

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Doutorado em Química

Camila Guimarães de Almeida

**PREPARAÇÃO DE AMIDAS GRAXAS DERIVADAS DO ÓLEO
DE MARACUJÁ UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS
CATALÍTICOS**

Juiz de Fora

2014

Camila Guimarães de Almeida

**PREPARAÇÃO DE AMIDAS GRAXAS DERIVADAS DO ÓLEO DE
MARACUJÁ UTILIZANDO DIFERENTES MÉTODOS CATALÍTICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutora em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Mireille Le Hyaric.

Juiz de Fora

2014

À Deus, minha família, amigos, e orientadora pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por mais essa conquista.

A Profa. Dra. Mireille Le Hyaric, pela orientação, incentivo nos momentos de dificuldade e pela amizade demonstrada durante esses anos.

Ao Prof. Dr. Mauro Vieira de Almeida, pelos ensinamentos e pela atenção despendida sempre que precisava.

A Profa. Dra. Mara Rubia pelos conselhos, ensinamentos e ajuda.

Ao Prof. Dr. Sergio Fernandes por nos ceder um dos catalisadores utilizados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rafael A. Sousa e ao Prof. Dr. Richard M. Grazul pelas análises em absorção atômica e CG-EM, respectivamente.

Ao Prof. Dr. Luiz Fernando C. de Oliveira, Profa. Dra. Vanessa End e Dra. Regina C. C. Costa pelas análises RAMAN e caracterização dos catalisadores.

Ao Prof. Dr. Cláudio G. Diniz e ao Prof. Dr. Marcus V. N. de Souza pelos testes biológicos.

A Profa. Dra. Nádia Raposo pelos testes de foto-proteção e pelas formulações, em desenvolvimento.

A todos os amigos do NUPEQ, em especial aos do laboratório de orgânica pelas horas de alegria e muito trabalho.

Ao Nelson, Bianca, William, Angelina, Felipe, Celso, Balbino, Tais, Lucas, João, Joana, Tati, Humberto, Lara, Arturene, Adriane, Eloah, Pedro, Arthur, Mellina, Lucas, Vanessa, Rodrigo, Juliana, Gisele, Fabio, Bruno, Larissa, Weberton, Gilson e Gustavo pelas brincadeiras na hora do almoço, pela ajuda sempre que precisei e pela amizade.

A Isabella Flores (IC) pela amizade e ajuda na realização deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES-REUNE), a Fundação de Amparo e Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e a UFJF pelos recursos e bolsa de estudo.

A minha mãe, Rose Mary, pela dedicação e carinho todos esses anos. A minha família pelo apoio.

Ao meu amor e marido, Felipe, pelo carinho, incentivo e por estar ao meu lado sempre.

A todos meu carinho e agradecimento sincero.

“Tente uma, duas, três vezes e se possível tente a quarta, a quinta e quantas vezes for necessário.”

*Só não desista nas primeiras tentativas, a persistência é amiga da conquista.
Se você quer chegar aonde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz.”*

Bill Gates

RESUMO

As *N*-aciletanolaminas graxas, assim como seus derivados, são encontradas com frequência na natureza. Pertencem a uma classe de compostos não iônicos amplamente utilizados por suas propriedades surfactantes em detergentes e xampus, bem como em formulações cosmético-farmacêuticas. O uso de matéria-prima renovável obtida a partir de resíduos industriais se mostra uma alternativa interessante para a síntese destas moléculas. As sementes de maracujá, subprodutos da indústria alimentícia, são ricas em triacilgliceróis que podem originar amidas graxas através de reações de aminólise direta ou indireta.

