & Felix (1995) definem a biodegradação como a destruição de um produto químico por a atividade metabólica dos microrganismos. Scott & Jones (2000) subdividem a biodegradação em dois estágios: 1) primário e 2) final. A degradação primária pode ser definida como tendo ocorrido quando a estrutura de um tensoativo sofre mudança para uma molécula que não possui mais suas propriedades tensoativas. Já a degradação final é dada quando uma molécula de

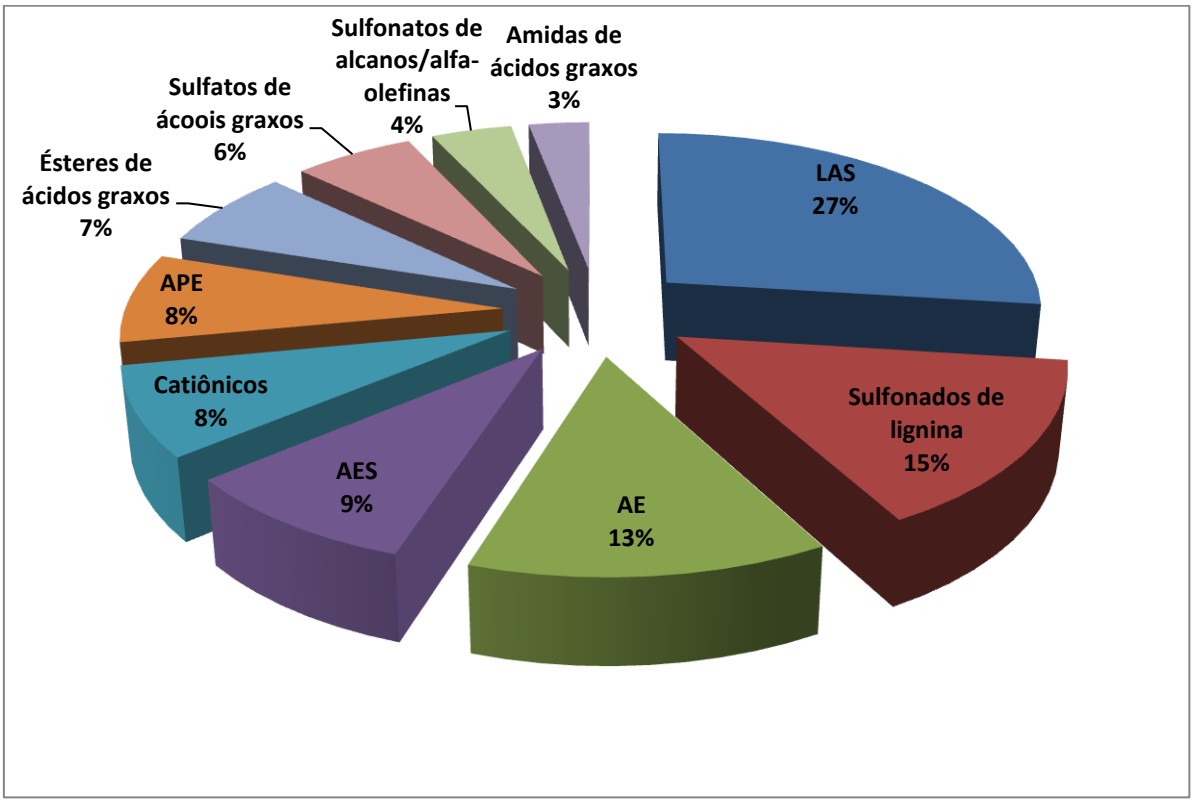
tensoativo é totalmente convertida em CO_2, CH_4, água, sais minerais e biomassa. Compreender a mecânica da biodegradação de tensoativos é, no mínimo, essencial para o desenvolvimento de tensoativos sustentáveis.

Em virtude da grande preocupação com a toxicidade e persistência de tensoativos no meio ambiente, vários estudos tem sido desenvolvidos visando compreender os mecanismos de biodegradação dos principais tensoativos disponíveis no mercado. Grande parte da informação disponível refere-se ao lançamento de tensoativos para as águas superficiais e solo (SCHRAMM et al., 2003).

Os problemas relacionados a biodegradação de tensoativos, historicamente, estão associados diretamente com a substituição dos sabões por tensoativos sintéticos, que ocorreu num período de transição de aproximadamente 30 anos, entre 1940-1970. Neste meio período, a produção de tensoativos sintéticos alcançou a marca de 45 milhões de toneladas por ano, já o uso de sabões caiu de 45 milhões de toneladas por ano, para a marca de 0,6 milhões de toneladas por ano. Durante este período, houve também uma transição do uso de detergentes domésticos sólidos (pós) para os líquidos. Até 1960, o principal surfactante utilizado na detergência era tetrâmero de sulfonato de propilbenzeno (PT benzeno), um tensoativo da família dos ABS. Foi nessa época que os problemas de tratamento de esgoto começaram a surgir, acompanhados dos problemas de formação de espuma em rios. Enquanto que PT benzeno era descarregado em sistemas de água verificou-se que o mesmo apresentava resistência à degradação por bactérias, devido à cadeia de alquilíca ramificada (SCOTT & JONES, 2000).

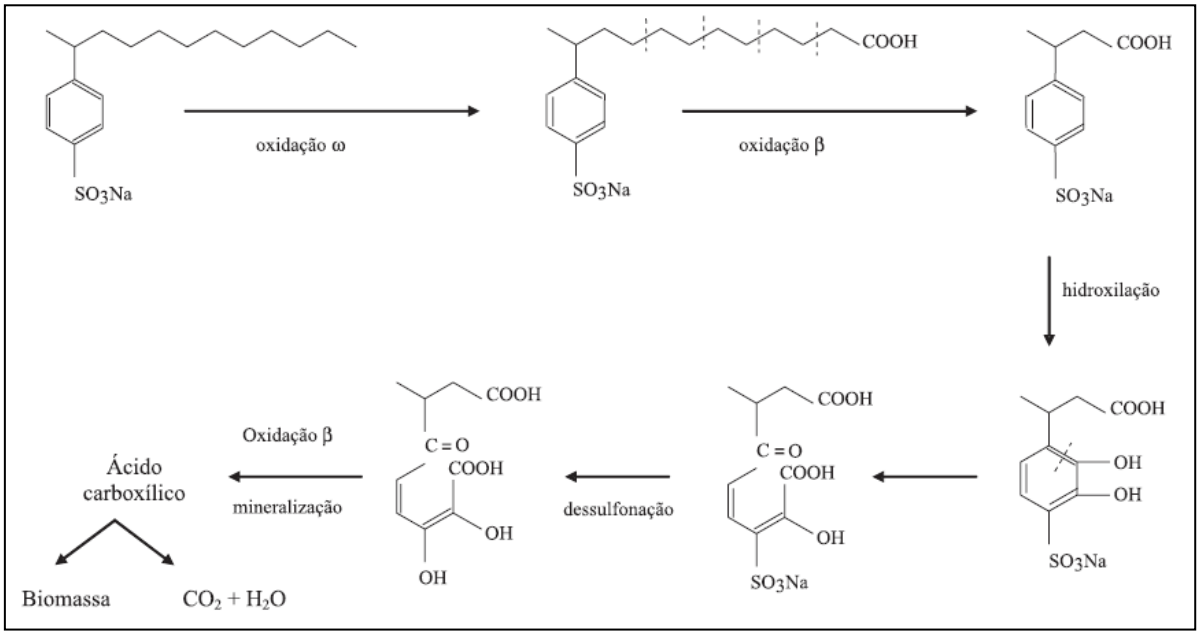
A proibição do PT benzeno forçou a indústria de tensoativos a desenvolverem surfactantes biodegradáveis. Neste cenário, os LAS surgiram como uma alternativa ambientalmente compatível. A parcela de LAS na produção de tensoativos de diversos tipos, nos EUA, Japão e na Europa ocidental é mostrado na figura 5. Em 1994, a produção de LAS nos EUA, Europa Ocidental e Japão foi 8,4 milhões de toneladas por ano. Não é de surpreender, que uma grande parte da literatura esteja centrada nos problemas ambientais decorrentes do uso de LAS (SCOTT & JONES, 2000).

Figura 5: Produção de diferentes tensoativos usados nos EUA, Japão e Leste Europeu em 1982 (reproduzido de SCOTT & JONES, 2000).



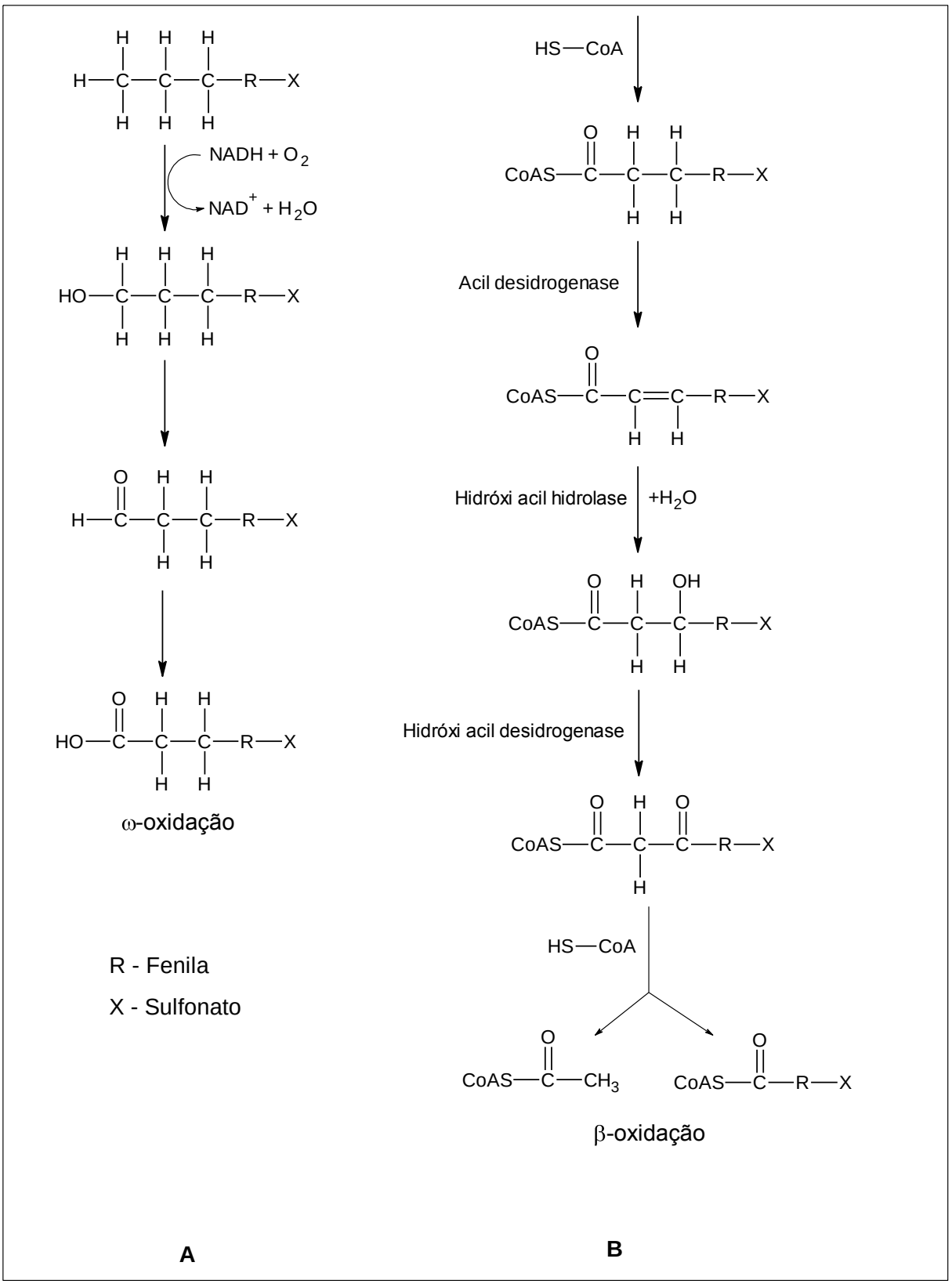
O LAS é um tensoativo considerado biodegradável por apresentar níveis de remoção na ordem de 98 a 99% (CARVALHO, et al., 2006). Tendo em vista a biodegradabilidade de LAS, o seu mecanismo de biodegradação foi bem estudado, e hoje, já é bem conhecido. As etapas da degradação de LAS por microoganismos envolvem a degradação da cadeia alquilíca linear, do grupo sulfonato e, finalmente, o anel de benzeno resultando em CO_2, água e sais minerais ao fim de todo processo, Figura 6.

Figura 6: Degradação aeróbica de LAS (Reproduzida de CARVALHO et al., 2006).



A biodegradação pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, ocorre a quebra da cadeia hidrofóbica do tensoativo. Essa modificação estrutural do tensoativo altera suas propriedades, diminuindo alguns de seus efeitos indesejáveis no meio ambiente, tais como a formação de espumas. A quebra da cadeia hidrofóbica tem início com a oxidação do grupo metila terminal transformando-se através da oxidação enzimática (oxidação ω) em álcool, aldeído e, posteriormente, em ácido carboxílico (Figura 7A). Por sua vez, o ácido carboxílico é submetido à oxidação β que é catalisada por enzimas alcano monooxigenase e deidrogenases. Esse mecanismo de degradação ocorre predominantemente na natureza (Figura 7B) (CARVALHO et al., 2006).

Figura 7: Mecanismo de oxidação (A) ω e (B) β da cadeia alquílica durante a degradação do tensoativo (Reproduzida de CARVALHO et al., 2006).



Na segunda etapa, os produtos resultantes da degradação são transformados em CO_2, água e sais minerais. A segunda etapa da degradação de LAS tem início com a perda do grupo sulfonato. Por hora, há três mecanismos propostos para desulfonação de acordo com as reações seguintes (SCOTT & JONES, 2000).

(I) Dessulfonação hidroxiativa

$$RSO_3H + H_2O \rightarrow ROH + 2H^+ + SO_3^{2-}$$

(II) Monooxigenase catalisada sobre condições ácidas

$$RSO_3H + O_2 + 2NADH \rightarrow ROH + H_2O + SO_3^{2-} + 2NAD^+$$

(III) Dessulfonação redutiva

$$RSO_3H + H^+ + 2NADH \rightarrow RH + H_2SO_3 + SO_3^{2-} + NAD^+$$

Com relação a biodegradação de LAS é notável que a mesma depende de uma série de fatores, tais como o tipo de cultura bacteriana, concentração de oxigênio dissolvido, complexação com tensoativos catiônicos provenientes, por exemplo, de amaciantes de roupa, formação de sais insolúveis de cálcio e magnésio, presença de outros nutrientes orgânicos, variação do pH durante a degradação aeróbica, temperatura e estrutura do grupo alquilbezeno (CARVALHO, et al., 2006). A degradação de LAS aumenta com o aumento da cadeia alquílica, entretanto isômeros que possuem o grupo sulfonil no meio da cadeia são mais resistentes a degradação, e muitas vezes liberam no ambiente alquibezenos lineares como subproduto da degradação. Segundo estudos realizados por JIMENEZ et al., (1991), a biodegradação completa de LAS é somente possível pelo efeito sinérgico da cooperação de um conjunto de bactérias, devido as limitações metabólicas individuais de cada microorganismo. Eles observaram que, do conjunto de bactérias que degradam LAS, três membros são responsáveis por promoverem a oxidação da cadeia alquílica, mais quatro membros são essenciais para a mineralização do anel aromático.

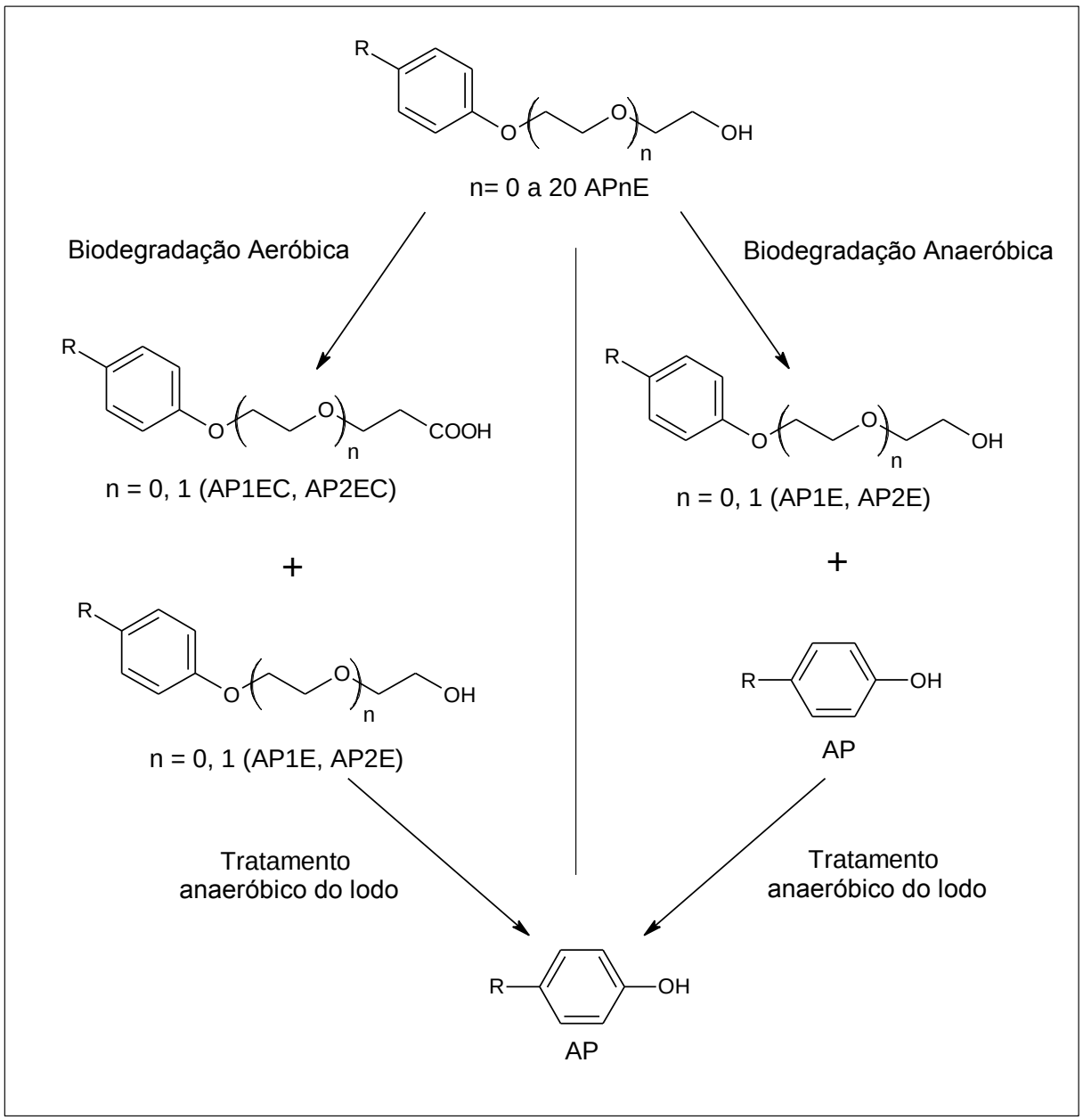
Outra alternativa biodegradável, que foi por muito tempo utilizada como uma alternativa aos ABS, foram os etoxilados de alquilfenol (APE), com um desempenho

melhor que os etoxilados de alcoóis (AE), a produção de APE chegou a marca de 500.000 toneladas por ano. APEs são utilizados em produtos químicos detergentes, tintas, pesticidas, têxteis, na recuperação de petróleo, metalurgia e produtos pessoais. As formulações comerciais geralmente contêm misturas de APEs (cadeias de diferentes comprimentos e isômeros), contudo há uma predominância dos grupos nonil e octil (YU et al., 2008; SCOTT & JONES, 2000).

Os APEs possuem um mecanismo de biodegradabilidade muito parecido com os LAS, eles sofrem todas as etapas da biodegradação primária observada para os LAS, contudo os produtos metabólicos resultantes não são facilmente degradados no meio ambiente, e ainda possuem elevada toxicidade (YU et al., 2008).

Em 1984 descobriu-se que os produtos de degradação dos APEs são significativamente mais tóxicos para os organismos aquáticos do que o APE em si. A biodegradação de APEs leva ao encurtamento da cadeia etoxilada alquilfenóis carboxilados, que conduzem, em última etapa a nonil e octilfenóis (figura 8), esses têm baixa solubilidade em água e adsorvem a sólidos e sedimentos suspensos (SCOTT & JONES, 2000). O nonilfenol (NP) é aproximadamente 10 vezes mais tóxico do que o seu precursor etoxilado (RENNER, 1997).

Figura 8: Via de biodegradação aeróbica e anaeróbica dos Alquilfenois etoxilados (APEs) (reproduzido de OLIVEIRA et al., 2007).



A exposição a nonilfenol pode provocar problemas como mal funcionamento das glândulas mamárias, testículos e diminuição da contagem de esperma masculino. Estes problemas são atribuídos ao fato do nonilfenol (NP) ser um desregulador endócrino, que tem como principal efeito imitar o hormônio estrogênio (SONNENSCHEIN & SOTO, 1998). Em meio aquático, efeitos tóxicos subletais de NP sobre o zooplâncton em águas naturais interfere na sua determinação de sexo e desenvolvimento (SHURIN & DODSON, 1997). Estes problemas estão levando a

proibições e restrições sobre o uso de APEs para aplicações domésticas e de limpeza industrial na Europa (SCOTT & JONES, 2000).

A biodegradação de APE é feita por bactérias do gênero *Pseudomonas* de origem marinha. Algumas outras espécies de bactérias Gram-negativas são capazes de degradar APE com nove a dez grupos etoxi. As linhagens de *Pseudomonas* são capazes de degradar até quatro ou cinco grupos etoxi, contudo outras espécies de bactérias que são incapazes de degradar APEs de cadeia longa são capazes de degradar APEs com mais de quatro ou cinco grupos em compostos com até dois grupos etoxi (SCOTT & JONES, 2000).

Surfactantes sintéticos têm uma ampla variedade de aplicações domésticas, industriais, agrícolas e de reparação e são, por isso, contaminantes importantes de muitos ambientes aquáticos (TURNER et al., 2011). Por este motivo, é de suma importância compreender os problemas ambientais diretamente ligados aos tensoativos no solo, ambientes aquáticos e principalmente a biota marinha, que está mais intensamente exposta aos efeitos tóxicos de substâncias tensoativas.

A toxicidade dos tensoativos naturalmente depende muito da sua estrutura. Tensoativos com cadeias alquílicas maiores no grupo hidrófobo geralmente apresentam maior toxicidade (SCHRAMM et al., 2003). Contudo, fatores bióticos, tais como a espécie, estágio de vida, ou estado nutricional são também de suma importância no que diz respeito à toxicidade dos tensoativos, afinal os diversos organismos reagem de maneira diferente aos diversos tensoativos, com efeitos adversos igualmente variados. Fatores bióticos, tais como concentração de oxigênio dissolvido, presença de outros contaminantes e adsorventes, são também de grande relevância para a toxicidade dos tensoativos, uma vez que tais fatores podem potencializar os efeitos nocivos dos tensoativos em certos organismos (TURNER et al., 2011).

As propriedades anfifílicas dos tensoativos, que são tão úteis para uma gama de aplicações, são também as principais responsáveis por efeitos deletérios à biota vulnerável. Logo é compreensível que os mecanismos de toxicidade dos tensoativos estejam intrinsecamente ligados as interação dos agentes tensoativos com as membranas, interações que envolvem desde penetração e interrupções na membrana celular, até a desnaturação de proteínas (TURNER et al., 2011; SCHRAMM et al., 2003).

Os impactos ambientais gerados por tensoativos se iniciam desde sua síntese até o consumo e descartes dos mesmos. Estes impactos ambientais envolvem a contaminação de recursos hídricos, do solo e, até mesmo, problemas com aquecimento global. Dentre os impactos ambientais gerados pelo ciclo de permanência dos tensoativos no meio ambiente podemos citar, quanto às fases de produção: alterações climáticas, destruição da camada de ozônio e emissões de gases do efeito de estufa (NO_x, CO_2, SO_2, hidrocarbonetos) que não podem ser totalmente evitados; quanto as fases de descarte de resíduos líquidos e sólidos, estão relacionados os problemas ligados a eutrofização e acidificação de rios e lagos (REBELLO, et al., 2014).

Desde a década de 60 estudos dos impactos ambientais promovidos por tensoativos à vida marinha já são descritos na vasta literatura dos tensoativos (REBELLO, et al., 2014). Dentre os efeitos biológicos observados em peixes expostos a concentrações elevadas de tensoativos podemos citar: interrupção de quimiorreceptores, ruptura epitelial branquial causando subsequente asfixia ou fracasso osmorregulatório, e alterações nas funções de diversos órgãos, tais como brânquias, rins, fígado, baço e intestino. Enquanto que a exposição a concentrações subletais de tensoativos provoca hiperplasia epitelial, estresse oxidativo e danos na camada mucosa de peixes, que os predispõem ao ataque microbiano (SUSMI et al., 2010).

Além dos efeitos danosos promovidos pela toxicidade dos tensoativos, a presença dos mesmos em ambientes aquáticos favorece a acumulação de substâncias potencialmente nocivas a vida aquática. DDT e triclorobenzeno são substâncias de alta toxicidade insolúveis em água, porém a presença de tensoativos na água permite a solubilização dos mesmos (KILE & CHIOU, 1989). O Dodecil sulfato de sódio (SDS) promove a acumulação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos HAP, uma vez que as bactérias que promovem a degradação de HAP preferem o SDS como substrato (TIEHM, 1994).

Apesar da maioria dos estudos a respeito das contaminações dos tensoativos estarem relacionados aos ambientes aquáticos, mesmo a baixas concentrações, tensoativos são capazes de alterar a física, química e biologia do solo de forma significativa, pelo que os processos de sorção desempenham. Surfactantes afetam principalmente as raízes das plantas suprimindo ou matando-as. O uso de água

contaminada com detergente para o cultivo reduz o teor de clorofila e taxa fotossintética em plantas de feijão (JOVANIĆ et al., 2010). A aplicação contínua de o agente tensoativo aniônico, LAS, no solo aumenta a atividade de ácidos, fosfatase alcalina, arilsulfatase, ao passo que a atividade de desidrogenase do solo é reduzida em exposição contínua LAS (SANCHEZ-PEINADO et al., 2009).

Os tensoativos também possuem efeitos nocivos sobre certas linhagens de bactérias essenciais para uma série de processos biológicos, incluindo a biodegradação de outras substâncias. Dentre as linhagens afetadas então *Acinetobacter junii* (IVANKOVIC et al., 2009), solubilizadoras de fosfato; *Nitrosomonas* e linhagens de *Nitrosospira,* oxidante autotrófica de amônia (BRANDT et al., 2001); e *Vibrio fischeri,* bioluminescente (LIMA et al., 2011). Os tensoativos promovem a lise da membrana celular e alterações no DNA de microoganismos (REBELLO et al., 2014).

Diante da série de impactos ambientais causados pelo imenso volume de tensoativos despejados em mares e rios, diversos trabalhos se dedicam a classificar o grau de toxicidade dos diversos tensoativos. Plassche et al., (2000), apresentaram uma classificação baseada no risco que um gama de sabões e tensoativos oferecem para o ambiente aquático, colocando-os na ordem de prioridade temos: LAS > alcoóis etoxilados > sulfatos de álcoois etoxilados > sabões. Já Grant et al. (1992), classificaram em seu trabalho a citotoxicidade dos tensoativos de a acordo com a natureza do grupo hidrofílico, onde obtiveram a seguinte ordem de prioridade: catiônico > aniônico > anfótero > não iônico. Logo é possível concluir que os tensoativos não iônicos que tenham estruturas mais próximas dos sabões ofereçam menor impacto ao meio ambiente.

O crescimento do pensamento sustentável vem regulamentando o uso de tensoativos ao longo dessas últimas décadas e a avaliação dos riscos ambientais requer o conhecimento da biodegradação e toxicidade destes produtos químicos. Há alguns temas comuns na biodegradação de tensoativos, tais como mecanismos para degradar as cadeias alquilícas que formam os grupos hidrofóbicos de todos os surfactantes comerciais. Sendo assim, a toxicidade de agentes tensoativos é razoavelmente previsível, de modo que é possível chegar a julgamentos razoáveis sobre os impactos de tensoativos no meio ambiente (SCHRAMM et al., 2003).

4.4 OS TENSOATIVOS VERDES

4.4.1 Definição dos tensoativos verdes

O principal problema do uso dos tensoativos em uma série de produtos e aplicações está relacionado com a utilização de compostos não biodegradáveis, que tem como conseqüências uma série de danos ao meio ambiente, como citado no item anterior. Para solucionar estes inconvenientes, novos tensoativos biodegradáveis denominados “tensoativos verdes”, foram desenvolvidos (MANIASSO, 2001). Esta nova classe de produtos biodegradáveis e biocompatíveis é uma resposta à crescente demanda dos consumidores por produtos que são "mais verdes", mais suaves e mais eficientes (BENVEGNU & SASSI, 2010). Definem-se os tensoativos verdes como moléculas anfifílicas de base biológicas obtidos da natureza ou sintetizadas a partir de matérias-primas renováveis.

Existe uma gama de incontáveis substâncias e substratos renováveis que podem ser utilizados como precursores para novos tensoativos verdes. Dentre eles destacam-se como matéria-prima para a parte hidrofóbica os triglicerídeos, como fontes de ácidos orgânicos e os esteróides; já no que se refere à parte hidrofílica, os açúcares, aminoácidos e também os triglicerídeos, como fonte de polióis. A combinação destas fontes de matéria-prima pode gerar uma infinidade de tensoativos com aplicações e propriedades das mais variadas possíveis. Incluem-se, ainda, a classe dos tensoativos verdes as fontes de matéria prima que são modificados através de mecanismos biossintéticos da comunidade biótica, tais como plantas, micróbios e fungos, estes mecanismos geram uma classe de tensoativos denominada biosurfactantes (REBELLO, et al., 2014; BEACH et al., 2012).

Há exemplo de tensoativos verdes que vem ganhado significativo destaque como um substituto dos produtos petroquímicos, são os tensoativos à base de açúcares, os alquil-glicosídeos, este são altamente biocompatíveis e gozam da aceitação no mercado. No que refere-se à parte hidrofóbica, os produtos naturais baratos são normalmente hidrocarbonetos de cadeia linear. Combinações de anéis aromáticos e grupos hidrófobos curtos e volumosos, como nonilfenol, são quase impossíveis de se encontrar entre os produtos naturais comuns. Todavia, incansáveis esforços pela busca de novas matérias primas renováveis para compor

tensoativos verdes com variações na parte hidrofóbica têm apresentado os esteróides e compostos alicíclicos como fortes candidatos (JOHANSSON & SVENSSON, 2001).

Para que um tensoativo verde tenha lugar no mercado, as tecnologias empregadas devem utilizar matérias primas sólidas e sustentáveis, devem ser produzidos de forma eficiente e devem possuir propriedades físico-químicas que são comparáveis ou superiores aos tensoativos petroquímicos, tudo mantendo um baixo custo de produção (BEACH et al., 2012).

2.4.2 Tensoativos naturais e seus análogos sintéticos

Segundo Holmberg (2001), chama-se de tensoativo natural todo o tensoativo obtido diretamente de uma fonte natural. A fonte pode ser de origem animal ou vegetal e o produto obtido por algum tipo de processo de separação, tal como extração, precipitação ou destilação. Nenhuma síntese orgânica deve estar envolvida, nem mesmo no tratamento pós-venda. Logo, é difícil achar na natureza substâncias que preencham todos esses requisitos. Contudo é válido salientar que a natureza possui uma fonte quase que inesgotável de substâncias com propriedades tensoativos, tanto no reino animal, quanto no reino vegetal. Todavia, o fator que trabalha contra a produção de tensoativos verdadeiramente naturais é o custo do trabalho. Os produtos estão normalmente presentes em pequenas quantidades, e o processo de separação tende a ser tedioso. Na maioria dos casos, o custo de separação e isolamento é, de longe, muito superior ao custo dos tensoativos sintéticos, equivalentes de fabricação.

Dentre a imensa fonte de tensoativos naturais, que em poucos casos atendem todos os pré-requisitos para serem chamados de naturais estão os lipídeos simples (a exemplo dos ésteres de ácido carboxílico), lipídeos complexos (ésteres de ácidos graxos contendo fósforo, base nitrogenadas, e/ou açúcar) e ácidos biliares, tais como ácido cólico e deoxicólico, aescina, lecitina (HOLMBERG, 2001), taninos, rhamnolipídeos, surfactina e saponina (TORRES et al., 2011).

Em meio a todas as classes de tensoativos naturais citadas anteriormente as saponinas estão entre as mais estudadas, o número de trabalhos listando o isolamento e purificação de saponinas refletem esse interesse. As saponinas são

largamente encontrado em plantas como *Sapindus mukorossi*, soja (BERHOW et al., 2000), a casca de *Quillaja* (MITRA & DUNGUN, 1997) e *Fagonia indica* (SHAKER et al., 1999). A castanha obtida de árvores de *Sapindus mukorossi* e *S. emarginatus* é comumente conhecido como 'soapnut' ou 'ritha' e cerca de 10% do seu peso se constitui de saponinas (GHAGI et al., 2011).

Contudo, o isolamento do produto homogêneo puro na presença de um isômero é extremamente difícil, especialmente para grandes quantidades de material. Além disso, quando se trata de lipídeos, a estrutura pode ser alterada durante sua extração e purificação (MANIASSO, 2001).

A grande maioria dos tensoativos disponíveis no mercado são sintetizados a partir de derivados de petróleo. Entretanto, o crescimento da preocupação ambiental entre os consumidores, combinado com novas legislações de controle do meio ambiente levaram à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos existentes (NITSCHKE & PASTORE, 2002). Produtos com o selo de “amigos do meio ambiente” tem sido preferidos em detrimento dos tensoativos sintéticos (McCLEMENTS et al., 2013).

O emprego, quase sempre, dos mesmos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos além das dificuldades intrínsecas dos processos de extração e isolamento limitam a obtenção de tensoativos naturais (SCHRAMM et al., 2003). O aumento da demanda por tensoativos mais eficientes para uma série de aplicações colocou os tensoativos sintéticos à frente das formulações tensoativas, contudo os impactos ambientais promovidos pelo uso de surfactantes sintéticos fez esta indústria se reinventar novamente, pensando em substâncias biodegradáveis de fontes sustentáveis, os tensoativos verdes. A síntese de tensoativos, atualmente, busca moléculas cada vez mais próximas dos tensoativos naturais. Logo, variações estruturais objetivam potencializar as propriedades de tensoativos naturais através da síntese de miméticos ambientalmente compatíveis.

As estratégias para a síntese de tensoativos estão fundamentadas na junção de um grupo hidrofílico (cabeça) a um grupo hidrofóbico (cauda) gerando uma molécula anfifílica que pode ser ainda modificada ou utilizada diretamente. As propriedades dos tensoativos são, em grande parte, determinadas pela carga do grupo cabeça e pela relação da parte hidrofílica com a parte hidrofóbica da molécula. Tensoativos sintéticos requererem uma minuciosa seleção do par hidrófilo

e hidrófobo, de modo que eles podem ser prontamente sintetizados com purificação mínima e com propriedades ótimas para uma determinada aplicação (BEACH et al., 2012).

Segundo Rocha (1999),

> “Apesar de um composto não ter de ser necessariamente produzido por catálise biológica para ser biodegradável, existe a tendência para aproximar a produção do “natural”, sempre que possível, atendendo ao sagrado princípio, segundo o qual a Natureza, por si só, tem capacidade de desfazer o que faz.”

Seguindo esta linha de pensamento, uma série de produtos naturais têm sido utilizados como precursores na síntese de tensoativos, objetivando assim, diminuir os efeitos nocivos ao meio ambiente.

Um dos principais hidrófobos naturais utilizado na síntese de tensoativos verdes são os ácidos graxos. A natureza oferece uma riqueza de matérias-primas renováveis e altamente úteis como gorduras e óleos, principal fonte de ácidos graxos. A combinação desses precursores com outras substâncias permite uma ampla variedade de materiais tensoativos, todos eles, com estruturas potencialmente biodegradáveis (JAKOB et al., 2010)

A composição de ácidos graxos no óleo é determinada pela fonte do óleo. As fontes animais, por exemplo, banha e sebo, são caracterizados por concentrações elevadas de ácidos graxos saturados, enquanto fontes marinhas (óleos de peixe) caracterizam-se por ácidos graxos insaturados. A composição de ácidos graxos de origem vegetal varia dependendo de origem vegetal e tipo. As principais fontes de ácidos graxos de origem vegetal têm sido as sementes de soja, colza, girassol e linhaça. O uso da engenharia genética tem feito melhorias na produção de óleos objetivando o desenvolvimento de culturas ricas em determinado padrões de ácidos graxos. As modificações genéticas têm trabalhado também para controlar a produção de óleos em plantas ricas em óleos alternativos, diversificando assim, as estruturas de ácidos graxos para se obter novos hidrófobos potencialmente úteis (JOHANSSON & SVENSSON, 2001)

> “O Brasil apresenta grandes vantagens para produção de oleaginosas, pois apresenta geografia favorável, situa-se em uma região tropical, com altas taxas de luminosidade e

> temperaturas médias anuais. Associada a disponibilidade hídrica e regularidade de chuvas, torna-se o país com maior potencial para produção dessas sementes (SANTOS, et al., 2007).”

Essas condições favoráveis fazem do Brasil um potencial produtor de fontes de matéria-prima sustentável para a síntese de tensoativos. Ou mesmo, numa perspectiva mais otimista, nos faz responsáveis por liderar a produção de tensoativos verdes, logo investimentos consideráveis na indústria de tensoativos sustentáveis se fazem necessário.

A maioria dos óleos e gorduras de origem animal ou vegetal são os triglicéridos. Triglicéridos naturais contêm no geral: ácido palmítico (C16 simbolizado como: 0, ou seja, 16 átomos de carbono, sem insaturação), esteárico (C18: 0), oléico (C18: 1), linoléico (C18: 2) e linolênico (C18: 3), que são encontrados em diferentes proporções a depender da fonte (SALAGER, 2002).

Ácidos de cadeia curta, tais como butírico (C4:0) podem ser obtidos como produto de degradação da manteiga, já o capróico (C6:0), caprílico (C8:1) cáprico (C10:0) são encontrados, particularmente, no leite de caprinos. Entretanto ácidos graxos com cadeias entre C12 - C18 de origem natural são os que possuem maior importância para o emprego na síntese de tensoativos (SALAGER, 2002).

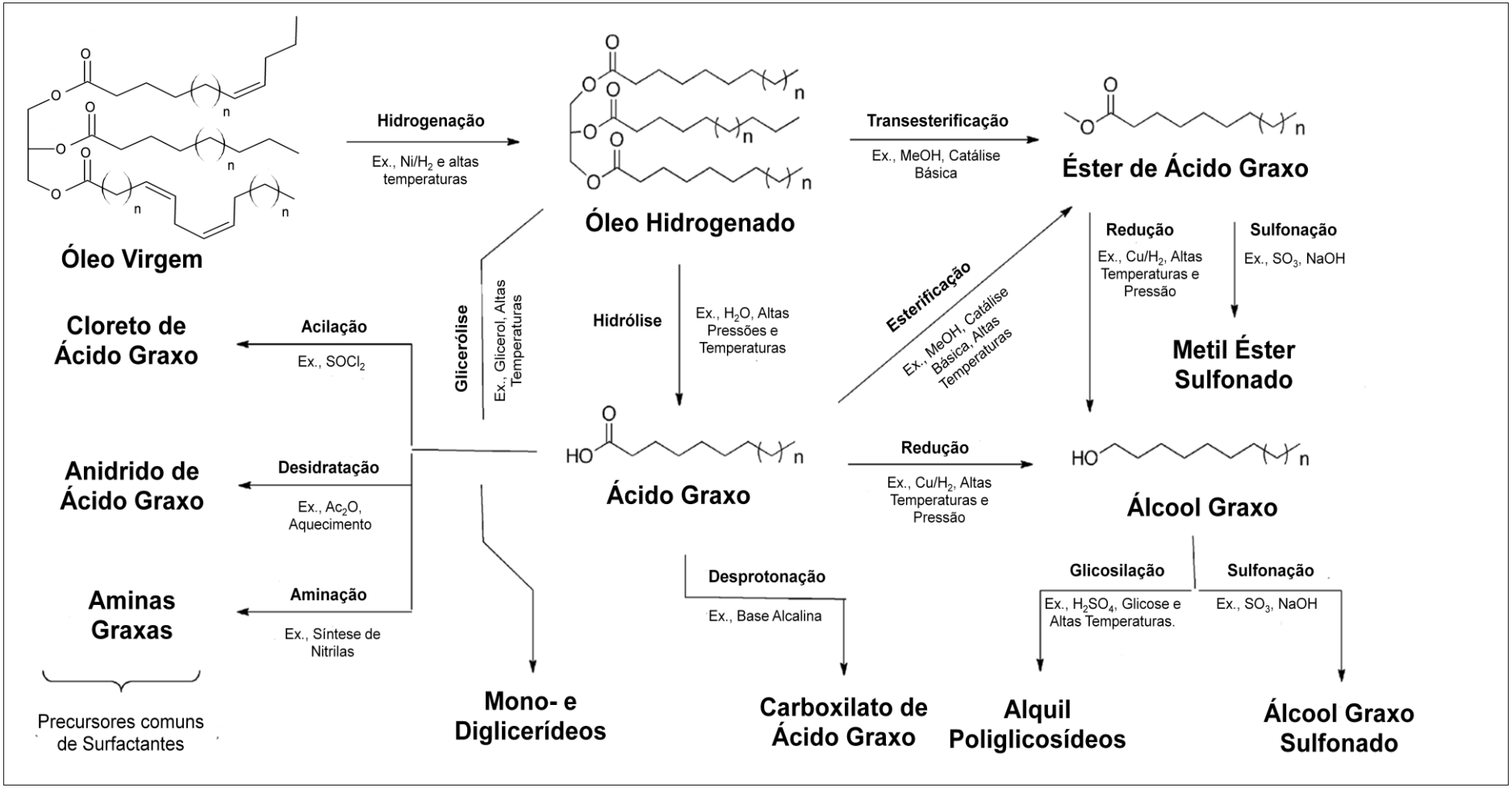
Os ácidos graxos com C18 são encontrados em óleos vegetais de baixa viscosidade, tais como milho, amendoim, sementes de linho, soja, e óleo de girassol. Os ácidos com C16 são encontrados no óleo de palma, e também no óleo de fígado de cetáceos, como as baleias. Entretanto muitas tecnologias requerem tensoativos com cadeias mais curtas. Portanto, as fontes de ácidos graxos naturais mais importantes produção de tensoativos são o óleo de palmiste, e óleo de coco, que possuem percentagens elevadas (>70%) de ácidos graxos com caudas de 14 carbonos ou menos de comprimento. Devido à sua proporção significativa de C12, os óleos de palmiste e coco são muitas vezes chamados como óleos láuricos. A produção de óleo de palmiste e óleo de coco estão vinculadas ao cultivo e refino da palma, *Elaeis guineensis*, e do coqueiro, *Cocos nucifera*, respectivamente. Enquanto o óleo de palma é extraído a partir da polpa do fruto de palma, PKO é extraído do núcleo do fruto. Da mesma forma, o óleo de coco é extraído da copra ou da carne do coco (BEACH et al., 2012). A tabela 1 ilustra a percentagem dos principais ácidos graxos.

Tabela 1: Composição de ácidos graxos (%) de alguns triglicerídeos (Adaptada de SALAGER, 2002).

Ácido graxo	Fonte de Óleo Vegetal							Fonte de Gordura Animal		
	Coco	Amêndoa	Amendoim	Soja	Oliva	Milho	Palma	Suína	Bovina	Manteiga
Caprílico	07	04	-	-	-	-	-	-	-	01
Cáprico	08	04	-	-	-	-	-	-	-	03
Láurico	48	50	-	-	-	-	-	-	-	04
Mirístico	17	16	-	-	-	-	01	01	02	12
Palmítico	09	08	11	11	14	12	46	26	35	29
Esteárico	02	02	03	04	03	02	04	11	16	11
Oléico	06	12	46	25	68	27	38	49	44	25
Linoléico	03	03	31	59	13	57	10	12	02	02
Linolênico	-	-	02	08	-	01	-	01	-	-

É válido salientar que os ácidos graxos provenientes de fontes naturais obedecem a um padrão decorrente das rotas biosintéticas que os originam. Logo podemos destacar algumas características comuns aos ácidos graxos naturais, como número par de átomos de carbono, cadeias lineares com o grupo ácido na extremidade, apresetam uma conformação incomuns, ou seja, a maioria das insaturações C=C, são do tipo *Z*, e em cadeias polinsaturadas as ligações duplas não são conjugados (SALAGER, 2002). A figura 9 mostra algumas das principais transformações feitas em ácidos graxos para a obtenção surfactantes.

Figura 9: Principais rotas de transformação de óleos vegetais em tensoativos (Reproduzido de HOLMBERG, 2001).

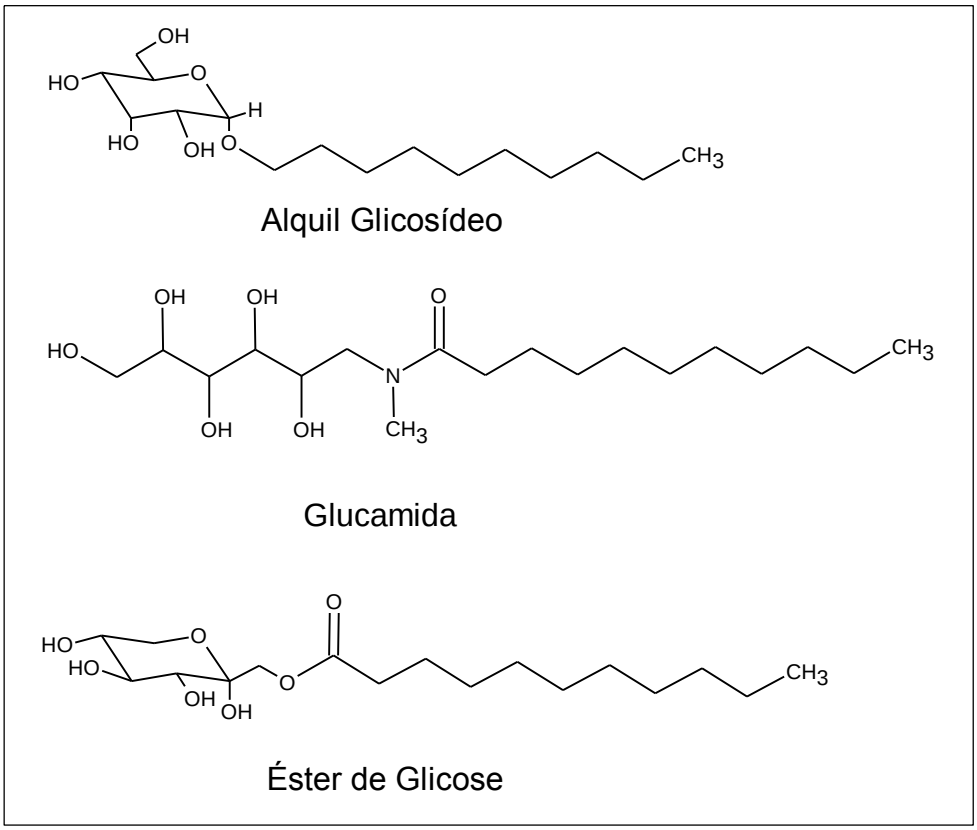


Outras substâncias têm sido utilizadas como hidrófobos tais como os derivados de alquilfenóis isolados a partir do líquido da castanha de caju (LCC). O LCC é rico em ácido anacárdico, que tem sido modificado para fornecer substâncias com propriedades tensoativas. Sulfonações e conversões em anacardato de sódio são algumas das modificações promovidas no ácido anacárdico. Cardol e cardanol, muito presente no LCC, também têm sido explorados como fonte de matéria prima para a produção de tensoativos. As hidroxilas fenólicas de cardol e cardanol podem ser glicosiladas fornecendo propriedades significativamente atraentes para a utilização desses em água. Sulfonações também foram empregadas para gerar alquilbenzeno sulfonatos. Cardanol etoxilado apresentou biodegradabilidade superior ao surfactante nonilfenol etoxilado (BEACH et al., 2012).

