

1.06.01 - Química / Química Orgânica

## 1. DESENHO, SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NOVOS ORGANOCATALISADORES ANFIFÍLICOS BASEADOS NO CARDANOL E GLICEROL

Simone Bittencourt<sup>1\*</sup>, Nilson Fernandes<sup>2</sup>, Marco A. U. Martines<sup>3</sup>, Adilson Beatriz<sup>4</sup>.

1. Estudante de Pós-Graduação do INQUI da UFMS
2. Estudante de Graduação do INQUI da UFMS
3. Professor Pesquisador do INQUI da UFMS
4. Professor Pesquisador do INQUI da UFMS/Orientador

### Resumo

Na indústria são utilizados catalisadores enzimáticos ou de metais de transição em síntese de compostos enantioméricos. Atualmente, a estratégia é o uso de organocatalisadores, estas moléculas “totalmente” orgânicas tem atividade catalítica e seletividade das enzimas. Contrariamente aos ligantes orgânicos em complexos de metais de transição, a atividade catalítica dos organocatalisadores não requer a presença de um metal de transição, por serem eficientes, baratos e sem toxicidade, ideal para a indústria farmacêutica. Com isso idealizamos um organocatalisador anfifílico, através de duas matérias-primas abundantes no Brasil: cardanol e glicerol. A partir deles, foi sintetizado o composto, que atua como nanorreatores em reações orgânicas. Neste trabalho o composto foi caracterizado por espectroscopia de RMN (<sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C), por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e Fluorescência. Os resultados apresentaram a determinação do CMC e observou-se que as técnicas utilizadas são eficientes.

**Palavras-chave:** Nanoreator; cardanol; glicerol.

**Apoio financeiro:** Fundect, CNPq, CAPES.

### Introdução

Para a obtenção de altos rendimentos dos produtos desejados, é comum a utilização de grandes quantidades de reagentes. No entanto, os catalisadores são de grande importância por acelerar as reações orgânicas melhorando seus rendimentos. Muitas metodologias são realizadas utilizando catalisadores metálicos ou enzimáticos. Os organocatalisadores não apresentam metais em sua composição, tornando-se assim de grande interesse industrial <sup>1,2</sup>.

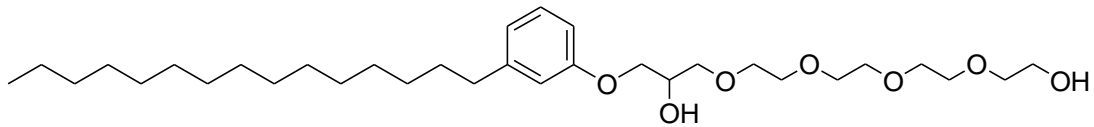
Para a criação de um organocatalisador usamos o Cardanol e o Glicerol que são obtidos de biomassas abundantes. O Cardanol é o principal componente do líquido da casca da castanha do caju (LCC), que representa uma das maiores fontes naturais de lipídeos fenólicos. Dependendo do modo de extração, o LCC é classificado em dois tipos: *LCC extraído com solvente* (LCC bruto) e *LCC Técnico* <sup>3,4,5</sup>. Enquanto o glicerol é obtido como subproduto da produção de biodiesel e é fundamental buscar alternativas para o consumo desse volume extra de glicerol, na forma bruta ou como derivados de alto valor agregado, viabilizando economicamente o aumento da produção de biodiesel <sup>6,7</sup>.

Devido à abundância das matérias-primas no país, foram utilizados então o cardanol e o glicerol. Com o objetivo de desenhar e sintetizar um organocatalisador com propriedades surfactantes, possuindo assim grupos hidrofóbico que será a cadeia hidrocarbônica presente no cardanol hidrogenado e o hidrofílico constituído do glicerol.