Neste trabalho são descritas a síntese de misturas contendo amidas graxas obtidas a partir do tratamento do óleo de maracujá com três diferentes aminas na presença de catalisadores químicos heterogêneos e homogêneos, bem como irradiação de micro-ondas. Os catalisadores heterogêneos selecionados, descritos na literatura para reações de transesterificação, mostraram-se eficientes em reações de aminólise direta e indireta. A otimização das condições reacionais (modo de aquecimento, quantidade de catalisador, tempo reacional) mostrou que o óxido misto $ZnO.La_2CO_5.LaOOH$ (2,3 % m/m) foi o que apresentou as maiores conversões (>99%) em menor tempo reacional (8 h). O ácido *p*-sulfônico calix[4]areno previamente descrito para reações de esterificação de ácidos graxos, mostrou-se eficaz em reações de transesterificação (96-99% de conversão) e aminólise direta de triglicerídeos (50->99% de conversão).

Após caracterização dos óleos e das misturas de amidas graxas através dos métodos espectroscópicos usuais (RMN de 1H , RMN de ^{13}C e IV) suas propriedades biológicas foram avaliadas *in vitro*. Os óleos vegetais apresentaram atividade antioxidante atribuída à presença de tocoferóis e ao alto índice de insaturação dos triglicerídeos presentes. As misturas também foram avaliadas quanto ao potencial antibacteriano e antifúngico. Apenas a mistura de *N,N'*-dimetiletilenodiamida graxa apresentou atividade frente a quatro cepas de *Candida sp.* testadas (CIM = 32-128 $\mu g/mL$). A incorporação das misturas de amidas graxas em cremes e sabonetes está em estudo.

Palavras-chave: aminólise; catálise; óleo de maracujá; amidas graxas.

ABSTRACT

Fatty *N*-aciletanolamines, as well as their derivatives, are frequently found in nature. They belong to a class of nonionic compounds widely used for their surfactant properties in detergents and shampoos, as well as in cosmetic and pharmaceutical formulations. The use of renewable raw materials obtained from industrial wastes appears as an interesting alternative for the synthesis of these molecules. Passion fruit seeds, subproducts of the food industry, are rich in triacylglycerols that can originate fatty amides through reactions of direct or indirect aminolysis.

In this work we describe the the synthesis fatty amide mixtures obtained through the treatment of passion fruit oil with three different amines in the presence of heterogeneous chemical catalysts or under microwave irradiation. The selected heterogeneous catalysts, previously reported in the literature for transesterification reactions, proved to be effective in direct and indirect aminolysis. The optimization of the reaction conditions (heating mode, amount of catalyst, reaction time) showed that the mixed oxide ZnO.La₂CO₅.LaOOH (2.3%, w/w) led to the highest conversions (>99%) in a shorter time (8 h). The calix [4]arene *p*-sulfonic acid previously described for the esterification of fatty acids, was effective in transesterification reactions (96-99 % conversion) and direct aminolysis of triglycerides (50->99% conversion).

After the characterization of passion fruit oils and of the fatty amides mixtures using the usual spectroscopic methods (¹H and ¹³C NMR, IR) their biological properties were evaluated *in vitro*. The vegetable oils showed antioxidant activity attributed to the presence of tocopherols and to the high index of unsaturation of the present triglycerides. The mixtures were also evaluated for their antibacterial and antifungal potential. The mixture of fatty *N*'*N*'-dimetiletienodiamide mixture was the only one to display activity against the four strains of *Candida sp.* tested (MIC = 32-128 μg/ml). The incorporation of fatty amides mixtures in creams and soaps are under study.

Keywords: aminolysis; catalysis; Passion fruit oil; fatty amides.

LISTA DE ABREVEATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AOCS	American Oil Chemist's Society
BPO	Peróxido de benzoíla
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa
D	Dupleto
Dd	Duplo-dupleto
DMSO	Dimetilsulfoxido
DPPH	2,2-difenil-1-picrilhidrazil
F.M.	Fórmula molecular
Hz	Hertz
IV	Infravermelho
J	Constante de acoplamento
kHz	Quilo Hertz
M	Multiplete
M.M.	Massa molecular
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MHz	Mega Hertz
MO	Micro-ondas
P.A	Para análise
ppm	Partes por milhão
Q	Quarteto
RMN de ^{13}C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio
S	Simpleto
SDS	Dodecilsulfato de sódio
SI	Sinal largo
UV	Ultravioleta
CCD	Cromatografia em camada delgada
APHBSO	Ácido <i>p</i> -hidróxibenzeno sulfônico