Não só novas fontes de hidrófobos renováveis têm sido estudadas, mas também novas fontes de hidrófilos, dentre eles destacam-se os polióis e carboidratos. Vários tipos de açúcares ou de polióis derivados de açúcares têm sido utilizados como cabeça polar de agentes tensoativos. Alcanoatos de sorbitano e alcanoatos de sorbitano etoxilados, que são bem conhecidos sob os nomes comerciais de Span e Tween, são também muito empregados para uma série de aplicações. Nos últimos anos, tem havido um foco em três classes de tensoativos com um açúcar ou um poliol derivado de açúcar como grupo de cabeça polar: alquilpoliglicosídeos (APGs), glucamidas de alquila e ésteres de açúcar. Estruturas representativas dos três tipos de agentes tensoativos são mostradas na figura 10 (HOLMBERG, 2001).

As principais fontes de matéria-prima renováveis para polióis e carboidratos são: óleos vegetais, para a obtenção de glicerol; cana-de-açúcar e beterraba, para a produção de sacarose; e por fim milho, trigo, batata e mandioca de onde se obtêm glicose por hidrólise enzimática do amido. A produção de glicerol provém, em quase sua totalidade, do refino de triglicerídeos, estima-se que a produção glicerol margeia a casa dos 1,2 milhões de tonelada por ano, parte da produção de glicerol deriva da hidrólise de glicose. Já a produção de sacarose, amido e glicose tem origem das commodities agrícolas e a produção destes precursores sintéticos gira em torno de 150, 40 e 30 milhões de toneladas por ano, respectivamente (BEACH et al., 2012).

Figura 10: Tensoativos derivados de polióis e carboidratos (Adaptado de HOLMBERG, 2001).

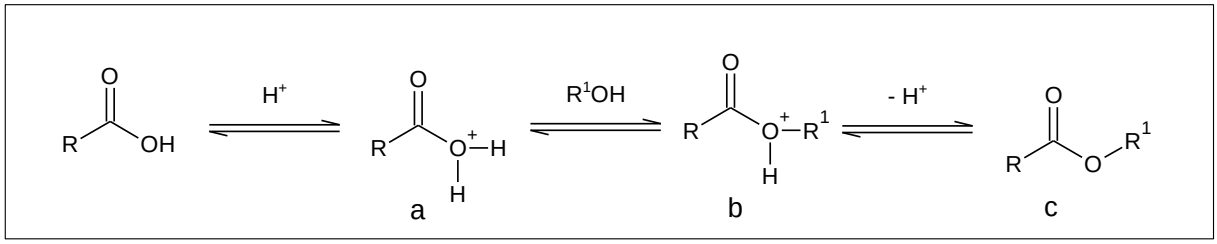


A natureza possui uma fonte inesgotável de precursores sintéticos que podem ser empregados na síntese de tensoativos verdes. O que nos dá um potencial infindável de modificações químicas para a geração de um leque de tensoativos com as mais diversas propriedades e aplicações. Contudo, na maioria das vezes, fatores como custo, disponibilidade e composição química podem limitar a implementação de matéria-prima sustentável. Logo investimentos e pesquisas por culturas alternativas de plantas, plantas modificadas, melhoria nas tecnologias de obtenção e nas estratégias sintéticas são essenciais para tornarem a indústria dos tensoativos mais limpa (BEACH et al., 2012).

A esterificação de ácidos graxos naturais apresenta-se como um método bastante simples para a obtenção de substâncias anfifílicas biocompatíveis. O que torna este método ainda mais atrativo é a existência de uma série de metodologias descritas na literatura para a obtenção de ésteres de ácidos graxos (CHRISTIE, 1993). Os dois métodos mais simples descritos para a preparação de ésteres graxos são via catálise ácida e básica.

Na catálise ácida, o ácido graxo é esterificado na presença de um álcool e um catalisador ácido apropriado. A reação tem início com a protonação do ácido graxo gerando um íon oxônio (Figura 11a), o qual sofre uma reação de substituição com álcool formando um intermediário (figura 11b) e este por sua vez é desprotonado levando ao éster. A grande desvantagem deste método é que todas as etapas são reversíveis e para se obter o éster em rendimentos desejáveis, uma grande quantidade do álcool deve ser utilizada. Outra grande desvantagem para o método da catalise ácida, é que a mesma é muito sensível a presença de água, que por ser um nucleófilo mais forte do que o álcool conduz a hidrólise do éster, logo a reação deve ser conduzida em condições anidras (CHRISTIE, 1993).

Figura 11: Esterificação de ácidos graxos catalizada por ácido (Reproduzida de CHRISTIE, 1993).

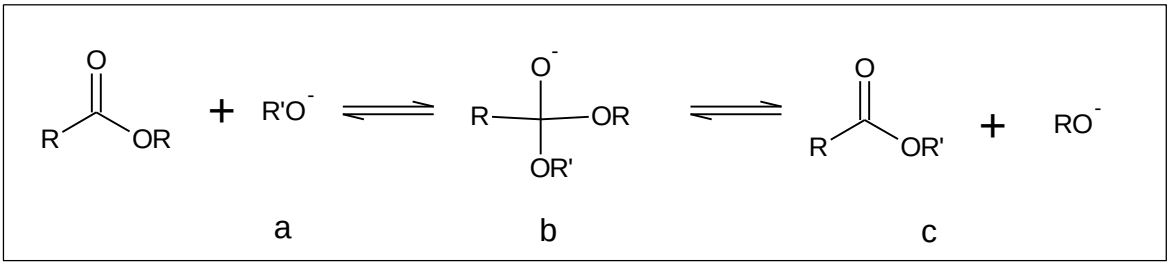


Vários autores relatam a esterificação de ácidos graxos por meio da catálise com ácido sulfúrico (DEEP et al., 2012; AFONSO et al., 2010; DAHAKE et al., 2006). A esterificação com ácido sulfúrico pode ser conduzida a temperatura ambiente, contudo mostrou-se mais rápida sobre aquecimento. Apesar da esterificação por catálise com ácido sulfúrico ser bastante viável, o fato do ácido sulfúrico ser um oxidante muito forte a utilização de concentrações excessivas, acima de 20%, devem ser evitadas, bem como o aquecimento acima 170 °C e o refluxo por períodos superiores a 6 horas, a fim de que não se tenha a formação subprodutos. É válido ressaltar que a esterificação por catálise com ácido sulfúrico não é indicada quando os reagentes a serem esterificados possuem insaturações (CHRISTIE, 1993).

Já na obtenção de ésteres graxos por catálise básica, o que se tem não é a esterificação, mas sim a transesterificação de um éster para o éster desejado. Ésteres na presença de um alcóxido formam um intermediário aniônico (Figura 12b), que por sua vez pode se ionizar ao novo éster ou voltar à sua forma inicial. Como observado na figura 12 todas as etapas ocorrem em equilíbrio, logo um excesso do

álcool precursor do alcóxido deve ser utilizado, para que se maximize a formação do éster desejado, o que constitui numa desvantagem para o método. Somado a isso, a presença da menor quantidade de água no meio reacional leva a formação de ácido graxo livre, esse é convertido em um íon carboxilato, $RCOO^-$, em um meio excessivamente básico. O íon carboxilato não é sujeito ao ataque nucleofílico de álcoois ou mesmo do íon alcóxido. Logo, a transesterificação pode, portanto, ocorrer por este mecanismo com catálise básica, mas esterificação não, sendo assim condições anidras são estritamente requeridas (CHRISTIE, 1993).

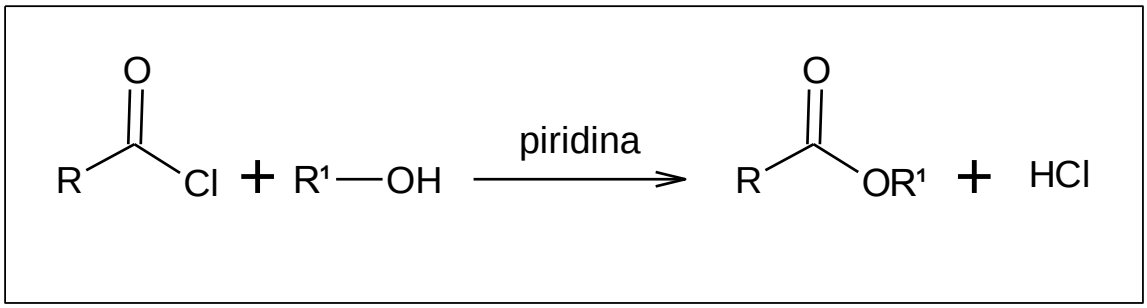
Figura 12: Transesterificação de éster graxo catalisada por base (Reproduzida de CHRISTIE, 1993).



Além das desvantagens supracitadas, a esterificação por catálise ácida ou básica estão limitadas a utilização de álcoois de cadeia curta e a utilização de fenóis não são viáveis. Para tanto, os métodos sintéticos de esterificação com base na ativação da carbonila compensam esta vantagem (CHRISTIE, 1993).

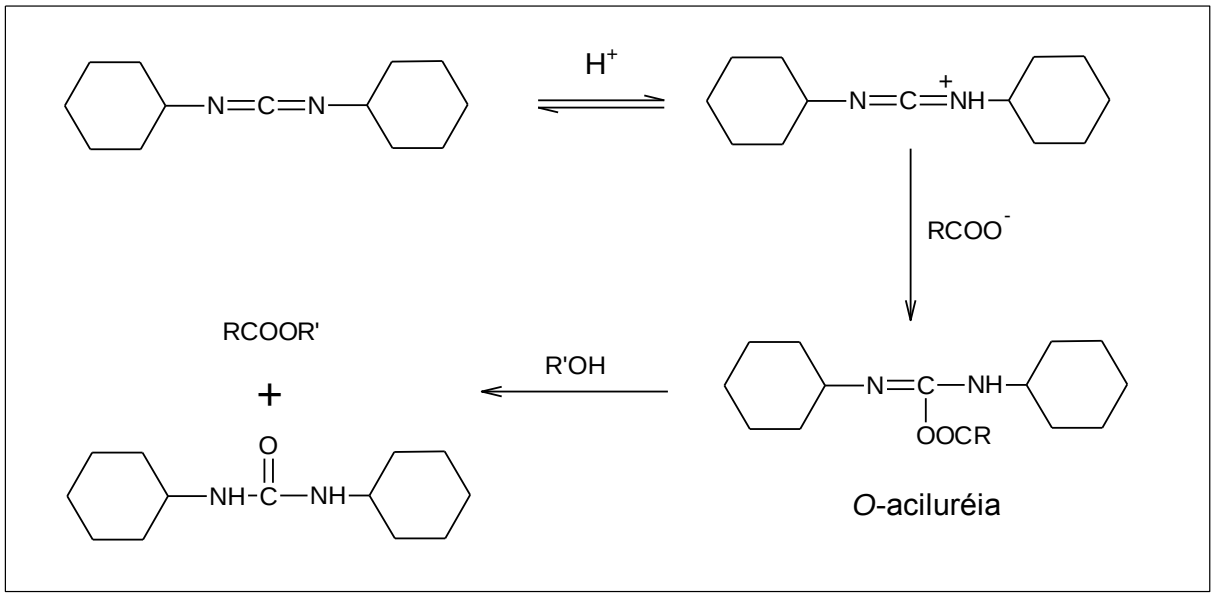
Cloreto de tionila tem sido utilizado para ativar a carbonila, por meio da preparação de cloreto do ácido e posterior reação com o álcool (AFONSO et al., 2010; DAHAKE et al., 2006). A reação é feita na presença de um catalisador básico (figura 13), tal como piridina, e sob condições estritamente anidras, pois o cloreto de ácido reage muito facilmente com água retornando ao ácido inicial, sua alta reatividade também constituem em um problema se as condições reacionais não forem bem controladas. Anidridos de ácido acético também têm sido utilizados para ativar a carbonila de ácidos graxos, os anidridos de ácido se comportam de forma muito semelhante aos cloretos de ácidos (CHRISTIE, 1993).

Figura 13: Preparação de ésteres via cloreto de ácido (Reproduzida de CHRISTIE, 1993).



Outro método de esterificação de ácidos graxos, também baseado na ativação da carbonila, que tem sido bastante empregado, é a Esterificação de Steglich, nesta metodologia a *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC) é utilizada como agente de acoplamento entre o álcool/fenol e um ácido graxo, através da formação do intermediário *O*-aciluréia (figura 14). Está metodologia tem a vantagem de acontecer em procedimento único, sem a necessidade de aquecimento, além de apresentar bons rendimentos mesmo à presença de umidade, vários autores descrevem altos rendimentos para as esterificações utilizando DCC (JUN et al.,; 2014, LI et al.,; 2014; JUN et al., 2012; RAULF et al., 2010; HOLMBERG & HANSEN (1979). Sendo assim, a Esterificação de Steglich se mostra bastante promissora para síntese de tensoativos baseada em ésteres de ácidos graxos.

Figura 14: Preparação de ésteres como agente acoplante diciclohexilcarbodiimida (Reproduzida de CHRISTIE, 1993).



4.4.3 Os biosurfactantes

Um grupo de tensoativos que vem ganhando significativo destaque dentro da ciência das substâncias com propriedades tensoativas são aqueles que usam a biotecnologia nos seus processos de síntese, os chamados biosurfactantes ou tensoativos biogênicos. Por definição, chama-se biosurfactantes toda substância anfifílica que é produzida por microorganismos, tais como fungos, leveduras e bactérias. Nos biosurfactantes, a porção hidrofílica pode ser um carboidrato, aminoácido, peptídeo cíclico, fosfato, ácido carboxílico ou álcool, enquanto que o grupo hidrofóbico é, na maioria das vezes, um ácido graxo insaturado ou saturado (BEACH et al., 2012).

Diferentemente dos tensoativos sintéticos, que são classificados de acordo com a natureza da parte hidrofílica, os biosurfactantes são classificados com base na sua natureza bioquímica e nas espécies microbianas que os produzem. Sendo assim, os biosurfactantes são classificados em: glicolipídeos, fosfolipídeos, ácidos graxos, lipopeptídeos/lipoproteínas, agentes tensoativos poliméricos e agentes tensoativos particulados (LEPO et al., 2003; MULLIGAN, 2005). O quadro 2 lista alguns dos principais biosurfactantes e os respectivos microorganismos que os produzem.

Quadro 2: Biosurfactantes e suas respectivas origens microbianas (Adaptado de MULLIGAN, 2005).

Biosurfactante	***Microorganismo***
Rhamnolipídeos	*Pseudomonas aeruginosa, Pseudomomas sp. e Serratia rubidea*
Glicolipídeos	*Alcanivorax borkumensis, Arthrobacter sp., Corynebacterium sp., R. erythropolis, Serratia marcescens, Tsukamurella sp.*
Lípídeos poliol	*Rhodotorula glutinus, Rhodotorula graminus*
Diglicosil digliserídeos	*Lactobacillus fermentii*
Lipopolisararídeos	*Acinetobacter calcoaceticus (RAG1), Pseudomonas sp., Candida lipolytica*
Surfactina	*Bacillus subtilis, Bacillus pumilus*
Viscosina	*Pseudomonas fluorescens*
Fosfolipídeos	*Acinetobacter sp.*
Sulfolipídeos	*T. thiooxidans, Corynebacterium alkanolyticum*
Ácidos graxos	*Capnocytophaga sp., Penicillium spiculisporum, Corynebacterium lepus, Arthrobacter paraffineus, Talaramyces trachyspermus, Nocardia erythropolis*

As principais vantagens na utilização de biosurfactantes estão relacionadas com a biocompatibilidade e biodegradabilidade. Contudo podem se somar a estas vantagens substâncias com estruturas complexas, o que lhes garante uma elevada seletividade. Biosurfactantes ainda apresentam atividade específica sob condições extremas de temperatura, salinidade e pH. A capacidade de serem sintetizados a partir de substratos renováveis torna a produção de biosurfactantes altamente sustentável (MULLIGAN, 2005). Estas características tornam os biosurfactantes potencialmente hábeis a diversas aplicações, que vão desde a química dos alimentos, à recuperação melhorada de petróleo e reparação de poluição ambiental (BEACH et al., 2012).

Apesar de serem substâncias com uma série de vantagens sobre os tensoativos sintéticos, o emprego dos biosurfactantes ainda é bastante limitado e isso se deve ao seu alto custo de produção (SCHRAMM et al, 2003; ROCHA, 1999). O principal empecilho que encarece o custo de produção dos biosurfactantes está diretamente associado aos rendimentos que são, ainda, muito baixos, o que inviabiliza a produção em larga escala. O rendimento dos biossurfactantes, como qualquer outro produto biotecnológico, depende do organismo, fonte de carbono, condições dos nutrientes, taxa de arejamento e agitação, temperatura, pH, oxigênio dissolvido e do protocolo de fermentação. Somados a todos esses fatores podemos destacar também o custo dos substratos e as etapas de purificação e isolamento.

É evidente que diante de tantas vantagens apresentadas pelos biosurfactantes em relação aos seus análogos sintéticos, várias pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de diminuir os custos de produção dos biosurfactantes. Para tanto, uma das principais estratégias está voltada para o uso de substratos baratos provenientes dos resíduos agro-industriais com elevadas quantidades de carboidratos e lipídeos, e novos processos de fermentação tem sido constantemente estudados (TORRES et al., 2011). A engenharia genética vem sendo usada também como uma importante ferramenta na otimização dos processos de produção de biosurfactantes. Através do desenvolvimento de superprodutores mutantes e linhagens recombinadas, pretende-se sanar os problemas relacionados aos rendimentos (BEACH et al., 2012). Contudo, a produção de biosurfactantes ainda se restringe a escala laboratorial e mais pesquisas devem ser feitas para que esta classe de surfactantes se torne a principal fonte de tensoativos das próximas gerações.

4.5 EMULSÕES: FORMAÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

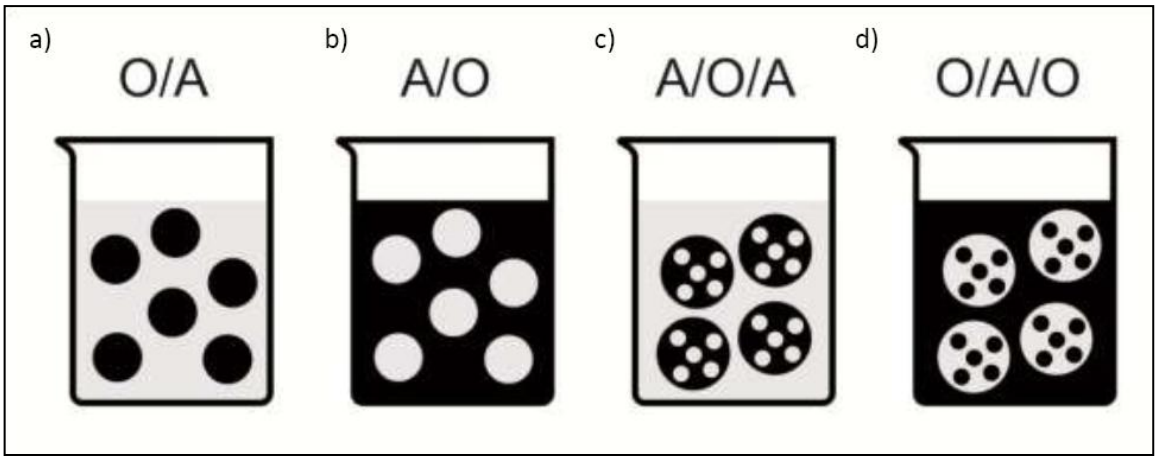
A compreensão dos mecanismos que formam as emulsões, bem como suas formulações é de grande interesse para ciência dos tensoativos, devido ao fato das emulsões estarem presentes numa série de processos industriais e na vida cotidiana. Algumas emulsões importantes e conhecidas incluem aquelas que ocorrem em alimentos (leite, maionese, etc.), cosméticos (cremes e loções), produtos farmacêuticos (vitaminas e produtos hormonais solúveis), produtos agrícolas, (formulações inseticidas e emulsão herbicida) na exploração de petróleo, na indústria petroquímica, remediação de solos e ambientes marinhos (emulsões água e óleo) (SCHRAMM, 1992). Os tensoativos estão intrinsecamente ligados formação de emulsões promovendo estabilização ou desestabilização das mesmas.

O cisalhamento mecânico apropriado de substâncias puras ou misturas imiscíveis, tais como óleo, água, sólidos ou gás, é suficiente para a formação de uma emulsão. Contudo, o cisalhamento de uma mistura de substâncias imiscíveis leva a um significativo aumento da área interfacial. Se uma quantidade grande de pequenas gotas, bolhas ou partículas se formam, há um considerável aumento da energia interfacial livre agregada a formação, principalmente, se essas pequenas gotas ou bolhas tendem a agregar-se ou coalescerem antes de romperem-se. Se a energia mecânica não é a suficiente para a formação da emulsão, então uma alternativa é a utilização de um agente tensoativo para reduzir a energia interfacial livre ou tensão superficial (SCHRAMM et al., 2003). Os tensoativos facilitam a formação de emulsões através da adsorção nas interfaces durante a homogeneização, reduzindo assim a tensão interfacial e melhorando ainda mais a ruptura das gotículas (McCLEMENTS et al., 2013). No método clássico de preparação de emulsões, o agente emulsificante é dissolvido na fase em que possui maior solubilidade, após isso a segunda fase é adicionada e toda a mistura é agitada vigorosamente. Em muitos casos, outro agente emulsificante pode ser necessário para estabilizar as gotas pequenas, de modo a que elas não coalesçam para formar gotículas maiores, ou mesmo, para que não ocorra separação de fases (SCHRAMM, 1992). Isso ocorre devido à migração dos agentes tensoativos para a interface das gotículas formando um filme elástico e mecanicamente resistente, o que inibe a sua agregação e melhora a estabilidade a longo prazo (McCLEMENTS et al., 2013; OLIVEIRA, 2010). Na prática, toda emulsão metaestável contem um agente

tensoativo estabilizador. O tensoativo estabilizador da dispersão torna mais fácil a sua formação e pode criar uma película interfacial que ajuda a manter o sistema de quebra ou separação das gotículas (SCHRAMM et al., 2003).

Segundo Oliveira (2010), as emulsões são geralmente classificadas com base no componente da fase dispersa e da fase contínua. Sendo assim, as emulsões, geralmente, encontradas na grande maioria dos processos industriais podem ser classificadas em três tipos principais: água em óleo (A/O); óleo em água (O/A); e múltiplas ou complexas (A/O/A e O/A/O). A figura 15 ilustra os diferentes tipos de emulsão (OLIVEIRA, 2010).

Figura 15: Tipos de emulsões em um sistema água e óleo (Reproduzido de OLIVEIRA, 2010).



As emulsões múltiplas ou complexas são aquelas que possuem gotas de óleo dispersas em água com tamanho suficientemente grande para incorporar pequenas gotas de água no seu interior (A/O/A), figura 15c. Podem ser também emulsões com gotas de água dispersas em óleo contendo em seu interior gotículas de óleo (O/A/O), figura 15d (OLIVEIRA, 2010).

4.6 TENSOATIVOS E SUAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

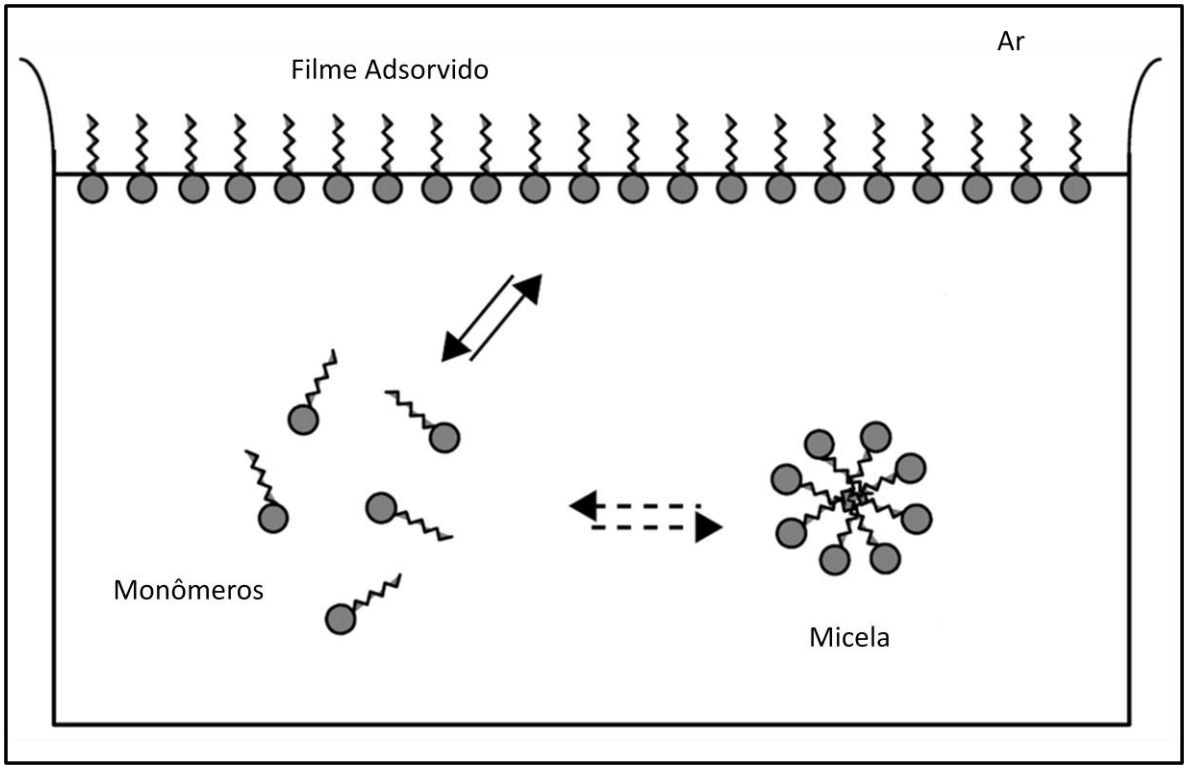
A escolha de um tensoativo para uso comercial e industrial fundamenta-se nas seguintes critérios: propriedades físico-químicas, propriedades funcionais, facilidade de utilização, situação jurídica e o custo do tensoativo, tais critérios variam

com a estrutura do tensoativo. De acordo com McClements et al., (2013), para que um tensoativo tenha emprego comercial algumas características práticas são priorizadas, são elas: (I) a quantidade mínima necessária para produzir pequenas gotas; (II) o menor tamanho de gotículas, o que pode ser conseguido sob condições de homogeneização especificados; e (III) a estabilidade das gotas formadas a estresses ambientais, tais como o pH, força iônica e temperatura.

4.6.1 Tensoativos e a concentração micelar crítica (CMC)

A concentração micelar crítica (CMC), é sem dúvidas, um dos parâmetros mais importantes dentro da ciência dos tensoativos, pois a ela, são atribuídas a maioria das propriedades dos surfactantes (SCHRAMM & MARANGONI, em SCHRAMM, 2000). Numa solução em que a concentração do tensoativo é baixa, as moléculas existem na forma de monômeros, à medida que a concentração do tensoativo aumenta os monômeros vão saturando a superfície da solução. Após completa saturação da superfície, a adição de uma nova molécula do tensoativo aumenta a interação desfavorável entre a fração apolar e as moléculas de água até o ponto em que os monômeros vão-se agregando formando micelas. Nas micelas diretas a fração apolar está orientada para o centro da estrutura e a fração polar para o solvente (BUENO, 2008). Sendo assim, a CMC é definida como a concentração mínima necessária para iniciar a formação de micelas. Na prática, a CMC não depende somente da concentração do tensoativo, mas também, de variáveis como pH, temperatura força iônica, contra-íons e estrutura dos tensoativos, portanto discussões sobre sua formação, funções e relações com aplicações industriais é de extrema importância. (MULLIGAN, 2005; BARCELLOS *et al.,* 2004). A figura 16 ilustra a dinâmica da formação das micelas.

Figura 16: Dinâmica da formação de micelas (Reproduzido de KANICKY et al., 2001).



As micelas são estruturas essenciais para a compreensão da maioria das propriedades e funcionalidades dos tensoativos, seu processo de construção e dinâmica estrutural é responsável por determinar a aplicação para qual um tensoativo melhor se desempenha. Rocha (1999) define as micelas como agregados coloidais termodinamicamente estáveis, formados espontaneamente por compostos anfifílicos acima de uma determinada concentração. As micelas formadas após atingir a CMC possuem diâmetros que podem ir desde 4 nm até 6 mm são altamente reprodutíveis, contudo são destruídas pela diluição da solução (MANIASSO, 2001; KANICKY et al., 2001).

Micelas não são estáticas, elas existem dentro de um equilíbrio dinâmico entre os monômeros do tensoativo e a solução (KANICKY et al., 2001), conforme figura 16. A cinética das dissociações micelares foram medidas para vários tensoativos, em experimentos envolvendo parada de fluxo (stopped flow), salto de temperatura, técnica de relação ultra-sônica etc (MANIASSO, 2001).

Segundo Lopes (2011), o processo de micelização é geralmente descrito através do modelo de ação de massas. Sendo assim, assume-se que é estabelecido um equilíbrio entre um tensoativo monomérico e as micelas, descrito como:

$$nS \rightleftarrows S_n$$

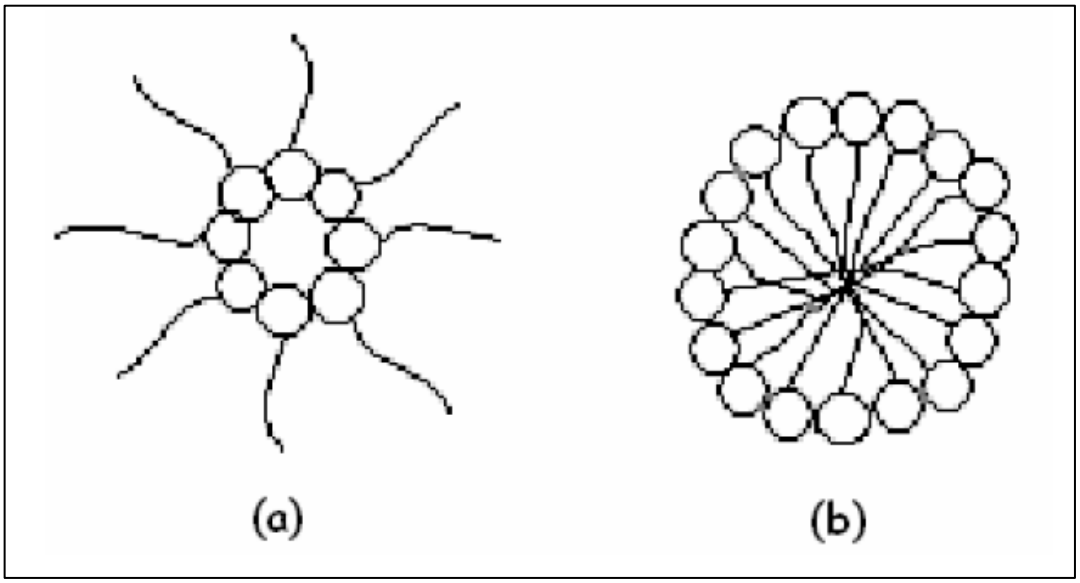
Logo a constante de equilíbrio correspondente é:

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S]_n}$$

em que os colchetes indicam as concentrações molares e o *n* indica o número de monômeros na micela.

Em soluções aquosas, a parte hidrofóbica do tensoativo se agrupa no interior da micela, de forma a se ter um mínimo de superfície em contato com a água, enquanto que as extremidades polares ficam dirigidas para o meio aquoso, esta estrutura é denominada como micela direta ou normal (figura 17b). Se a fase dispersante não é aquosa, sendo oleosa, por exemplo, as cabeças polares apontam para o interior de um núcleo de água, enquanto as caudas hidrofóbicas apontam para o exterior, a fase oleosa. E esta estrutura é então denominada micela inversa (figura 17a) (CURBELO, 2006; KANICKY et al., 2001).

Figura 17: Representação de uma micela inversa (a) e uma micela direta (b) (Reproduzido de CURBELO, 2006).



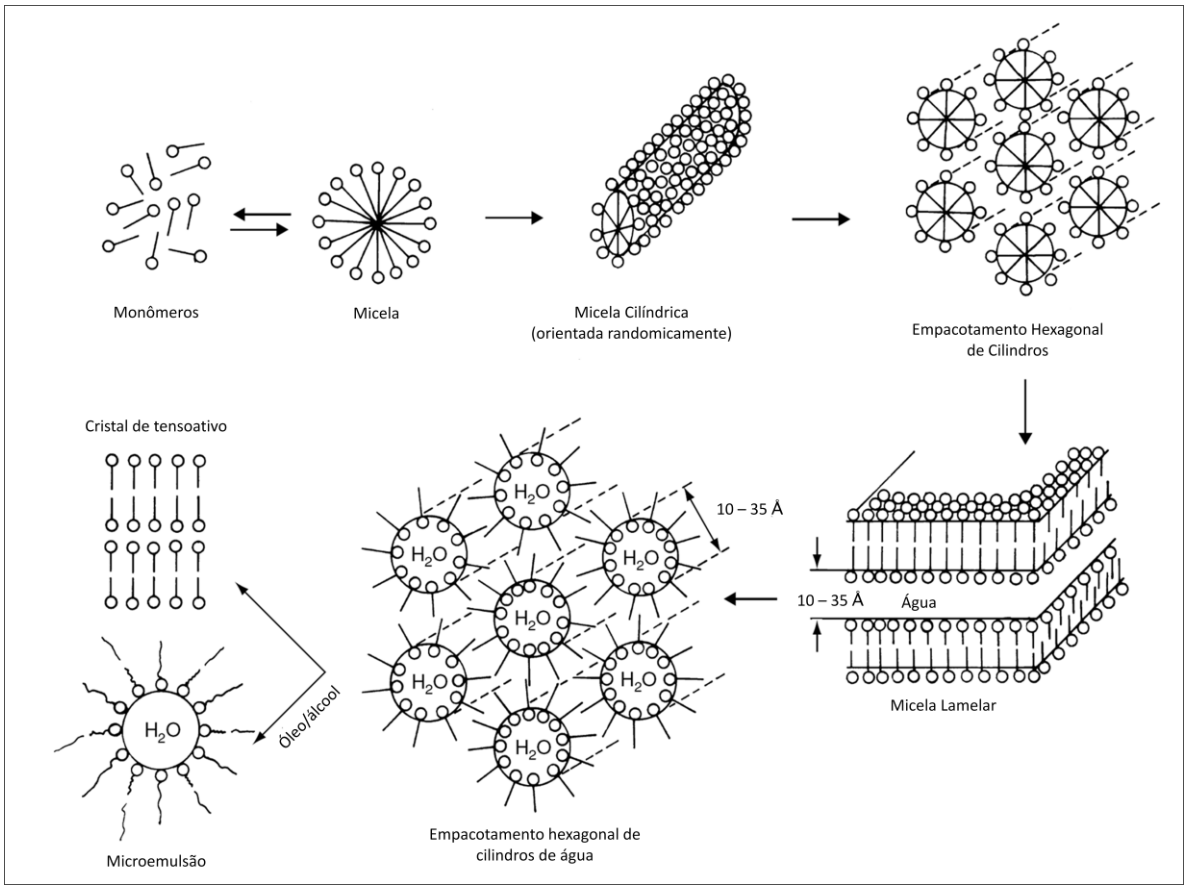
Além de monocamadas, os surfactantes podem assumir diferentes formas ao se agregarem em regiões distintas de um sistema condensado. No caso do interior de uma solução, quando a concentração excede um valor limite definido como a concentração micelar crítica (CMC) as moléculas de surfactantes tendem a se acumular, formando macroestruturas características chamadas micelas. A estrutura exata da micela depende da temperatura e da concentração, além da própria estrutura molecular do surfactante. Essas estruturas podem apresentar desde formatos esféricos, cilíndricos e alongados, do tipo elipsóide e lamelar até estruturas mais complexas como vesículas ou cristais líquidos liotrópicos (LOPES, 2011).

As moléculas dos tensoativos podem se auto-organizar em uma grande variedade de morfologias, que vão desde monocamadas, estruturas esféricas, cilíndricas e alongadas, do tipo elipsóide e lamelar, até estruturas mais complexas como vesículas ou cristais líquidos liotrópicos (LOPES, 2011). Sistemas micelares são formados espontaneamente e são compostos por água e óleo estabilizados por um tensoativo que forma uma película interfacial organizada. Estes sistemas fornecem tanto ambiente orgânico, como aquoso, que pode, simultaneamente, solubilizar grandes quantidades de compostos hidrofílicos e hidrofóbicos. São estas variedades de formas micelares que conferem aos tensoativos as mais diversas propriedades, podendo ser aplicados a uma gama de aplicações industriais, bem como associadas a uma série de processos biológicos, a exemplo das propriedades de membranas celular, tão vitais à existência da vida. O quadro 3 ilustra uma série

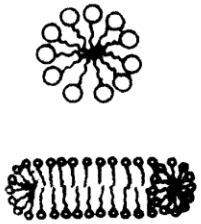
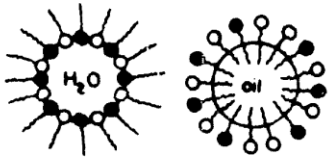
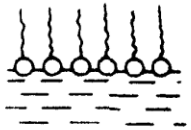
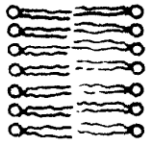
de estruturas micelares associadas a sua formação e estabilidade (CUNHA et al., 2014).

A topologia dos agregados micelares não depende somente da molécula anfifílica, como demonstra o quadro 3, mas também é significativamente dependente das condições da solução, tais como concentração, temperatura, pH, salinidade dentre outras. Na maioria das vezes uma mesma molécula tensoativa pode apresentar uma variedade de estruturas micelares, as diferenças na estrutura vão ser determinadas pela concentração do tensoativo, a tendência é que com o aumento da concentração estruturas micelares cada vez mais complexas se formem. A figura 18 mostra a evolução das diversas estruturas micelares de um tensoativo.

Figura 18: Possíveis estruturas formadas em uma solução tensoativa (Reproduzido de KANICKY et al., 2001).



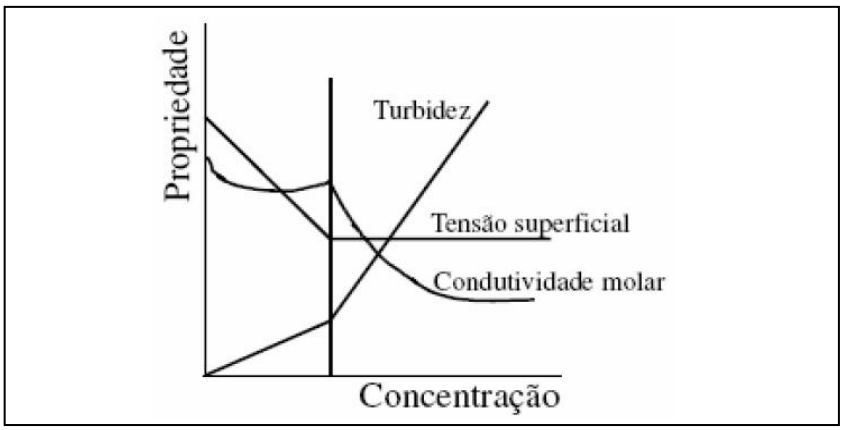
Quadro 3: Comparação das características de diferentes tipos de agregados formados com o agente tensoativo (Reproduzido de MANIASSO, 2001).

Características	Micelas	Micelas Inversas	Micro Emulsões	Monocapas	Bicapas	Vesiculas
Constituinte	Tensoativo	Tensoativo	Tensoativo, co-tensoativo, solvente apolar	Tensoativo	Tensoativo com duas caudas	Tensoativo com duas caudas
Método de preparação	dissolver o tensoativo [>CMC] em água	Dissolver o tensoativo em sovente apolar	Dissolver o tensoativo e co-tensoatico numa 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 ultrasom
Estrutura						
Peso molecular médio	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	$>10^7$
Diametro (A)	30-60	40-80	50-100	¢	¢	300-10000
Estabilidade	Semanas, meses	Semanas, meses	Semanas, meses	Horas, dias	Horas	Semanas
Diluição em água	Sào destruidas	Formam micro emulsões aq/o	o/aq + água = micelas aquosas aq/o + água = separação de fases	São destruidas	São destruidas	Não se alteram

Os valores da CMC são importantes em praticamente todas as aplicações de tensoativos a processos industriais: vão desde a formulação de produtos de higiene pessoal e alimentos, a sistemas de distribuição de drogas e às novas tecnologias de remediação. Nestes processos, o tensoativo deve geralmente estar presente em uma concentração mais elevada do que a CMC, pois os efeitos esperados de um agente tensoativo, tais como redução da tensão interfacial, emulsificação, estabilização de suspensões ou na promoção da estabilidade da espuma, são obtidos quando uma concentração significativa de micelas estão presentes (SANTOS et al., 2007; SCHRAMM et al., 2003).

A forma geral utilizada para a determinação da CMC baseia-se na correlação da concentração do tensoativo e uma propriedade físico-química. Fazendo-se variar a concentração de um tensoativo numa solução, pode-se observar uma variação brusca nos valores da propriedade físico-química estudada, o ponto de variação brusca corresponde ao valor da CMC para o tensoativo. A figura 19 apresenta a variação de algumas propriedades quando as mesmas atingem a CMC (SCHRAMM et al, 2003; MANIASSO, 2001). Dentre os métodos utilizados para a determinação da CMC podemos destacar a espectroscopia no UV/Vis e IV, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, condutimetria, voltametria, técnicas de espalhamento, calorimetria e tensão superficial (SCHRAMM et al, 2003).

Figura 19: Determinação da CMC utilizando algumas propriedades físicas (CURBELO, 2006).



Schramm & Marangoni (em SCHRAMM, 2000) descrevem alguns valores típicos de CMC tensoativos a baixas concentrações de eletrólitos e a temperatura

ambiente: Aniônicos 10^{-3} - 10^{-2} M, Anfóteros 10^{-3} - 10^{-1} M, Catiônicos 10^{-3} - 10^{-1} M e Não iônicos 10^{-5} - 10^{-4} M.

Apesar dos valores distintos observados na CMC para as diferentes classes de tensoativos, o grupo polar tem pouca influência sobre a CMC, variações mais significativas são observadas quando mudanças na porção hidrofóbica são realizadas. Em regra, para os tensoativos iônicos, o aumento de um grupo metileno a cadeia hidrofóbica pode reduzir à metade o valor da CMC inicial. Contudo, para cadeias com mais de 16 átomos de carbono este efeito não é tão apreciável, em virtude do efeito espiral que acontece na cadeia quando em solução. Já para os tensoativos não iônicos o mesmo efeito não é tão expressivo, já que a adição de uma unidade metilênica a cadeia hidrofóbica promove uma redução de um terço do valor da CMC inicial. A notável diferença observada entre a CMC de tensoativos iônicos e não iônicos, com cadeias hidrofóbicas idênticas, se deve ao fato de que para tensoativos não iônicos não há trabalho elétrico necessário à formação das micelas o que, evidentemente, facilita a formação das mesmas (CURBELO, 2006).

A CMC e a tensão interfacial são variáveis intrinsecamente correlatas. Logo podemos concluir que a eficiência de um tensoativo está diretamente ligada a um baixo valor da CMC, pois baixos valores CMC correspondem a uma menor quantidade de tensoativo necessária para se atingir os efeitos desejados. (MULLIGAN, 2005).

4.6.2 Balanço hidrofílico-lipofílico (HLB)

Em 1949, Willian C. Griffin propôs uma metodologia empírica para classificar a aplicação de um tensoativo, esta metodologia foi denominada Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB, da sigla em inglês). Em seu trabalho, Griffin atribuiu valores numéricos a uma série de tensoativos e, com base nestes valores, ele classificou a solubilidade e o emprego das diversas substâncias tensoativas. A característica mais predominante nos tensoativos está relacionada ao fato de possuírem uma porção hidrofílica e lipofílica, o equilíbrio entre estas duas porções da molécula é o que confere aos tensoativos suas propriedades físico-químicas tão peculiares. O valor de HLB pondera o resultado do equilíbrio entre as duas porções de um anfifilo e fornece uma indicação da solubilidade em óleo ou em água. Quanto menor o valor

de HLB maior é a solubilidade do tensoativo em óleo. Em geral, as moléculas com baixo HLB são lipofílicas, enquanto as de HLB alto são mais solúveis em água. A Tabela 2 apresenta o emprego dos tensoativos de acordo com os valores de HLB (BUENO, 2008; CHRISTOFI & IVSHINA, 2002; ROCHA, 1999).

Para classificar um tensoativo de acordo com seu HLB foi atribuído aos diversos grupos funcionais valor específico de HLB e o cálculo é feito através da soma algébrica dos valores de HLB dos grupos funcionais mais 7. A tabela 3 apresenta os valores de HLB para os grupos funcionais hidrofílicos e lipofílicos (KANICKY et al., 2001).

Tabela 2: Escala de Balalanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) (Adaptado de KANICKY et al., 2001).

Solubilidade do tensoativo/ comportamento em água.	Valor de HLB	Aplicação	
Não solúvel em água.	0 2	-	
Baixa solubilidade em água.	4 6	**Emulsão A/O**	
Dispersão coloidal instável. Dispersão coloidal estável.	8 10	**Agente Umectante**	
Solução detergente translúcida	12 14	**Detergente**	**Emulsão O/A**
Solução detergente	16 18	**Dispersante**	

Tabela 3: Valores de HLB para os diversos grupos funcionais (Adaptado de KANICKY et al., 2001).

Grupo Hidrofílico	HLB	Grupo lipofílico	HLB
$-SO_4Na$	38,7	-CH-	
-COOK	21,1	$-CH_2-$	- 0,475
-COONa	19,1	$-CH_3$	
Sulfonato	~11,0	-CH=	
-N (amina terciária)	9,4	$-(CH_2-CH_2-CH_2-O-)$	- 0,15
Éster (anel sorbitano)	6,8		
Éster (livre)	2,4		
-COOH	2,1		
-OH (livre)	1,9		
-O-	1,3		
-OH (anel sorbitano)	0,5		

A extrema simplicidade da abordagem empírica HLB a tornou consideravelmente popular, contudo deve-se salientar que o sistema HLB é limitado, pois não leva em consideração os efeitos da concentração de eletrólitos, temperatura, pH e partículas dissolvidas (KANICKY et al., 2001). Além disso, o HLB é um indicador das características emulsificantes de um tensoativo, mas não de sua eficiência. Assim, apesar de todos os emulsificantes com um HLB elevado tenderem a promover emulsões O/A, a eficiência com a qual estes tensoativos agirão irá variar consideravelmente para qualquer sistema dado. Por exemplo, normalmente misturas de surfactantes funcionam melhor do que os compostos puros, mesmo quando todos os tensoativos envolvidos possuem os mesmos valores de HLB (SCHRAMM, 1992).