### Metodologia

A partir da molécula 1- (2- {2- [2- (2-Hidroxietoxi) -etoxi] -etoxi} -etoxi) -3-(3-pentadecil-fenoxi) -propan-2-ol, com nome pseudo (6B), foram realizadas soluções aquosas diluídas com variações das concentrações de  $3,35 \times 10^{-3}$  a  $4,25 \times 10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup>. E a partir dessas diluições foram realizadas várias análises, DLS, Fluorescência e RMN. A estrutura molecular é representada a seguir pela Figura 1:

**Figura 1:** 1- (2- {2- [2- (2-Hidroxietoxi) -etoxi] -etoxi} -etoxi) -3-(3-pentadecil-fenoxi) -propan-2-ol, com nome pseudo (6B).



1-(2-(2-(2-(2-Hydroxy-ethoxy)-ethoxy)-ethoxy)-ethoxy)-3-(3-pentadecyl-phenoxy)-propan-2-ol

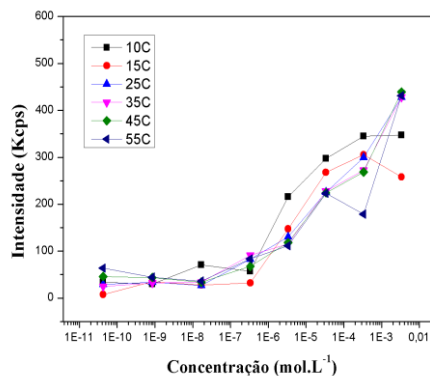
As caracterizações da molécula foram realizadas por Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), que obteve se o tamanho das micelas, o diâmetro hidrodinâmico e o CMC, já a espectroscopia de Fluorescência também determinou a concentração micelar crítica (CMC) das micelas e o RMN confirmou a síntese para a obtenção da molécula.

### Resultados e Discussão

Foi determinada a concentração do composto 1- (2- {2- [2- (2-Hidroxi-etoxi) -etoxi] -etoxi} -etoxi) -3-(3-pentadecil-fenoxi) -propan-2-ol, e então preparadas as diluições aquosas variando as concentrações de  $3,35 \times 10^{-3}$  a  $4,25 \times 10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup>. Foi realizada medida de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS) e então determinada a concentração micelar crítica (CMC).

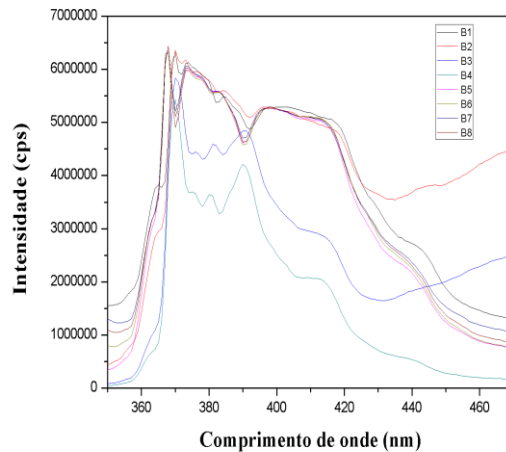
As medidas de DLS mostraram a formação das micelas e o tamanho delas, sendo possível determinar o CMC da solução. Na Figura 2 o gráfico apresenta as medidas de intensidade em função da concentração. Nessas medidas foram variadas a temperatura e a concentração, e foi observado que com a variação da temperatura todas as concentrações apresentam comportamento semelhante, sendo que em menores concentrações elas têm a faixa da formação do CMC muito próximo e o CMC foi determinado na concentração  $8,5 \times 10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup>, correspondendo a amostra 6B7.

Figura 2. Gráfico da intensidade em função da variação da concentração.