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 a) Planta típica da espécie <i>Passiflora edulis</i> com frutos b) Corte transversal do fruto do maracujá com destaque para a polpa e sementes.....	22
Figura 2 Principais ácidos graxos encontrados no óleo de maracujá.	23
Figura 3 Estrutura química de um triglicerídeo.	23
Figura 4 Estrutura química da anandamida.....	24
Figura 5 Formas canônicas para a carbonila neutra e protonada.....	28
Figura 6 Formação de alcóxidos.	28
Figura 7 Cromatogramas obtidos por CG-EM para os óleos vegetais.....	42
Figura 8 Cálculo da massa molar média dos triglicerídeos.....	43
Figura 9 Espectro na região do IV do óleo de maracujá refinado (KBr).	43
Figura 10 Espectro de RMN de ^1H do óleo de maracujá refinado (CDCl_3 , 300 MHz).	44
Figura 11 Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de maracujá refinado (CDCl_3 , 75 MHz).	45
Figura 12 Espectro de RMN de ^1H do éster etílico derivado do óleo de maracujá refinado (CDCl_3 , 300 MHz).	48
Figura 13 Espectro de RMN de ^{13}C do éster etílico graxo (CDCl_3 , 75 MHz).	48
Figura 14 Espectro de RMN de ^1H do éster metílico e sinais utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos (CDCl_3 , 300 MHz).....	49
Figura 15 Espectro de RMN de ^1H de uma transesterificação etanólica incompleta (CDCl_3 , 300 MHz).....	50
Figura 16 Representação esquemática da formação dos clusters e das micelas reversas durante a reação de esterificação (GANG <i>et al.</i> , 2007).....	52
Figura 17 Espectro na região do IV do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (KBr).	53
Figura 18 Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (DMSO-d_6 , 300 MHz).	54
Figura 19 Espectro de RMN de ^{13}C do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (DMSO-d_6 , 75 MHz).	54
Figura 20 Difratoograma de pó do catalisador $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA)...)	55
Figura 21 Espectro de RMN de ^1H da monoetanolamida graxa (CDCl_3 , 300 MHz).	57
Figura 22 Espectro de RMN de ^1H da dietanolamida graxa (CDCl_3 , 300 MHz).	57
Figura 23 Espectro de RMN de ^1H da <i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamida graxa (CDCl_3 , 300 MHz).	58
Figura 24 Espectro na região do infravermelho do catalisador Fe-Zn (KBr).	60