4.7 OS TENSOATIVOS NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

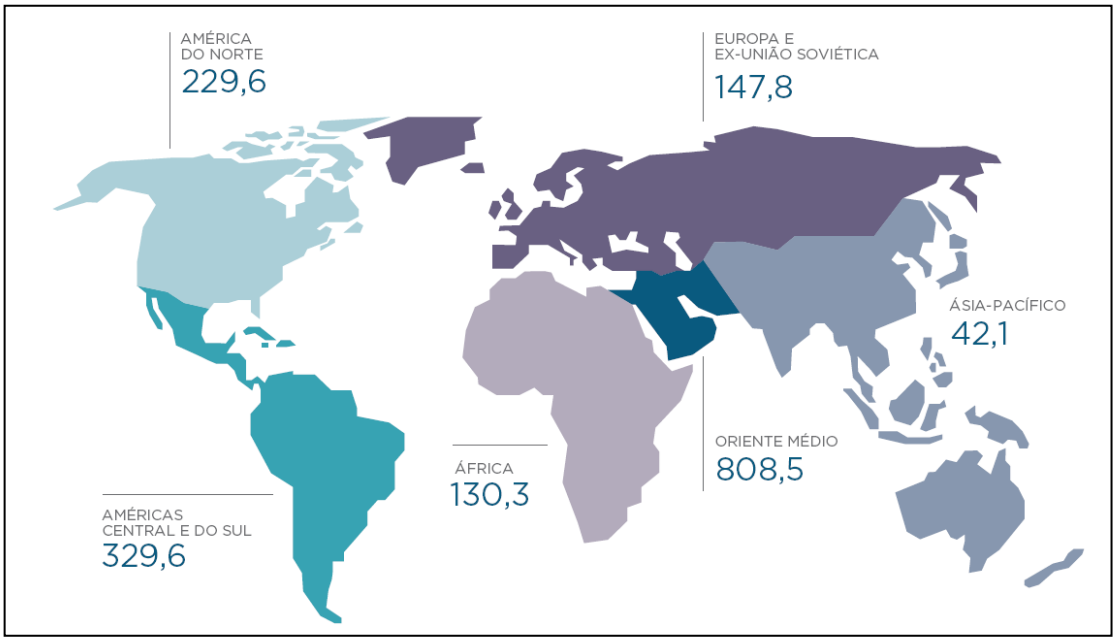
4.7.1 A indústria do petróleo

O padrão de vida de uma sociedade e o consumo de energia per capita estão diretamente interligados, o crescimento populacional das cidades e as constantes inovações tecnológicas vem aumentando, ano após ano, a demanda energética.

Entre as várias fontes de energia, combustíveis fósseis desempenham um papel importante em fornecer o suprimento de energia para o mundo. O petróleo é a fonte mais facilmente explorável de energia disponível para a humanidade e é, também, uma fonte de matéria-prima para as unidades populacionais e em muitas das indústrias químicas (KANICKY et al., 2001).

O petróleo bruto é uma das commodities mais negociadas no mundo. Os preços do petróleo mudam diariamente em resposta a variações nas condições que afetam a oferta e a demanda (GANNAM et al., 2010). Segundo relatório da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (2014), em 2013, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,69 trilhões de barris. O Brasil ocupa a 15ª posição no ranking mundial de reservas provadas de petróleo, com um volume de 15,6 bilhões de barris. A figura 20 mostra a distribuição das reservas de petróleo no mundo.

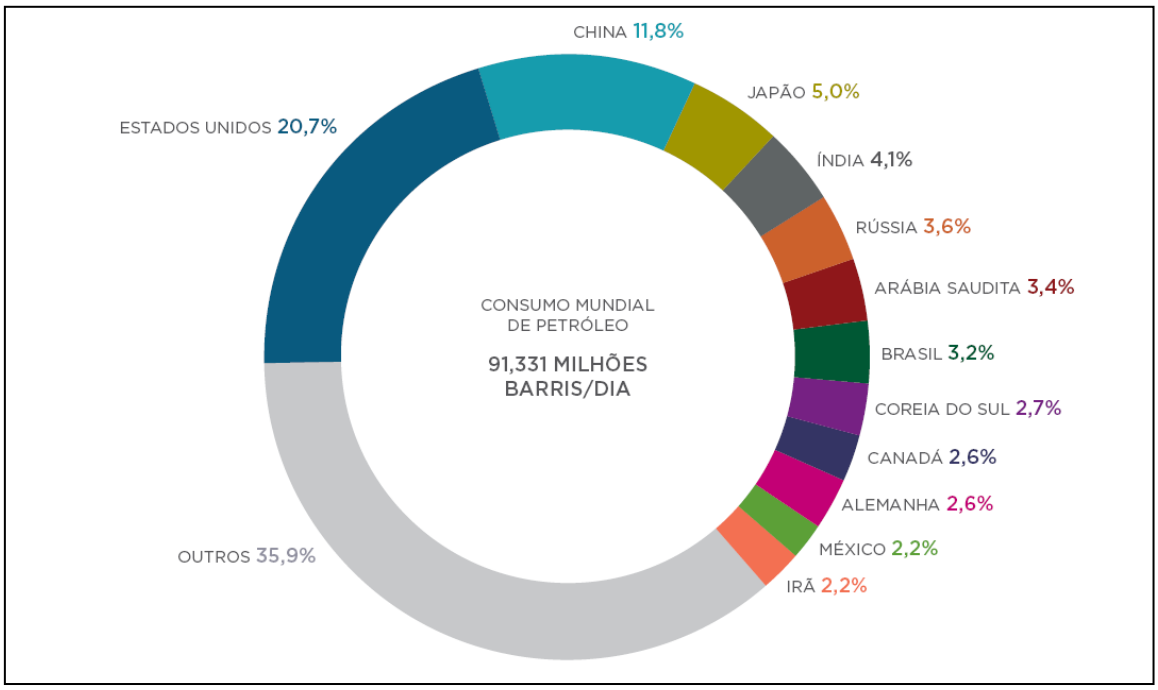
Figura 20: Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas em bilhões de barris (Reproduzido de ANP, 2014).



A demanda global por petróleo bruto tem se intensificado progressivamente ao longo dos últimos 20 anos (GANNAM et al., 2010). Em 2013, o consumo mundial de petróleo totalizou 91,3 milhões de barris/dia, após aumento de 1,6% (+1,4 milhão de barris/dia) em comparação a 2012. Os Estados Unidos ocupam a primeira

posição dos países com maior consumo de petróleo, cerca 18,9 milhões de barris/dia. O Brasil ocupa o sétimo lugar, com um consumo de cerca de 3 milhões de barris/dia (ANP, 2015), a figura 21 mostra a participação do Brasil e de outros países no consumo mundial de petróleo.

Figura 21: Participação de países selecionados no consumo mundial de petróleo (Reproduzido de ANP, 2014).



Tendo em vista o atual consumo de óleo bruto e seus derivados, é essencial o investimento em novas tecnologias limpas e sustentáveis que visem o aumento da produção de petróleo. O Brasil, como pode ser visto nos dados apresentados na figura 21, possui um grande potencial como produtor de petróleo, sendo assim investimentos em novas tecnologias e otimização dos processos de exploração são essenciais para que todo esse potencial seja alcançado. Neste contexto, a ciência dos tensoativos tem grande importância, uma vez que as emulsões e tensoativos estão presentes em todas as fases de exploração e processamento do petróleo.

4.7.2 Os tensoativos e as emulsões na produção de petróleo

A química de superfície está intrinsecamente ligada à maioria, se não a todas, as etapas de prospecção, produção, processamento e refino de petróleo. Todos estes processos envolvem fenômenos interfaciais e interações químicas de superfície (KANICKY et al., 2001). Com tantos fenômenos interfaciais, os tensoativos se constituem como uma ferramenta de suma importância para indústria do petróleo. Devido à sua notável capacidade para influenciar as propriedades de superfícies e interfaces, os tensoativos são amplamente utilizados e encontram um grande número de aplicações. Agentes tensoativos podem ser aplicados ou encontrados em todas as fases da recuperação do petróleo e da indústria de processamento. Eles estão presentes desde a perfuração do poço petrolífero e injeção no reservatório, até o transporte de emulsões de petróleo através oleodutos. O quadro 4 apresenta algumas aplicações importantes de agentes tensoativos na indústria de petróleo (SCHRAMM & MARANGONI, em SCHRAMM, 2000).

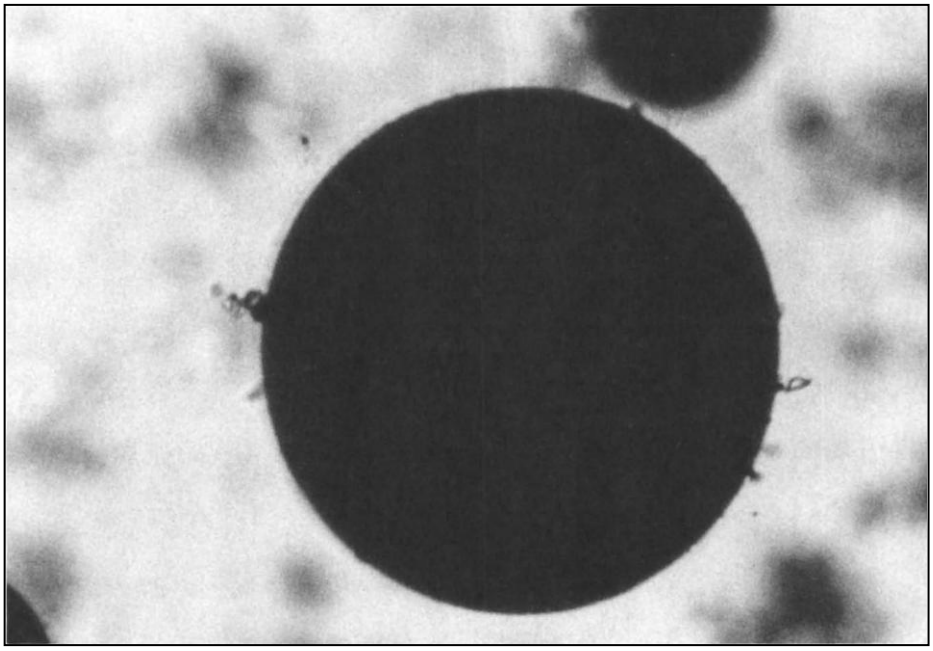
Quadro 4: Algumas aplicações dos tensoativos na Industria de Petróleo (Adaptado de SCHRAMM & MARANGONI, em SCHRAMM, 2000).

Sistemas	Aplicações
Sistema gás/líquido	Produção de espumas em poços de petróleo e cabeça de poços. Espumas para o processo de flotação de óleo. Espumas nas torres de destilação e fracionamento Espumas no fluido de perfuração Espumas no fluido acidificante Espumas de bloqueio e desvio Espumas de controle de mobilidade de gases.
Sistema líquido/líquido	Emulsões dos fluidos de perfuração Emulsões *in situ* na recuperação avançada de petróleo. Emulsões na cabeça de poço. Emulsões em dutos de óleo pesado Emulsões em óleo combustível Emulsões asfálticas

	Emulsões no porão de petroleiros
Sistemas sólido/líquido	Modificadores de molhabilidade de reservatório. Estabilizadores de reservatórios finos Dispersantes lodo de tanques e embarcação. Dispersantes lama de perfuração

A ocorrência de emulsões de óleo em água são bastante conhecidas na indústria de petróleo e possuem notável importância. Sistemas de emulsões estão presentes em todas as fases da indústria de extração e processamento de petróleo (figura 22) (SCHRAMM, 1992). O cisalhamento imposto aos fluidos durante o fluxo de produção e a existência de agentes tensoativos naturais na composição do petróleo faz com que o mesmo seja produzido como emulsões água/óleo (LUCAS et al., 2012).

Figura 22: Microfografia de uma gotícula de óleo emulsificada, dispersa em solução aquosa que foi usada para extrair o óleo da matriz mineral. Uma película interfacial é evidente na superfície da gota (Reproduzido de SCHRAMM, 1992).



O petróleo é uma fonte de energia não renovável de origem fóssil amplamente utilizado na atualidade. Sua composição química é bastante complexa, contudo majoritariamente é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos, com

componentes que variam de 1 carbono até 50 ou mais, estes hidrocarbonetos podem ser acíclicos, cíclicos ou aromáticos. Além dos hidrocarbonetos, estão presentes no petróleo ainda: fenóis, ácidos carboxílicos, metais, compostos de enxofre, compostos nitrogenados, sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono (CURBELO, 2006; SCHRAMM, 1992).

Alguns dos componentes do petróleo, tais como os ácidos carboxílicos e os fenóis, possuem propriedades de superfície ativa, o que explica o a tendência do petróleo a formar emulsões estáveis ou instáveis dos diferentes tipos. Ao longo de todo processo de produção, estas emulsões variam muito com o tipo de óleo. Devido à variedade de composições, óleos brutos de petróleo podem apresentar uma vasta faixa de viscosidades e densidades, tanto assim que essas propriedades são usadas para distinguir o petróleo em óleo leve, pesado e betuminoso (SCHRAMM, 1992). O quadro 5 apresenta a classificação dos tipos de fluidos encontrados nos reservatórios.

Quadro 5: Classificação dos fluidos do reservatório de petróleo (Adaptado de CURBELO, 2006).

Tipos de Óleo	Características
Gás condensado	Líquidos que condensam sob certas condições de temperatura e pressão.
Óleos leves	Óleos com densidade e viscosidades baixas.
Óleos pesados	Óleos com densidade e viscosidade altas.
Betume	Areia misturada com piche, que ocorre também na forma de asfalto.

O petróleo é encontrado na natureza em bacias sedimentares, resultado do acúmulo de matéria orgânica decomposta e submetida a condições extremas de temperatura e pressão ao longo de milhões de anos. As bacias sedimentares são constituídas de rochas porosas e permeáveis, cuja permeabilidade favorece as condições necessárias à produção de petróleo. O Petróleo tende a migrar para a superfície provocando os clássicos casos de exsudações devido à diferença de densidade com relação aos outros componentes. Entretanto, se no caminho para a superfície ele encontra uma estrutura impermeável (armadilha), que faça o seu

confinamento e impeça a sua migração, tem-se a formação de um reservatório de petróleo (CURBELO, 2006).

São muitos os métodos utilizados para exploração de petróleo nos diversos tipos de campos. Estes métodos são atualmente divididos em métodos clássicos e métodos avançados de recuperação de petróleo. Os métodos clássicos e avançados estão também diretamente ligados as fases de produção, já que a princípio se aplicam os métodos clássicos e quando estes já não surtem mais efeitos, são aplicados os métodos avançados.

Os métodos clássicos são assim denominados, pois sua mecânica de funcionamento, tecnologia e grau de confiança são bastante conhecidas. Estes métodos consistem na injeção de gás ou de água no reservatório, para promover o deslocamento do óleo para fora dos poros da rocha por um processo puramente mecânico. O fluido injetado, que também recebe o nome de fluido deslocante, deve empurrar o óleo, chamado de fluido deslocado, para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado por ele à medida que ele vai sendo expulso (CURBELO, 2006).

Contudo, esta metodologia possui algumas limitações, ligadas diretamente a dois fatores: viscosidade dos fluidos e tensões interfaciais elevadas. Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, deixando grandes volumes de óleo presos a rocha nos quais o deslocamento não se processou. Já quando altas tensões interfaciais estão envolvidas, a capacidade do fluido injetado de desalojar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado (CURBELO, 2006).

Apenas uma pequena fração de todo óleo presente no reservatório é passível de ser extraída utilizando os métodos clássicos, principalmente se o poço é uma fonte de óleo pesado. Sendo assim, métodos avançados devem ser aplicados para retirada do óleo residual, o que permite aumentar a rentabilidade do poço e sua vida útil (CURBELO, 2006).

Os métodos de recuperação avançada de petróleo são desenvolvidos visando superar os problemas apresentados nos métodos clássicos. Sendo assim, as metodologias avançadas têm por objetivo sanar os problemas relacionados às elevadas tensões interfaciais e viscosidades. Os métodos avançados de recuperação de óleo são classificados em três categorias: métodos térmicos, miscíveis e químicos, neste trabalho o foco será dado aos métodos químicos, onde os tensoativos são empregados. O uso de tensoativos se caracteriza como um método químico na recuperação de petróleo, pois se pressupõe que haja uma interação química entre o tensoativo e o óleo residual no reservatório, o que possibilita a recuperação do mesmo (CURBELO, 2006).

Nos últimos anos a utilização de tensoativos nos métodos de recuperação avançada de petróleo vem ganhando notável destaque. A redução da tensão interfacial e da adsorção são os parâmetros importantes a serem otimizados, com a finalidade de promoverem a recuperação do óleo retido (MANDAL et al., 2011).

Ao se utilizar uma substância tensoativa no processo de recuperação de petróleo almeja-se promover um aumento da miscibilidade entre o fluido deslocante e o óleo. A principal função que o tensoativo desempenha é a redução da tensão interfacial entre o óleo e a água, que é uma propriedade termodinamicamente fundamental de uma interface, o que leva uma ampliação da eficiência de deslocamento, pois a tensão interfacial é uma medida de miscibilidade. Quanto menor a tensão interfacial entre a interface óleo/água, maior é a eficiência de deslocamento promovida pelo fluido deslocante, o que nos leva, consequentemente, a um aumentando no fator de recuperação de petróleo (CURBELO, 2006). Kanicky et al., (2001) relata que sobre as condições físico-químicas apropriadas a tensão interfacial de uma interface óleo bruto/água pode ser reduzida a valores tão baixos como 10^{-4} mN/m.

Outra aplicação dos tensoativos é sua utilização para promover uma diminuição da viscosidade do óleo pesado residual. Óleos pesados possuem alta viscosidade, podendo variar de 1.000 a mais de 100.000 cP, a título de comparação a viscosidade dinâmica da água é de 1 cP (ASHRAFIZADEH et al., 2012). Zaki et al., (1999) relata o uso de soluções de tensoativos para formular emulsões de óleo bruto/água de menor viscosidade. A formulação de emulsões de óleo pesado/água

menos viscosas permite um aumento na produção do poço, pois menores pressões de bombeamento são necessárias para deslocar o óleo preso a rocha.

Segundo Kanicky et al., (2001) poços de petróleo esgotados após todos os métodos clássicos de recuperação de óleo terem sido utilizados, ainda possuem 65% do petróleo original preso aos poros da rocha.

Ashrafizadeh et al., (2012) apontam que cerca de 25% do petróleo economicamente recuperável nos EUA corresponde ao óleo pesado viscoso. E a produção de óleo pesado tende a aumentar significativamente nos próximos anos, uma vez que as reservas contendo óleos leves de baixa viscosidade estão se esgotando.

Logo, o emprego de tensoativos na recuperação avançada de petróleo tem um potencial enorme de aplicação para os próximos anos, e, portanto investimentos em novas substâncias tensoativas e formulações de emulsões mais eficientes são de fundamental importância para a recuperação avançada de petróleo utilizando métodos químicos.

Não são apenas nas fases de exploração que óleos pesados e betuminosos apresentam engenhosas estratégias para serem manuseados. O transporte de óleos pesados e betuminosos também se constitui um grande desafio para a engenharia. Os problemas no transporte destes tipos de óleos estão diretamente ligados as suas elevadas viscosidades, já que os oleodutos convencionais não são apropriados para estes tipos de óleos, estes oleodutos requerem viscosidades inferiores a 200 cP para a canalização, todavia óleos pesados possuem viscosidades muito superiores a este valor (ASHRAFIZADEH et al.,2012; ZAKI, et al., 1999). Tendo em vista estes problemas uma série de metodologias tem sido desenvolvida para viabilizar o transporte de óleo pesado e betuminoso, por exemplo, a diluição com óleos leves ou alcoóis, aquecimento do óleo e dos dutos e a utilização de tensoativos para estabilizar emulsões são alguns dos métodos comuns (GANNAM et al., 2010).

O aquecimento é um método comum utilizado para superar os problemas com transporte de petróleo pesado por oleoduto. A base para este método reside no fato de que a viscosidade do óleo pesado diminui quando aquecido e, por conseguinte viabiliza o bombeamento. Para tanto, o processo de redução da viscosidade por aquecimento envolve, não só, o pré-aquecimento do produto bruto, mas como, também, o aquecimento subsequente do oleoduto, o que resulta na

principal desvantagem deste método. A utilização de dutos aquecidos desprende elevados custos operacionais para o transporte de óleos pesados a longas distâncias, ou se o transporte se dá por dutos submarinos, o aquecimento, nesse caso, torna-se inviável, em virtude do efeito de resfriamento promovido pela água (ASHRAFIZADEH et al., 2012; GANNAM et al., 2010; ZAKI, et al., 1999).

Diante dos altos custos operacionais do aquecimento, para fins de transporte de óleos pesados e betume, o uso de tensoativos para promover emulsões menos viscosas se apresenta como uma proposta viável e de baixo custo. Nesta técnica, o transporte de petróleos viscosos é realizado como emulsões concentradas de óleo em água, sua viabilidade foi demonstrada em 1963 em um oleoduto na Indonésia e em outro EUA, onde óleo pesado foi transportado em um duto de 8 polegadas e 20 km de comprimento (ASHRAFIZADEH et al., 2012). Schramm (1992) também relata o preparo de emulsões de asfalto, uma variedade de betume semi-sólido, disperso em água, para serem menos viscosas do que o asfalto original, de modo que eles possibilitem seu transporte e manuseio.

Outra vantagem do emprego de tensoativos consiste na possibilidade de variação das diferentes razões óleo/água/tensoativo, o que permite adaptações para os distintos tipos de petróleo e combinações que permitam o deslocamento de maiores volumes de óleo (OLIVEIRA, 2010). Do ponto de vista econômico, é mais lucrativo e de baixo custo o desenvolvimento de emulsões que reduzam a viscosidade do óleo bruto usando uma quantidade mínima de água. Ao fazê-lo, resultaria num aumento da taxa de transferência do oleoduto, reduzindo os problemas de corrosão que surgem a partir do co-transporte de água (ZAKI, et al., 1999).

Gannam et al., (2010) testaram variações nas razões óleo/água/tensoativo com o objetivo de promover redução na viscosidade do petróleo bruto Geisum, eles constataram que a viscosidade diminui, à medida que há um aumento do volume da solução aquosa do tensoativo. Em seu trabalho, Gannam e colaboradores conseguiram reduções na viscosidade de até 35% a uma concentração de 80% de óleo na emulsão água/óleo.

Os requisitos para a aplicação dos tensoativos nas formulações de emulsões para o transporte de petróleo envolvem o custo do tensoativo e a estabilidade da emulsão. O tensoativo deve ser capaz de promover uma emulsão estável, que não

se desfaça no decorrer do trajeto, resultando em perdas de óleo ou danos ao oleoduto. Contudo, a emulsão não pode ser tão estável, ao ponto de não conseguir ser quebrada ao atingir seu destino final, as refinarias (GANNAM et al., 2010, SCHRAMM, 1992)

. A maioria das emulsões de petróleo, na prática, contém óleo, água, e um agente tensoativo. Os tensoativos têm uma grande importância para a indústria do petróleo, como pode ser visto anteriormente, sua principal aplicação é na formulação de emulsões. As emulsões de petróleo são, em geral, classificadas de acordo com a estabilidade e caracterizadas da seguinte forma: i) Emulsões fracas: separam a água livre em poucos minutos; ii) Emulsões médias: separam a água em torno de 10 minutos; iii) Emulsões fortes: separam a água após algumas horas ou dias.

Embora emulsões sejam empregadas em várias etapas da produção e processamento de petróleo, em algumas delas a presença de emulsões é, no mínimo, indesejada. Por exemplo, nas recuperações avançadas de petróleo emulsões de óleo/água, criadas propositalmente, são extremamente desejadas, contudo para serem transportadas em oleodutos ate a refinaria, estas emulsões têm de ser reformuladas para uma emulsão de água/óleo. Nas refinarias as emulsões água e óleo têm de ser quebradas para os processos de refinamento e craqueamento catalítico, a presença de água é, extremamente, indesejada nesta etapa (SCHRAMM, 1992). Sendo assim, os tensoativos têm um papel importante para a indústria de petróleo, não só, na formulação de emulsões, mas como também na desestabilização das mesmas.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 ESPECIFICAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

5.1.1 Temperatura de fusão

As temperaturas de fusão foram determinadas em um aparelho Microquímica, Modelo MQAPF-302.

5.1.2 Medidor de Condutividade

A determinação da concentração micelar crítica foi determinada em um condutivímetro da marca MS TECNOPON, modelo mCE-105.

5.1.3 Aparelho de Infravermelho

Os espectros no Infravermelho foram obtidos em aparelho da Perkin Elmer modelo Spectrum Two ATR-FTIR, pelo método da reflectância atenuada, submetendo 1,0 mg do cristal pulverizado ao feixe de radiação do aparelho.

5.1.4 Espectros de massas

Os espectros de massas foram obtidos por Cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG-EM), em equipamento Shimadzu, operando por impacto eletrônico a 70 eV, com detector seletivo de massas, modelo QP5050A. As condições de análise por CG-EM foram: Coluna OV-5 (30 m, diâmetro 0,25 mm, espessura do filme 0,25 μm); temperaturas do injetor e da interface, 290 ^{o}C, A coluna foi aquecida à 100 °C por 1 minuto com taxa de aquecimento de 5 °C/minuto até atingir 285 °C; fluxo do gás de arraste (He) foi de 1,8 mL min^{-1}; o tempo total da corrida foi de 120 min.

5.1.5 Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{1}H e ^{13}C

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{1}H e de ^{13}C, em 500 MHz, para análises das estruturas foram obtidos na Universidade Federal da Bahia em aparelho Varian Inova 500. E os espectros em 300 MHz foram obtidos na Universidade Federal de Viçosa, aparelho Varian Mercury 300.

5.2 ESPECIFICAÇÃO DOS REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

5.2.1. Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes utilizados nos procedimentos síntéticos dos ésteres graxos de **1 – (17)** foram da marca Sigma Aldrich®: ácido palmítico 99%, ácido mirístico 98%, ácido láurico 98%, ácido *p*-cumárico 98%, ácido *trans*-ferúlico 99%, ácido *p*-toluenosulfônico 98,5%, diciclohexilcarbodiimida 99%. Com exceção do ácido gálico 98%, que foi da marca Vetec. Os testes de estabilização/desestabilização de emulções óleo/água foi realizado utilizando o óleo Lubrax SF 20W-40. Os solventes utilizados foram todos P.A. de várias procedências: Fmaia, Cromoline, Vetec, Synth e Dinâmica.

5.2.2. Cromatografia em camada delgada (CCD)

Para cromatografia em camada delgada analítica, foram preparadas placas de sílica (sílica-gel 60G - F254 com indicador de fluorescência da marca Fluka) com 0,50 mm de espessura, obtidas em laboratório por espalhamento da suspensão (sílica/água 1:3) em placas de vidro secas e posteriormente ativadas por 1 hora a 110° C. Após a eluição, as placas foram reveladas com Iodo.

5.2.3. Separações cromatográficas em coluna

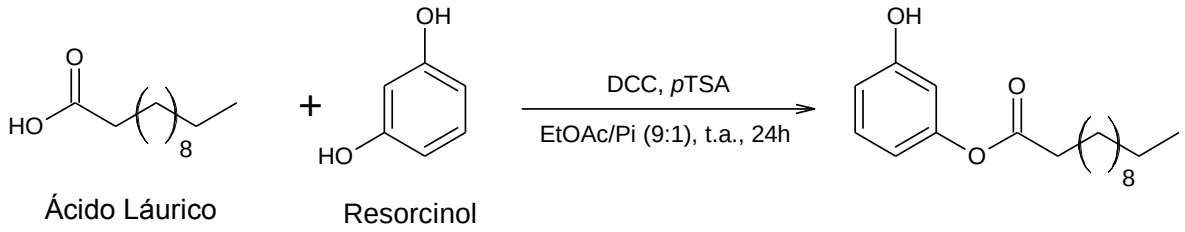
Para todas as separações cromatográficas em coluna, foi utilizada sílica gel 60 (70-230 Mesh-ASTM, Macharey-Nagel), como fase estacionária.

5.3 PROCEDIMENTOS SINTÉTICOS

As sínteses dos ésteres de ácidos graxos foram realizadas via reação de esterificação de Steglich, utilizando uma adaptação do procedimento proposto por HOLMBERG & HANSEN (1980).

Síntese do dodecanoato de 3-hidroxifenila (1)

Procedimento 1: Via esterificação de Steglich



A um balão de fundo redondo, contendo resorcinol (300 mg, 2,72 mmol) e ácido láurico (817 mg, 4,08 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (10 mg, 0,05 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (673 mg, 3,26 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,1781 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (8:2). Este procedimento resultou na obtenção de 381 mg (1,3 mmol) do éster **1** com 48% de rendimento.

- Dados referentes à substância 1

Característica: sólido branco, obtido com 48% (381 mg, 1,3 mmol) de rendimento.

T_f: 38 – 40 °C

CCD R_f: 0,53 (Hex/EtOAc 8:2)

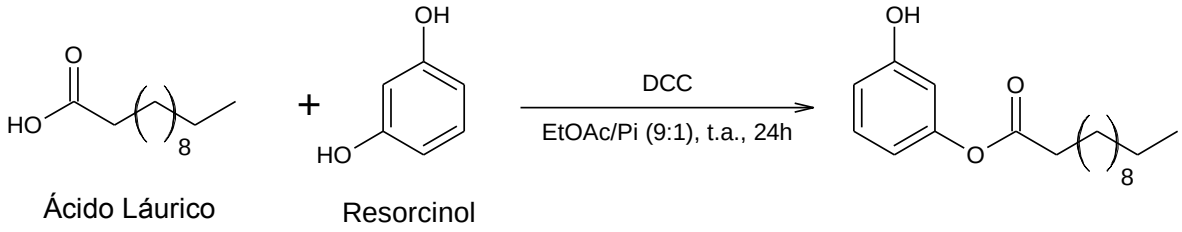
IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3433; 2916; 1735; 1207; 1156.

EM, m/z (%): 292 (1,68), $C_{18}H_{28}O_3$ [$M^{+\cdot}$], 110 (100), 57 (21), 43 (27).

RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$): δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,88 (*t, J* = 7,0 Hz, 3H, H-12); 1,27 (*m,* 18H); 1,74 (*quint., J* = 7,5 Hz, 2H, H-3); 2,54 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 2H, H-2); 6,54 (*m*, 1H, H-2'); 6,60 (*dd*, *J* = 8,1 Hz, J = 1,6 Hz 1H, H-4'); 6,64 (*dd*, *J* = 8,1 Hz, *J* = 1,6, 1H, H-6'); 7,17 (*ta, J* = 8,1 Hz, 1H, H-5').

RMN de ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ (atribuição): 14,08 (C-12); 24,90 (C-3); 34,44 (C-2); 109,21(C-2'); 113,17 (C-4'); 113,32 (C-6'); 129,96 (C-5'); 151,45 (C-3'); 156,83 (C-1'); 172,99 (C-1).

Procedimento 2: Via esterificação de Steglich na ausência de *p*TSA



A um balão de fundo redondo, contendo resorcinol (300 mg, 2,72 mmol) e ácido láurico (817 mg, 4,08 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o DCC (673 mg, 3,26 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,417 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (8:2). Este procedimento resultou na obtenção de 87 mg (0,29 mmol) do éster **1** com 13% de rendimento.

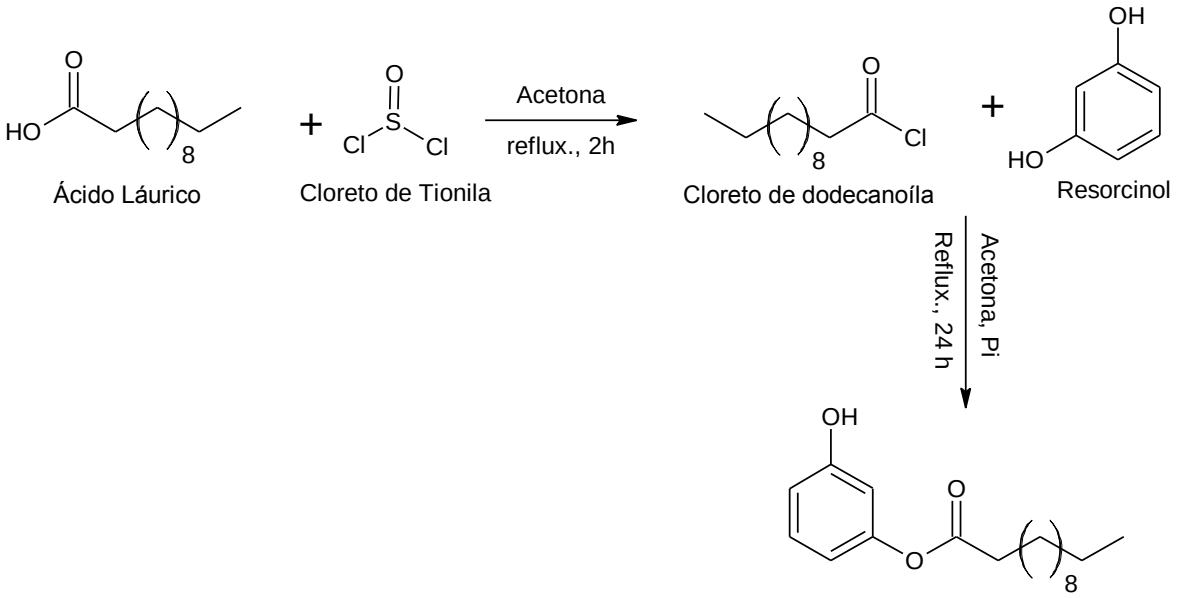
- Dados referentes à substância 1

Característica: sólido branco, obtido com 13% (87 mg, 0,29 mmol) de rendimento.

T_f: 37 – 41 °C

CCD R_f: 0,52 (Hex/EtOAc 8:2)

Procedimento 3: Via reação com cloreto de ácido:



A um balão de fundo redondo, contendo ácido láurico (500 mg, 2,5 mmol) solubilizado em acetona (10 mL), adicionou-se cloreto de tionila (0,48 mL, 11,6 mmol). A reação foi mantida em refluxo e agitação por 2 horas. Após as 2 horas, adicionou-se piridina (2,6 mL, 33,6 mmol), manteve-se a reação em refluxo e agitação por mais 10 min., e então, fez-se a adição do resorcinol (550 mg, 5,0 mmol), previamente solubilizado em acetona (10 mL). Manteve-se a reação em refluxo e agitação por 24 horas.

Ao término da reação, filtrou-se a mesma e evaporou o solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (957 mg) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e eluente: uma mistura de hexano/acetato de etila (8:2). Este procedimento resultou na obtenção de 80 mg (0,27 mmol) do éster **1** com 11% de rendimento.

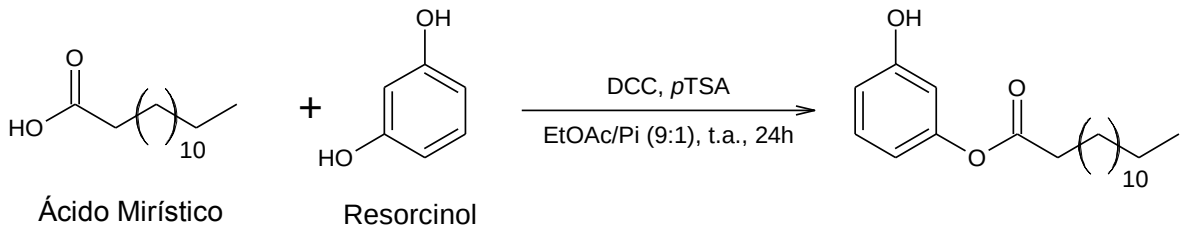
- Dados referentes à substância 1

Característica: sólido branco, obtido com 11% (80 mg, 0,27 mmol) de rendimento.

T_f: 36 – 40 °C

CCD R_f: 0,53 (Hex/EtOAc 8:2)

Síntese do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2)



A um balão de fundo redondo, contendo resorcinol (300 mg, 2,72 mmol) e ácido mirístico (932 mg, 4,08 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (10 mg, 0,05 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (673 mg, 3,26 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,0712 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (8:2). Este procedimento resultou na obtenção de 287 mg (0,89 mmol) do éster **2** com 33% de rendimento.

- Dados referentes à substância (2)

Característica: sólido branco, obtido com 33% (287 mg, 0,89 mmol) de rendimento.

T_f: 47 – 48 °C

CCD R_f: 0,55 (Hex/ETOAC 8:2)

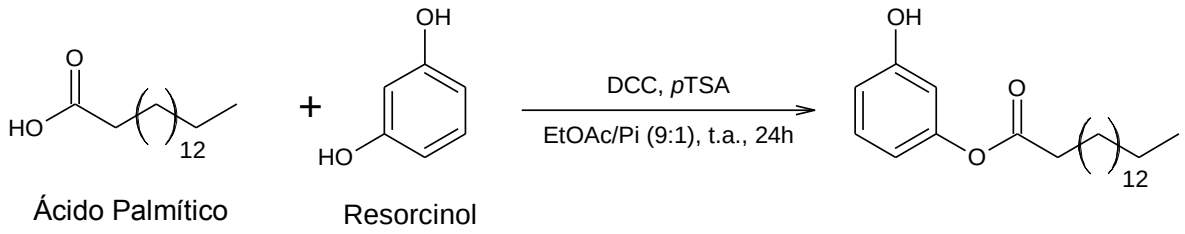
IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3433; 2915; 1735; 1165; 1156.

EM, m/z (%): 320 (1,36), $C_{20}H_{32}O_3$ [$M^{+\cdot}$], 110 (100), 57 (20), 43 (28).

RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,88 (*t,* J = 6,7 Hz, 3H, H-14); 1,26 (*m,* 35H); 1,74 (*quint.*, J = 7,4 Hz, 2H, H-3); 2,54 (*t*, J = 7,4 Hz, 2H, H-2); 6,55 (*m*, 1H, H-2'); 6,61 (*dd*, J = 8,1 Hz, J = 1,7 Hz, 1H, H-4'); 6,64 (*dd*, J = 8,1 Hz, J = 1,7 Hz, 1H, H-6'); 7,18 (*ta*, J = 8,1 Hz, 1H, H-5').

RMN de ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ (atribuição): 14,08 (C-14); 24,92 (C-3); 34,44 (C-2); 109,22 (C-2'); 113,11 (C-4'); 113,45 (C-6'); 129,98 (C-5'); 151,50 (C-3'); 156,68 (C-1'); 172,88 (C-1');

Síntese do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3)



A um balão de fundo redondo, contendo resorcinol (300 mg, 2,72 mmol) e ácido palmítico (1,04 mg, 4,08 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (10 mg, 0,05 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (673 mg, 3,26 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,0416 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (8:2). Este procedimento resultou na obtenção de 419 mg (1,20 mmol) do éster **3** com 44% de rendimento.

- Dados referentes à substância 3

Característica: sólido branco, obtido com 44% (419 mg, 1,20 mmol) de rendimento.

T_f: 55 – 57 °C

CCD R_f: 0,56 (Hex/EtOAc 8:2)

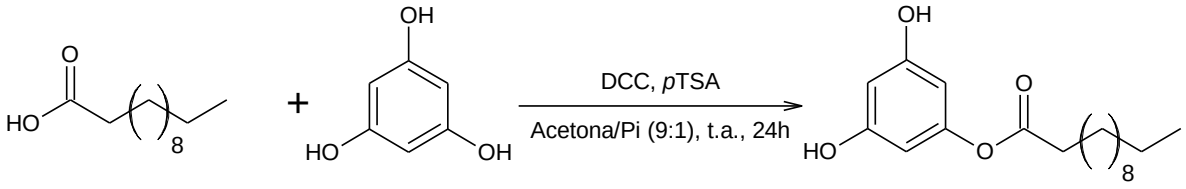
IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3432; 2914; 1735; 717.

EM, m/z (%): 348 (1,16), $C_{22}H_{36}O_3$ [$M^{+\cdot}$], 110 (100), 57 (18), 43 (27).

RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,88 (*t,* J = 6,7 Hz, 5H, H-16); 1,26 (*m,* 35H); 1,74 (*quint.*, 7,4 Hz, 2H, H-2); 2,54 (*t*, J = 7,5 Hz, 2H, H-3); 6,55 (*m*, 1H, H-2'); 6,61 (*dd*, J = 8,1 Hz, J = 1,7 Hz, 1H, H-4'); 6,64 (*dd*, J = 8,1 Hz, J = 1,7 Hz, 1H, H-6'); 7,18 (*ta*, J = 8,1, 1H, H-5').

RMN de ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ (atribuição): 14,09 (C-16); 24,92 (C-3); 34,44 (C-2); 109,23 (C-2'); 113,10 (C-4'); 113,48 (C-6'); 129,98 (C-5'); 151,51 (C-3'); 156,67 (C-1'); 172,85 (C-1).

Síntese do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (4)



A um balão de fundo redondo, contendo floroglucinol (400 mg, 3,17 mmol) e ácido láurico (1,08 mg, 4,75 mmol) solubilizados em 15 mL de uma mistura acetona/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (12 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (784 mg, 3,80 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,2990 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3). Este procedimento resultou na obtenção de 211 mg (0,68 mmol) do éster **4** com 33% de rendimento.

- Dados referentes à substância 4

Característica: sólido branco, obtido com 21% (211 mg, 0,68 mmol) de rendimento.

T_f: 47-49 °C

CCD R_f: 0,51 (Hex/EtOAc 7:3)

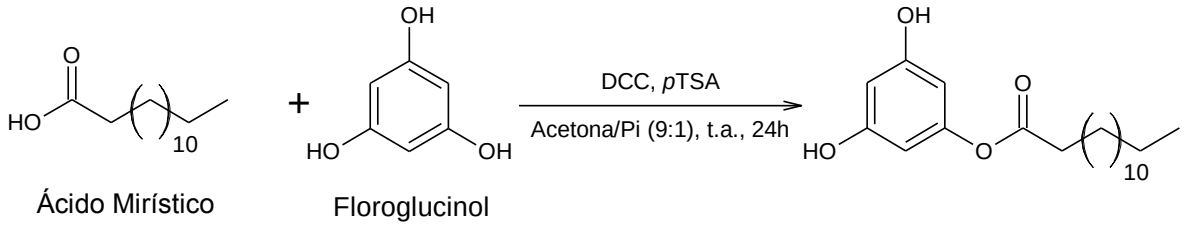
IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3252; 2918; 1771; 1158; 1130.

EM, m/z (%): 308 (3,4), $C_{18}H_{28}O_4$ [$M^{+\cdot}$], 126 (100), 57 (26), 43 (38).

RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6) δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,87 (*t*, J = 6,7 Hz, 3H, H-12), 1,29 (*m*, 20H), 1,68 (*quint.,* J = 7,0 Hz, 2H, H-3), 2,50 (*t*, J = 7,0 Hz, 2H, H-2), 3,16 (*sl,* 1H, OH), 6,10 (*d*, J = 2,1 Hz, 2H, H-2' e H-6'), 6,23 (*ta,* J = 2,1 Hz, 1H, H-4'), 8,55 (*sl,* 1H, OH).

RMN de ^{13}C (125 MHz, acetona-d6): δ (atribuição) 14,44 (C-12); 25,69 (C-3); 34,75 (C-2); 100,92 (C-4'); 101,61 (C-2' e C-6'); 153,64 (C-1'); 159,79 (C-5'); 172,17 (C-1).

Síntese do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5)



A um balão de fundo redondo, contendo floroglucinol (400 mg, 3,17 mmol) e ácido mirístico (1,08 g, 4,75 mmol) solubilizados em 15 mL de uma mistura acetona/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (12 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (784 mg, 3,80 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,5304 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila

(7:3). Este procedimento resultou na obtenção de 253 mg (0,75 mmol) do éster **5** com 24% de rendimento.

- Dados referentes à substância 5

Característica: sólido branco, obtido com 24% (253 mg, 0,75 mmol) de rendimento.

T_f: 58 – 59 °C

CCD R_f: 0,56 (Hex/EtOAc 7:3)

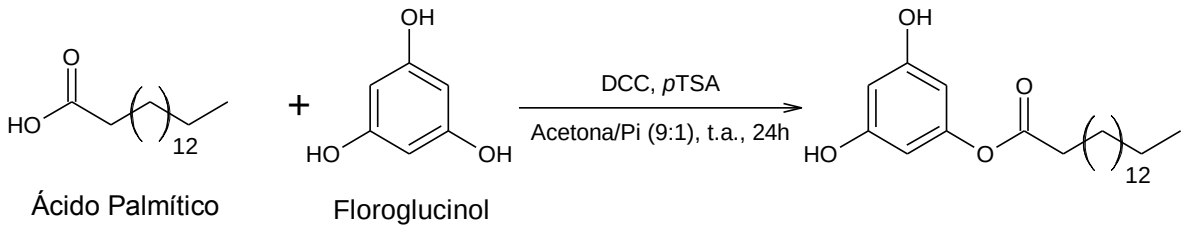
IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3278; 2917; 1769; 1140.

EM, m/z (%): 336 (2,2), $C_{20}H_{32}O_4$ [$M^{+\cdot}$], 126 (100), 57 (19), 43 (28).

RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6): δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,87 (*t*, J = 6,6 Hz, 4H, H-14), 1,29 (*m*, 33H), 1,68 (*quint.,* J = 7,4 Hz, 2H, H-3), 2,50 (*t*, J = 7,4 Hz, 2H, H-2), 6,10 (*d*, J = 2,1 Hz, 2H, H-2' e H-6'), 6,23 (*ta,* J = 2,1 Hz, 1H, H-4').

RMN de ^{13}C (125 MHz, acetona-d6): δ (atribuição): 14,44 (C-14); 25,70 (C-3); 34,76 (C-2); 100,92 (C-4'); 101,61 (C-2' e C-6'); 153,65 (C-1'); 159,78 (C-5'); 172,16 (C-1).

Síntese do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6)



A um balão de fundo redondo, contendo floroglucinol (400 mg, 3,17 mmol) e ácido palmítico (1,20 g, 4,75 mmol) solubilizados em 20 mL de uma mistura

acetona/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (12 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (784 mg, 3,80 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,5674 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3). Este procedimento resultou na obtenção de 254 mg (0,69 mmol) do éster **6** com 22% de rendimento.

- Dados referentes à substância 6

Característica: sólido branco, obtido com 22% (254 mg, 0,69 mmol) de rendimento.

T_f: 66 – 69 °C

CCD R_f: 0,56 (Hex/EtOAc 7:3)

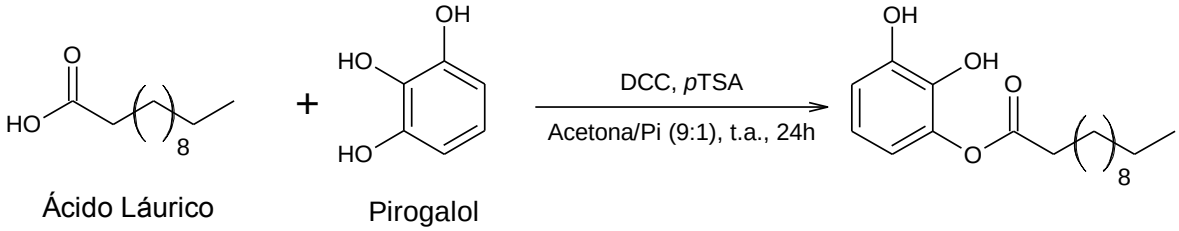
IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3265; 2917; 1771, 1159; 1133.

EM, m/z (%): 364, $C_{22}H_{36}O_4$ [$M^{+\cdot}$], 126 (100), 57 (18), 43 (26).

RMN de ^{1}H (500 MHz, acetona-d6) δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,87 (*t*, J = 6,7 Hz, 4H, H-16), 1,29 (*m*, 33H), 1,68 (*quint.,* J = 7,4 Hz, 2H, H-3), 2,50 (*t*, J = 7,4 Hz, 2H, H-2), 3,12 (*sl*, 1H, OH), 6,10 (*d*, J = 2,1 Hz, 2H, H-2' e H-6'), 6,23 (*ta,* J = 2,1 Hz, 1H, H-4'), 8,52 (*sl*, 1H, OH).

RMN de ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$) δ (atribuição): 14,44 (C-16); 25,70 (C-3); 34,76 (C-2); 100,92 (C-4'); 101,60 (C-2' e C-6'); 153,54 (C-1'); 159,78 (C-5'); 172,16 (C-1).