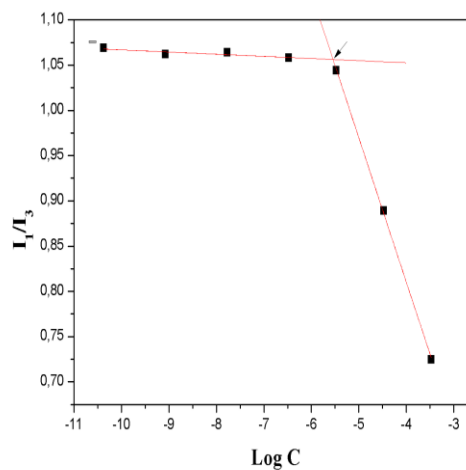


### Fluorescência

A técnica de fluorescência (luminescência) gera espectros de emissão a partir da excitação da amostra no comprimento de onda de absorção, e também pode ser chamado de comprimento de onda de excitação <sup>8</sup>. As amostras foram diluídas em pireno para as medidas de fluorescência, sendo a emissão 350-470 nm e a excitação 290-365 nm. Apresentando o espectro da Figura 3, pode se observar que a intensidade da fluorescência exibe a diminuição dos picos com o aumento da diluição, portanto é visível que quanto menor a concentração menor a intensidade dos picos. Isso ocorre porque as características do pireno mudam quando passa de um ambiente aquoso para um microambiente hidrofóbico das micelas. Principalmente as intensidades dos picos de emissão que estão associados com a polaridade do microambiente em que o pireno foi dissolvido e o I1 / I3 indica solução micelar <sup>9</sup>.

**Figura 3. Espectro de fluorescência da solução aquosa com pireno.**

A Figura 4 exibe a concentração em que o CMC é formado, utilizando a espectroscopia de fluorescência, para determinação do CMC foi plotado o gráfico usando a razão de  $I_1 / I_3$  e então com a interpolação da melhor reta obteve-se a concentração do CMC de  $8,5 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ . Ao comparar os resultados do CMC usando a técnica de DLS e a espectroscopia de fluorescência pode-se observar que ambos apresentam o mesmo valor de CMC. Confirmando assim a concentração em que é formado o CMC e mostrando que as duas técnicas podem ser utilizadas para essa propriedade.

**Figura 4. Intensidade de fluorescência  $I_1/I_3$  em função da concentração.**

## Conclusões

Após a realização das medidas, pode se observar que a técnica de DLS é tão sensível quanto a espectroscopia de fluorescência. E que o DLS determina simultaneamente o CMC e o Diâmetro hidrodinâmico. A concentração micelar crítica foi obtida na concentração  $8,5 \times 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1}$ , mostrando que nesta concentração inicia-se a sua formação. Portanto, iremos utilizá-la futuramente em nossas reações como organocatalisador.

## Referências bibliográficas

- <sup>1</sup> BERKESSEL, A.; GRÖGER, H. *Asymmetric Organocatalysis: From Biomimetic Concepts to Applications in Synthesis Asymmetric*. Weinheim: Wiley, 2005.
- <sup>2</sup> DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Rev. Virtual Quim.** 4, 6, 840 - 871, 2012.
- <sup>3</sup> MAZZETTO, S. E.; LOMONACO, D.; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. **Quim. Nova**, 32, 3, 732 - 741, 2009.
- <sup>4</sup> ANDRADE, J. R. M.; OLIVEIRA, S. N.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. The Effect of Cardanol-Formaldehyde Resin in the rheological properties of the Asphalt Binder. **International Journal of Civil & Environmental Engineering**. 17, 2, 1-10, 2017.
- <sup>5</sup> LUBI, M. C.; THACHILL, E. B. **Des. Monomers Polym.** 3, 123, 2000.
- <sup>6</sup> BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. K.; DE LIMA, D. P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. **Quim. Nova**, 34, 2, 306 - 319, 2011.
- <sup>7</sup> ARAÚJO, Y. J. K.; AVVARI, N. P.; PAIVA, D. R.; DE LIMA, D. P.; BEATRIZ, A. Synthesis and enzymatic resolution of racemic 2,3-epoxy propyl esters obtained from glycerol. **Tetrahedron Lett.** 56, 1696–1698, 2015.
- <sup>8</sup> SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, I. A. **Princípios de análise instrumental**. 5a ed. Porto Alegre: Bokman, 2002. 836 p.
- <sup>9</sup> TOPEL, O.; ÇAKIR, A. B.; BUDAMA, L.; HODA, N. Determination of critical micelle concentration of polybutadiene-block-poly(ethyleneoxide) diblock copolymer by fluorescence spectroscopy and dynamic light scattering. **Elsevier**. 177, 40 – 43, 2013.