Figura 25 Difratoograma de pó do catalisador Fe-Zn (radiação Co K α (35 kV/40 mA)).	60
Figura 26 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Fe-Zn.	61
Figura 27 Espectro na região do IV para o catalisador Al-Li (KBr).	64
Figura 28 Difratoograma de pó do catalisador Al-Li (radiação Co K α (35 kV/40 mA)).	64
Figura 29 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Al-Li.	65
Figura 30 Proposta mecanística para as reações simultâneas de esterificação e transesterificação, simultaneamente (Adaptado de Yan et al., 2009).	67
Figura 31 Espectro na região do IV para o catalisador Zn-La (KBr).	67
Figura 32 Difratoograma de pó do catalisador Zn-La (radiação Co K α (35 kV/40 mA)).	68
Figura 33 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Zn-La.	68
Figura 34 Espectro na região do IV para o suporte (<i>poli</i> -DVB) e para o catalisador (<i>poli</i> -SDVB) (KBr).	71
Figura 35 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador <i>poli</i> -SDVB.	71
Figura 36 Gráfico de conversão do triglicerídeo em amida graxa <i>versus</i> tempo empregando os catalisadores Al-Li; Zn-La ; Fe-Zn; Ce[DS] ₃ e <i>poli</i> -SDVB.	77
Figura 37 Efeito do de catalisador (Zn-La) na aminólise do óleo refinado em diferentes porcentagens.	78
Figura 38 Espectro de RMN ¹ H para monoetanolamida graxa (CDCl ₃ -C ₆ H ₆ , 300 MHz).	78
Figura 39 Espectro de RMN de ¹ H do óleo refinado e dos ésteres graxos obtidos utilizando o ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno como catalisador (CDCl ₃ , 300 MHz).	83
Figura 40 Espectros de RMN de ¹ H referentes à diferentes porcentagens de HSO ₃ Cx4 utilizado como catalisador em reações de metanólise do óleo refinado (CDCl ₃ , 300 MHz).	84
Figura 41 Efeito da concentração de catalisador (HSO ₃ Cx4) na reações de metanólise e etanólise.	84
Figura 42 Efeito da temperatura na conversão dos ésteres metílico e etílico utilizando HSO ₃ Cx4 como catalisador.	85
Figura 43 Estrutura química do ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno e ácido <i>p</i> -hidroxibenzeno sulfônico.	86
Figura 44 Gráfico de conversão do triglicerídeo em éster graxo <i>versus</i> tempo empregando os catalisadores ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno e ácido <i>p</i> -hidroxibenzeno sulfônico.	86
Figura 45 Recuperação e conversão obtidos para metanólise do triglicerídeo utilizando HSO ₃ Cx4 como catalisador	87
Figura 46 Espectro na região de infravermelho para o HSO ₃ CX4 (KBr).	88

Figura 47 Espectro de RMN de ^1H para o HSO_3CX_4 (D_2O , 300 MHz).	88
Figura 48 Cromatogramas: a) padrões de ácidos graxos; b) ésteres obtidos do óleo de maracujá refinado pela metodologia AOCS; c) ésteres obtidos do óleo de maracujá refinado utilizando o HSO_3Cx_4 como catalisador.....	90
Figura 49 Efeito da concentração de catalisador (HSO_3Cx_4) na reação de aminólise.....	92
Figura 50 Gráfico de conversão do triglicerídeo em amida graxa <i>versus</i> tempo empregando o HSO_3Cx_4 como catalisador.....	93
Figura 51 Espectros de RMN de ^1H das amidas graxas obtidos por aminólise direta utilizando o HSO_3Cx_4 como catalisador (CDCl_3 , 300 MHz).....	93
Figura 52 Captura do radical livre DPPH.....	95
Figura 53 Análise qualitativa para os diferentes óleos de maracujá: A (β -caroteno); B (refinado); C (prensado à frio) e D (Soxhlet) em DPPH.....	95
Figura 54 Curva de calibração para o DPPH e gráfico EC50 para o óleo refinado.....	96
Figura 55 Estrutura química do β -caroteno.	98
Figura 56 Mecanismo de ação antioxidante do tocoferol (MALACRIDA, 2009).	99
Figura 57 Reação do ácido gálico com molibdênio, presente no reagente Folin-Ciocalteu.	100
Figura 58 Fórmulas cosméticas a) creme contendo N',N' -dimetiletilenodiamida graxa; b) creme contendo monoetanolamida graxa; c) sabonete contendo N',N' -dimetiletilenodiamida graxa.....	104
Figura 59 Curva TG/DTA para formulação contendo monoetanolamida graxa.....	105
Figura 60 Espectro na região do IV de um éster metílico graxo (KBr).	117
Figura 61 Espectros de RMN de ^1H dos ésteres metílicos (CDCl_3 , 300 MHz).	118
Figura 62 Espectro de RMN de ^{13}C do éster metílico (CDCl_3 , 75 MHz).	118
Figura 63 Espectro na região do IV de um éster etílico graxo (KBr).	119
Figura 64 Espectros de RMN ^1H dos ésteres etílicos (CDCl_3 , 300 MHz).	119
Figura 65 Espectro de RMN ^{13}C do éster etílico (CDCl_3 , 75 MHz).	120
Figura 66 Espectro na região do IV de uma monoetanolamida graxa (KBr).	122
Figura 67 Espectros de RMN ^1H das monoetanolaminas graxas (CDCl_3 , 300 MHz).	122
Figura 68 Espectro de RMN de ^{13}C das monoetanolaminas graxas (CDCl_3 , 75 MHz)...	123
Figura 69 Espectro na região do IV de dietanolamida graxa (KBr).	124
Figura 70 Espectro de RMN de ^1H das dietanolamidas graxas (CDCl_3 , 300 MHz).	124