Síntese do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7)



A um balão de fundo redondo, contendo pirogalol (567,4 mg, 4,5 mmol) e ácido láurico (600 mg, 3,0 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetona/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (17 mg, 0,09 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (742,7 mg, 3,6 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,0157 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3). Este procedimento resultou na obtenção de 120 mg (0,4 mmol) do éster **7** com 12% de rendimento.

- Dados referentes à substância 7

Característica: sólido marrom, obtido com 12% (120 mg, 0,4 mmol) de rendimento.

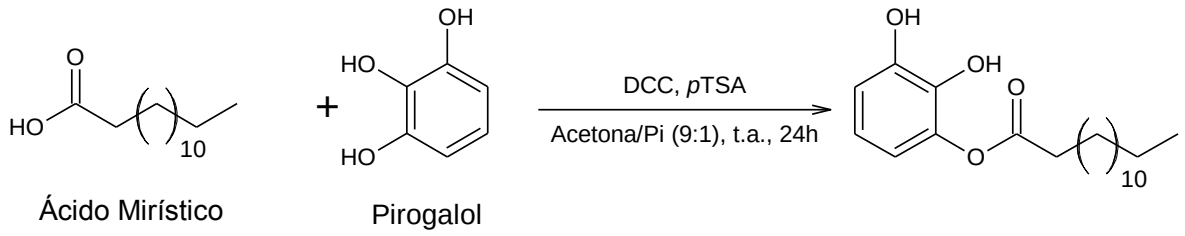
CCD R_f: 0,48 (Hex/EtOAc 7:3)

IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3312; 2952; 2920; 2848; 1732; 1163; 1142.

RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,88 (*t,* J = 7,0 Hz, 4H, H-12), 1,26 (*m,* 27H), 1,76 (*quint.,* J = 7,1 Hz, 2H, H-3); 2,60 (*t,* J = 7,1, 2H, H-2); 6,58 (*dd*, J = 6,4 Hz, J = 2,5 Hz, 1H, H-6'); 6,76 (*m*, 2H, H-4' e H-5').

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): δ (atribuição): 14,09 (C-12); 24,91 (C-3); 34,27 (C-2); 113,06 (C-6'); 113,67 (C-4'); 120,59 (C-5'); 135,26 (C-2'); 139,32 (C-1'); 148,21 (C-3'); 173,35 (C-1).

Síntese do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8)



A um balão de fundo redondo, contendo pirogalol (495 mg, 3,9 mmol) e ácido mirístico (600 mg, 2,6 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetona/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (15 mg, 0,08 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a adição do DCC (647 mg, 3,1 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,0776 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3). Este procedimento resultou na obtenção de 490 mg (1,4 mmol) do éster **8** com 29% de rendimento.

- Dados referentes à substância 8

Característica: sólido marrom, obtido com 29% (490 mg, 1,4 mmol) de rendimento.

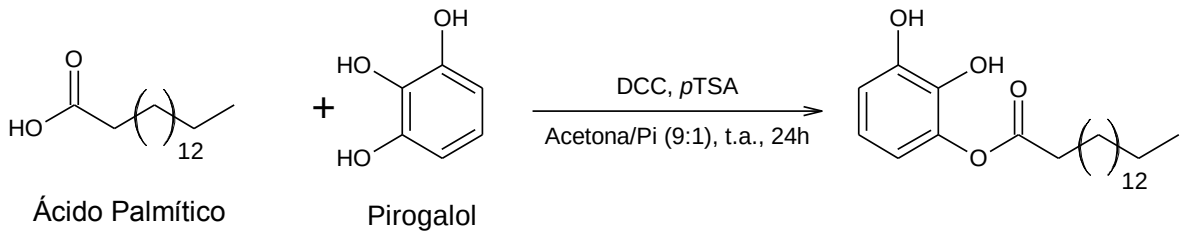
CCD R_f: 0,49 (Hex/EtOAc 7:3)

IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3323; 2953; 2919; 2848; 1732; 1163; 1142.

RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,88 (*t,* J = 6,3 Hz, 4H, H-14), 1,26 (*m,* 28H), 1,76 (*quint.,* J = 7,3 Hz, 2H, H-3); 2,60 (*t,* J = 7,3 Hz, 2H, H-2); 6,58 (*dd*, J = 6,4 Hz, J = 3,3 Hz, 1H, H-6'); 6,76 (*m*, 2H, H-4' e H-5').

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): δ (atribuição): 14,09 (C-14); 24,93 (C-3); 34,27 (C-2); 113,05 (C-6'); 113,64 (C-4'); 120,53 (C-5'); 135,32 (C-2'); 139,33 (C-1'), 146,43 (C-3'); 173,21 (C-1).

Síntese do hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila (9)



A um balão de fundo redondo, contendo pirogalol (532 mg, 4,2 mmol) e ácido palmítico (800 mg, 2,81 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetona/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (11 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, fazer a

adição do DCC (695 mg, 3,3 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período, foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, procedeu-se filtração e evaporação do solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (1,0997 g) foi purificado em coluna cromatográfica, tendo como suporte, sílica gel e como eluente uma mistura de hexano/acetato de etila (7:3). Este procedimento resultou na obtenção de 492 mg (1,3 mmol) do éster **9** com 48% de rendimento.

- Dados referentes à substância 9

Característica: sólido marrom, obtido com 22% (254 mg, 0,69 mmol) de rendimento.

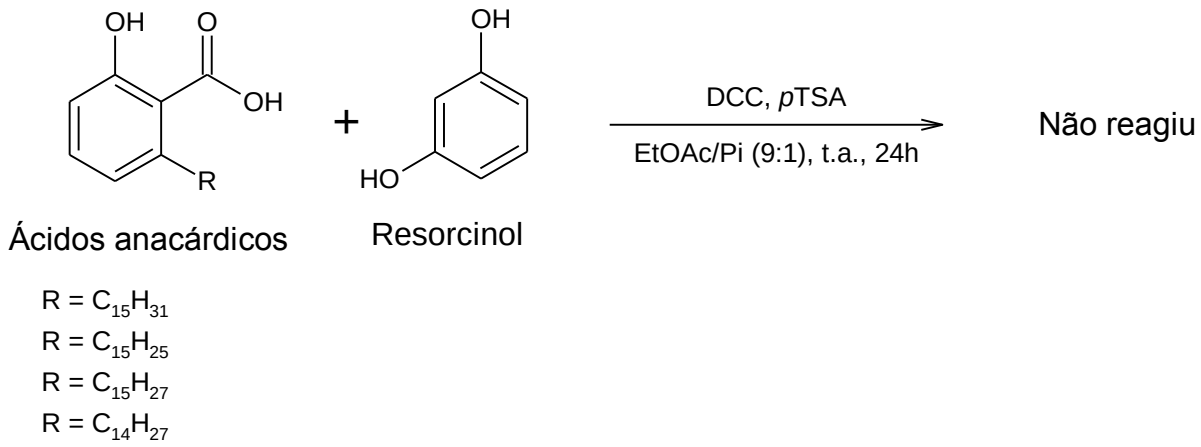
CCD R_f: 0,50 (Hex/EtOAc 7:3)

IV ($\bar{\nu}_{max}$/cm^{-1}): 3309; 2952; 2918; 2847; 1732; 1162; 1142.

RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ (multiplicidade, constante de acoplamento, integração, atribuição): 0,88 (*t,* J = 6,9 Hz, 3H, H-16), 1,26 (*m,* 26H), 1,77 (*quint.,* J = 7,4 Hz, 2H, H-3); 2,61 (*t,* J = 7,4 Hz, 2H, H-2); 6,59 (*dd*, J = 7,1 Hz, J = 2,6 Hz, 1H, H-6'); 6,77 (*m*, 2H, H-4' e H-5').

RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$): δ (atribuição): 14,09 (C-16); 24,93 (C-3); 34,28 (C 2); 113,05 (C-2'); 113,61 (C-4'); 120,62 (C-5'); 135,22 (C-2'); 139,28 (C-1'); 146,46 (C-3'); 173,38 (C-1').

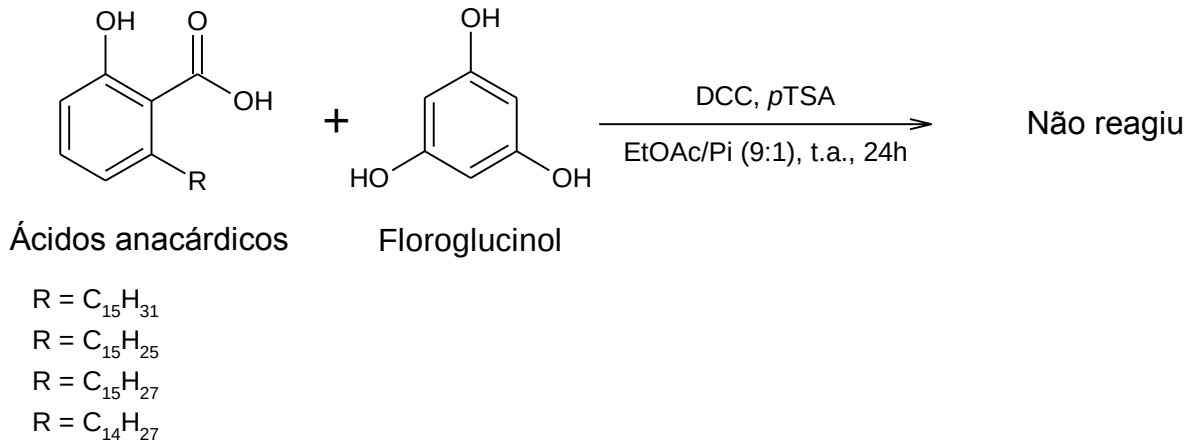
Anacardato de 3-hidroxifenila (10)



A um balão de fundo redondo, contendo resorcinol (242 mg, 2,2 mmol) e uma mistura de ácidos anacárdicos (500 mg, 1,46 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (7,6 mg, 0,04 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, se fazer a adição do DCC (361 mg, 1,75 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou que nenhum produto foi formado. Os reagentes permaceram inalterados.

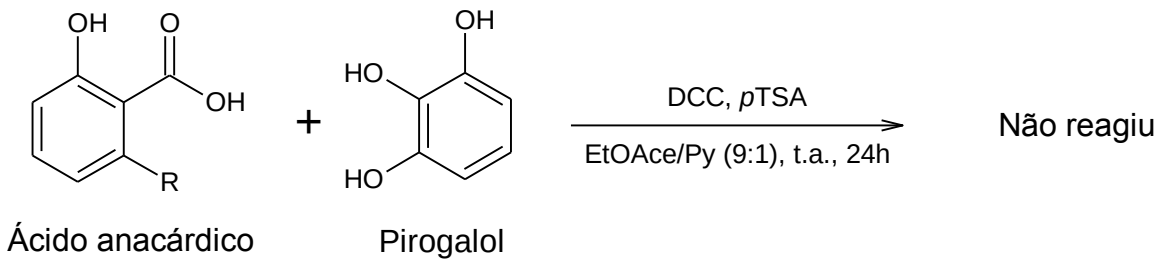
Anacardato de 3,5-dihidroxifenila (11)



A um balão de fundo redondo, contendo floroglucinol (356 mg, 2,2 mmol) e uma mistura de ácidos anacárdicos (500 mg, 1,46 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (7,6 mg, 0,04 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, se fazer a adição do DCC (361 mg, 1,75 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou que nenhum produto foi formado. Os reagentes permaceram inalterados.

Anacardato de 2,3-dihidroxifenila (12)

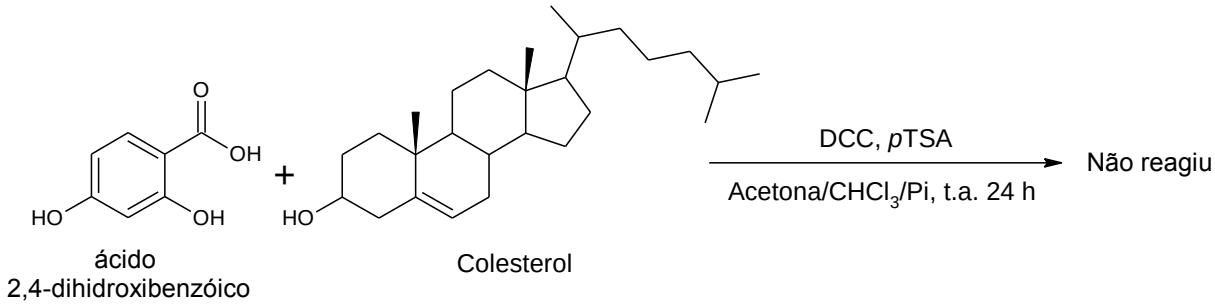


R = $C_{15}H_{31}$
R = $C_{15}H_{25}$
R = $C_{15}H_{27}$
R = $C_{14}H_{27}$

A um balão de fundo redondo, contendo pirogalol (277 mg, 2,2 mmol) e uma mistura de ácidos anacárdicos (500 mg, 1,46 mmol) solubilizados em 10 mL de uma mistura acetato de etila/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (7,6 mg, 0,04 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, se fazer a adição do DCC (361 mg, 1,75 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,2 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou que nenhum produto foi formado. Os reagentes permaceram inalterados.

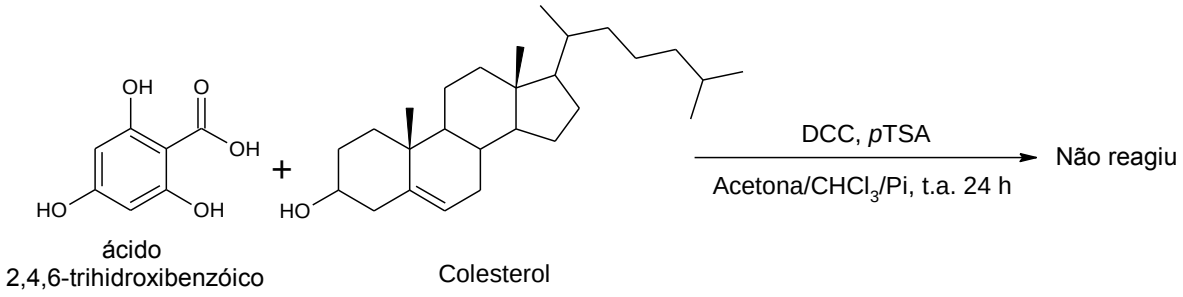
Síntese do 2,4-dihidroxi-benzoato de colesterila (13)



A um balão de fundo redondo, contendo ácido β-resorcílico (500 mg, 3,24 mmol) e colesterol (3,8 g, 10 mmol) solubilizados em 40 mL de uma mistura acetona/clorofórmio/piridina 6:4:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (12 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, se fazer a adição do DCC (735 mg, 3,56 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou que nenhum produto foi formado. Os reagentes permaceram inalterados.

Síntese de 2,4,6-trihidroxi-benzoato de colesterila (14)

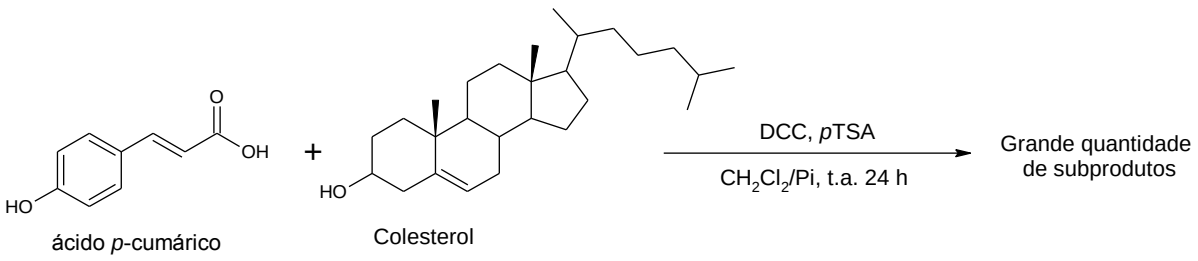


A um balão de fundo redondo, contendo ácido 2,4,6-trihidroxibenzóico (600 mg, 3,18 mmol) e colesterol (5,0 g, 13 mmol) solubilizados em 40 mL de uma mistura acetona/clorofórmio/piridina 5:5:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (12 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só

então, se fazer a adição do DCC (721 mg, 3,49 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou que nenhum produto foi formado. Os reagentes permaceram inalterados.

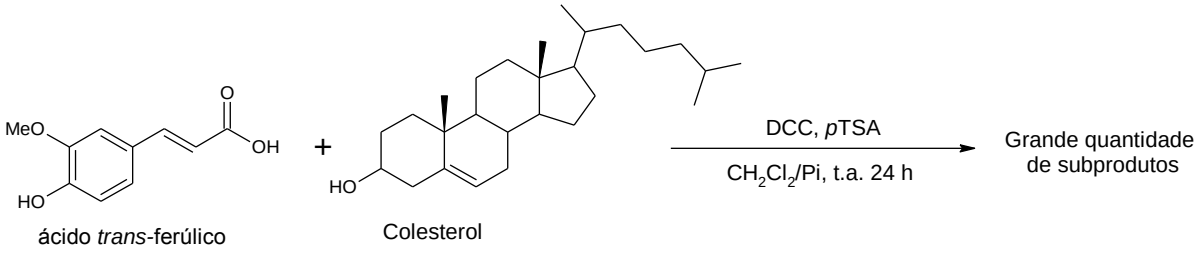
Síntese do *p*-cumarato de colesterila (15)



A um balão de fundo redondo, contendo ácido *p*-cumárico (500 mg, 3,0 mmol) e colesterol (1,7 g, 4,5 mmol) solubilizados em 20 mL de uma mistura diclorometano/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (11 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min., para, só então, se fazer a adição do DCC (743 mg, 3,6 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou uma mistura muito complexa de substâncias inviabilizando a identificação do produto.

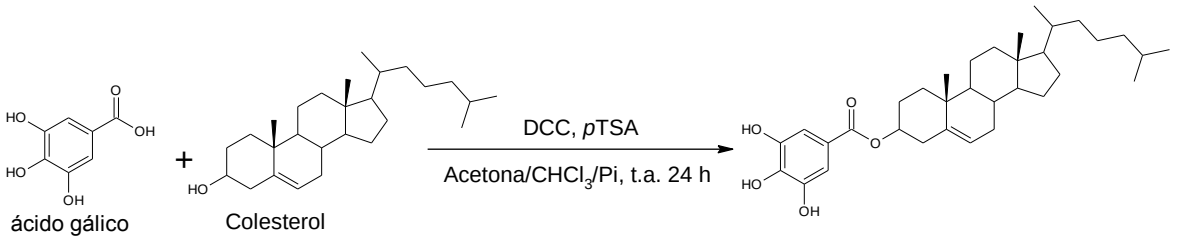
Síntese do ferulato de colesterila (16)



A um balão de fundo redondo, contendo ácido ferúlico (500 mg, 2,5 mmol) e colesterol (1,4 g, 3,7 mmol) solubilizados em 20 mL de uma mistura diclorometano/piridina 9:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (9 mg, 0,05 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min., para, só então, se fazer a adição do DCC (619 mg, 3,0 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e à temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período foram adicionados 0,4 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

A análise por CCD da mistura reacional evidenciou uma mistura muito complexa de substâncias inviabilizando a identificação do produto.

Síntese do 3,4,5-trihidroxi-benzoato de colesterila (17)



A um balão de fundo redondo, contendo ácido gálico (500 mg, 2,90 mmol) e colesterol (4,6 g, 12 mmol) solubilizados em 40 mL de uma mistura acetona/clorofórmio/piridina 5:5:1, adicionou-se o ácido *p*-toluenosulfônico (12 mg, 0,06 mmol). A reação foi mantida sobre agitação por um período de 15 min. para, só então, se fazer a adição do DCC (718 mg, 3,48 mmol). A reação foi mantida sobre agitação constante e a temperatura ambiente por mais 24 horas. Após este período

foram adicionados 0,5 mL de ácido acético e manteve-se a reação sobre agitação por mais 4 horas, a fim de se destruir o DCC.

Ao término da reação, filtrou-se a mesma e evaporou o solvente sob pressão reduzida. O produto foi solubilizado em acetato de etila e lavado com solução de $NaHCO_3$ 5%. Em seguida, secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou-se o solvente sob pressão reduzida novamente.

O produto bruto (396,1 mg) foi submetido a sucessivos procedimentos de purificação, que incluíram lavagens e coluna cromatográfica, com suporte de sílica gel e sephadex, entretanto o produto se mostrou consideravelmente instável o que tornou inviável o isolamento do produto puro.

5.4 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA DO DODECANOATO DE 3,5-DIHIDROXIFENILA (4)

5.4.1 Preparo das soluções

Para a determinação da CMC preparou-se uma solução 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} do decanoato de 3,5-dihidroxifenila **4**. O preparo foi conduzido solubilizando 770 mg (2,6 mmol) em 125 mL de álcool etílico, transferindo, em seguida, a solução para um balão de 250 mL, onde o volume do mesmo foi completado com água ultrapura fervida e fria.

O sistema de diluição utilizado foi uma solução salina 0,37% em H_2O/EtOH 1:1. Para o preparo do mesmo, pesou-se 3,7 g de sal marinho e adicionou-se 125 mL de água ultrapura fervida e fria para solubilização do sal. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL, e o volume foi completado com álcool etílico.

5.4.2 Determinação da concentração micelar crítica por condutimetria

A determinação da CMC foi realizada usando a condutimetria. O procedimento foi conduzindo medindo-se com um condutivímetro a condutividade da solução em função da concentração da substância **4**. A um volume de 50 mL do sistema de diluição adicionou-se pequenos volumes (cerca de 1 mL) da solução estoque da substância **4** através de uma bureta, a temperatura de 25,0 °C. A leitura da condutividade foi feita a cada incremento da solução adicionado.

5.5 AVALIAÇÃO DOS TENSOATIVOS SINTETIZADOS FRENTE EMULSÃO DO TIPO ÁGUA/ÓLEO

Os testes de emulsificação foram conduzidos pela formulação de um sistema solução salina/óleo/álcool/surfactante e sua capacidade de estabilizar ou desestabilizar emulsões foi avaliada medindo-se o volume da fase aquosa, após a separação das fases.

5.5.1 Teste com as substâncias sintetizadas a concentração constante de álcool e tensoativo.

As emulsões foram preparadas, utilizando 80,0 mL de óleo lubrificante mineral para motor da marca Lubrax SF 20W-40 e 20,0 mL da solução contendo o tensoativo. O óleo e a solução do tensoativo foram agitados por 10 minutos a uma velocidade de rotação de 1100 rpm. Após o preparo das emulsões, as mesmas foram transferidas para provetas de 100 mL e o volume da fase aquosa separada foi medido após 24 horas e após 7 dias.

As soluções foram preparadas pela solubilização da massa equivalente a 0,4 mmol do tensoativo em 20 mL de um sistema solução salina 0,37%/EtOH 1:1.

O branco foi preparado utilizando-se os mesmos procedimentos supracitados, contudo sem a adição de tensoativo.

5.5.2 Teste com o dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila variando-se o teor de álcool etílico nas emulsões.

Para o teste de avaliação do comportamento da emulsão para diferentes teores de álcool etílico, foram preparadas três sistemas de emulsão, onde em 80 mL do óleo lubrificante foram adicionados 19, 17,5 e 15 mL de solução salina 0,37% gerando respectivamente as emulsões A, B e C. Essas emulsões foram agitadas por 2 minutos a uma taxa de cisalhamento de 1100 rpm. Após este período, foram adicionados as emulsões A, B e C os respectivos volumes de 1,0, 2,5 e 5,0 mL de álcool etílico contendo 0,0894 g (0,30 mmol) do tensoativo, empregado-se novo cisalhamento a 1100 rpm por mais 8 min., totalizando 10 min. Os volumes das fases aquosas separadas foram medidos após o período de 3 e 7 dias.

5.5.3 Teste da eficiência do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila na estabilização e/ou desestabilização de emulsões água/petróleo.

Os testes da eficiência do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila na estabilização e/ou desestabilização de emulsões água/petróleo foi realizado comparando seus resultados com dois tensoativos disponíveis no mercado, o Triton X-114 e o SDS, um surfactante não iônico e o outro catiônico. Para tanto, foram preparadas três sistemas como descrito a seguir:

Emulsão com dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila: A emulsão foi preparada pela mistura de 15 mL de solução salina 0,37% em 80 mL de uma amostra de petróleo leve com agitação constante de 1100 rpm por um período de 2 min. Em seguida foram adicionados 5 mL de etanol contendo 0,08943 g (0,2741 mmol) de dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila. O sistema ficou sob agitação por mais 8 minutos, totalizando 10.

Emulsão com Triton X-114: A emulsão foi preparada pela mistura de 15 mL de solução salina 0,37% em 80 mL de uma amostra de petróleo leve com agitação constante de 1100 rpm por um período de 2 min. Em seguida foram adicionados 5 mL de etanol contendo 10 µL (~0,0190 mmol) de Triton X-114. O sistema ficou sob agitação por mais 8 minutos, totalizando 10.

Emulsão com SDS: A emulsão foi preparada pela mistura de 15 mL de solução salina 0,37% em 80 mL de uma amostra de petróleo leve com agitação constante de 1100 rpm por um período de 2 min. Em seguida foram adicionados 5 mL de etanol contendo 0,2307 g (0,7999 mmol) de SDS. O sistema ficou sob agitação por mais 8 minutos, totalizando 10.

O branco foi preparado de maneira análoga às emusões supracitadas na ausência de tensoativo.

As emulsões permaneceram em repouso em proveta e o volume da fase aquosa separada foi medido após 24 horas desde o preparo das emulsões e passados 10 dias após o preparo destas.

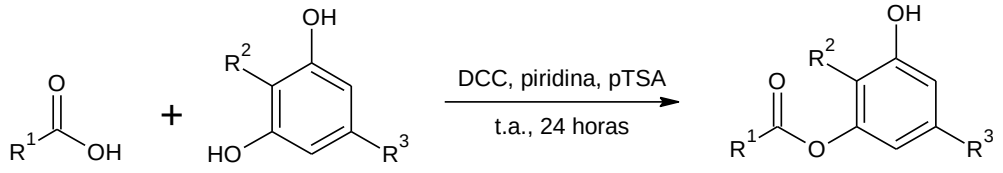
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ESTERES DE ÁCIDOS GRAXOS

6.1.1 Síntese dos ésteres de ácidos graxos

As sínteses dos ésteres de ácidos graxos foram realizadas utilizando o procedimento proposto por Holmberg & Hansen (1979). Esta metodologia é uma adaptação da Esterificação de Steglich (1978), onde a esterificação entre um ácido e um álcool, ou fenol, ocorre via a utilização do agente de acoplamento *N,N*-diciclohexilcarbodiimida (DCC), como apresentado na figura 23. A utilização da Esterificação de Steglich foi preferida, em virtude de vários autores decreverem elevados rendimentos para a reação (JUN et al.,; 2014, LI et al.,; 2014; JUN et al., 2012; RAULF et al., 2010; HOLMBERG & HANSEN, 1979), bem como, mesmo na presença de umidade, a reação oferecer bons rendimentos (CHRISTIE, 1993).

Figura 23: Síntese de ésteres de ácidos graxos via Esterificação de Steglich.



(1) R^1= $C_{11}H_{23}$; R^2= H ; R^3= H ; Solvente: acetona; Rendimento: 48%

(2) R^1= $C_{13}H_{27}$; R^2= H ; R^3= H ; Solvente: acetona; Rendimento: 33%

(3) R^1= $C_{15}H_{31}$; R^2= H ; R^3= H ; Solvente: acetato de etila; Rendimento: 44%

(4) R^1= $C_{11}H_{23}$; R^2= H ; R^3= OH ; Solvente: acetona; Rendimento: 21%

(5) R^1= $C_{13}H_{27}$; R^2= H ; R^3= OH ; Solvente: acetona; Rendimento: 24%

(6) R^1= $C_{15}H_{31}$; R^2= H ; R^3= OH ; Solvente: acetato de etila; Rendimento: 22%

(7) R^1= $C_{11}H_{23}$; R^2= OH ; R^3= H ; Solvente: acetona; Rendimento: 12%

(8) R^1= $C_{13}H_{27}$; R^2= OH ; R^3= H ; Solvente: acetona; Rendimento: 29%

(9) R^1= $C_{15}H_{31}$; R^2= OH ; R^3= H ; Solvente: acetato de etila; Rendimento: 48%

O mecanismo da Esterificação de Steglich, proposto pelo próprio Steglich, (1978) e revisado por Sheikh et al., (2010) acontece em quatro etapas, como pode ser visto na figura 24. Na primeira etapa reacional o DCC desprotona o ácido, formando um íon imínio e o respectivo carboxilato; na etapa dois, o carboxilato ataca o carbono insaturado da molécula de DCC gerando o intermediário *O*-aciluréia, este intermediário tem reatividade semelhante ao seu correspondente anidrido (STEGLICH, 1978). Em equilíbrio químico, o intermediário *O*-aciluréia seqüestra um próton do meio formando o intermediário *O*-aciluréia protonado, que por fim, devido à carbonila ativada, sofre o ataque do álcool/fenol resultando no respectivo éster e diciclohexiluréia.

Holmberg & Hansen (1980) relatam melhores rendimentos na Esterificação de Steglich quando piridina e ácido *p*-toluenossulfônico (*p*TSA) são utilizados. O mecanismo que envolve a utilização da piridina é bastante compreendido, tendo em vista que o próprio Steglich faz menção do uso de 4-*N,N*-dimetilaminopiridina (DMPA), um análogo da piridina, para promover um aumento na velocidade da reação. Segundo Steglich (1978), o DMPA, por ser um nucleófilo mais forte do que alcoóis e fenóis, promove o ataque ao intermediário *O*-aciluréia formando o intermediário (a), a carbonila do intermediário (a) formado é mais suscetível ao ataque nucleofílico por alcoóis e fenóis, do que a carbonila do intermediário *O*-aciluréia, logo se tem um aumento na velocidade da reação. Sendo assim, o papel da piridina na metodologia de Holmberg & Hansen se comporta ao DMPA na metodologia de Steglich, como pode ser visto no mecanismo proposto na figura 25.

Figura 24: Mecanismo de síntese dos ésteres de ácido graxos via Esterificação de Steglich.

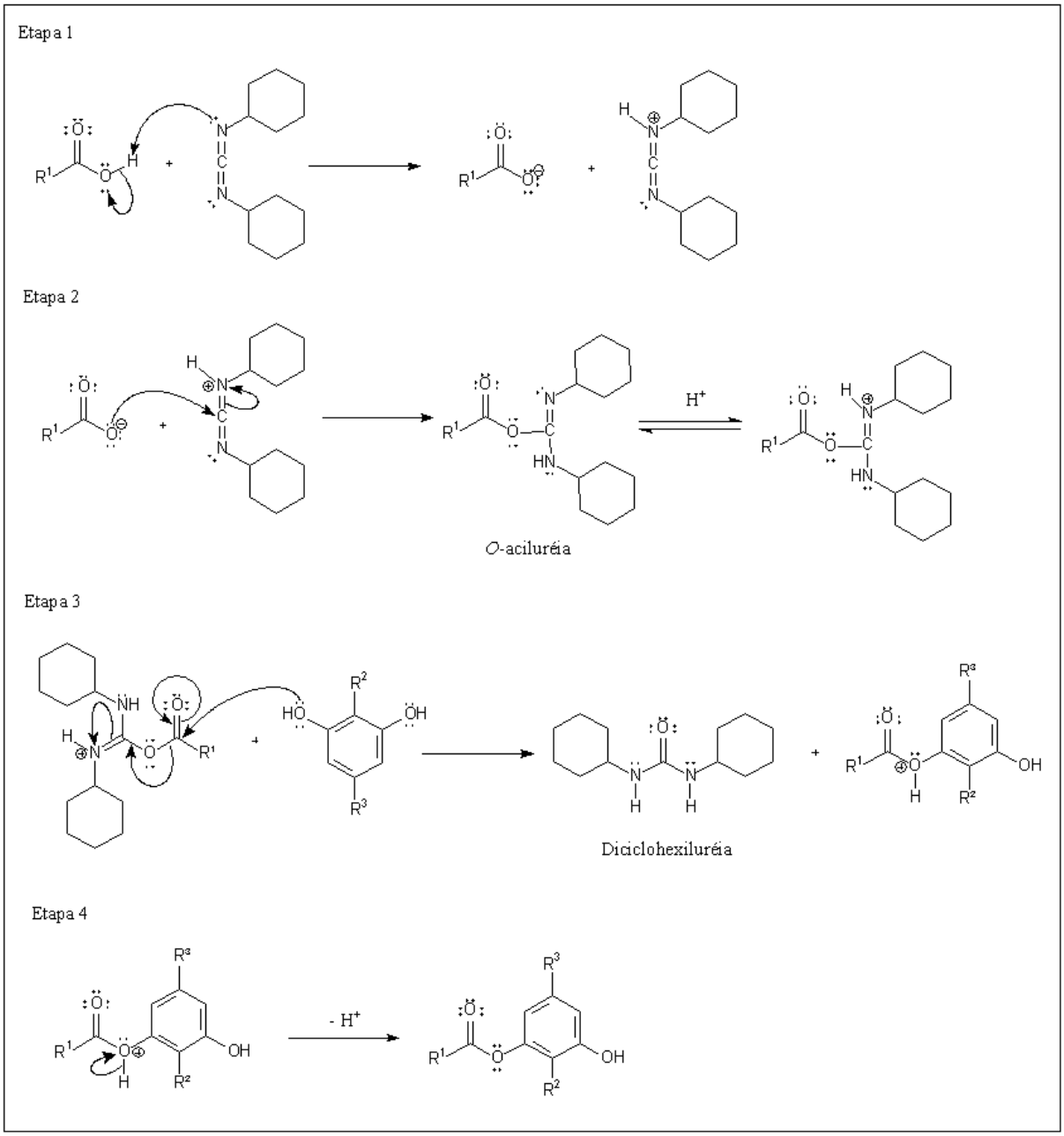
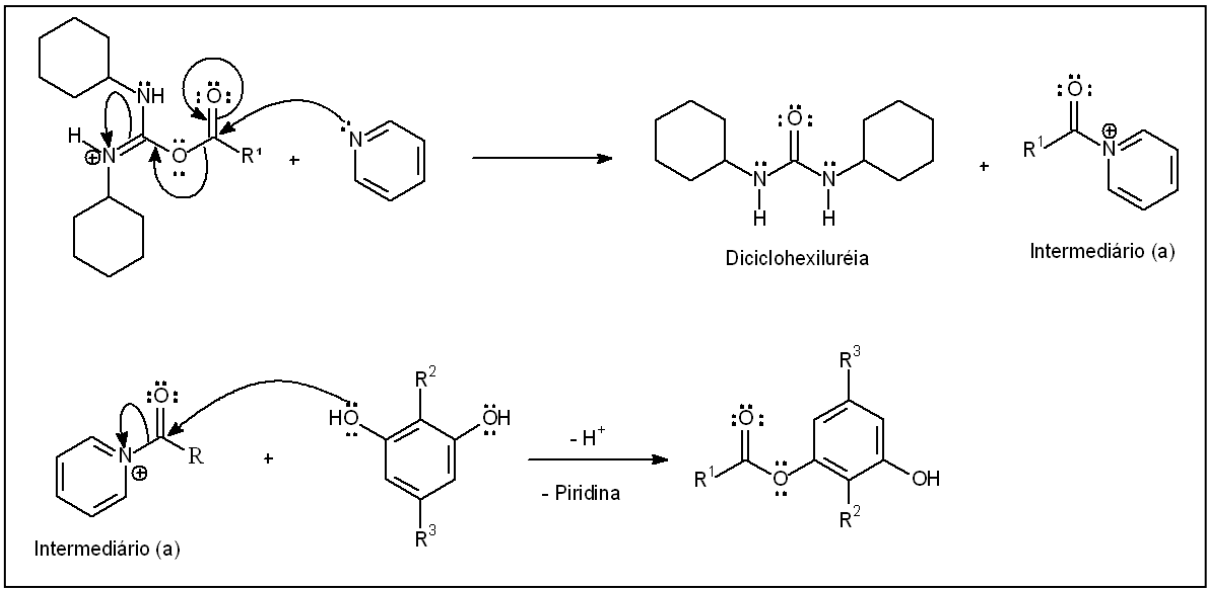


Figura 25: Mecanismo de catálise da piridina na Esterificação de Steglich.



Apesar do *p*TSA ser considerado como um dos principais responsáveis por melhores rendimentos para esterificações usando o DCC, Holmberg & Hansen (1979) não explicam o mecanismo de atuação do *p*TSA na reação, nem há nenhuma outro estudo na literatura que descreva o mecanismo de atuação do mesmo. Entretanto é evidente o aumento do rendimento para a Esterificação de Steglich na presença de *p*TSA. Em seu trabalho Holmberg & Hansen relatam rendimentos que chegam a dobrar, quando *p*TSA é utilizado. Um resultado semelhante foi obtido para síntese do dodecanoato de 3-hidroxifenila **1**. A síntese na ausência de *p*TSA resultou num rendimento de 13%, já na presença de *p*TSA o rendimento aumentou para 48%. Infere-se que a participação do *p*TSA na reação resulte na formação de um sal com piridina e que este seja capaz de suprimir reações laterais, pois foi observado por Holmberg & Hansen (1979), que a utilização de *p*TSA inibe a formação *N*-aciluréia, um subproduto indesejado da Esterificação de Steglich. Contudo, a maneira como este sal se forma, bem como por quais mecanismos ele inibe as reações paralelas, ainda não foi elucidada.

O método convencionalmente usado em esterificações envolve a preparação de um cloreto de ácido, obtido pela reação com cloreto de tionila (CHRISTIE, 1993). O cloreto de ácido, extremamente reativo, reage facilmente com um álcool ou fenol levando ao éster desejado. Contudo, a extrema reatividade do cloreto de ácido é o principal fator que contribui contra este método, pois além de favorecer, ainda mais,

as poliesterificações, o cloreto de ácido hidrolisa muito facilmente e, portanto, condições estritamente anidras são requeridas (CHRISTIE, 1993). Ao se tentar sintetizar o dodecanoato de 3-hidroxifenila via reação de acilação com cloreto de tionila, observou-se a formação de uma quantidade significativa de subprodutos, bem como um rendimento de 11%. Muito provavelmente, a hidrólise do cloreto decanoíla, preparado, tenha comprometido significativamente o rendimento. Tendo em vista as desvantagens da esterificação com cloretos de ácido, optou-se pela esterificação utilizando o DCC, já que a reação também é exotérmica, não sendo necessário aquecimento e é realizada em procedimento único. Somado a isto, a mesma apresenta bons rendimentos mesmo na presença de umidade.

Apesar das vantagens oferecidas pela esterificação utilizando o DCC, há uma contradição notável nos rendimentos para a síntese dos ésteres de ácido graxos obtidos neste trabalho, quando comparados aos rendimentos relatados por Holmberg & Hansen (1979). O maior rendimento obtido foi para a síntese do dodecanoato de 3-hidroxifenila, 48%, já o trabalho de Holmberg & Hansen (1979) chega apresentar rendimentos de 96%. Esta discrepância entre os rendimentos obtidos e os descritos na literatura estão diretamente associados a reações de competição entre as hidroxilas fenólicas, resultando nos produtos indesejados di- e tri-esterificado. Quando resorcinol foi utilizado na esterificação observou-se uma diminuição no rendimento num fator de 2, ao se comparar o rendimento obtido e o rendimento proposto para a reação na literatura. A síntese lateral de um produto di-esterificado, no caso do resorcinol, é a causa principal da redução do rendimento à metade. Já no caso do floroglucinol, podemos observar uma diminuição do rendimento num fator de 3. A síntese lateral de produtos di e tri-esterificado é a causa principal da redução do rendimento em dois terços. Contudo, para os ésteres graxos do pirogalol o mesmo padrão de rendimento não foi observado, o fato está diretamente associado à instabilidade dos produtos, uma vez que todos os ésteres de pirogalol sofreram oxidação muito facilmente. Atribui-se à instabilidade dos ésteres de pirogalol a reatividade das hidroxilas vicinais, um derivado catecólico, estrutura facilmente oxidada a *o*-benzoquinona, com posterior abertura do anel (AGUIAR & FERRAZ, 2007, ROBARDS et al., 1999; RANGEL & BRITTO, 2008).

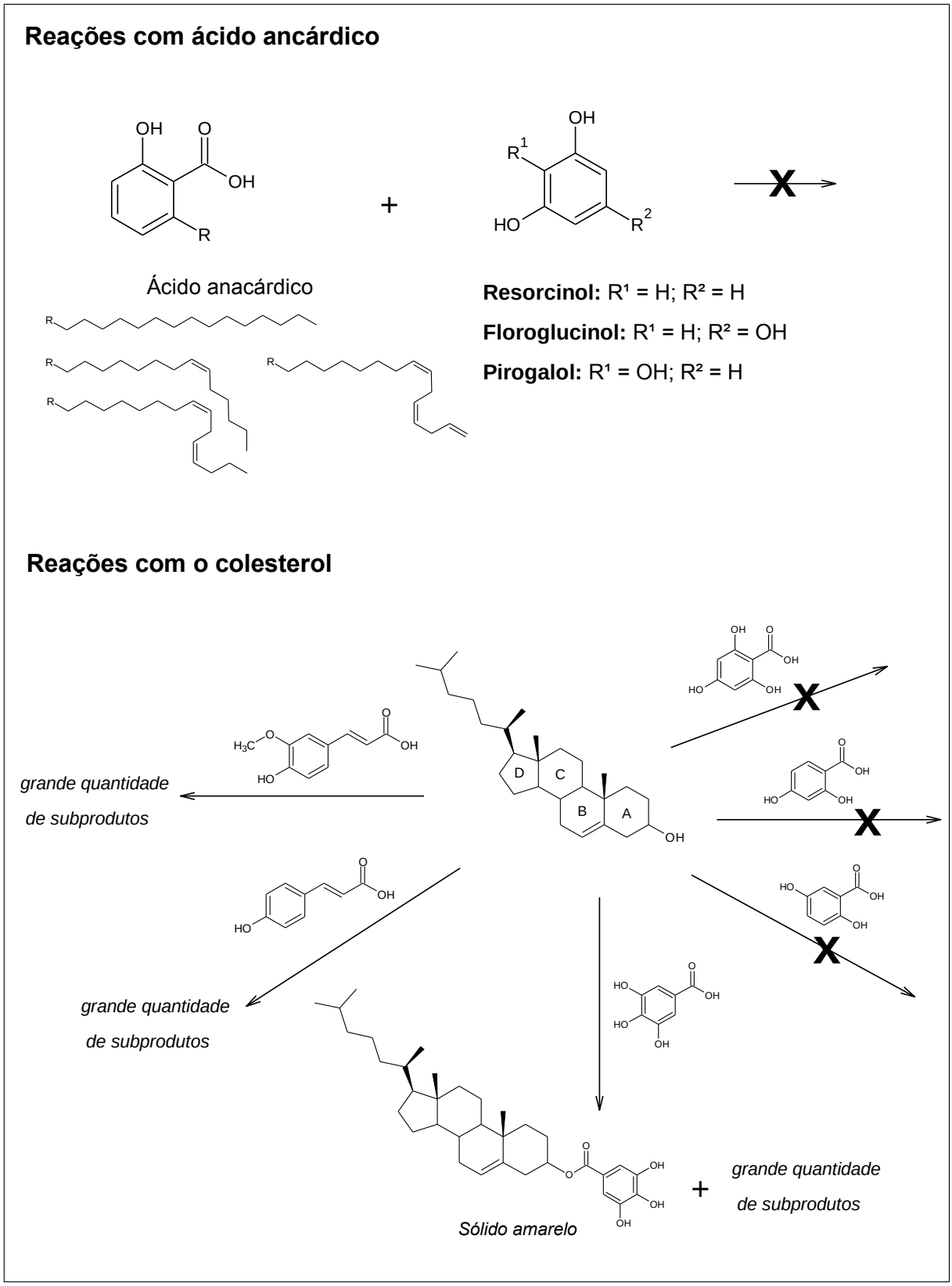
Além da obtenção dos ésteres de ácidos graxos, com o uso dessa metodologia, foi tentada a síntese de outras substâncias anfifílicas, partindo de

outros substratos como o ácido anacárdico e o colesterol, porém não obteve-se sucesso (figura 26). Entretanto, algumas considerações razoáveis sobre esta metodologia sintética podem ser feitas a partir destes resultados.

Apesar do ácido anacárdico possuir propriedades tensoativas já descritas na literatura (BEACH et al., 2012), tentou-se esterificá-lo, a fim de se obter derivados com valores maiores de HLB, o que possibilitaria a obtenção de novos tensoativos com um maior espectro de aplicações. Entretanto, a esterificação do ácido anacárdico, utilizando DCC, não rendeu nenhum produto. O resultado pode estar associado à carbonila quelada do ácido anacárdico, pois o fato da carbonila estar em ligação de hidrogênio com a hidroxila fenólica não favorece a formação do intermediário *O*-aciluréia.

Tentou-se também utilizar o colesterol, como fonte natural para a parte hidrofóbica de tensoativos. Com este objetivo, tentou-se realizar esterificações do colesterol com os ácidos 2,4,6-trihidroxibenzóico, 2,4-dihidroxibenzóico, 2,5-dihidroxibenzóico, ácido gálico, ácido ferúlico e cumárico via Esterificação de Steglich. Para os ácidos 2,4,6-trihidroxibenzóico, 2,4-dihidroxibenzóico, 2,5-dihidroxibenzóico não foi possível observar a formação de produto, e este resultado pode está atribuído as hidroxilas queladas destes ácidos, que promovem efeito análogo ao observado para o ácido anacárdico. Já para as esterificações do colesterol com ácido gálico, ferúlico e cumárico foi observada a formação de uma quantidade significativa de subprodutos, fato que pode está associado à competição das hidroxilas fenólicas na esterificação ou a sensibilidade do anel **A** do colesterol que é muito suscetível a abertura. Ainda deve-se considerar o efeito de diminuição da reatividade da carbonila pela conjugação com a ligação dupla.

Figura 26: Reações não bem sucedidas utilizando a Esterificação de Steglich.



É válido ressaltar que todas as substâncias sintetizadas, bem como as demais propostas sintéticas não bem sucedidas, foram pensadas visando a obtenção de anfifilos biodegradáveis. Para tanto, foram utilizados apenas hidrófobos provenientes de fontes naturais, tais como os ácidos láurico, mirístico e palmiítico, todos com número par de átomos de carbono e cadeias lineares altamente biocompatíveis com os mecanismos de biodegradação. A parte hidrofílica também foi pensada de modo a gerar o mínimo de impacto ambiental. Apesar de terem sido empregados fenóis como precursores hidrofílicos, a biodegradação dos anfifilos sintetizados não resultam em alquilfenóis como subprodutos, o que torna os anfifilos sintetizados mais biocompatíveis que os etoxilados de nonilfenol, empregados na indústria do petróleo.

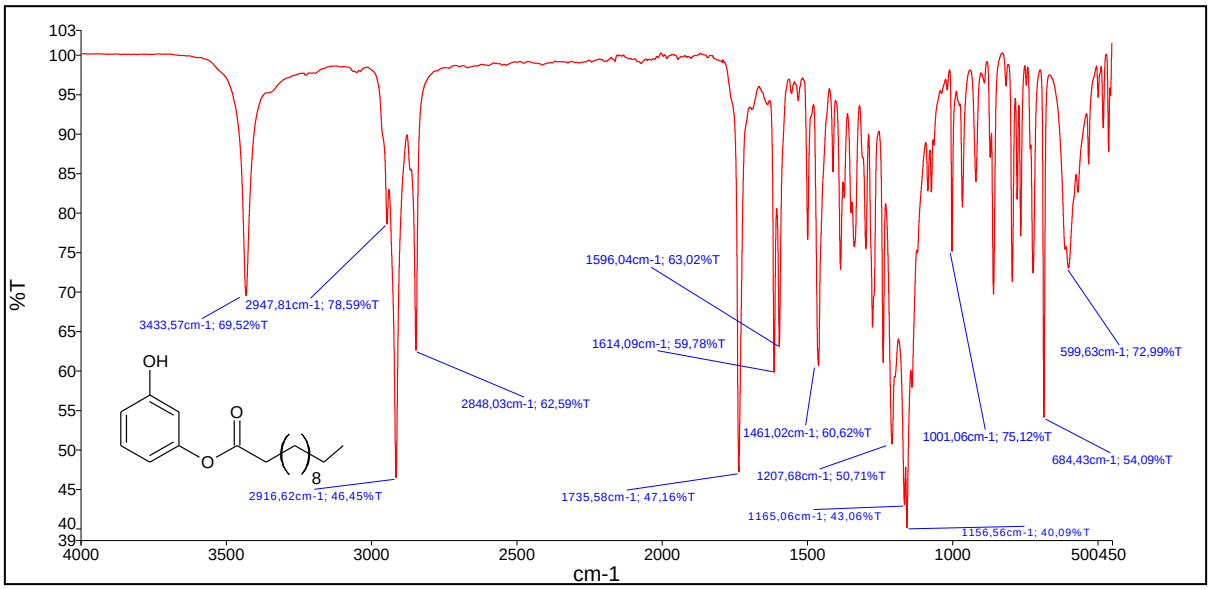
É importante ressaltar também, que os ésteres **2, 4, 5** e **6** são substâncias ainda não descritas na literatura, e os éteres **1, 3, 7, 8** e **9**, apesar de já possuírem registros na literatura, não possuem registros de sua aplicação a emulsões de petróleo.

6.1.2 Identificação dos ésteres de ácidos graxos

Identificação do dodecanoato de 3-hidroxifenila (1)

A identificação de **1** foi baseada em dados de infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear. O espectro no infravermelho (figura 27) apresentou bandas em 3433 cm^{-1}, referente ao estiramento O-H, e uma banda em 1735 cm^{-1}, referente ao estiramento C=O. Além dessas bandas, poderam ser observadas também duas bandas, uma em 1207 cm^{-1} e outra em 1165 cm^{-1}, referente ao estiramento C-O. Os espectros no Infravermelho dos ésteres graxos **2** e **3**, análogos da substância **1**, encontram-se no apêndice A.

Figura 27: Espectro no infravermelho do dodecanoato de 3-hidroxifenila obtido por ATR.



Na análise do espectro de massas (figura 28), foi possível observar os picos em *m/z 292 (1,7%), m/z* 110 *(100%), m/z* 43 *(*27%) *e m/z 57 (*21%*)*. O pico observado em *m/z* 292 correspondente ao íon molecular consistente com a fórmula molecular do éster **1**, $C_{18}H_{28}O_3$; o pico *m/z* 110*,* pico base*,* corresponde à perda do grupo ceteno e formação do cátion radical do resorcinol, como mostra a proposta de fragmentação na figura 29. Os ésteres graxos **2** e **3**, análogos do éster **1**, apresentaram o mesmo padrão de fragmentação e seus respectivos espectros de massas encontram-se no apêndice B.

Figura 28 Espectro de massa do dodecanoato de 3-hidroxifenila obtido por IE (70 eV).

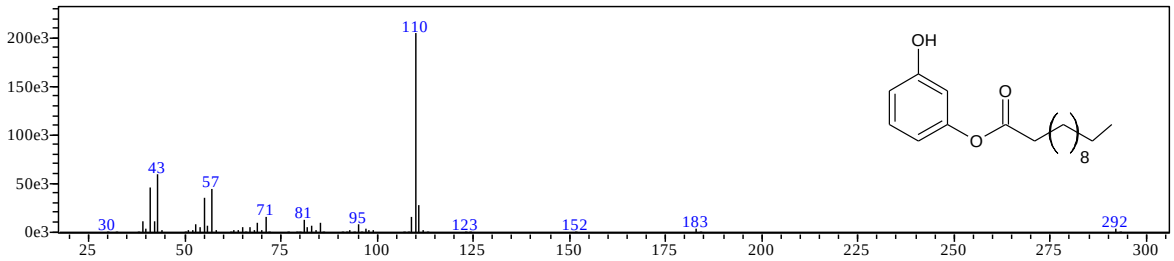
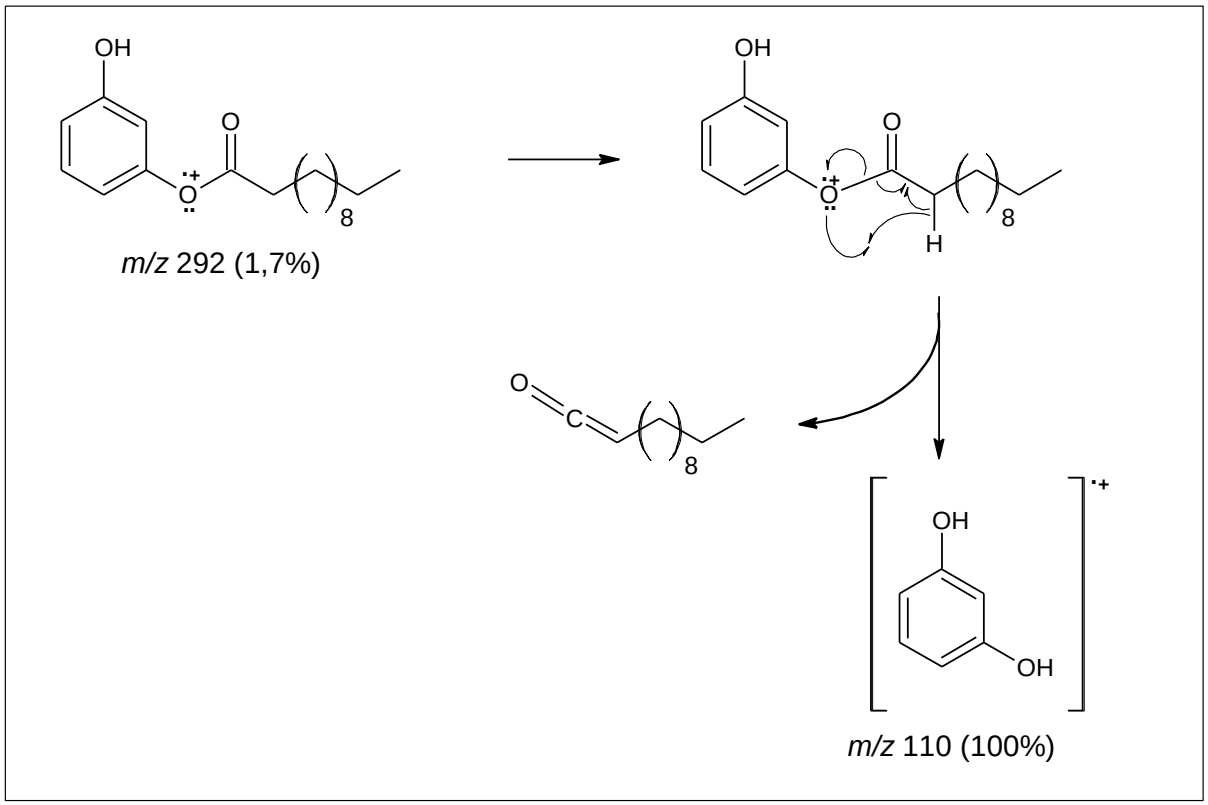
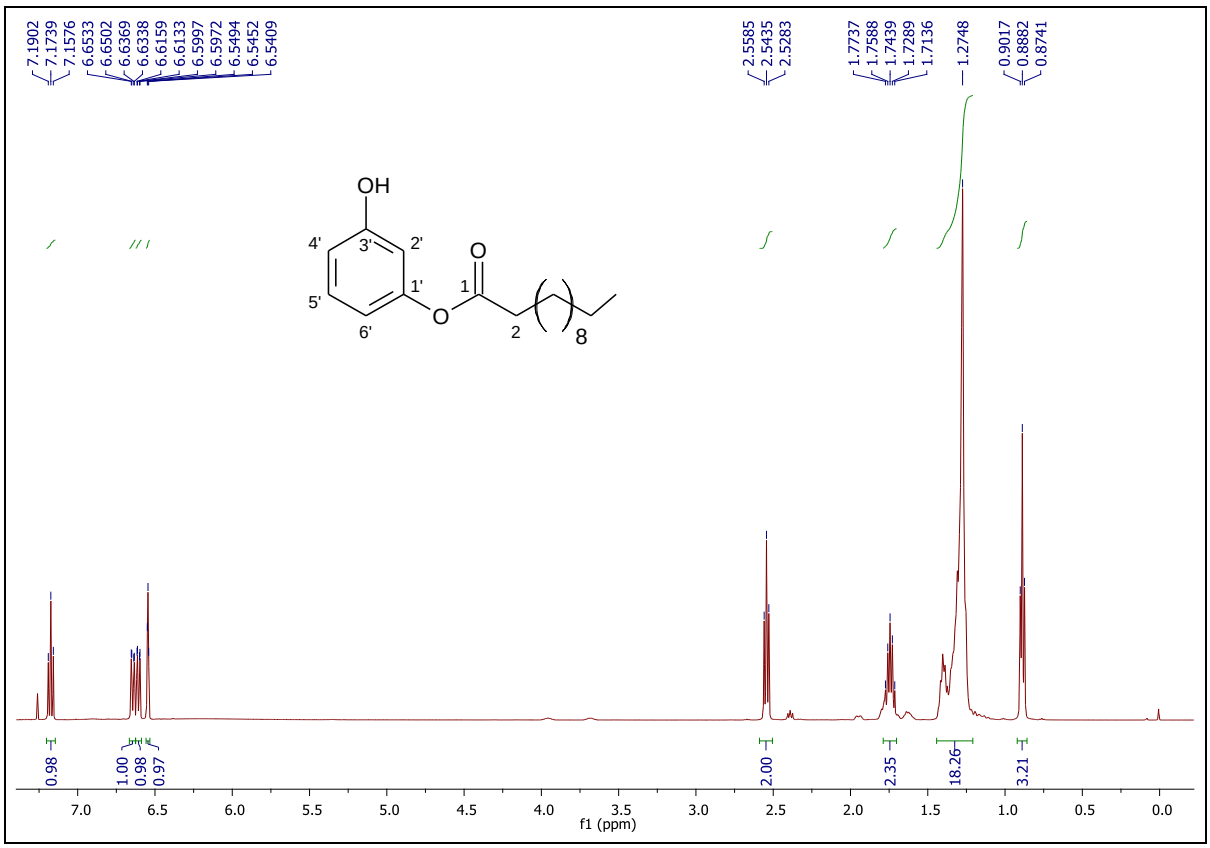


Figura 29: Proposta de fragmentação do dodecanoato de 3-hidroxifenila (Adaptada da proposta de NETO et al., 2003).



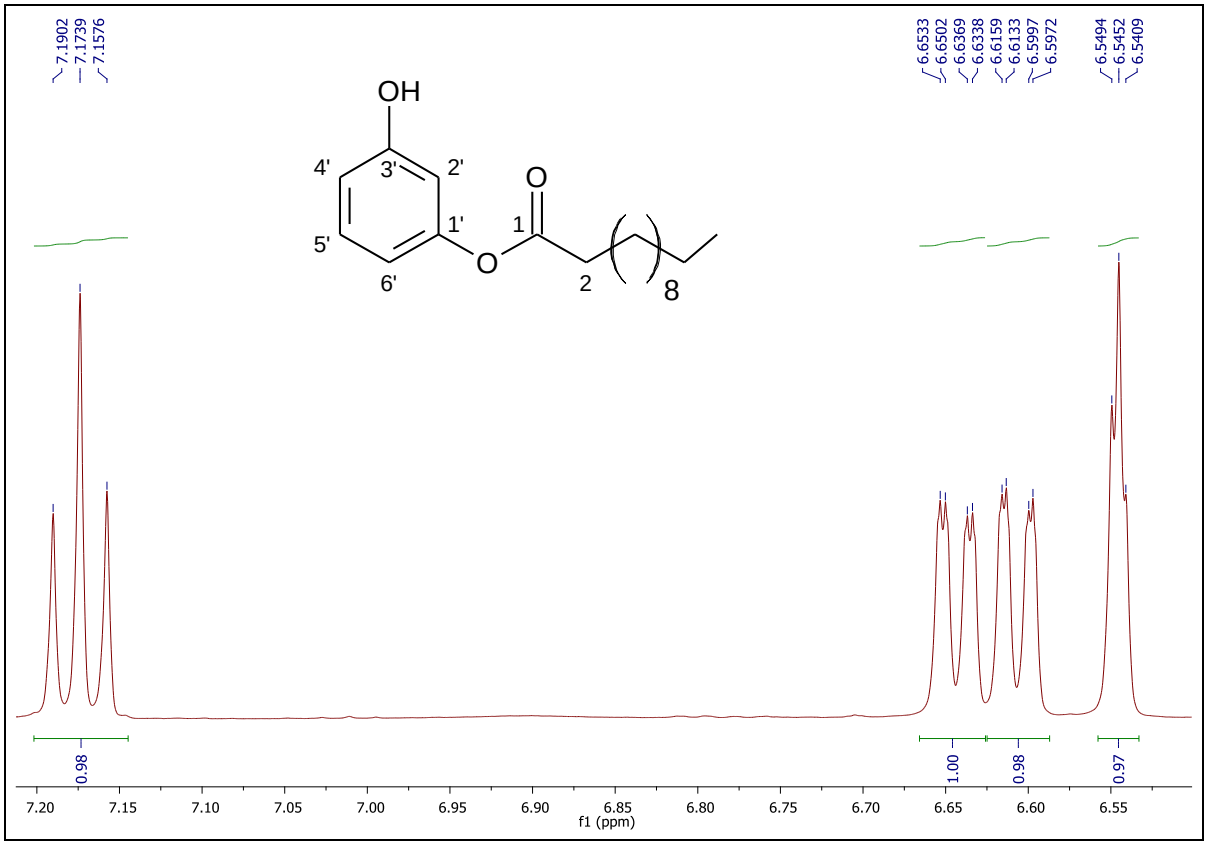
Na região de hidrogênios alifáticos do espectro de RMN de ^{1}H da substância **1** (figura 30) foi possível observar um tripleto em δ 0,88 (*t, J* = 7,0 Hz, 3H) referente à metila terminal da cadeia carbônica; um multipleto em δ 1,27 (*m,* 18H) referente a sobreposição dos sinais de hidrogênios metilênicos, característico de substâncias de cadeia longa, tais com os ésteres graxos; um quinteto em δ 1,74 (*quint.*, *J* = 7,5 Hz, 2H) referente aos hidrogênios metilênicos do carbono β-carbonílico e por fim um tripleto em δ 2,25 (*t*, *J* = 7,5 Hz, 2H) referente aos hidrogênios metilênicos do carbono α-carbonílico. Os hidrogênios dos carbonos β e α-carbonílicos aparecem mais desblindados, quando comparados com os sinais dos demais hidrogênios metilênicos, em virtude do efeito indutivo retirador de elétrons proporcionado pelo grupo carbonila. Ainda na região de hidrogênios alifáticos do espectro, poderam ser observados alguns sinais de menor intensidade, que podem ser atribuídos a contaminação com o ácido graxo.

Figura 30: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 3-hidroxifenila.



Na região de hidrogênios ligados aos carbonos do anel aromático do espectro de RMN de ^{1}H (figura 31) observou-se os seguintes sinais: tripleto aparente em δ 6,54 (*m,* 1H) referente ao hidrogênio ligado a C-2'; duplo dupleto em δ 6,60 (*dd, J* = 8,1 Hz, *J* = 1,3 Hz, 1H) referente ao hidrogênio ligado a C-4'; duplo dupleto em δ 6,64 (*dd*, *J* = 8,1 Hz, *J* = 1,6 Hz, 1H); e por fim um tripleto aparente em δ 7,18 (*ta, J* = 8,1 Hz, 1H) referente ao hidrogênio ligado a C-5'. Os hidrogênios ligados C-2', C-4' e C-6' apresentam menores deslocamentos químicos, por causa do efeito doador de elétrons que o grupo fenol proporciona às posições *orto* e *para*.

Figura 31: Ampliação do Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 3-hidroxifenila.



Os deslocamentos químicos e multiplicidade dos sinais observados no espectro de RMN de ¹H (figuras 30 e 31) foram compatíveis com a estrutura da substância **1**, permitindo sugeri-la como sendo um éster derivado do resorcinol.

A análise do espectro de RMN de ¹³C (figura 32) permitiu observar os seguintes sinais: um sinal em δ 14,08 referente ao carbono metílico terminal da cadeia alifática; um conjunto de sinais na faixa de δ 20 a 35 referentes aos carbonos metilênicos da cadeia alquílica longa; um conjunto de sinais na faixa δ 100 a 160 referentes aos carbonos do anel aromático (tabela 4); e por fim, um sinal em δ 172, referente as carbonila de éster.

Como pode ser observado na tabela 4 há distinções nos deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático da substância **1**, quando comparados com os deslocamentos químicos de seu precursor sintético, o resorcinol (LEE et al., 2011). A introdução do grupo acil a estrutura do resorcinol desblinda os carbonos nas posições *orto* e *para*, devido ao efeito retirador de elétrons exercido por esse grupo, constatado pelo o aumento nos delocamentos químicos dos carbonos do anel aromático. O que nos permite afirmar que os sinais dos hidrogênios ligados aos

carbonos do anel aromático observados no espectro de RMN de ^{1}H são, de fato, referentes aos hidrogênios do anel aromático do dodecanoato de 3-hidroxifenila. Somado a essas evidências, a comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos da substância **1** com os deslocamentos químicos calculados e com os dados do RMN de ^{13}C do acetado de 3-hidroxifenila (SONG et al, 2011), um análogo sintético, apresentaram concordância, o que nos permite constatar que os deslocamentos químicos do RMN de ^{13}C são coerentes com a estrutura da substância **1**. Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio dos ésteres graxos **2** e **3** encontram-se no apêndice C.

Figura 32: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, em $CDCl_3$) do dodecanoato de 3-hidroxifenila.

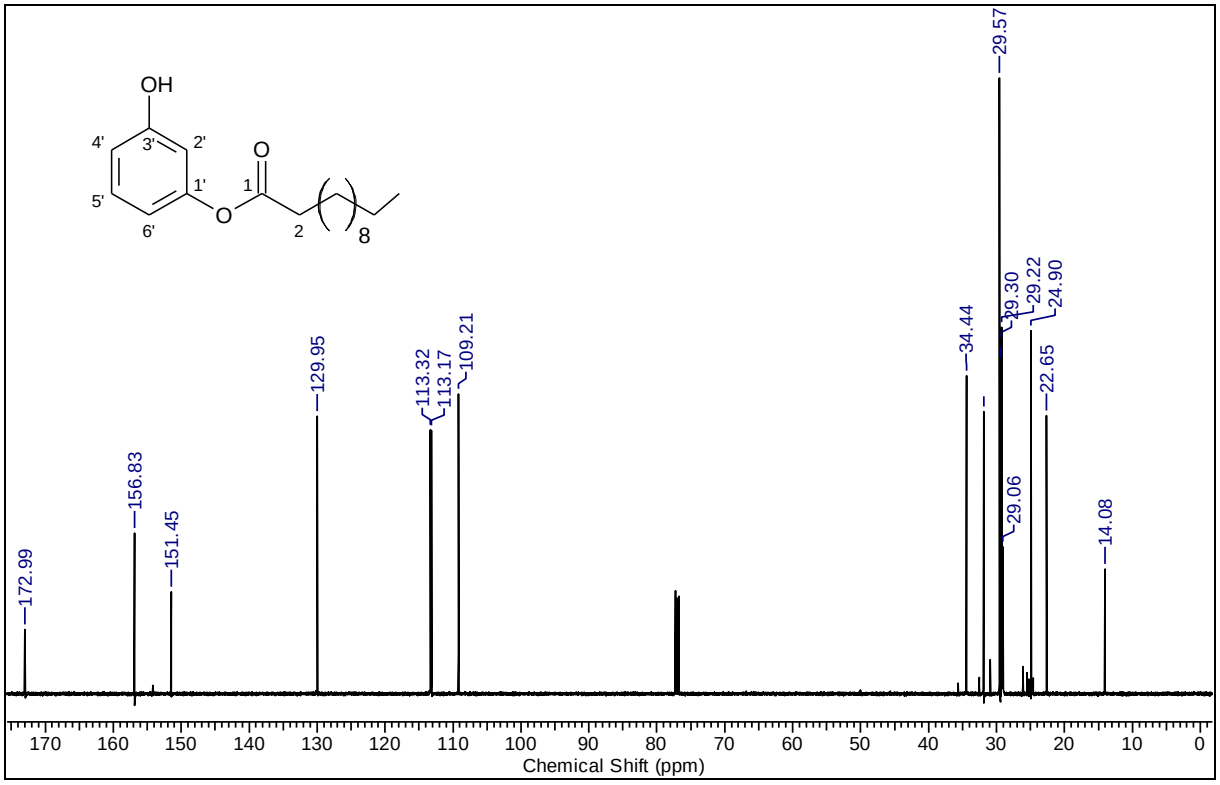


Tabela 4: Comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos do dodecanoato de 3-hidroxifenila (RMN de ^{13}C, 125 MHz, $CDCl_3$), resorcinol, acetado de 3-hidroxifenila e valores calculados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para dodecanoato de 3-hidroxifenila.

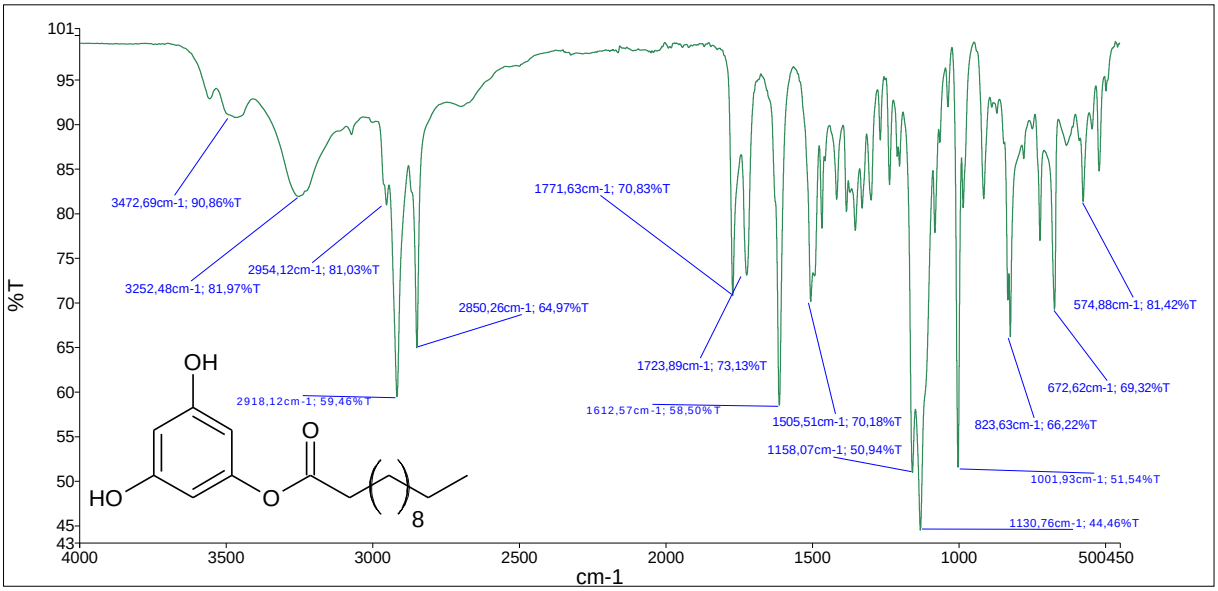
Carbono Aromático	dodecanoato de 3-hidroxifenila (125 MHz, $CDCl_3$)	resorcinol (100 MHz, DMSO-d6)	acetado de 3-hidroxifenila (75 MHz, $CDCl_3$)	Valores calculados
C1'	156,83	158,6	156,72	152,5
C2'	109,21	102,7	103,36	108,7
C3'	151,45	158,6	151,15	150,5
C4'	113,17	106,4	108,87	112,6
C5'	129,95	129,9	130,28	129,7
C6'	113,32	106,4	113,33	114,1
C=O	172,99	-	170,80	-

A análise dos espectros de massas, RMN de ^{1}H, RMN de ^{13}C e na região do Infravermelho permitiram a confirmação inequívoca da estrutura do dodecanoato de 3-hidroxifenila **1**, os ésteres graxos **2** e **3**, análogos do éster **1**, tiveram suas estruturas confirmadas de modo semelhante, uma vez que as variações encontram-se apenas no tamanho da cadeia.

Caracterização do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (4)

A identificação de **4** foi baseada em dados de infravermelho, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear. O espectro no infravermelho do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4** (Figura 33) apresentou as seguintes bandas: uma banda em 3252 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, uma banda em 1723 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O; e por fim, as bandas referentes ao estiramento da ligação C-O de ésteres foram observadas uma em 1130 cm^{-1} e a outra em 1158 cm^{-1}. Os espectros no Infravermelho dos ésteres graxos **5** e **6**, análogos da substância **4**, encontram-se no apêndice A.

Figura 33: Espectro na região do infravermelho do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila obtido por ATR.



Na análise, do espectro de massas (Figura 34), observou-se os picos em *m/z* 308 *(3,4%), m/z* 126 *(100%), m/z* 43 *(*38%) *e m/z 57 (26%)*. O pico observado em *m/z* 308 correspondente ao íon molecular consistente com a fórmula molecular do éster **4**, $C_{18}H_{28}O_4$; o pico *m/z* 126*,* pico base*,* corresponde à perda do grupo ceteno e formação de um cátion radical do floroglucinol, como mostra a proposta de fragmentação na figura 35. Os ésteres graxos **5** e **6**, análogos da substância **4**, apresentaram o mesmo padrão de fragmentação e seus respectivos espectros de massas encontram-se no apêndice B.

Figura 34: Espectro de massa do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila obtido por IE (70 eV).

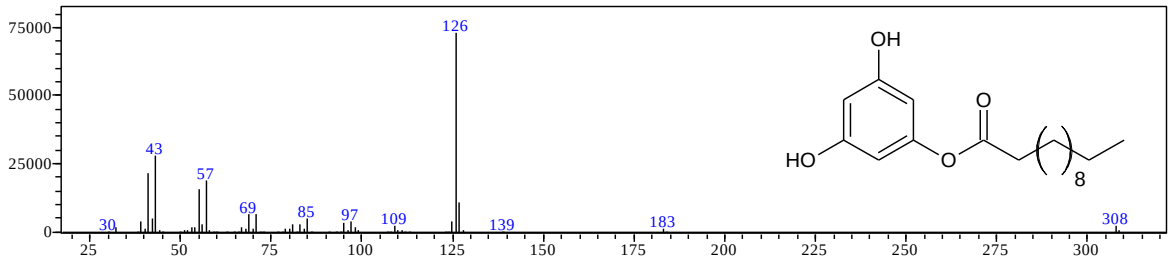
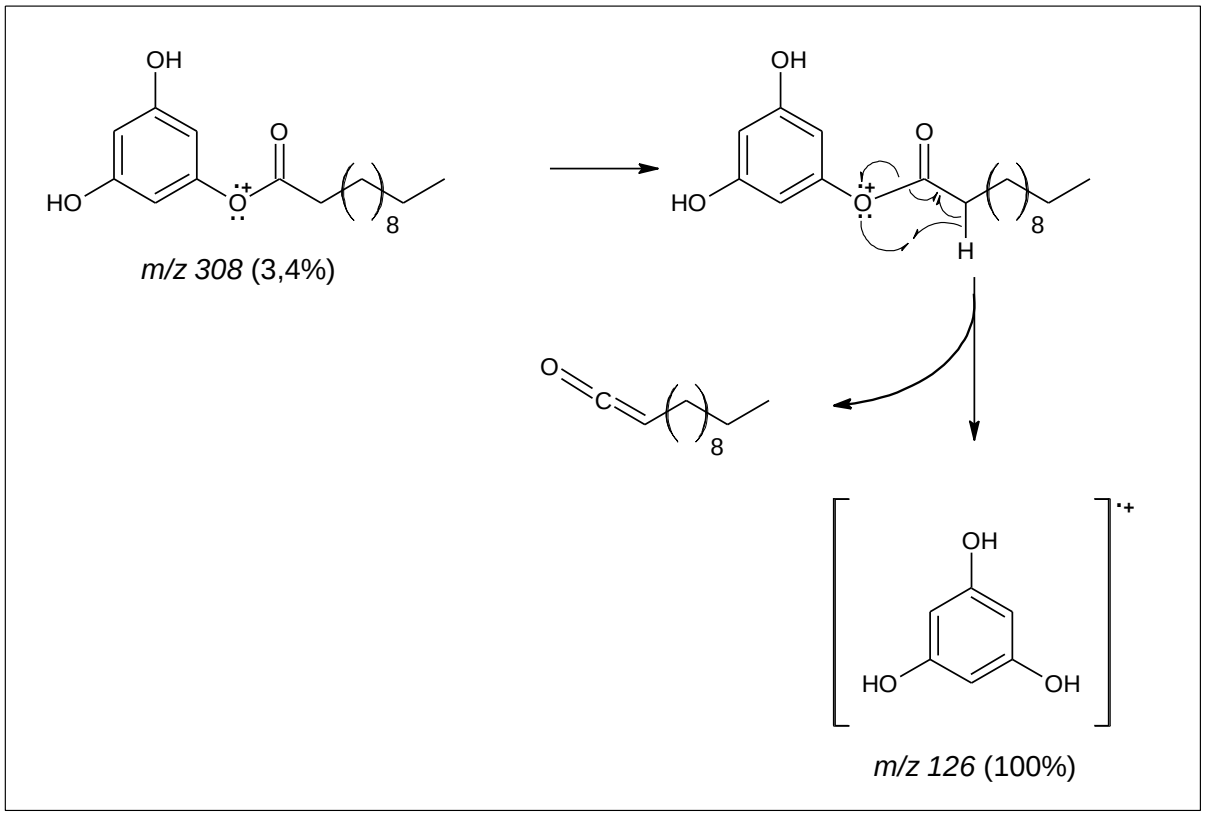
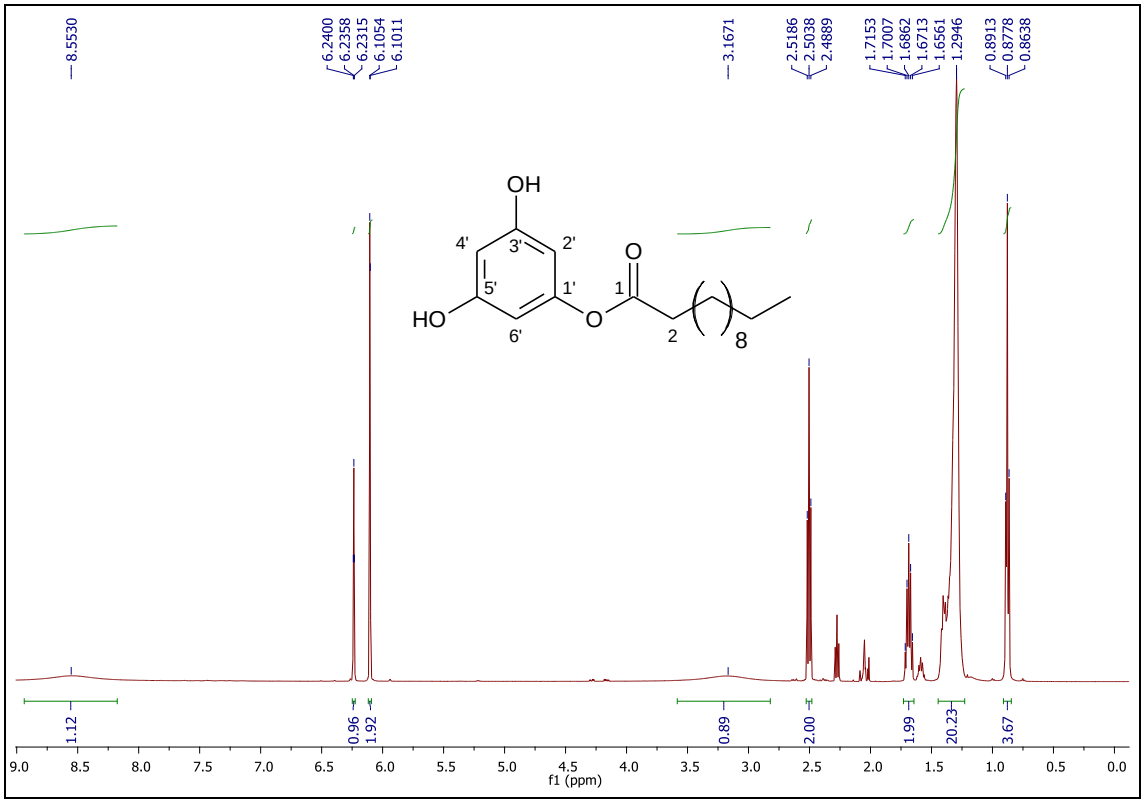


Figura 35: Proposta de fragmentação do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (Adaptada da proposta de NETO et al., 2003).



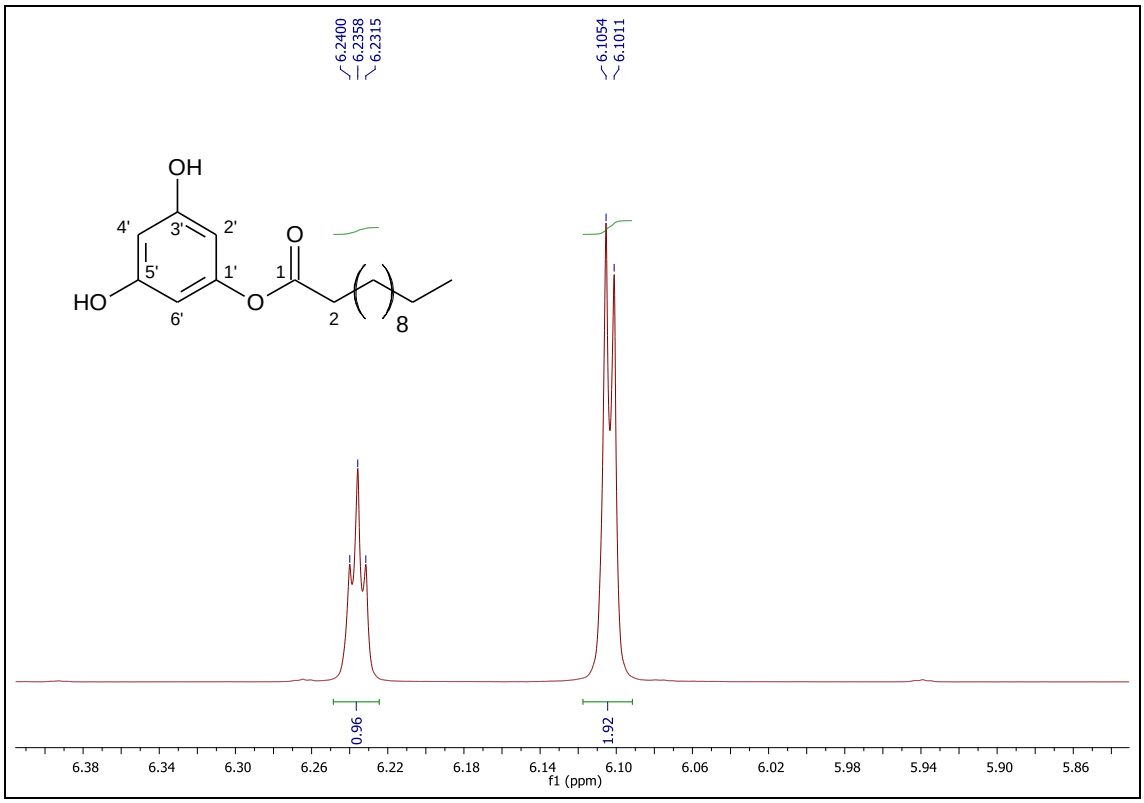
Na região de hidrogênios mais protegidos do espectro de RMN de ^{1}H da substância **4** (figura 36) foi possível observar um tripleto em δ 0,87 (*t*, *J* = 6,7 Hz, 3H) referente aos hidrogênios do carbono metílico terminal da cadeia alifática; um multipleto δ 1,29 (*m,* 20H) referente a sobreposição dos sinais de hidrogênios metilênicos, característico de substâncias de cadeia longa, tais com os ésteres graxos; um quinteto em δ 1,68 (*quint.*, *J* = 7,0 Hz, 2H) referente aos hidrogênios metilênicos do carbono β-carbonílico; e por fim o tripleto em δ 2,50 (*t*, *J* = 7,0 Hz, 2H) referente aos hidrogênios metilênicos do carbono α-carbonílico. Ainda na região de hidrogênios mais protegidos do espectro, foram observados alguns sinais de menor intensidade, que podem ser atribuídos a contaminação com o ácido graxo, o que justifica a integração para 20H no multipleto em δ 1,29, quando o esperado eram 16H. Poderam ser observados também no RMN de ^{1}H da substância **4** os singletos alargados em δ 3,15 (*sl,*1H) e 8,55 (*sl,*1H) referentes aos hidrogênios das hidroxilas fenólicas, a baixa intensidade e formato alargado destes sinais são característicos dos hidrogênios de hidroxilas fenólicas, em virtude de trocas rápidas desses hidrogênios com o deutério do solvente.

Figura 36: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, Acetona-d6) do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila.



A análise do espectro de RMN de ¹H (figura 37) na região de hidrogênios ligados a carbonos aromáticos, observou-se um dupleto em δ 6,10 (*d*, *J* = 2,1 Hz, 2H) referente aos hidrogênios ligados a C-2’ e C-6’ e um tripleto aparente em δ 6,23 (*ta, J* = 2,1 Hz, 1H) referente ao hidrogênio ligado a C-4’. Os hidrogênios ligados a C-2’ e C-6’ aparecem sobrepostos como um dupleto por estarem no mesmo ambiente químico, devido a simetria do anel aromático, o que torna esses hidrogênios equivalentes.

Figura 37: Ampliação do Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, Acetona-d6) do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila.



Os dados do RMN de ¹H apresentam evidências relevantes da formação do éster graxo **4,** uma vez que o espectro de RMN de ¹H do floroglucinol apresenta um único singleto integrado para 3H, devido à simetria da molécula (RYU et al., 2013; AN et al., 2013). A introdução de um grupo acil a molécula de floroglucinol promove uma alteração no ambiente químico permitindo a distinção entre os hidrogênios *orto* e *para* ao grupo acil. Entretanto, a análise comparativa dos dados de RMN de ¹³C foi de grande importância à confirmação inequívoca da estrutura da substância **4**.

A análise do espectro de RMN de ¹³C (figura 38) permitiu observar os seguintes sinais: um sinal em δ 14,44 referente ao carbono metílico terminal da cadeia alifática; um conjunto de sinais na faixa de δ 20 a 35 referentes aos carbonos metilênicos da cadeia longa; um conjunto de sinais na faixa δ 100 a 160 referentes aos carbonos do anel aromáticos (tabela 5); e por fim, um sinal em δ 172,17 referente a carbonila de éster.

Observando os dados a tabela 5 foi possível concluir que há notáveis distinções nos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos da substância **4**, quando comparados com os deslocamentos químicos de seu precursor sintético, o

floroglucinol (RYU et al., 2013). A introdução do grupo acil à molécula de floroglucinol promove alteração no eixo de simetria da molécula e o efeito retirador de elétrons promovido pelo grupo acil desblinda os carbonos nas posições *orto* e *para*, fato observado pelo o aumento nos delocamentos químicos de C2', C4' e C6'. A comparação dos dados de carbono da substância **4** com os dados calculados e com o 5-*N*-n-Octilcarbamiloxiresorcinol (LIN et al., 2012), um análogo sintético, apresentaram concordância, o que permite afirmar que os dados de RMN de ^{13}C da substância **4**, sintetizada, está de acordo o esperado para o produto planejado. Os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio dos ésteres graxos **5** e **6** encontram-se no apêndice C.

Figura 38: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, em acetona-d6) do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila.

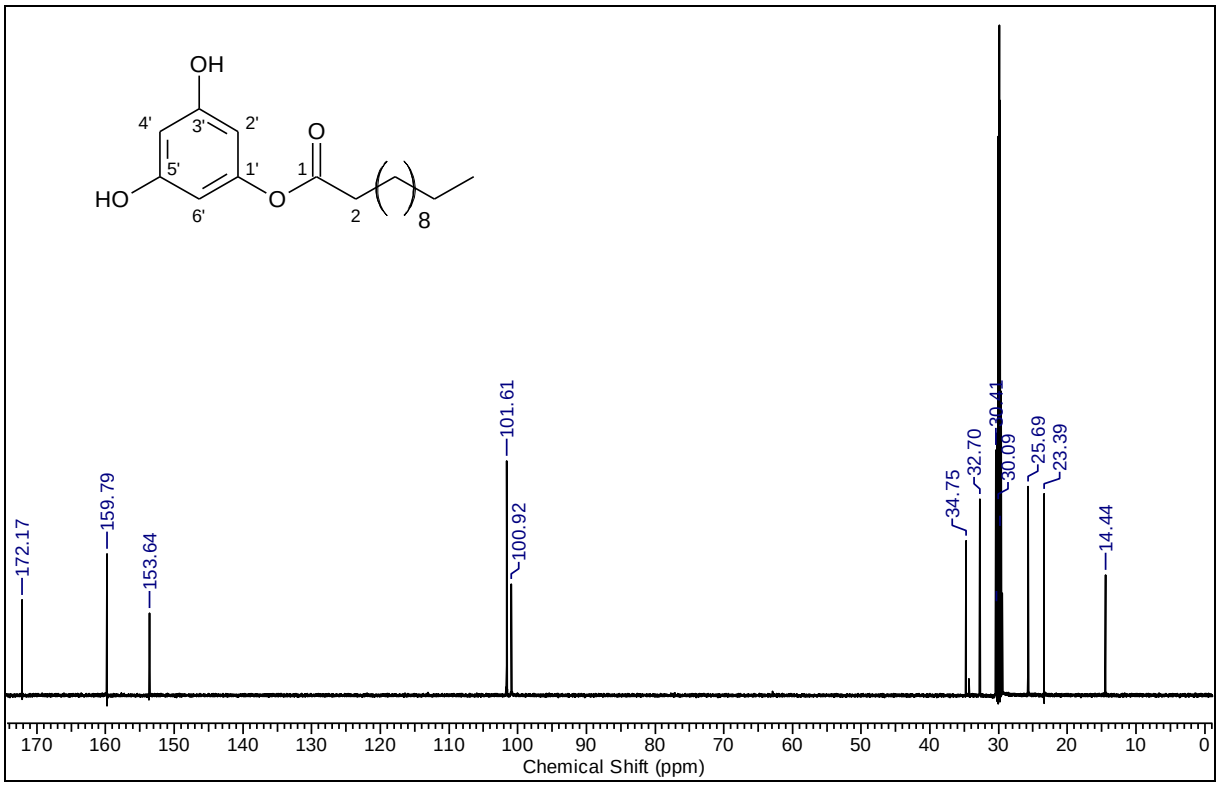


Tabela 5: Comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (RMN de ^{13}C, 125 MHz, acetona-d6), floroglucinol, 5-*N*-n-octilcarbamiloxiresorcinol e valores calculados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila.

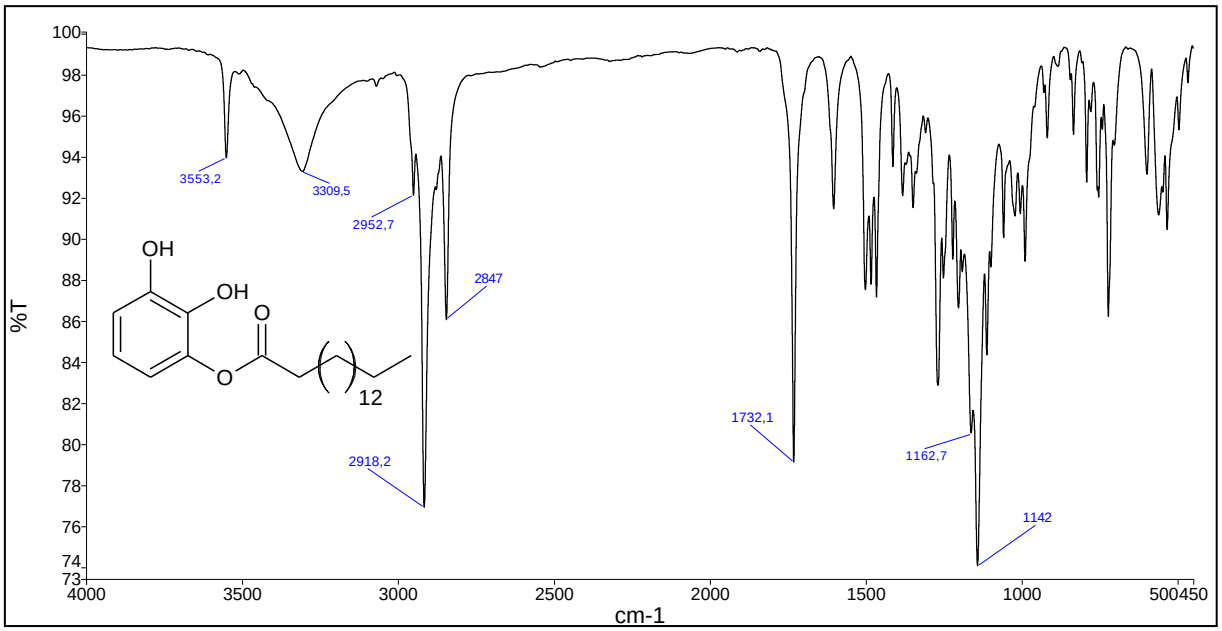
Carbono Aromático	**dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila** (125 MHz, acetona-d6)	**Floroglucinol** (75 MHz, metanol-d4)	**5-*N*-n-octilcarbamiloxiresorcinol** (100 MHz, DMSO-d6)	**Valores calculados**
C1’	153,64	158,70	154,10	154,10
C2’	101,61	94,00	100,70	101,40
C3’	159,78	158,70	159,90	156,30
C4’	100,92	94,00	101,60	99,90
C5’	159,78	158,70	159,90	156,30
C6’	101,61	94,00	101,60	101,40
C=O	172,99	-	-	-

A análise dos espectros de massas, RMN de ^{1}H, RMN de ^{13}C e na região do Infravermelho permitiram a confirmação inequívoca da estrutura do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4**, os ésteres graxos **5** e **6**, análogos do éster **4**, tiveram suas estruturas confirmadas de modo semelhante, uma vez que as variações encontram-se apenas no tamanho da cadeia.

Caracterização do hexadodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (9)

A identificação de **9** foi baseada em dados de infravermelho e ressonância magnética nuclear. O espectro no infravermelho (Figura 39) apresentou as seguintes bandas: uma banda em 3312 cm^{-1} referente ao estiramento O-H, uma banda em 1732 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O; e por fim, as bandas referentes ao estiramento da ligação C-O foram observadas uma em 1142 cm^{-1} e a outra em 1163 cm^{-1}. Os espectros no Infravermelho dos ésteres graxos **8** e **7**, análogos da substância **9**, encontram-se no apêndice A.

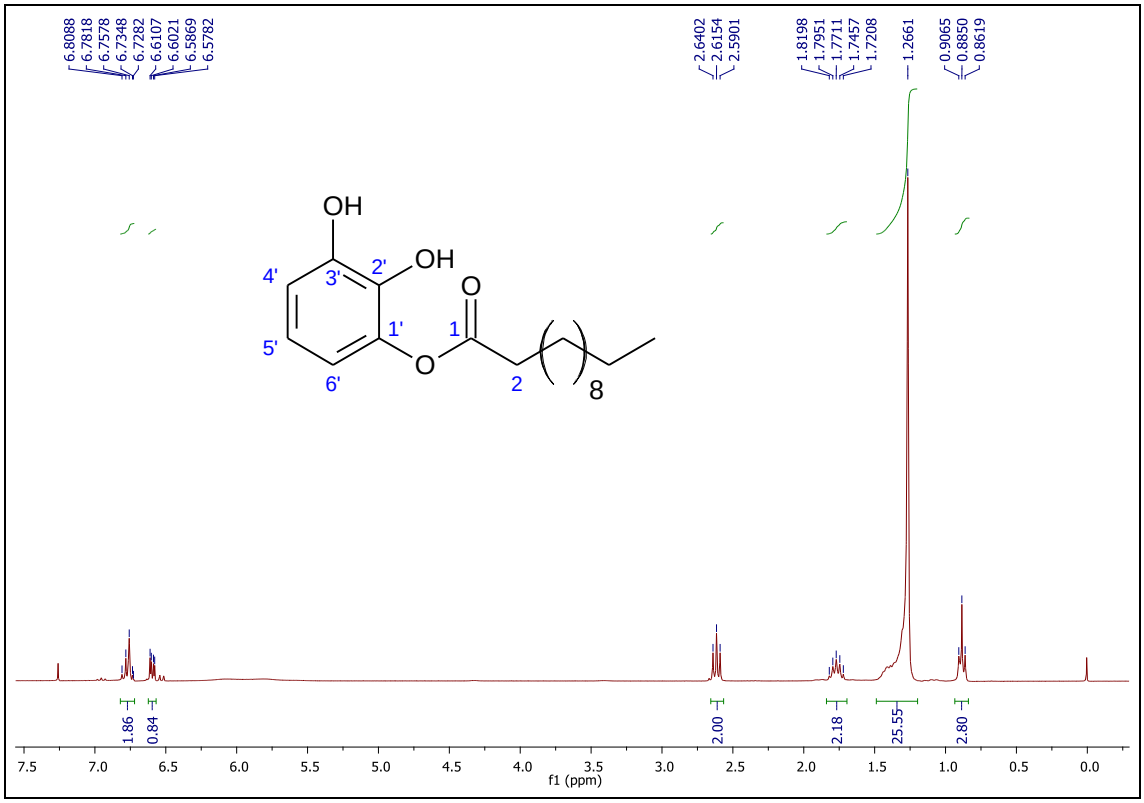
Figura 39: Espectro na região do infravermelho do hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila obtido por ATR.



Devido à grande facilidade de oxidação observada para os ésteres graxos do pirogalol a obtenção dos espectros de massas não foi possível. Entretanto foi possível obter os espectros de RMN de ^{1}H e RMN de ^{13}C. Devido a maior pureza, a discussão dos espectros de RMN de ^{1}H e RMN de ^{13}C dos ésteres derivados do pirogalol será feita com base nos dados espectrais do hexadodecanoato de 2,3-dihidroxifenila **9**.

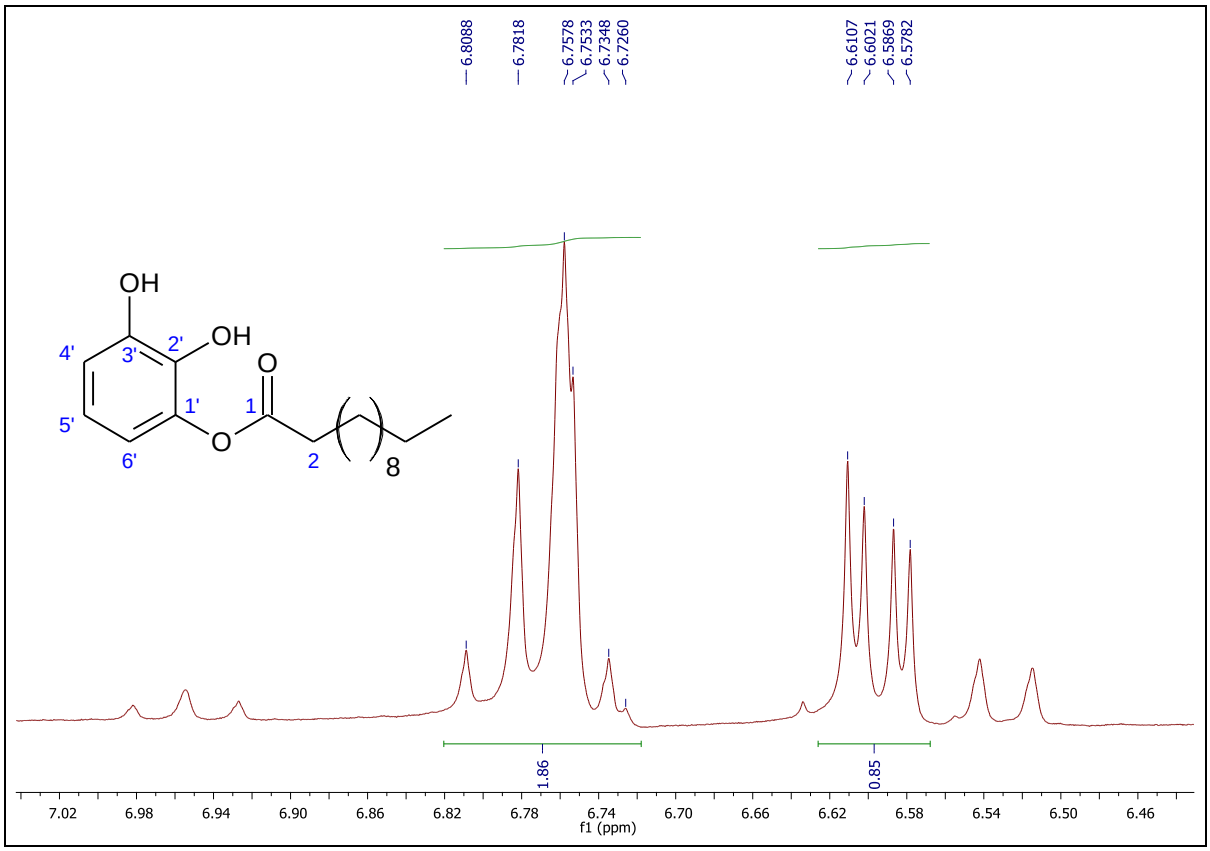
Na região correspondente aos hidrogênios mais protegidos do espectro de RMN de ^{1}H da substância **9** (figura 40) foram verificados os seguintes sinais: tripleto em δ 0,88 (*t*, *J* = 6,9 Hz, 3H) referente à metila terminal da cadeia alifática; multipleto em δ 1,26 (*m,* 25H) referente a sobreposição dos sinais dos hidrogênios metilênicos, característico de substâncias de cadeia longa, tais com os ésteres graxos; quinteto em δ 1,78 (*quint.*, *J* = 7,4 Hz, 2H) referente aos hidrogênios metilênicos do carbono β-carbonílico; tripleto em δ 2,61 (*t, J* = 7,4 Hz, 2H) referente aos hidrogênios metilênicos do carbono α-carbonílico.

Figura 40: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, $CDCl_3$) do hexadodecanoato de 2,3-dihidroxifenila.



Na região dos hidrogênios ligados a carbonos do anel aromáticos do espectro de RMN de ¹H (figura 41) pode-se observar um duplo dupleto em δ 6,59 (*dd*, *J* = 7,1 Hz, *J* = 2,6 Hz, 1H) referente ao hidrogênio de C-6’ e um conjunto de sinais em δ 6,77 (*m,* 2H) referente aos hidrogênios de C-4’ e C-5’. Contudo é importante salientar que é possível que a atribuição dos sinais dos hidrogênios ligados a C-4’ e C6’ estejam trocadas, pois esperava-se que o hidrogênio ligado a C-4’ estivesse mais blindado que o hidrogênio de C-6’, uma vez que a hidroxila em orto blinda com mais eficiência o hidrogênio na posição orto, do que o grupo acil na mesma posição. A atribuição dos sinais dos hidrogênios ligados aos carbonos aromáticos foi feita por simulação do espectro de RMN de ¹H.

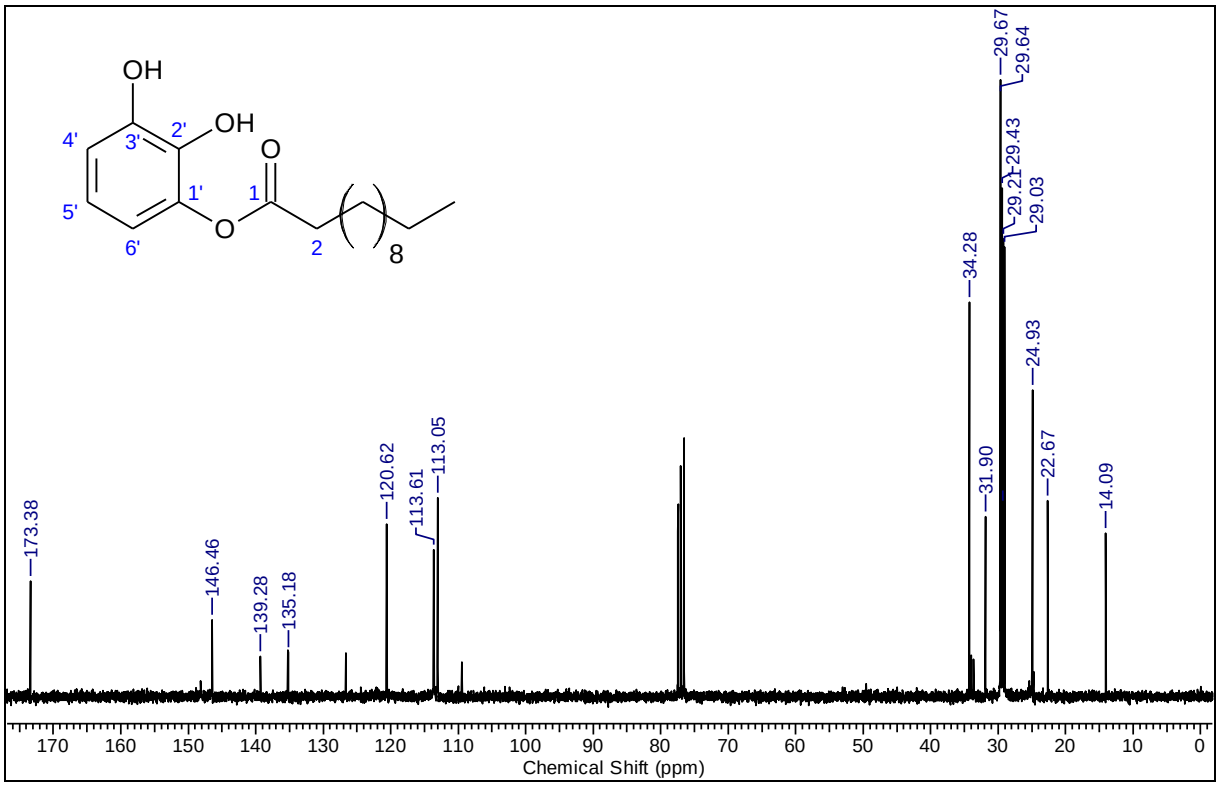
Figura 41: Ampliação do Espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila.



Os sinais observados no espectro de hidrogênio condizem com a estrutura de éster derivado do pirogalol. Contudo, o espectro de RMN de ^{1}H do pirogalol também apresenta sinais de hidrogênios aromáticos com um perfil muito semelhante aos sinais dos hidrogênios aromáticos do hexadodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (WANG et al., 2008), o que poderia suscitar dúvidas quanto a formação do éster graxo derivado do pirogalol. Portanto a análise dos dados do espectro de RMN de ^{13}C foi crucial para comprovar a formação do éster graxo de pirogalol.

Com a análise do espectro de RMN de ^{13}C (figura 42) foi possível observar os seguintes sinais: um sinal em δ 14,09 referente a metila terminal da cadeia alifática; um conjunto de sinais na faixa de δ 20 a 35 referentes aos carbonos metilênicos da cadeia longa; um conjunto de sinais na faixa δ 100 a 150 referentes aos carbonos do anel aromático (tabela 6); e por fim, um sinal em δ 173,38, referente as carbonila do éster.

Figura 42: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, em $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila.



Como pode ser observado na tabela 6, há distinções nos deslocamentos químicos dos carbonos do anel aromático da substância **9**, quando comparados com os deslocamentos químicos de seu precursor sintético, o pirogalol (WANG et al., 2008). A introdução do grupo acil à molécula de pirogalol elimina a simetria existente e o efeito retirador de elétrons promovido pelo grupo acil desblinda os carbonos nas posições *orto* e *para*, como evidenciado pelo o aumento nos delocamentos químicos destes. O que nos permite afirmar que os sinais dos hidrogênios aromáticos observados no espectro de RMN de ^{1}H são, de fato, referentes aos hidrogênios aromáticos do dodecanoato de 2,3-hidroxifenila. Somado a essas evidências, a comparação dos dados de carbono da substância **9** com os dados calculados para a mesma foram concordantes. Os resultados obtidos nos espectros de RMN de ^{1}H e RMN de ^{13}C corroboram para identificação de **9** como sendo um éster graxo derivado do pirogalol. Contudo, resultados espectrométricos, são necessários para a confirmação inequívoca da estrutura proposta para a substância **9** e seus análogos **7** e **8**.

Os espectros de RMN de ^{1}H e RMN de ^{13}C dos ésteres graxos **7** e **8** encontram-se no apêndice C.

Tabela 6: Comparação dos deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos do hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila (RMN de ^{13}C, 75 MHz, $CDCl_3$), pirogalol e valores calculados de deslocamentos químicos dos carbonos aromáticos para hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila.

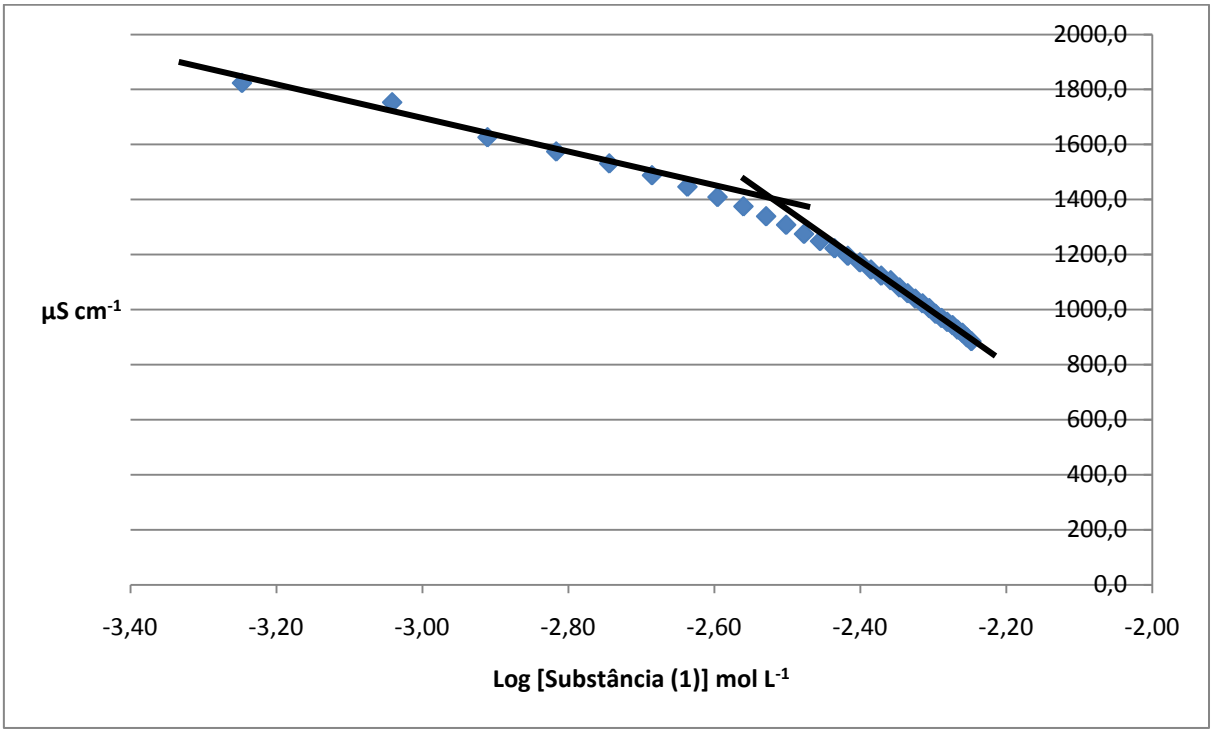
Carbono Aromático	Valores dos Carbonos aromáticos Obtidos (75 MHz, $CDCl_3$)	Valores de Carbono do Pirogalol (150 MHz, metanol-d4)	Valores calculados
C1'	139,28	147,15	141,50
C2'	135,22	134,30	139,75
C3'	146,46	147,15	147,11
C4'	113,61*	108,26	115,66
C5'	120,62	120,06	120,73
C6'	113,04*	108,26	114,7
C=O	173,38	-	-

*A atribuição de C-4' e C-6' podem está trocadas.

6.2 AVALIAÇÃO DOS TENSOATIVOS SINTETIZADOS FRENTE EMULSÃO DO TIPO ÁGUA/ÓLEO

Quando se necessita emulsificar um sistema A/O ou O/A a concentração do tensoativo a ser empregado deve estar acima da CMC, pois deve-se favorecer a quantidade de micelas formadas. Conhecer o valor da CMC é determinante para eficiência dessa emulsificação (SCHRAMM et al., 2003). Tendo em vista a importância deste parâmetro, determinou-se a CMC do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila. Para tanto, utilizou-se o método condutimétrico, onde a CMC corresponde a uma descontinuidade na variação da condutância de uma solução eletrolítica em resposta ao aumento da concentração do dodecanoato de 3,5-hidroxifenila na solução, como mostra a figura 43.

Figura 43: Curva da condutividade em função do log da concentração molar do dodecanoato de 3,5-hidroxifenila.



A figura 43 apresenta a curva de condutividade em função do logarítimo da concentração do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4** e foi utilizada para determinar a concentração micelar crítica do mesmo. Ao se analisar o gráfico foi possível observar uma descontinuidade na curva no ponto -2,53, essa descontinuidade na curva é equivalente a concentração micelar crítica, sendo assim, a CMC para a substância **4** corresponde a 2,9512 x 10^{-3} mol L^{-1}. Para os demais anfifilos não foi possível a determinação da CMC devido à insolubilidade dos mesmos em água, todavia a utilização de uma mistura de solventes pode ser testada.

Tomando como base a CMC do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila, procederam-se os testes de emulsificação, utilizando uma concentração do tensoativo 2,0x10^{-2} mol L^{-1} concentração maior que a CMC, com o objetivo de maximizar os efeitos interfaciais promovidos pela substância. Para tanto, preparou-se emulsões do tipo água em óleo e utilizou-se como parâmetro avaliativo a taxa de separação das fases água e óleo, medindo-se o volume de água separado, como é possível ser observado na tabela 7.

Tabela 7: Avaliação da eficiência dos ésteres graxos sintetizados na estabilização e/ou desetabilização de emulsões do tipo água/óleo.

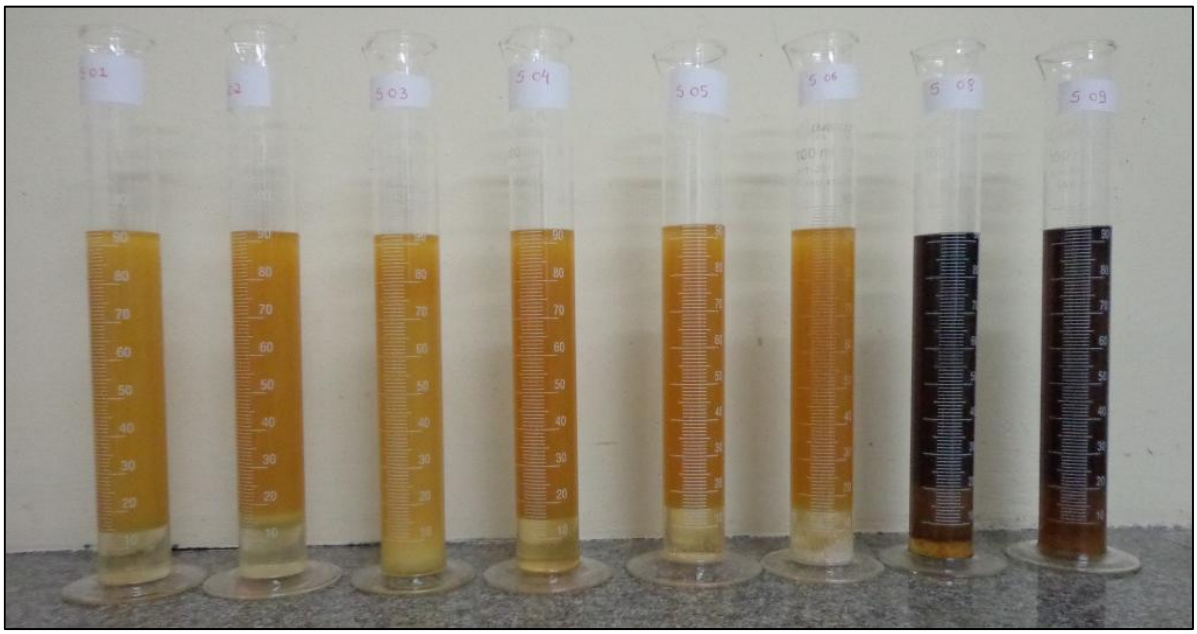
Substância	HLB	Taxa de Separação da água presente na emulsão em função do tempo (%)	
		24 Horas	7 dias
Dodecanoato de 3-hidroxifenila (1)	6	70	75
Tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2)	5	65	70
Hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3)	4	0	60
Dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila (4)	8	75	80
Tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5)	7	75	75
Hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6)	6	75	80
Tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8)	5	-	-
Hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila (9)	4	-	-
Branco	-	75	80

Como pode de ser visto na tabela 7, os valores de HLB calculado para todas as substâncias sintetizadas indicam que as mesmas têm tendências a estabilizarem emulsões água em óleo. Contudo, o efeito esperado na estabilização da emulsão água/óleo só foi observado para a substância **3** ate as primeiras 24 horas, após 7 dias houve uma desestabilização da emulsão e recuperação de 60% da água presente.

As substâncias **1, 2, 4, 5** e **6** todas apresentaram altas taxas de separação de fases, entretanto o branco também apresentou uma alta taxa de separação, é provável que o álcool esteja agindo como desestabilizador da emulsão e não as substâncias testadas. Contudo a fase aquosa separada para a emulsão feita com a substância **4** apresentou aspectos visuais de separação melhores, quando comparado para as fases aquosas separadas das demais substâncias (figura 44). Por este motivo, optou-se por realizar mais testes com a substância **4** variando o teor de álcool etílico.

As substâncias **8** e **9** não tiveram suas taxas de separação avaliadas, pois processos oxidativos promovidos pelas substâncias **8** e **9** comprometeram significativamente a integridade da amostra, como pode ser observado na figura 44.

Figura 44: Teste de eficiência dos ésteres graxos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 e 9 em estabilizar e/ou desetabilizar emulsões do tipo água/óleo.



O efeito do teor de álcool na desestabilização de emulsões água/óleo promovida pelo dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila foi avaliado mantendo-se a concentração do tensoativo e variando o teor de álcool etílico, os resultados deste ensaio estão expressos na tabela 8.

Tabela 8: Avaliação da desestabilização de emulsões água/óleo promovida pelo dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila em diferentes teores de álcool.

Teor de álcool na Emulsão	Taxa de Separação da água presente na emulsão em função do tempo (%)			
	3 dias		7 dias	
	Substância (4)	Branco	Substância (4)	Branco
1,0%	0	0	0	0
2,6%	25	30	35	30
5,3%	90	85	90	85

Quando o teor de álcool foi 1% não foi observada separação alguma das fases, o que denota que o efeito desestabilizador de emulsões está, em grande parte, atribuído ao álcool, pois quando o teor de álcool foi 2,6 e 5,3% observou-se a separação de fases e que o aumento na taxa de separação das fases é proporcional ao teor de álcool. Contudo, na presença do tensoativo foi possível observar um aumento na taxa de separação, logo podemos concluir que em concentrações maiores do álcool há um efeito sinérgico entre o dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila e o álcool etílico que favorece a desestabilização de emulsões.

Apesar dos resultados da eficiência do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila não serem tão significativo na separação de emulsões de água em óleo lubrificante, os resultados para o teste com petróleo foram bastante promissores, como mostram os dados na tabela 9.

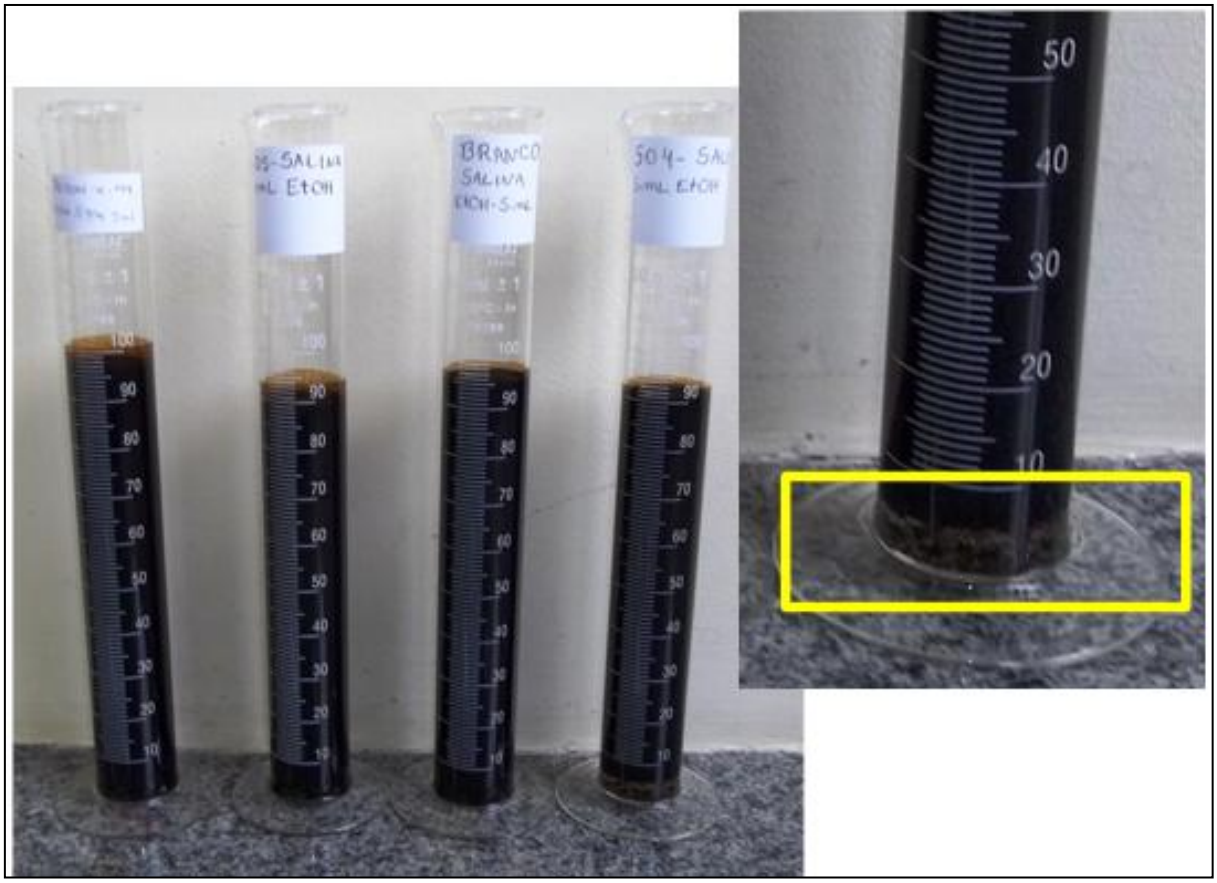
Tabela 9: Teste comparativo do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila com Triton X-114 e SDS com relação a eficiência em estabilizar e/ou desestabilizar emulsões água/petróleo.

Tensoativo	Taxa de Separação da água presente na emulsão em função do tempo (%)	
	24 horas	10 dias
Dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **(4)**	0	33
Triton X-114	0	0
SDS	0	0
Branco	0	0

Os testes com o petróleo foram conduzidos utilizando um sistema de emulsão composto de solução salina 0,37%/EtOH 5%/petróleo/tensoativo, onde a eficiência na estabilização e/ou desestabilização de emulsões promovidas pelo dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila foi comparada com o Triton X-114 e o SDS, dois tensoativos disponíveis no mercado, um tensoativo não-iônico e um aniônico respectivamente. Nas primeiras 24 horas do teste com o petróleo não foi observada separação de fases para nenhum dos três tensoativos testados, incluído o branco. Com relação as primeiras 24 horas do teste, podemos concluir que frente ao petróleo, o álcool etílico não tem efeito na desestabilização da emulsão, em contra partida um efeito na

estabilização é observado. Sendo assim, a o efeito na estabilização das emulsões utilizando o Triton X-114 e o SDS pode ser atribuído ao álcool etílico, ou ao efeito sinérgico tensoativo/EtOH. Entretanto o melhor resultado observado foi após 10 dias do preparo da emulsão (figura 45), pois o dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila promoveu a desestabilização da emulsão e, por conseguinte, a recuperação de 33% do volume de água utilizado no preparo da emulsão. Este resultado nos permite concluir que o efeito desestabilizador da emulsão está atribuído ao dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila, já que esta desestabilização não foi observado para os outros dois tensoativos testados, nem para o branco.

Figura 45: Teste comparativo do dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila com Triton X-114 e SDS com relação a eficiência em estabilizar e/ou desestabilizar emulsões água/petróleo.



Os efeitos observados na estabilização e desestabilização de emulsões de água/petróleo para o dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila são significativamente promissores. Já que o efeito de estabilização temporária de emulsões, com posterior desestabilização das mesmas é muito empregado na indústria de petróleo,

principalmente nas etapas de transporte de petróleo pesado e betuminoso em oleodutos (ASHRAFIZADEH et al., 2012; GANNAM et al., 2010, ZAKI, et al., 1999, SCHRAMM 1992).

7. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O trabalho apresentado resultou na obtenção dos ésteres graxos dodecanoato de 3-hidroxifenila **1**, tetradecanoato de 3-hidroxifenila **2**, hexadecanoato de 3-hidroxifenila **3**, dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4**, tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila **5**, hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila **6**, dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila **7**, tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila **8**, hexadecanoato de 2,3-dihidroxifenila **9**, via Esterificação de Steglich, por adoção da metodologia proposta por Holmberg & Hansen (1979). Os rendimentos obtidos foram significativamente modestos, quando comparados com os descritos por Holmberg & Hansen, o mais alto rendimento obtido foi 48% para os ésteres graxos **1** e **9** e o mais baixo foi 12% para o éster graxo **7**. Esta discrepância entre os valores relatados e os obtidos foi atribuída às reações de competição dos produtos mono com os produtos poliesterificados e a facilidade de oxidação observada para os ésteres de **7** a **9**. Este é o primeiro relato na literatura para os ésteres **2**, **4**, **5**, e **6**. Por outro lado, para os ésteres **1**, **3**, **7**, **8**, e **9**, não foram registrados, até o momento, relatos sobre sua aplicação à emulsões de petróleo.

A metodologia sintética escolhida permitiu a obtenção dos ésteres graxos derivados do resorcinol, floroglucinol e pirogalol, utilizados como parte hidrofíliica dos tensoativos sintetizados. Entretanto, metodologias mais adequadas, que minimizem as reações de competição pelos produtos poliesterificados, devem ser buscadas, a fim de superar os problemas com os rendimentos. É válido ressaltar também a importância de se buscar metodologias apropriadas para obtenção de tensoativos derivados dos ácidos anacárdicos e do colesterol.

Os ésteres graxos tiveram suas propriedades tensoativas testadas em formulações de emulsões água/óleo onde se avaliou a capacidade de estabilizar ou desestabilizar emulsões. O teste para avaliação do efeito das substâncias sob as emulsões preparadas com óleo de motor da marca Lubrax SF 20W-40 apresentou dois resultados relevantes: 1) O efeito da estabilização da emulsão água/óleo observado para o éster hexadecanoato de 3-hidroxifenila **3**, que conseguiu manter estável uma emulsão água/óleo nas primeiras 24 horas; 2) O efeito de

desestabilização promovido pelo efeito sinérgico entre o éster dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4** e o álcool etílico.

Já o teste de avaliação do efeito de emulsificação promovido pelo dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4** frente à emulsão água/óleo (amostra de petróleo) apresentou resultados consideravelmente bons. Pois foi possível observar uma estabilização da emulsão água/petróleo nas primeiras 24 horas do teste, com posterior quebra da emulsão após 10 dias. Este resultado não foi observado para o Triton X-114, nem para o SDS, utilizados como parâmetro de comparação. O que revela que o dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4** possui propriedades distintas das apresentadas por Triton X-114 e SDS, disponíveis no mercado. É valido ressaltar que, as propriedades apresentadas pelo dodecanoato de 3,5-dihidroxifenila **4** são de interesse para indústria do petróleo, uma vez que em várias etapas da produção de petróleo se objetiva criar emulsões água/óleo com quebra da mesma para etapa posterior do processamento.

Contudo, não é possível afirmar que estes resultados sejam conclusivos, sendo necessária a realização de outros testes, com a finalidade de se entender com clareza as propriedades dos tensoativos obtidos. Métodos mais específicos para a determinação da CMC de tensoativos não iônicos devem ser buscados e testes de condições apropriadas para determinação da CMC das demais substâncias devem ainda ser realizados.

Neste ponto é importante se realizar também testes que a avaliem a distribuição do tamanho das gostas, a fim de se compreender as características físicas e a estabilidade das emulsões formadas. Além da avaliação da estabilidade, testes de viscosidade e com variação de temperatura também se fazem necessários, pois possibilitará considerar a aplicabilidade das emulsões formadas.

E por fim, é importante ratificar, a necessidade de sintetizar mais substâncias anfifílicas com um maior conjunto de variáveis, tais como variações no tamanho da cadeia hidrofóbica, para cadeias de 8, por exemplo. Ou variações nas posições e no número de hidroxilas ligadas ao anel, o que possibilitaria um maior número de variações no HLB e uma maior compreensão da correlação estrutura-atividade.

8. REFERÊNCIAS

AFONSO, C. A. M.; MONTEIRO, C. M.; LOURENÇO, N. M. T.; *Separation of secondary alcohols via enzymatic kinetic resolution using fatty esters as reusable acylating agents.* **Tetrahedron: Asymmetry,** v. 21, n. 8, p. 952–956, 2010.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (BRASIL). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**: **2014.** Rio de Janeiro: ANP, 2014.

ASHRAFIZADEH, S. N.; MOTAE, E.; HOSHYARGAR, V. *Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants.* **Journal of Petroleum Science and Engineering,** v. 86–87, p. 137–143, 2012.

BAIN & COMPANY, **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira - Relatório 4 – Tensoativos.** Rio de Janeiro: BNDES, 2014.

BALSON, T. & FELIX, M. S. B.; The biodegradability of non-ionic surfactants*.* Em: KARSA, D. R. & PORTER, M. R., **Biodegradability of Surfactants,** Blackie Academic and Professional, p. 204-230, 1995.

BANAT, I. M.; MAKKAR, R. S.; CAMEOTRA, S. S. *Potential commercial applications of microbial surfactants.* **Applied Microbiology Biotechnology,** v. 53*,* n. 5, p. 495 – 508, 2000.

BARCELLOS, I. O. BEHRING, J. L.; LUCAS, M.; MACHADO, C. *Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química.* **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 492-495, 2004.

BARROS, F. F. C.; QUADROS, C. P; PASTORE, G. A. *Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por Bacillus subtilis em manipueira.* **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 4, p. 979-985, 2008.

BEACH, E. C.; FOLEY, P.; POUR, A. K.; ZIMMERMAN, J. B. *Derivation and synthesis of renewable surfactants.* **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 4, p. 1499–1518, 2012.

BEHLER, A.; BIERMANN, M., HILL, K., RATHS, H., VICTOR, M. S.; UPHUES, G. Industrial Surfactant Syntheses. Em: TEXTER, John, **Reactions and synthesis in surfactant systems**, Rochester: Marcel Dekker, 2001.

BENVEGNU, T.; SASSI, J. F. *Oligomannuronates from seaweeds as renewable sources for the development of green surfactants.* **Carbohydrates in Sustainable Development**, v. 294, p. 143–164, 2010.

BERHOW, M. A.; WAGNER, E. D.; VAUGHN, S. F.; PLEWA, M. J.; *Characterization and antimutagenic activity of soybean saponins.* **Mutation Research**, v. 448, n.1, p. 11 – 22. 2000.

BRANDÃO, M. S B. *Substâncias tensoativas.* **Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 8, p. 30 - 34, 1999.

BRANDT, K. K.; HESSELSO, M.; ROSLEV, P.; HENRIKSEN, K.; SO, J. *Toxic Effects of linear alkylbenzene sulfonate on metabolic activity, growth rate, and microcolony formation of Nitrosomonas and Nitrosospira strains.* **Applied Environmental Microbiology**, v. 67, n. 6, p. 2489–2498, 2001.

BUENO, S. M. **Bactérias produtoras de biossurfactantes: isolamento, produção, caracterização e comportamento num sistema modelo.** 2008. 99 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Paulista Julio Mesquita Filho, São José do Rio Preto, 2008.

CARVALHO, L. R. F.; PENTEADO, J. P. C.; SEOUD, O. A. E. *Alquilbenzeno sulfonato linear: uma abordagem ambiental e analítica*. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1038-1046, 2006.

CHRISTIE, W. W. **Preparation of ester derivatives of fatty acids for chromatographic analysis** em Advances in Lipid Methodology, v. 2, Dundee: Oily Press, 1993.

CHRISTOFI, N. & IVSHINA, I. B. *Microbial surfactants and their use in field studies*. **Journal of Applied Microbiology**, v. 93, n. 6, p. 915–929, 2002.

CUNHA, R. L.; FASOLIN, L. H.; SANTANA, R. C. *Influence of organic acids on surfactant self-assemblies in surfactant/oil/water systems*. **Colloids Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 459, p. 290–297. 2014.

CURBELO, F. D. S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos.** 2006. 169 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

DEAMER, D. W. & PASHLEY, R. M. *Origins of Life,* **Origins of Life and Evolution of Biospheres**, v. 19, p. 21, 1989.

DEEP, A.; PHOGAT, P.; KUMAR, M.; KAKKAR, S.; MITTAL, S. K.; MALHOTRA, M. *New tetradecanoic acid hydrazones in the search for antifungal agents: synthesis and in vitro evaluations*. **Acta Poloniae Pharmaceutica - Drug Research**, v. 69, n. 1, p. 129 – 133, 2012.

DHAKE, A.; NARASIMHAN, B.; MOURYA, V. *Design, synthesis, antibacterial, and QSAR studiesof myristic acid derivatives*. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, v. 16, n. 11, p. 3023–3029, 2006.

FERRAZ, A.; AGUIAR, A.; CONTRERAS, D.; RODRÍGUEZ, J. *Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos Redutores de ferro*. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 623-628, 2007.

GHAGI, R., SATPUTE, S. K.; CHOPADE, B. A.; BANPURKAR, A. G. *Study of functional properties of Sapindus mukorossi as a potential bio-surfactant*. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 4, n. 5, p. 530 – 533, 2011.

GHANNAM, M. T.; HASAN, S. W.; ESMAIL, N. *Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation*. **Fuel**, v. 89, n. 5, p. 1095–1100, 2010.

GOUVEIA, E. R.; LIMA, D. P. A.; DUARTE, M. D. S.; LIMA, G. M. S.; ARAÚJO, J. M. *Produção de biossurfactantes por bactérias isoladas de poços de petróleo*. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, v. 30, p. 39 – 45, 2003.

GRANT, R. L.; YAO, C.; GABALDON, D.; ACOSTA, D. *Evaluation of surfactant cytotoxicity potential by primary cultures of ocular tissues: I. Characterization of rabbit corneal epithelial cells and initial injury and delayed toxicity studies.* **Toxicology**, v. 76, n. 2, p. 153–176, (1992).

GRIFFIN, W. C. *Classification of surface-active agents by "HLB"*. **J. Society of Cosmetic Chemists**, v. 1, n. 5, p. 311 – 326, 1949.

HATTORI, M. MESELHY, M. R.; NAKAMURA, N. *Biotransformation of (-)-epicatechin 3-O-gallate by human intestinal bactéria.* **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 45, n. 5, p. 888 – 893, 1997.

HOLMBERG, K. & HANSEN, B., *Ester synthesis with dicyclohexylcarbodiimide improved by acid catalysts***. Acta Chemica Scandinavica**, v. 33, p. 410 a 412, 1979.

HOLMBERG, K. & HANSEN, B., **United States Patent.** *Steroid esters preparation,* Reino Unido US 4181669, 1980.

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

JAKOB, B.; ALTENBACH, H.; IHIZANE, R.; LANGE, K.; SCHNEIDER, M.; YILMAZ, Z.; NANDI, S. *Synthesis and Characterization of Novel Surfactants: Combination Products of Fatty Acids, Hydroxycarboxylic Acids and Alcohols*. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 13, n. 4, p. 399–407, 2010.

JIMENEZ, L.; BREEN, A.; THOMAS, N; FEDERLE, T. W.; SAYLER, G. S. *Mineralization of linear alkylbenzene sulpfonate by a four member bacterial consortium.* **Applied and Environmental Microbiology**, v. 57, n. 5, p. 1566-1569, 1991.

JOHANSSON, I. & SVENSSON, M. *Surfactants based on fatty acids and other natural hydrophobes*. **Current Opinion in Colloid & Interface Science,** v. 6, n. 2, p. 178 – 188, 2001.

JOVANIC, B. R.; BOJOVIC, S.; PANIC, B.; RADENKOVIC, B.; DESPOTOVIC, M. *The effect of detergent as polluting agent on the photosynthetic activity and chlorophyll content in bean leaves.* **Health**, v. 2, n. 5, p. 395–399, 2010.

JUN, J. G.; CHOI, D. H.; Lee, N. R.; Kim, C. G.; Kim, J. W.; Lee, S. W*. Facile Synthesis of Mollugin by Kinetic Control and anti-HCV (Hepatitis C Virus) Activity of Its Analogues*. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 35, n. 11, p. 3232 – 3238, 2014.

JUN, J. G.; Kwon, E. M.; Kim, C. G.; GoH, A. R.; Park, J. *Preparation of Benzoyloxy Benzophenone Derivatives and Their Inhibitory Effects of ICAM-1 Expression*. **Bulletin Korean Chemical Society**, v. 33, n. 6, p. 1939 – 1944, 2012.

KANICKY, J. R.; MONTILLA, J. L.; PANDEY, S,; SHAH, D. O. Surface Chemistry in the Petroleum Industry. Em: **Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry**. HOLMBERG, Krister, Florida: John Wiley & Sons, 2001.

KILE, D. E.; CHIOU, C. T. *Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants above and below the critical micelle concentration.* **Environmental Science & Technology**, v. 23, p. 832 - 838, 1989.

KRISTOFER PASO, K,; SILSET, A.; SØRLAND, G.; GONÇALVES, M. A. L.; SJÖBLOM, J. *Characterization of the Formation, Flowability, and Resolution of Brazilian Crude Oil Emulsions*. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 471 – 480, 2009.

LEE, C. F.; CHAN, C. C.; CHEN, Y. W.; SU, C. S.; LIN, H. P. *Green Catalysts Derived from Agricultural and Industrial Waste Products: The Preparation of Phenols from CsOH and Aryl Iodides using CuO on Mesoporous Silica*. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2011, n. 36, p. 7288–7293, 2011

LEPO, J. E.; EDWARDS, K. R.; LEWIS, M. A. *Toxicity comparison of biosurfactants and synthetic surfactants used in oil spill remediation to two estuarine species* **Marine Pollution Bulletin**, v. 46, n. 10, p. 1309–1316, 2003.

LI, D.; Fu, Y.; Zhang, Y.; Hu, Y.; Chen, Y.; Wang, R.; Liu, S. *Design and straightforward synthesis of novel galloyl phytosterols with excellent antioxidant activity*. **Food Chemistry**, v. 163, p. 171–177, 2014.

LIMA, T. M.; PROCOPIO, L. C.; BRANDAO, F. D.; LEAO, B. A.; TOTOLA, M. R.; BORGES, A. C. *Evaluation of bacterial surfactant toxicity towards petroleum degrading microorganisms.* **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2957–2964, 2011.

LIN, G.; LIN, M. C.; LIN, G. Z.; HWANG, C. I.;JIAN, S. Y.; LIN, J.; SHEN, Y. F. *Synthesis and evaluation of a new series of tri-, di-, and mono-alkylcarbamylphloroglucinols as conformationally constrained inhibitors of cholesterol esterase.* **Protein Science**, v. 21, n. 9, p. 1344 – 1357, 2012.

LOPES, F. N. **Aplicação das Relações Lineares de Energia Livre de Solvatação (LSER) ao Estudo de Sistemas Interfaciais Organizados.** 2011. 130 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

LUCAS, E. F.; FILHO, D. C. M.; RAMALHO, J. B. V. S.;SPINELLI, L. S. *Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability.* **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 208 – 212, 2012.

MANDAL, A.; BERA, A.; OJHA, K.; KUMAR, T. *Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine–oil system.* **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 383, 114–119, 2011.

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

McCLEMENTS, D. J.; YANG, Y.; LESER, M. E.; SHER, A. A. *Formation and stability of emulsions using a natural small molecule surfactant: Quillaja saponin (Q-Naturale®)*. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 589 – 596, 2013.

MITRA, S. & DUNGUN, S. *Micellar properties of Quillaja saponin. Effects of temperature, salt and pH solution properties.* **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 5, p. 1587 – 1595. 1997.

MULLIGAN, C. N. *Environmental applications for biosurfactants,* **Environmental Pollution**, v. 133, n. 2, p. 183 – 198, 2005.

MULLINGAN, C. N.; YOUNG, R. N.; GIBBS, B. F. *Surfactant-enhanced remediation of contaminanted soil: a review.* **Engineering Geology**, v. 60, p. 371 – 380, 2001.

NA, B. K.; JANG, Y. I.; CHOI, W. O. *Hyperbranched Poly(aryl ester)s as Developer Materials for Thermal Printing System*. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 34, n. 4, p. 1225 – 1230, 2013.

NAOYA SHIGEMOTO, N.; AL-MAAMARI, R. S.; JIBRIL, B. Y.; HIRAYAMA, A.; SUEYOSHI, M. *Effect of Water Content and Surfactant Type on Viscosity and Stability of Emulsified Heavy Mukhaizna Crude Oil*. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 2, p. 1014 – 1018, 2007.

NENNINGSLAND, A. L.; SIMON, S.; GAO, B.; SÖJBLOM, J. *Comparative Study of Stabilizing Agents for Water-in-Oil Emulsions.* **Energy Fuels**, v. 25, n. 12, p. 5746–5754, 2011.

NETO, F. R. A.; SIQUEIRA, D. S.; PEREIRA, A. S.; CABRAL, J. A.; FERREIRA, C. A. C.; SIMONEIT, B. R. T.; ELIAS, V. O. *Determinação de compostos de massa*

molecular alta em folhas de plantas da Amazônia. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 633-640, 2003.

NITSCHKE, M & PASTORE, G. M. *Biossurfactantes: propriedades e aplicações*. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 772 – 776, 2002

OLIVEIRA, C. B. Z. **Reologia de petróleos e suas emulsões do tipo A/O.** 2010. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracajú, 2010.

OLIVEIRA, D. P.; SILVA, F. V.; RODRIGUES, J. L.; BATISTA, B. L. *Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados: uma visão ambiental.* **Revista Brasileira de Toxicologia**, 20, n. 1 e 2, p. 1 – 12, 2007.

PERALES, J. A.; MANZANO, M. A.; SALES, D.; QUIROGA, J. M. *Linear Alkylbenzene Sulphonates: Biodegradability and Isomeric Composition*. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 63, n. 1, p. 94-100, 1999.

PLASSCHE, E.; BRUIJN, J.; FEIJTEL, T. *Risk assessment of four major surfactant groups in the Netherlands – Application of monitoring data.* **Tenside Surfactants Detergents**, v. 34, n. 4, p. 242 – 249, 1997.

RAMALHO, V. C. & JORGE, N. *Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos*. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 755-760, 2006

RANGEL, M. C. & BRITTO, J. M. *Processos avançados de oxidação de compostos fenólicos em efluentes industriais*. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 114 – 122, 2008.

RAULF, A.; Farshori, N. N.; Banday, M. R.; Zahoor, Z. *DCC/DMAP mediated esterification of hydroxy and non-hydroxy olefinic fatty acids with b-sitosterol: In vitro antimicrobial activity*. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, n. 6, p. 646–650, 2010.

REBELLO, S.; ASOK, A. K.; MUNDAYOOR, S.; JISHA, M. S. *Surfactants: toxicity, remediation and green surfactants*. **Environmental Chemistry Letters**, v. 12, n. 2, p. 275 – 287, 2014.

RENNER, R. *European bans on surfactant trigger transatlantic debate.* **Environmental Science & Technology**, v. 31, n. 7, p. A316 - A320, 1997

ROBARDS, K.; PRENZLER, P. D.; TUCKER, G.; SWATSITANG, P.; GLOVER, W. *Phenolic compounds and their role in oxidative processes in fruits*. **Food Chemistry**, v. 66, n. 4, p. 401 – 436, 1999.

ROCHA, J. M. S. *Aplicações de agentes tensioactivos em biotecnologia*. **Boletim de Biotecnologia**, v. 64, p. 5 – 12, 1999.

RYU, Y, B.; Park, J. Y.; Kim, J. H.; Kwon, J. M.; Kwon, H. J.; Jeong, H. J.; Kim, Y. M.; Kim, D.; Lee, W. S.; *Dieckol, a SARS-CoV 3CLpro inhibitor, isolated from the edible Brown algae Ecklonia cava*. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 3730–3737, 2013.

SALAGER, J. L. **Surfactants: types and uses**. v. 2, Mérida: FIRP, 2002.

SANCHEZ-PEINADO, M. M.; RODELAS, B.; MARTINEZ-TOLEDO, M. V.; GONZALEZ-LOPEZ, J.; POZO, C. *Response of soil enzymes to linear alkylbenzene sulfonate (LAS) addition in soil microcosms.* **Soil Biology & Biochemistry**, v. 41, n. 1, p. 69–76, 2009.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; DUTRA JR, T. D.; NETO, E. L. B. *Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo.* Em: **4° PDPETRO,** Campinas: ABPG**,** 2004. Disponível em: < http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0072-2.pdf> Acesso em: 8 de set. de 2015.

SCHRAMM, L. L. & MARANGONI, D. G. **Surfactants and Their Solutions: Basic Principles.** Em: SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applicationsin the Petroleum Industry.** Cambridge: Cambridge University Press, 2000.

SCHRAMM, L. L. **Petroleum Emulsions.** Em: SCHRAMM, L. L. **Emulsions. Advances in Chemistry**. Washington: American Chemical Society, 1992.

SCHRAMM, L. L.; STASIUK, E. N.; MARANGONI, D. G. *Surfactants and their applications.* **Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C**, v. 99, p. 3 – 48, 2003.

SCOTT, M. J. & JONES, M. N. *The biodegradation of surfactants in the environment*. **Biochimica et Biophysica Acta,** v. 1508, p. 235 – 251, 2000.

SHAKER, K. H.; BERNHARDT, M.; ELGAMAL, M. H. A.; SEIFERT, K. *Triterpenoid saponins from Fagonia indica.* **Phytochemistry**, v. 51, n. 8, p. 1049-1053. 1999.

SHEIKH, M. C.; TAKAGI, S.; YOSHIMURA, T.; MORITA, H. *Mechanistic studies of DCC/HOBt-mediated reaction of 3-phenylpropionic acid with benzyl alcohol and*

studies on the reactivities of 'active ester' and the related derivatives with nucleophiles. **Tetrahedron**, v. 66, n. 36, p. 7272 – 7278, 2010.

SHURIN, J. B; DODSON, S.T. *Sublethal toxic efects of cyanobacteria and nonylphenol on environmental sex determination and development in Daphnia.* **Toxicological & Environmental Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 1269-1276, 1997.

SONG, C. E.; YAN, H.; OH, J. *A mild and efficient method for the selective deprotection of silyl ethers using KF in the presence of tetraethylene glycol*. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 9, n. 23, p. 8119, 2011

SONNENSCHEIN, C.; SOTO, A. M. *An update review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists.* **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, v. 65, p. 143-150, 1998.

STEGLICH, W. *Simple Method for the Esterification of Carboxylic Acids*. *Angew.* **Chemical International Education**, v. 17, n. 7, p. 522-524. 1978.

SUSMI, T. S.; REBELLO, S.; JISHA, M. S.; SHERIEF, P. M, *Toxic effects of sodium dodecyl sulfate on grass carp Ctenopharyngodon idella.* **Fish Technology**, v. 47, n. 2, p. 157–162, 2010.

TORRES, L.; MOCTEZUMA, A.; AVENDAÑO, J. R.; MUÑOZ, A.; GRACIDA, J. *Comparison of bio- and synthetic surfactants for EOR.* **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 76, n. 1, p. 6–11, 2011.

TURNER, A.; MASAKORALA, K.; BROWN, M. T. *Toxicity of Synthetic Surfactants to the Marine Macroalga, Ulva lactuca*. **Water Air Soil Pollut**, 218, n. 1, p. 283–291, 2011.

WANG, H. G.; XIN, X. L.; AISA, H. A. Flavonoids and phenolic compounds from seeds of the chinese plant *Nigella glandulifera*. **Chemistry of Natural Compounds,** v. 44, n. 3, p. 368 – 369, 2008.

YU, Y.; ZHAO, J.; BAYLY, A. E. *Development of Surfactants and Builders in Detergent Formulations*. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 16, n. 4, p. 517 – 527, 2008.

ZAKI, N. N.; AHMED, N. S.; NASSAR, A. M.; GHARIEB, H. K. *Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation.* **Fuel**, v. 78, n. 5, p. 593–600, 1999.

APÊNDICE

APÊNDICE A: Espectro no infravermelho dos ésteres graxos de 2 a 8.

Figura 46: Espectro na região do IV do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) obtido em ATR.

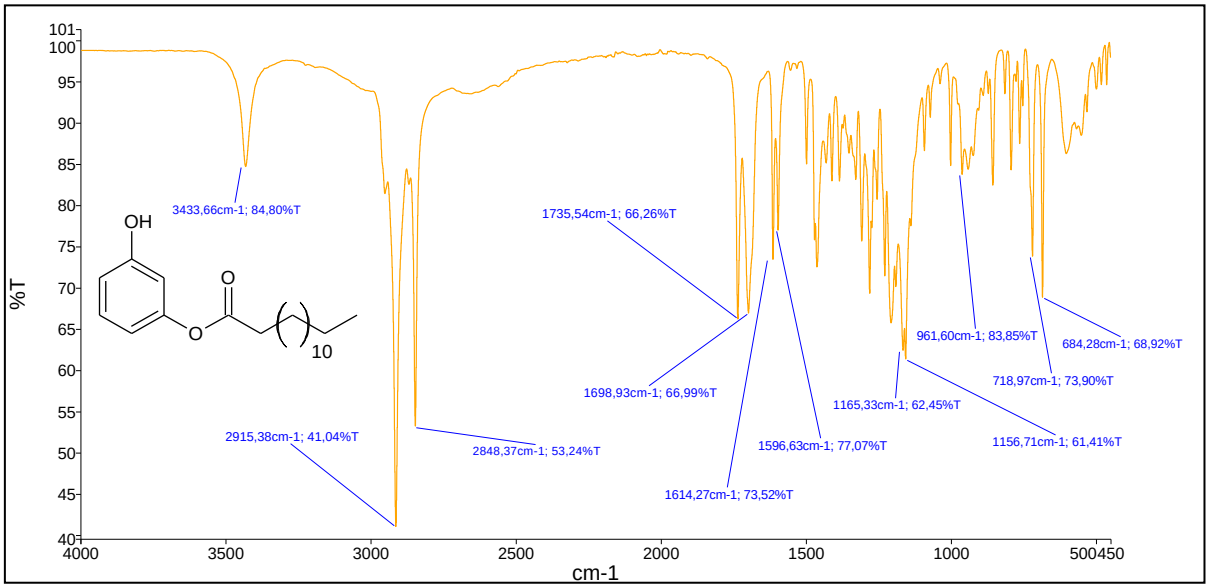


Figura 47: Espectro na região do IV do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) obtido em ATR.

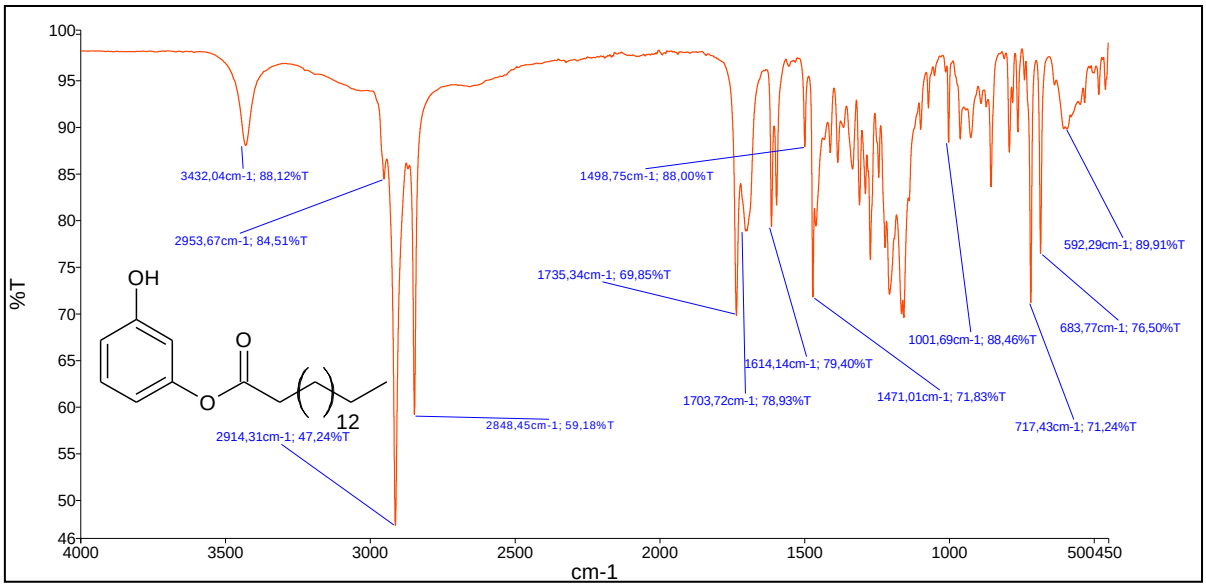


Figura 48: Espectro na região do IV do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) obtido em ATR.

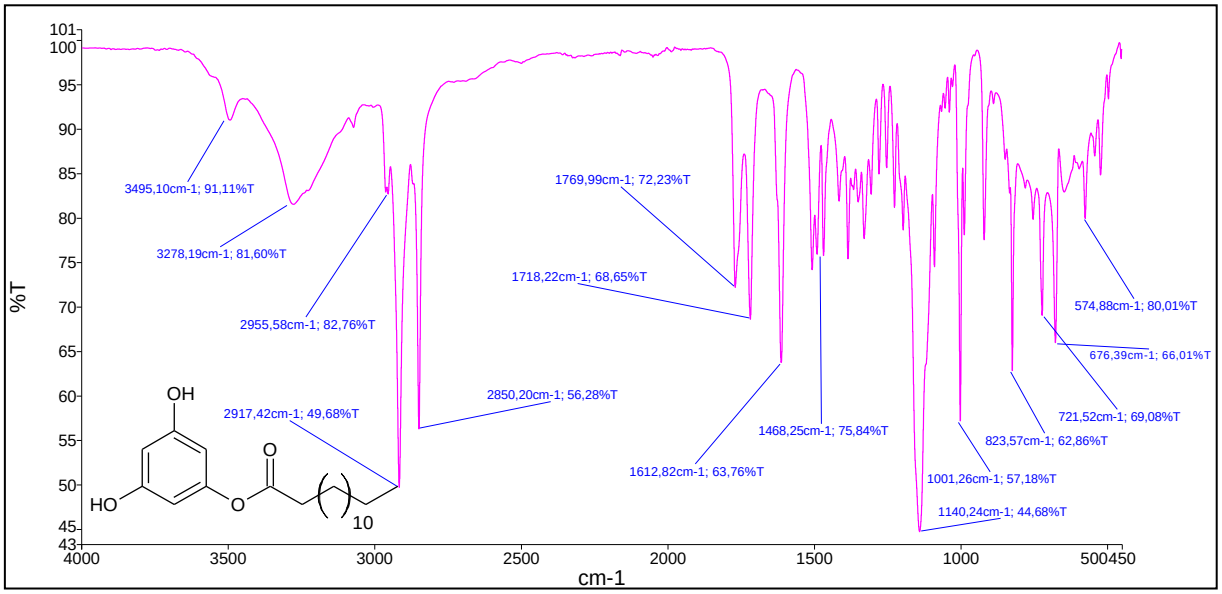


Figura 49: Espectro na região do IV do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) obtido em ATR.

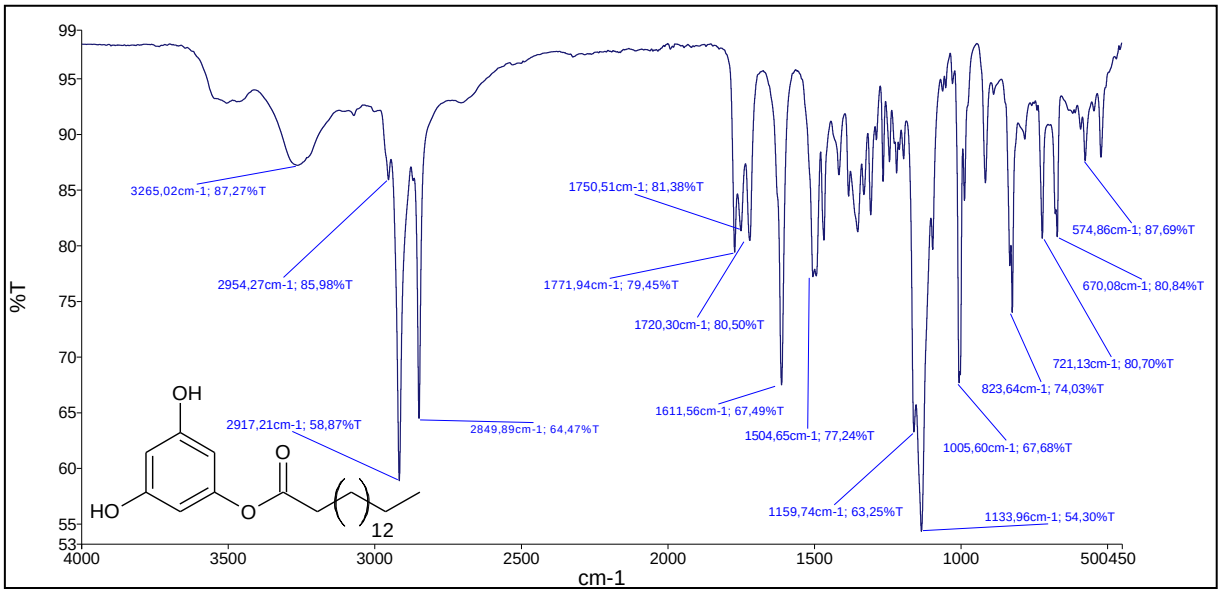


Figura 50: Espectro na região do IV do dodecanoato de 2,6-dihidroxifenila (7) obtido em ATR.

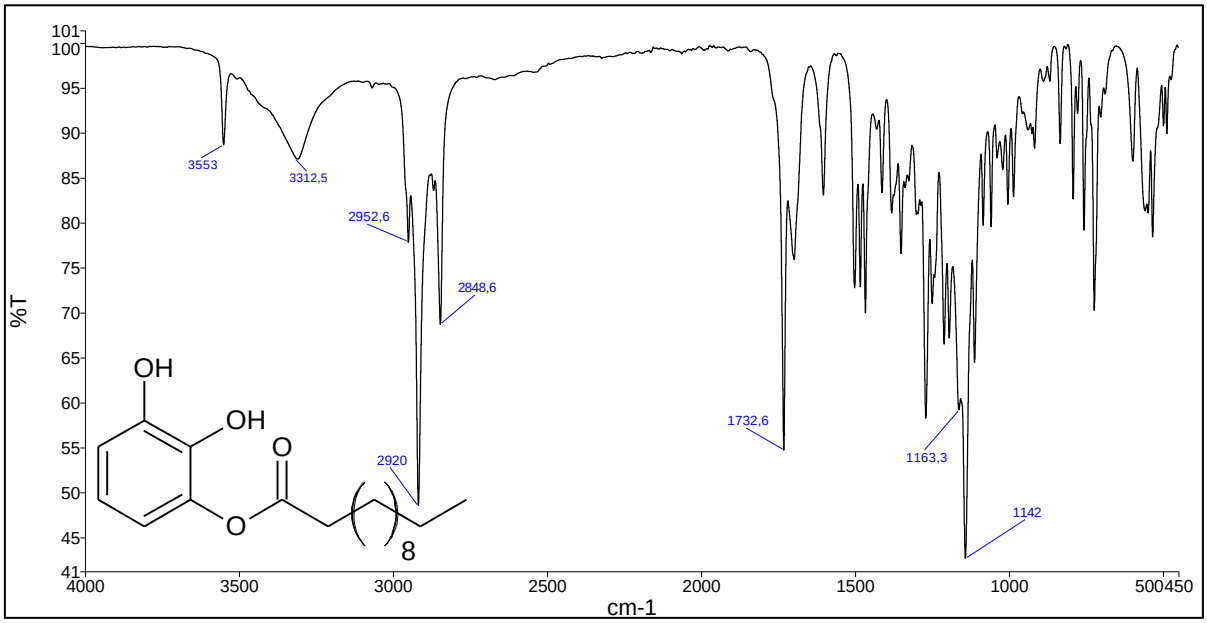
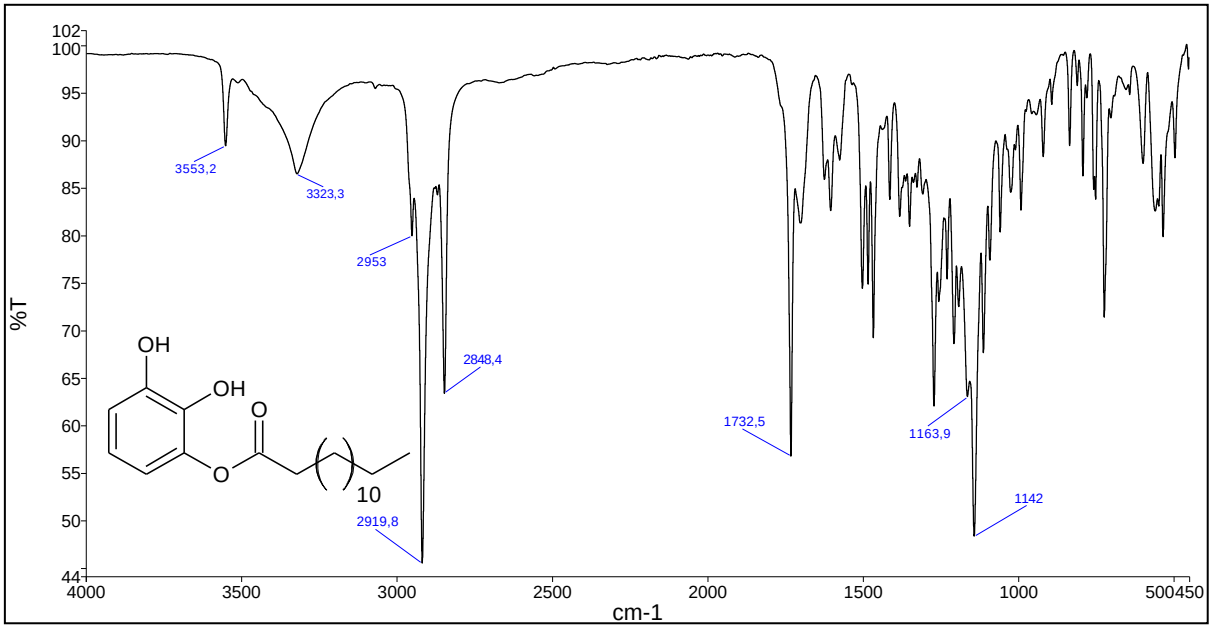


Figura 51: Espectro na região do IV do tetradecanoato de 2,6-dihidroxifenila (8) obtido em ATR.



APÊNDICE B: Espectro de massas dos ésteres graxos de 2 a 6.

Figura 52: Espectro de massas do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2) obtido por IE (70 eV).

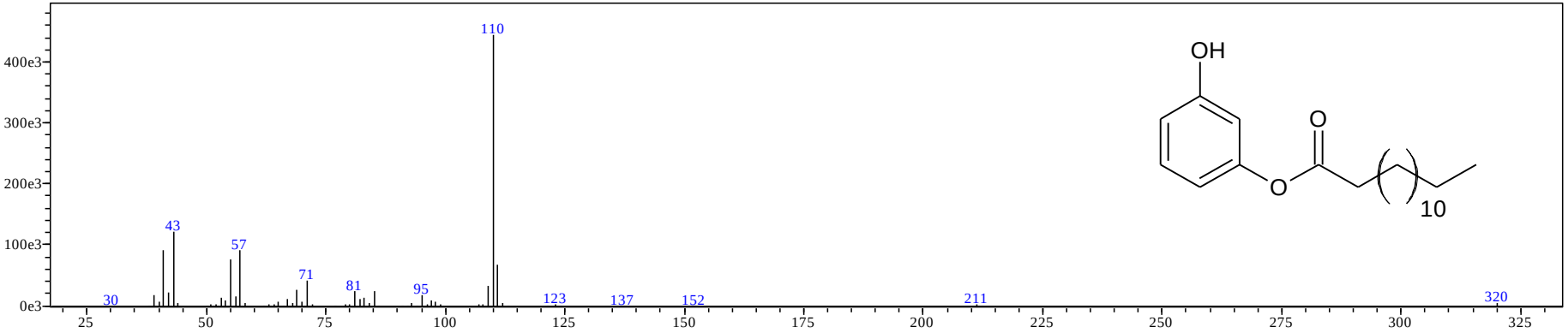


Figura 53: Espectro de massas do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3) obtido por IE (70 eV).

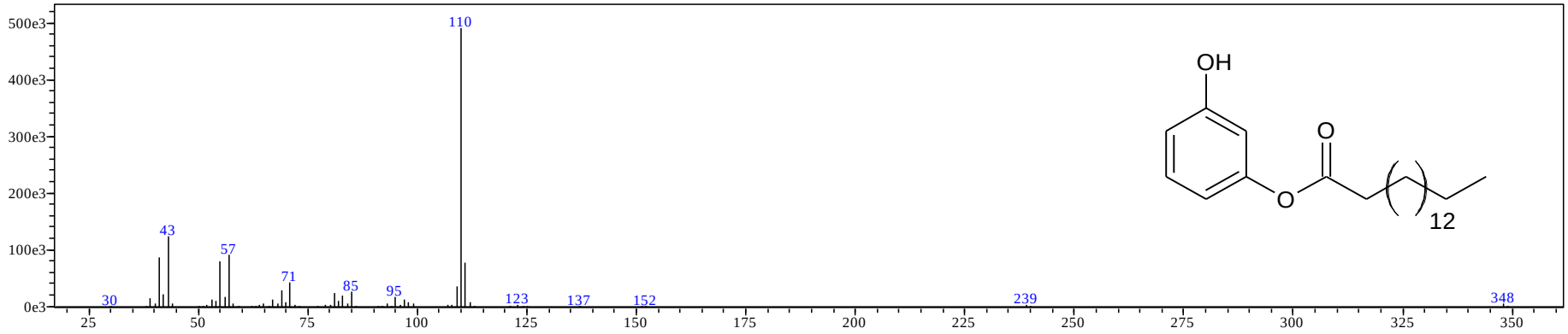


Figura 54: Espectro de massas do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5) obtido por IE (70 eV).

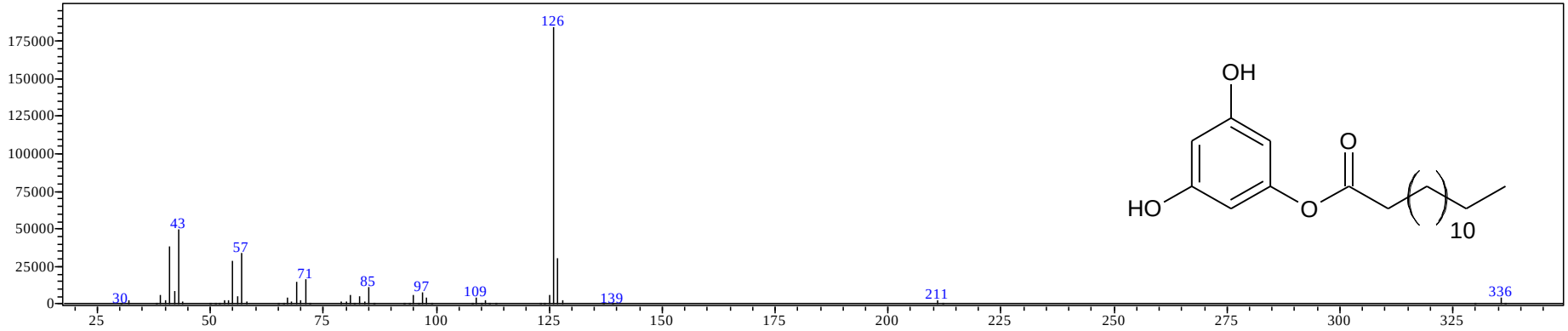
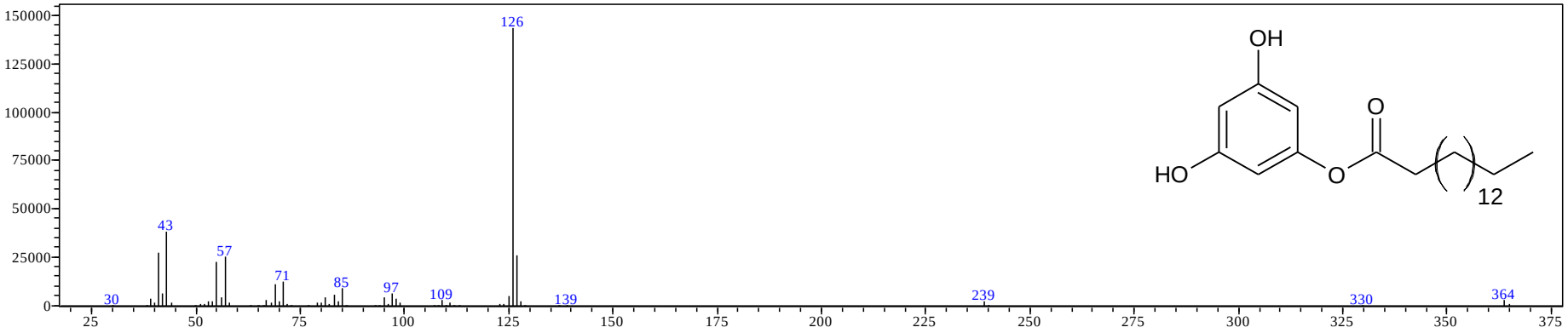


Figura 55: Espectro de massas do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6) obtido por IE (70 eV).



APÊNDICE C: Espectro de RMN de ^{1}H e RMN de C^{13} dos ésteres graxos de 2 a 9.

Figura 56: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2).

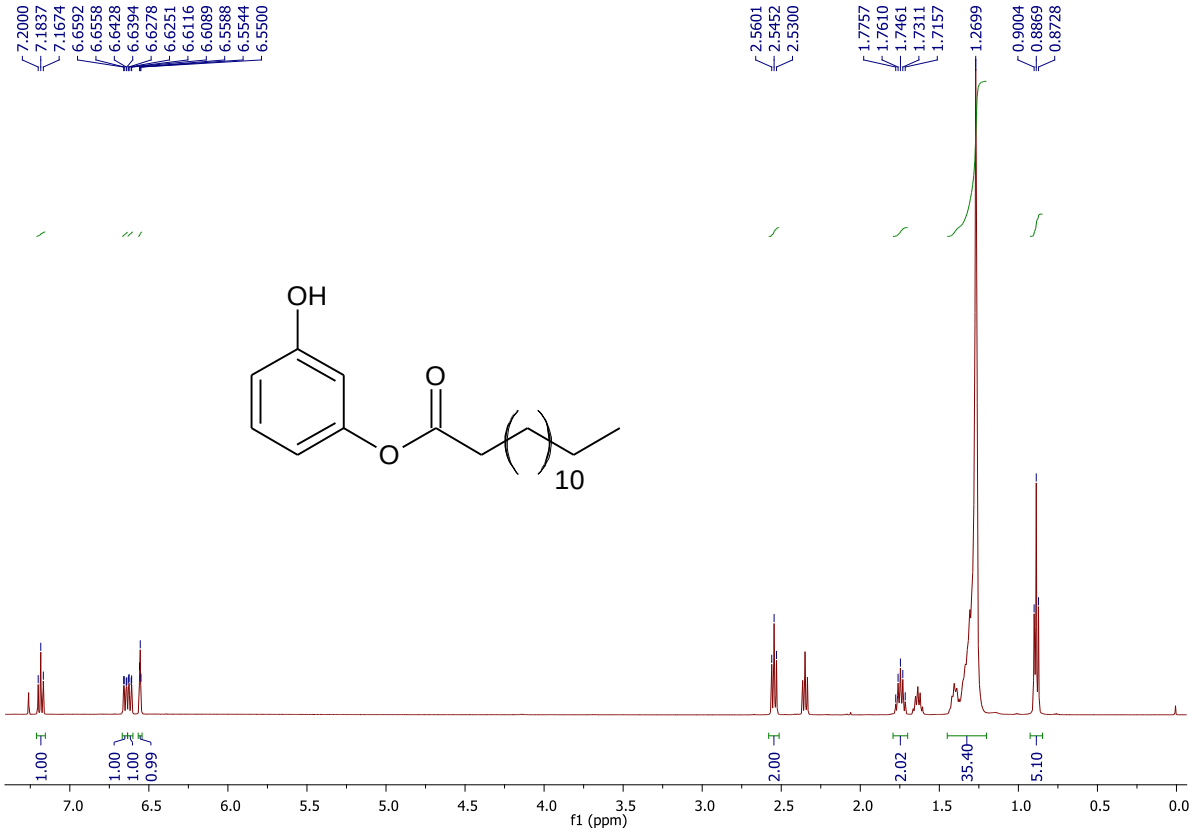


Figura 57: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2).

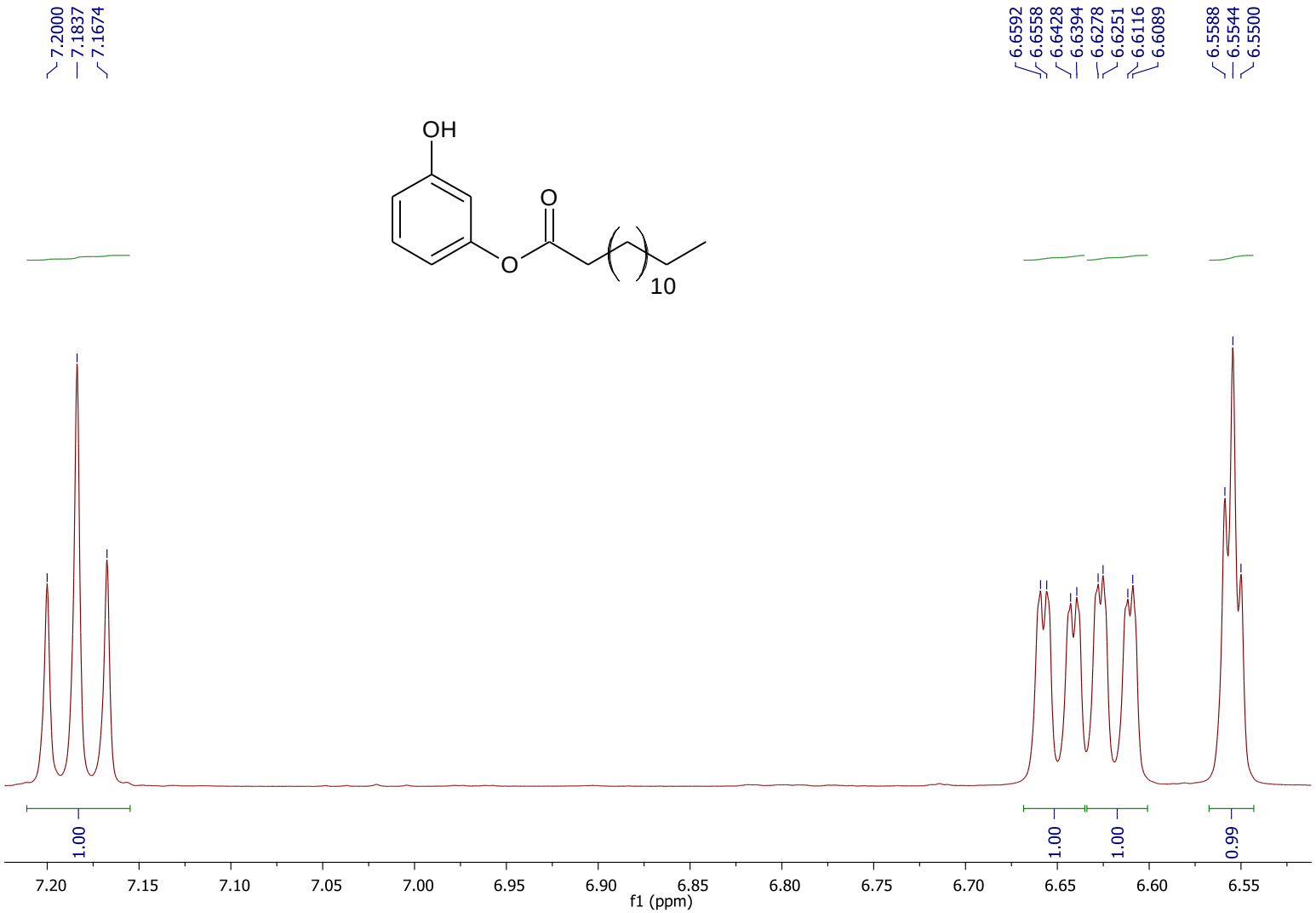


Figura 58: Espectro de RMN de ^{13}C (500 MHz, CDCl3) do tetradecanoato de 3-hidroxifenila (2).

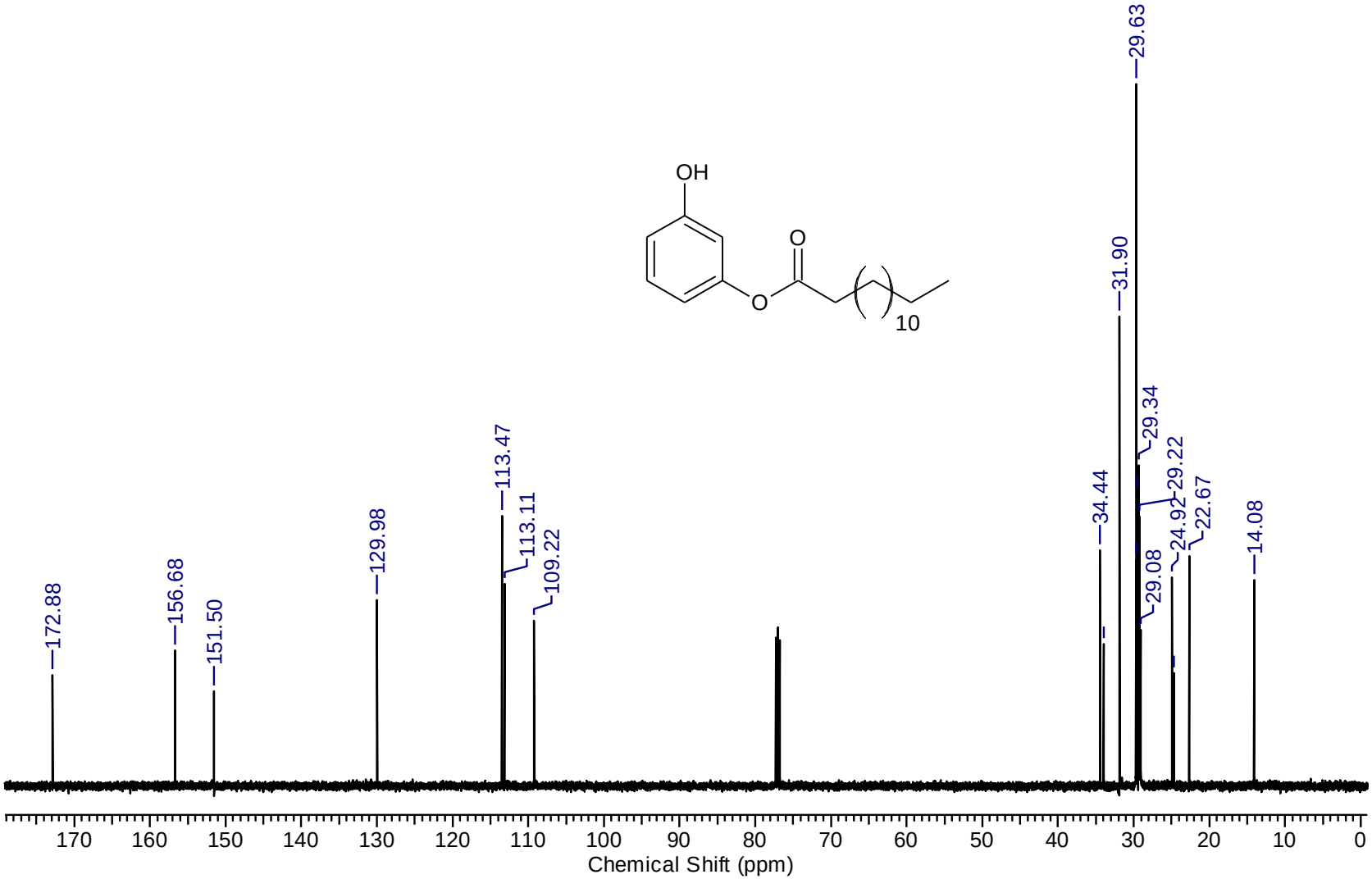


Figura 59: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, $CDCl_3$) do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3).

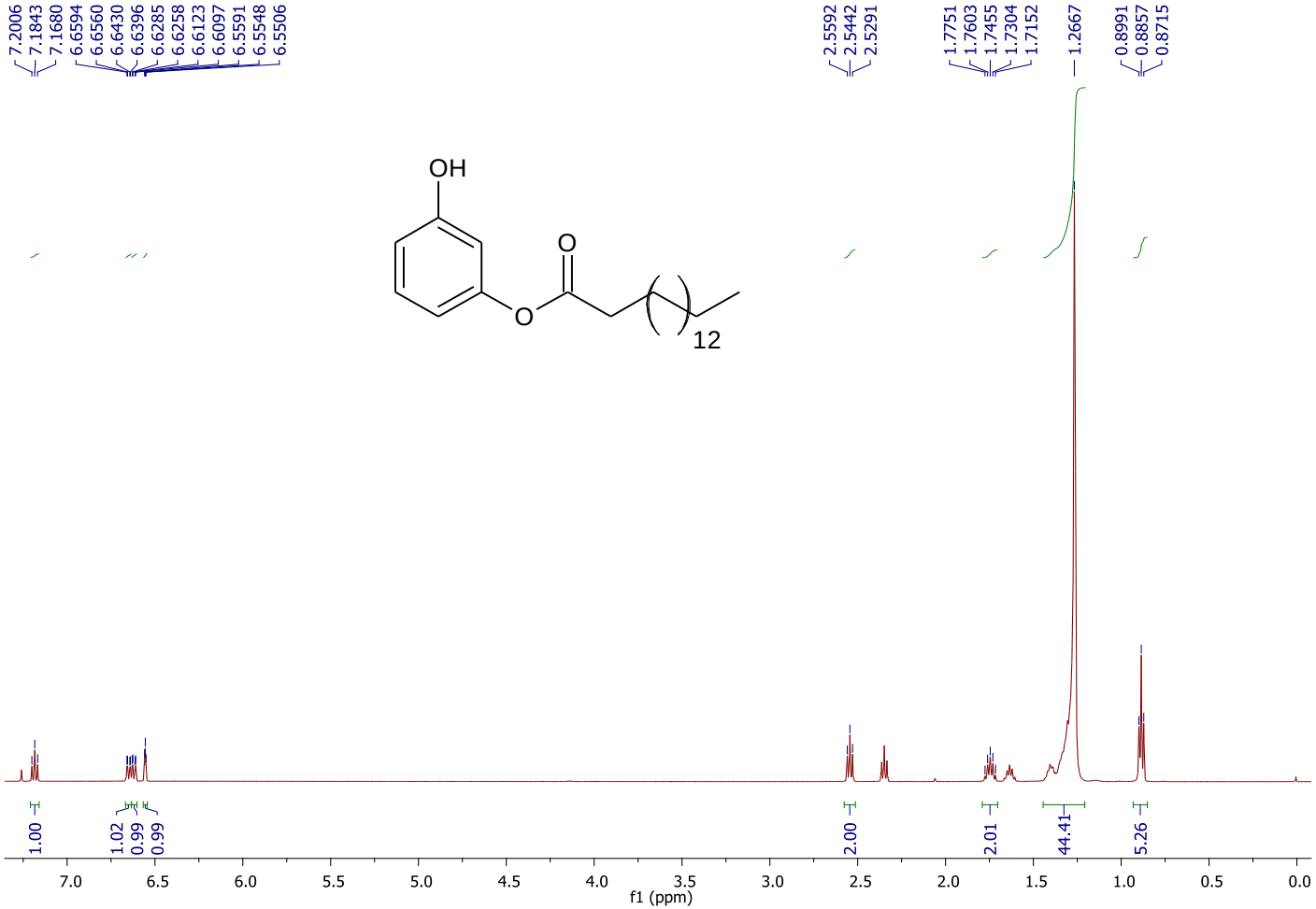


Figura 60: Ampliação do espectro de RMN de ¹H (500 MHz, CDCl3) do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3).

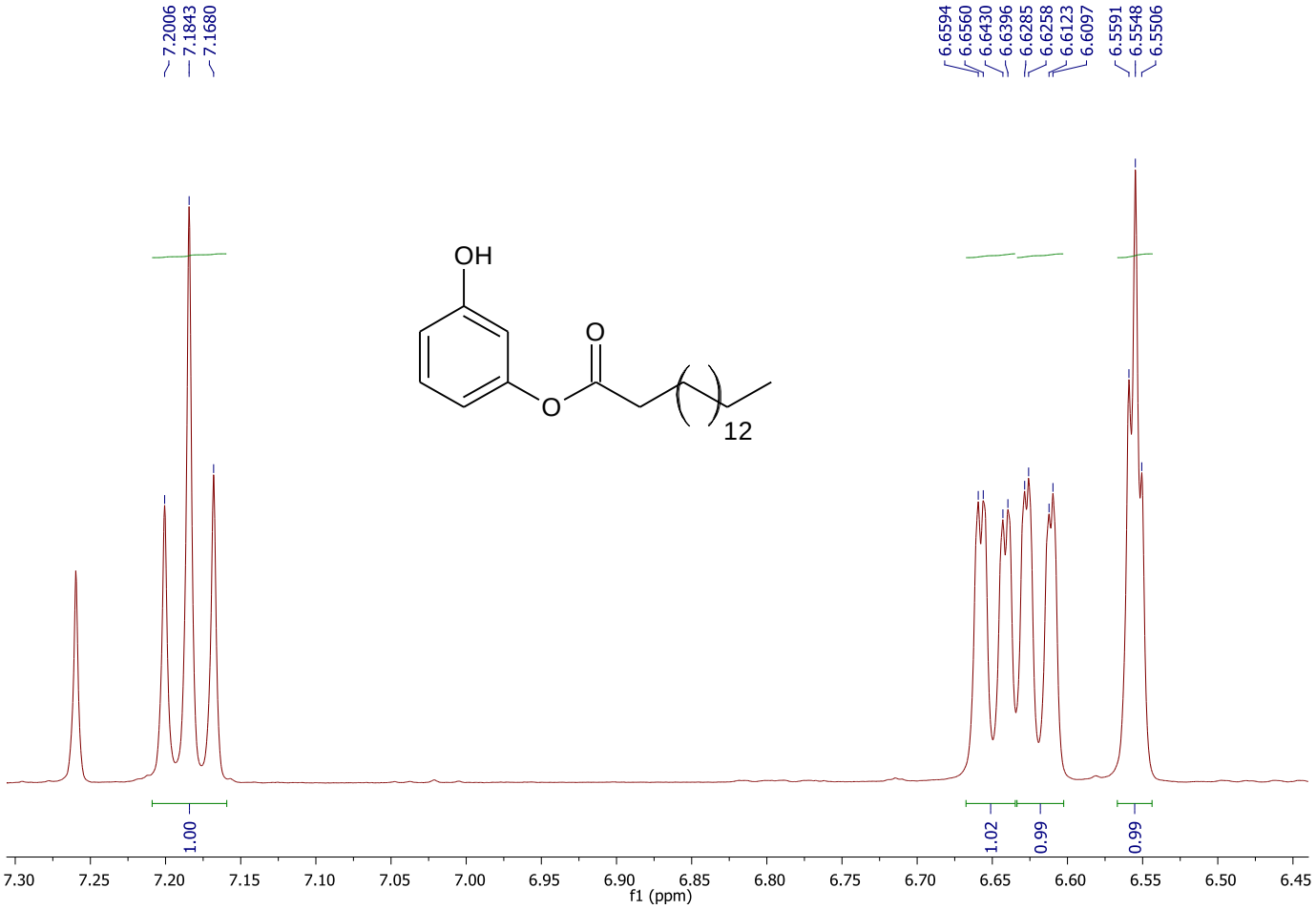


Figura 61: Espectro de RMN de ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$) do hexadecanoato de 3-hidroxifenila (3).

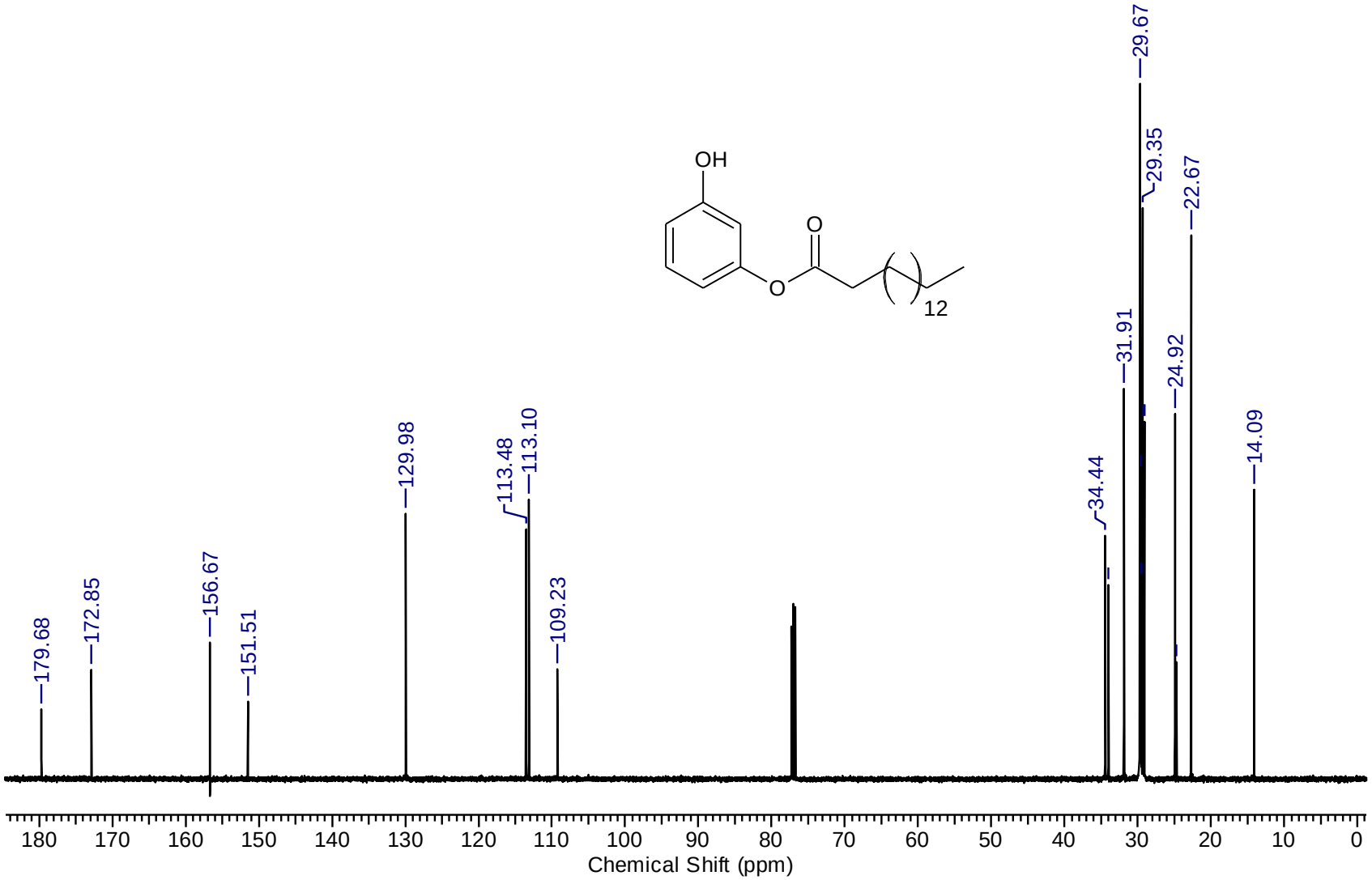


Figura 62: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, acetona-d6) do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5).

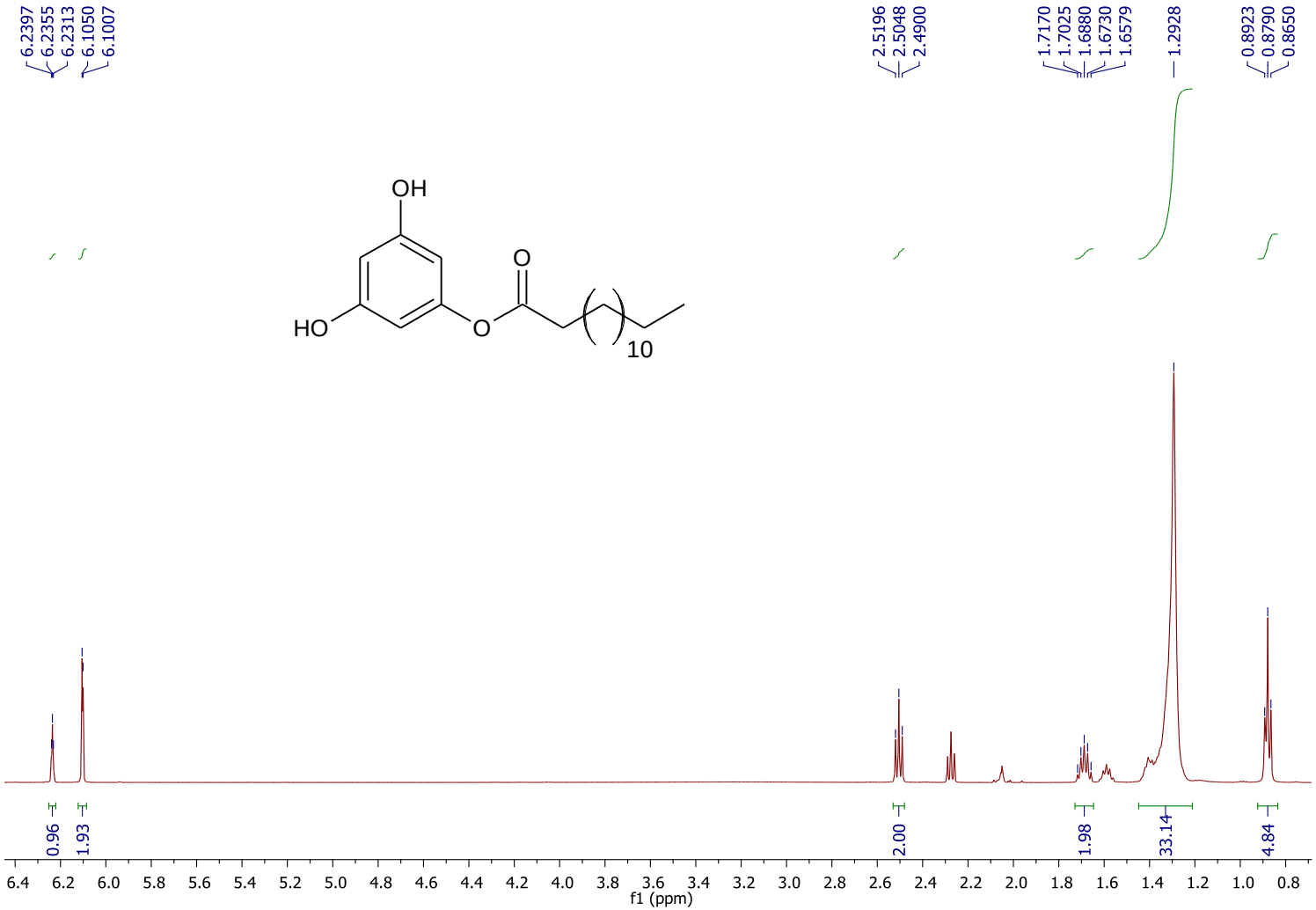


Figura 63: Ampliação do espectro de RMN de ¹H (500 MHz, acetona-d6) do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5).

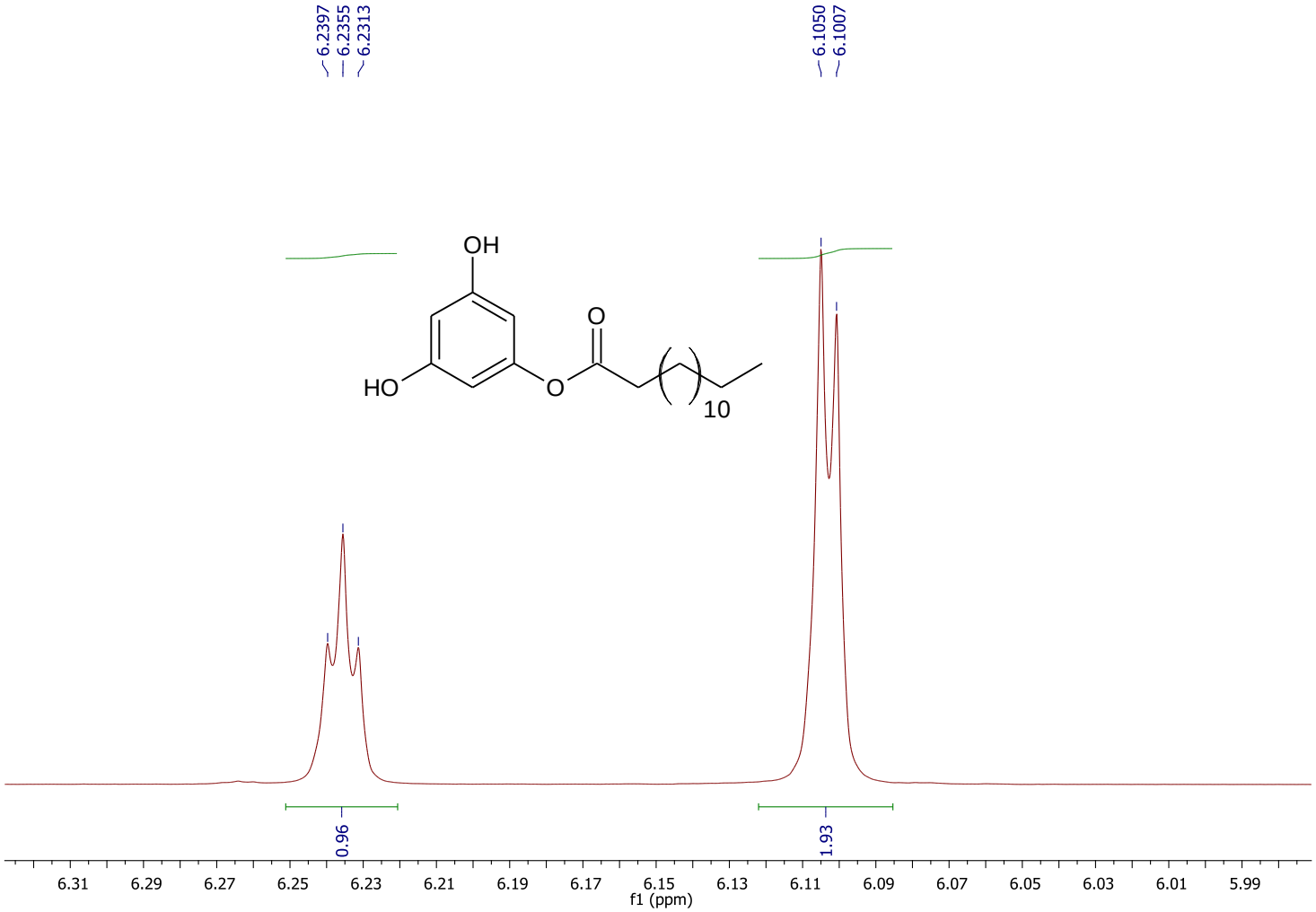


Figura 64: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, acetona-d6) do tetradecanoato de 3,5-dihidroxifenila (5).

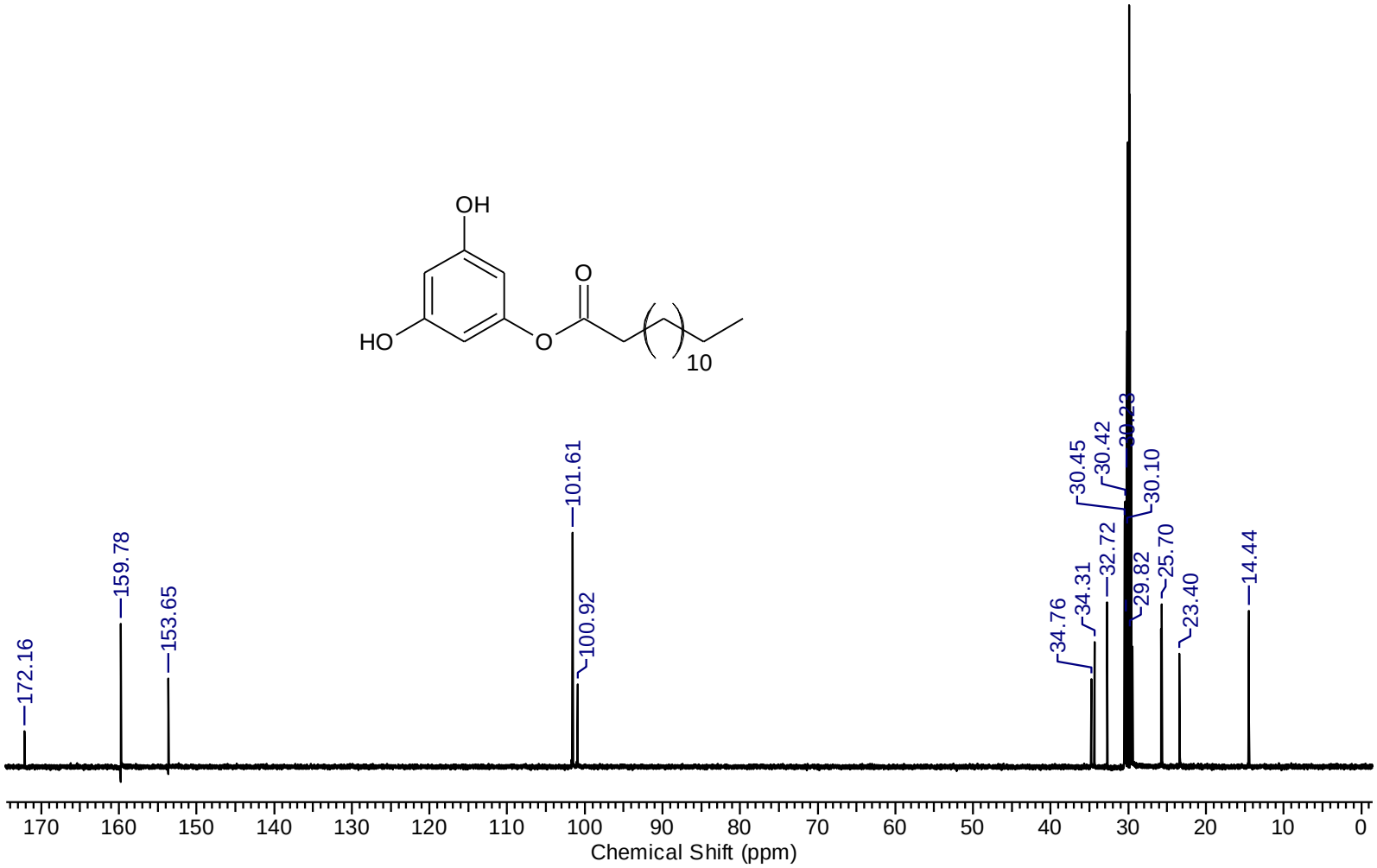


Figura 65: Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, acetona-d6) do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6).

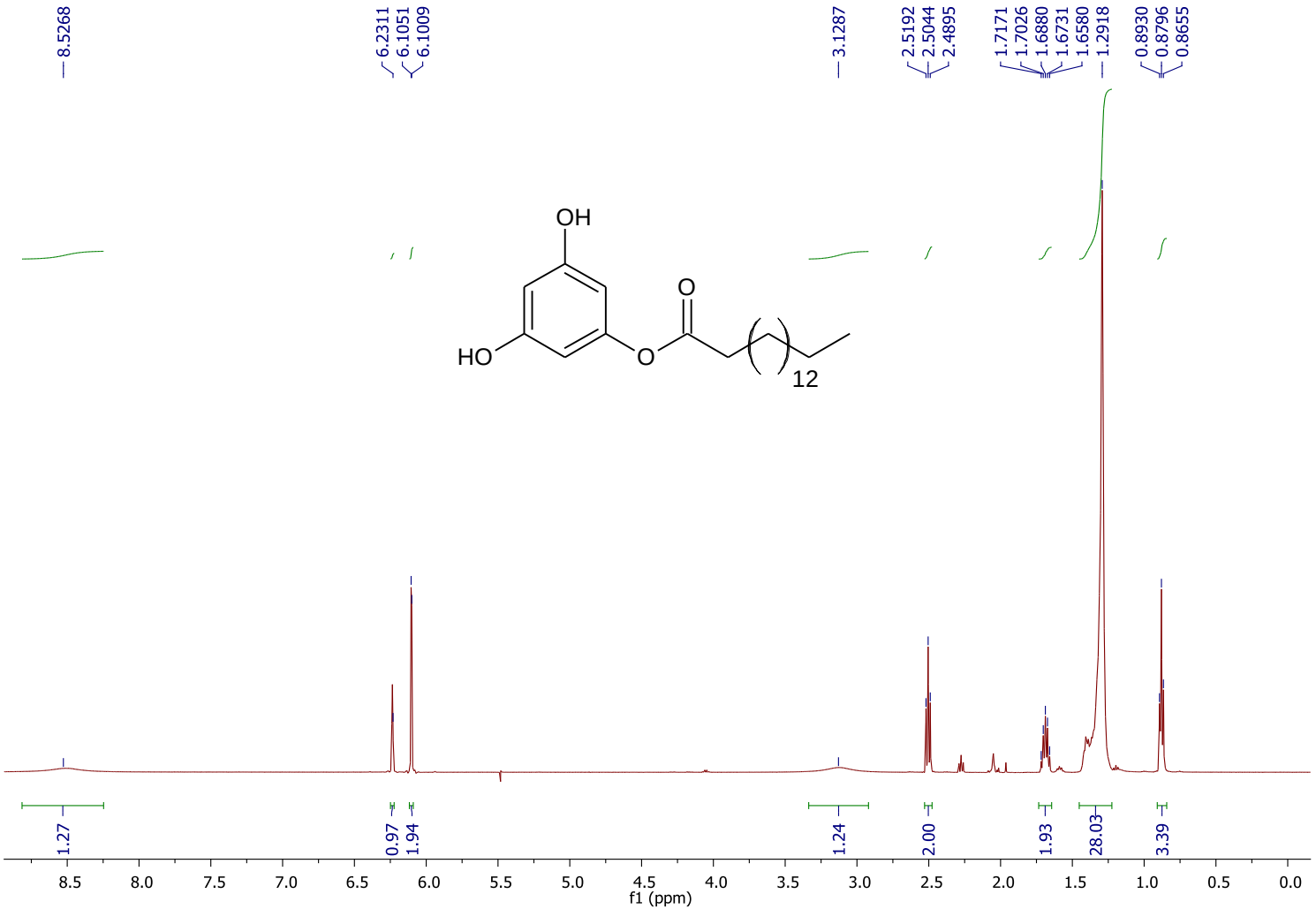


Figura 66: Ampliação do espectro de RMN de ¹H (500 MHz, acetona-d6) do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6).

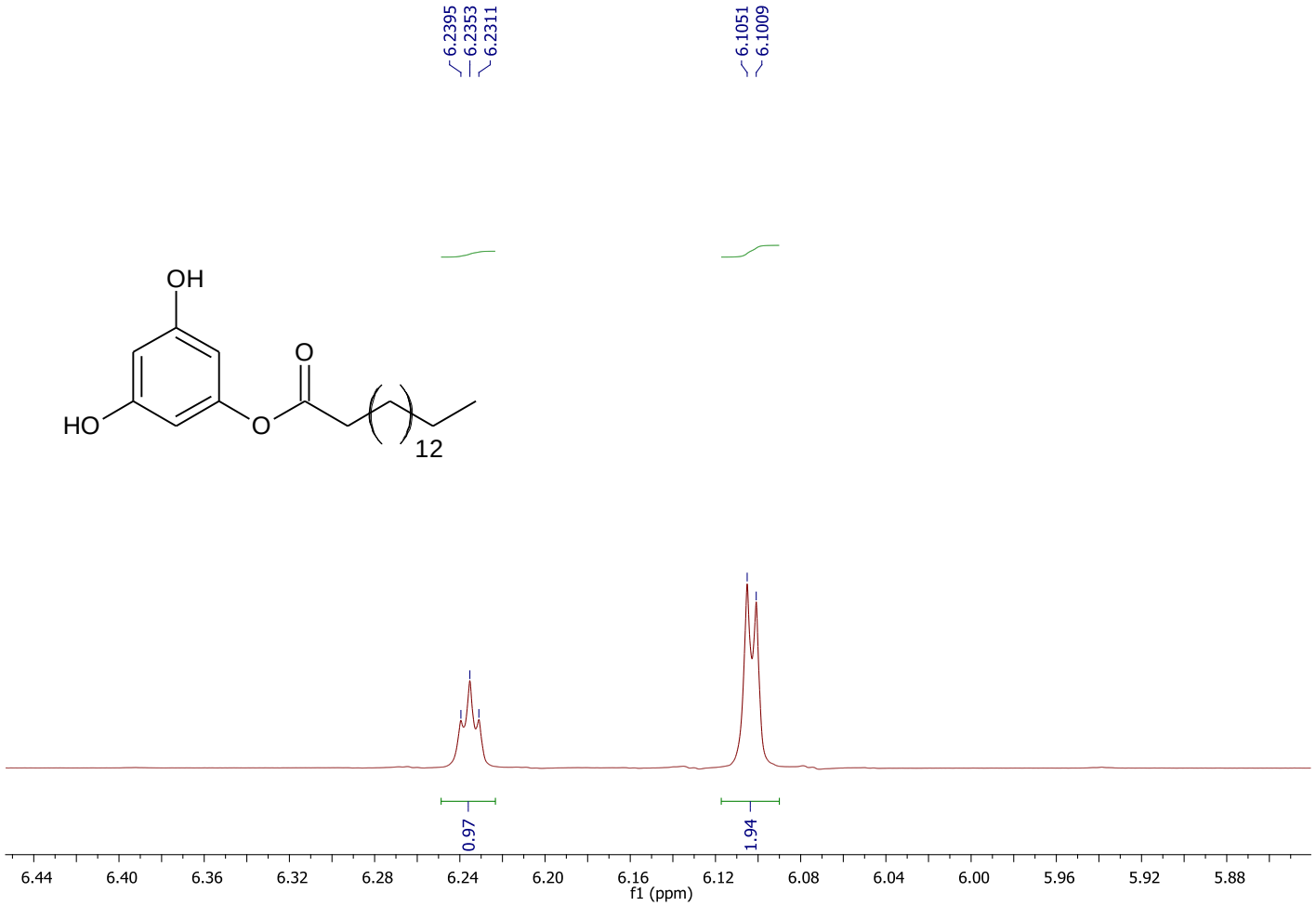


Figura 67: Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, acetona-d6) do hexadecanoato de 3,5-dihidroxifenila (6).

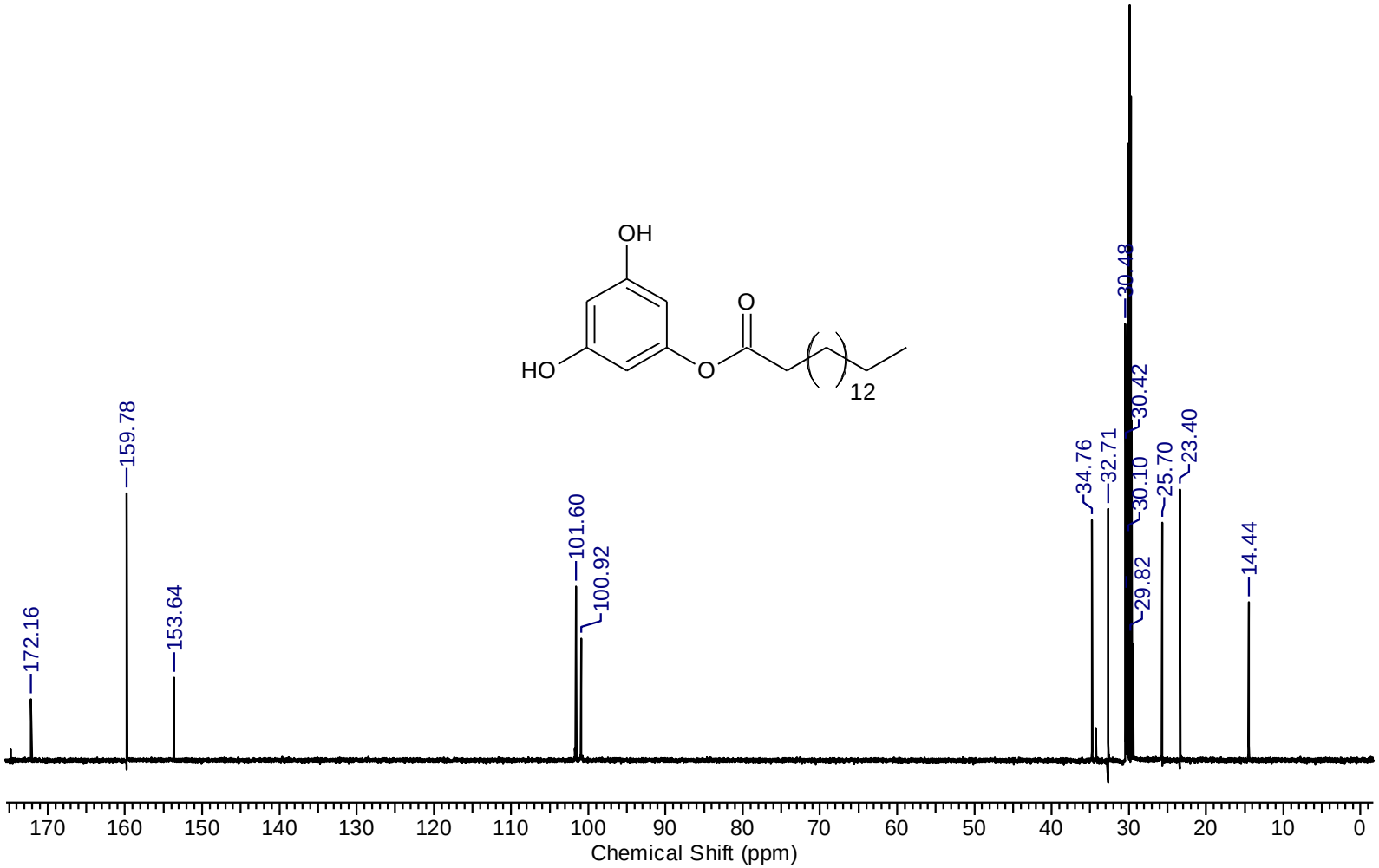


Figura 68: Espectro de RMN de ¹H (300 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7).

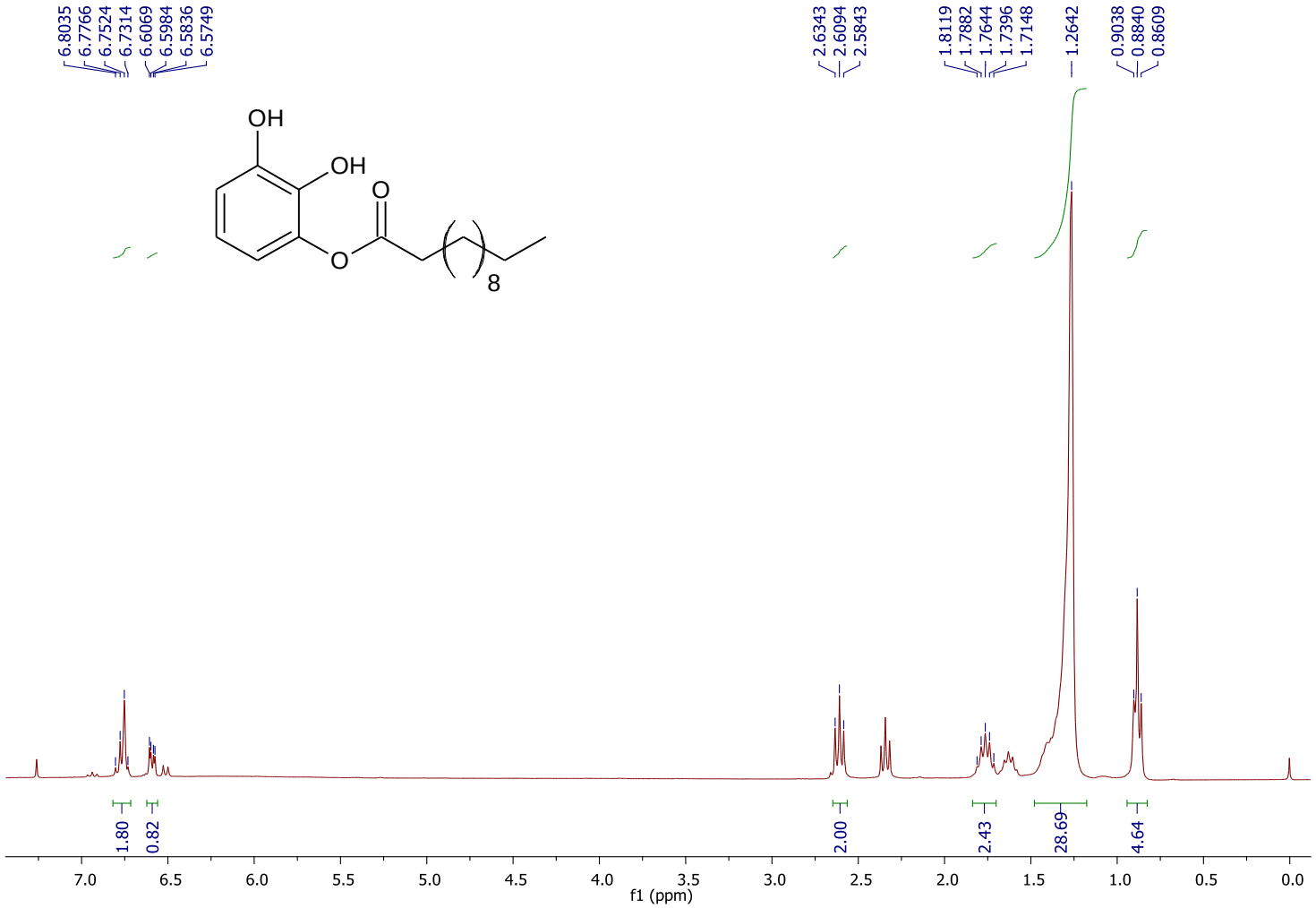


Figura 69: Ampliação do espectro de RMN de ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7).

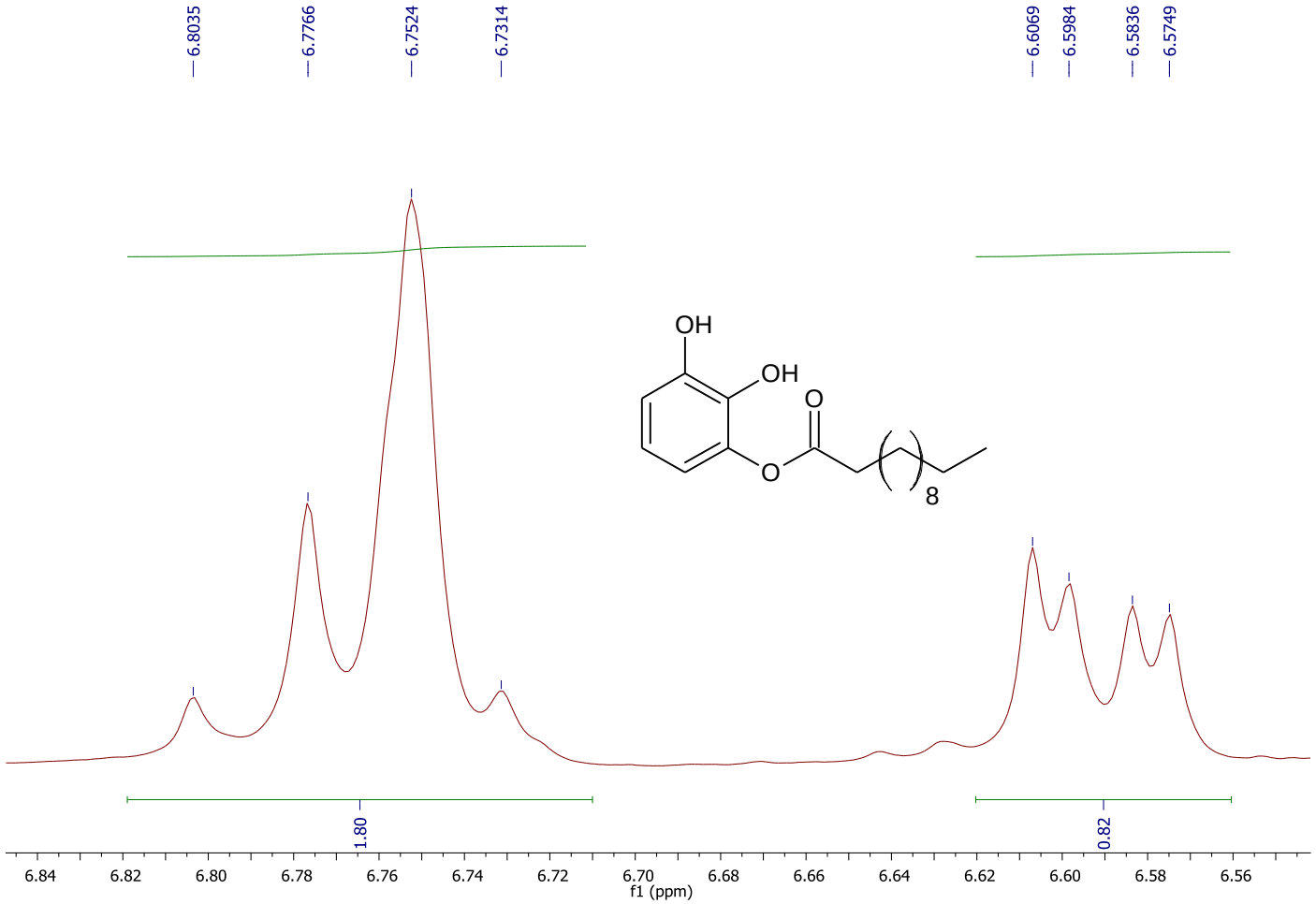


Figura 70: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do dodecanoato de 2,3-dihidroxifenila (7).

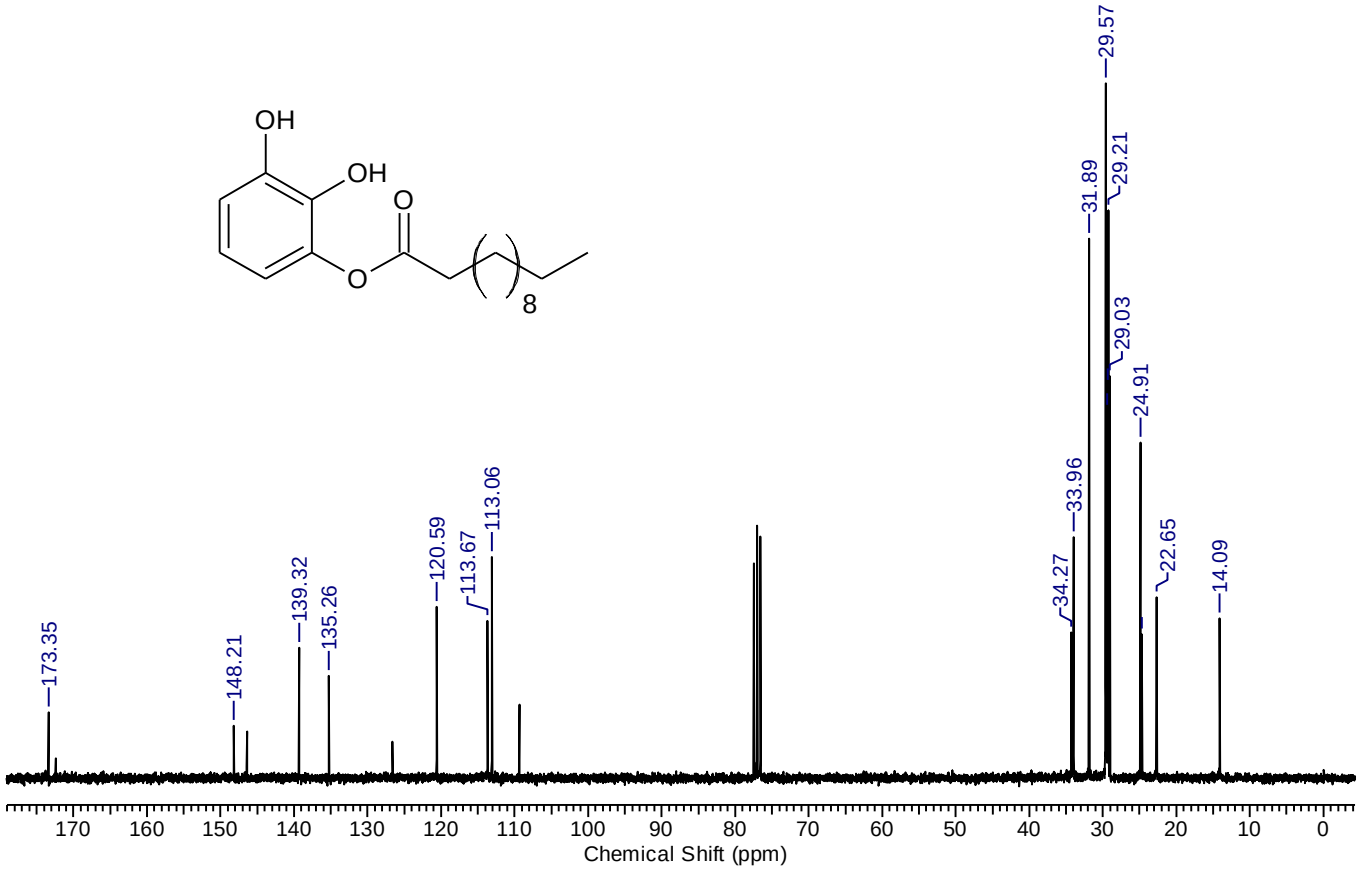


Figura 71: Espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8).

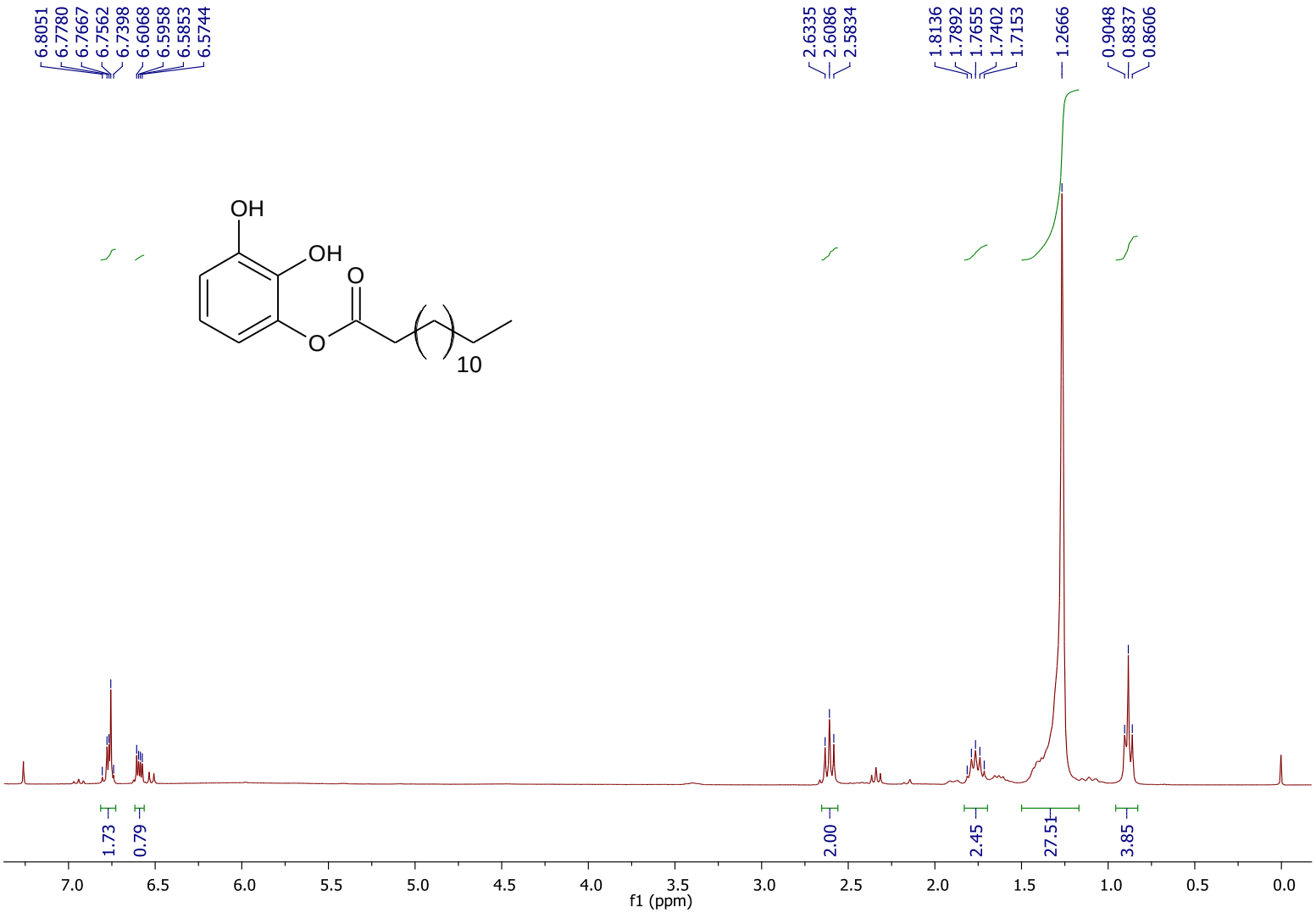


Figura 72: Ampliação do espectro de RMN de ^1H (300 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8).

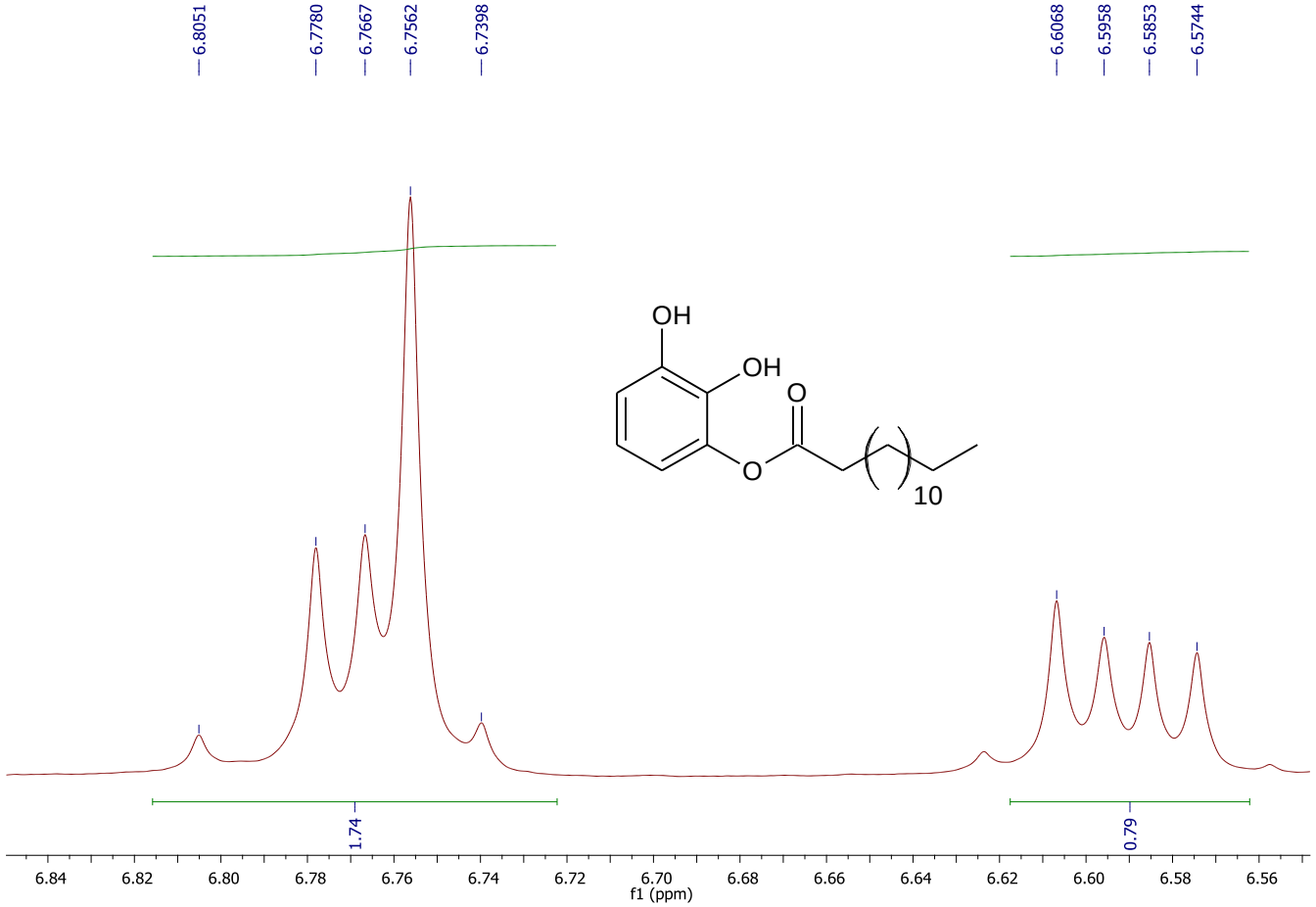
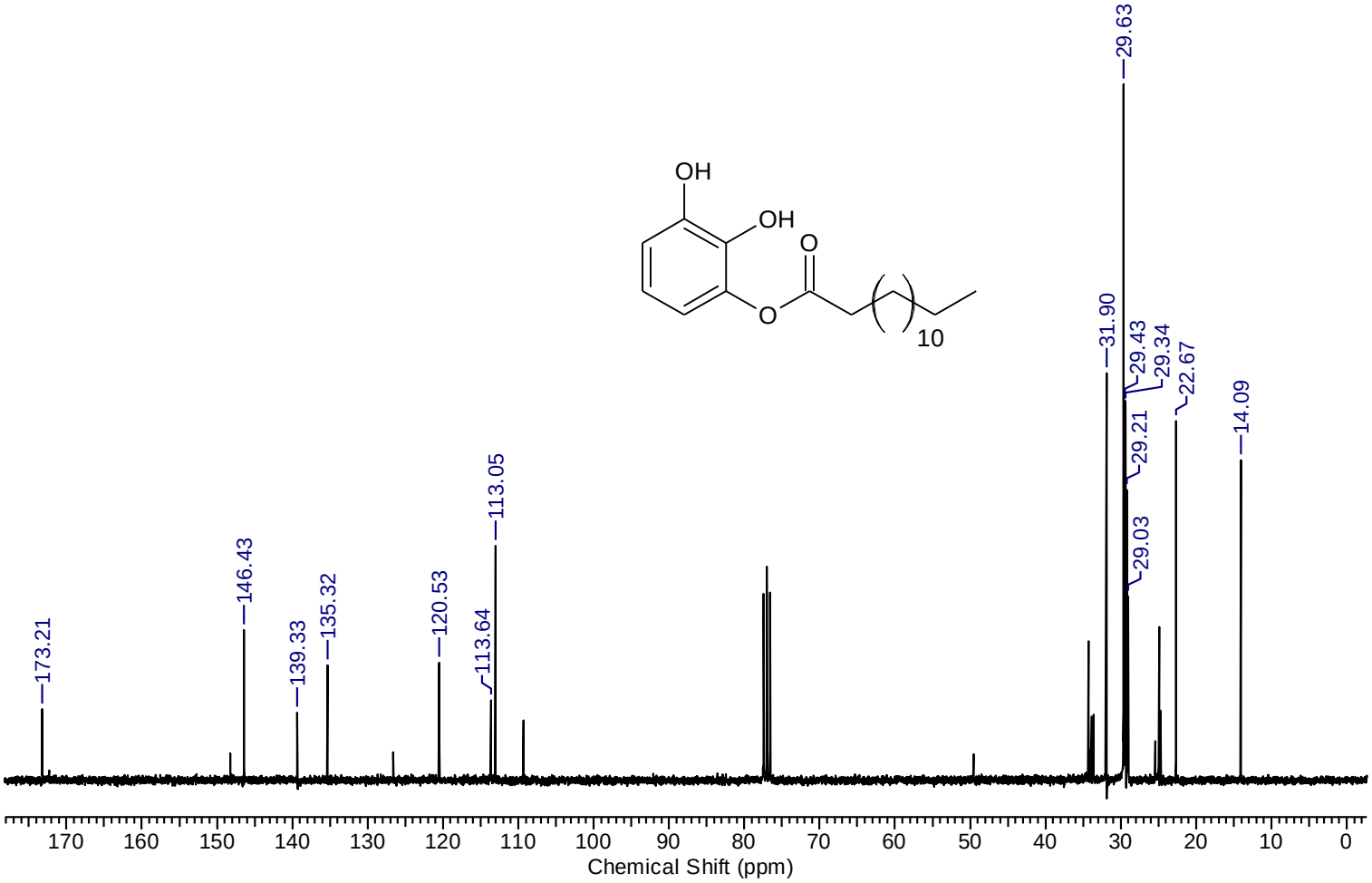



Figura 73: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$) do tetradecanoato de 2,3-dihidroxifenila (8).