Figura 71 Espectro na região do infravermelho de <i>N',N'</i> -dimetiletilenodiamida graxa (KBr).	125
Figura 72 Espectros de RMN ¹ H das <i>N',N'</i> -dimetiletilenodiamidas (CDCl ₃ , 300 MHz). ...	126
Figura 73 Espectro de RMN ¹³ C da <i>N',N'</i> -dimetiletilenodiamida graxa (CDCl ₃ , 75 MHz).	126

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1 Obtenção de etanolamidas a partir de triglicerídeos.....	25
Esquema 2 Reação de transesterificação.	26
Esquema 3 Etapas reacionais da transesterificação etanólica de triglicerídeos (VISWANATHAN & RAMASWAMY, 2008).	27
Esquema 4 Métodos de obtenção de amidas graxas a partir de triglicerídeo.	33
Esquema 5 Síntese dos calix[n]arenos a partir da condensação de fenóis para-substituídos com formaldeído em meio básico.	35
Esquema 6 Rota de síntese do ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno e sua utilização na reação de esterificação do ácido palmítico (FERNANDES et al., 2012).....	36
Esquema 7 Aminólise indireta e direta de triglicerídeos.	38
Esquema 8 Transesterificação de triglicerídeo.....	45
Esquema 9 Amidação de éster graxo.	46
Esquema 10 Amidação direta de triglicerídeos.	46
Esquema 11 Proposta de mecanismo para reações de esterificações utilizando surfactantes/ácidos de Lewis como catalisadores (GANG, XINZONG & ELI, 2007).	51
Esquema 12 Bases heterogêneas de Lewis na presença de metanol, fornecendo metoxilato de magnésio (base homogênea).	63
Esquema 13 Síntese do suporte e do catalisador <i>poli</i> -SDVB.	71
Esquema 14 Reação de aminólise direta de triglicerídeos.	91

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Comparação entre os diferentes catalisadores utilizados no processo de transesterificação.....	29
Tabela 2 Dados físico-químicos dos óleos de maracujá	40
Tabela 3 Composição de ácidos graxos (%) dos óleos de maracujá	42
Tabela 4 Conversões obtidas para a transesterificação utilizando o catalisador Ce[DS] ₃	55
Tabela 5 Conversões obtidas para a aminólise utilizando o catalisador Ce[DS] ₃	56
Tabela 6 Conversões obtidas para a transesterificação utilizando o catalisador Fe-Zn ...	62
Tabela 7 Conversões obtidas para a aminólise utilizando o catalisador Fe-Zn	62
Tabela 8 Conversões obtidas para a transesterificação e aminólise utilizando o catalisador Fe-Zn.....	65
Tabela 9 Conversões obtidas para a transesterificação e aminólise utilizando o catalisador Fe-Zn.....	69
Tabela 10 Conversões obtidas para a transesterificação utilizando o catalisador <i>poli</i> -SBDV	72
Tabela 11 Conversões obtidas para a aminólise utilizando o catalisador <i>poli</i> -SDVB	73
Tabela 12 Conversões obtidas para a aminólise direta e indireta utilizando irradiação de micro-ondas.....	73
Tabela 13 Condições reacionais e conversões obtidas para a transesterificação utilizando diferentes catalisadores	74
Tabela 14 Condições reacionais e conversões utilizadas para reações de aminólise direta utilizando diferentes catalisadores	76
Tabela 15 Condições reacionais e conversões utilizadas para reações de aminólise indireta utilizando diferentes catalisadores	76
Tabela 16 Quantificação de Zn em amostras referentes ao experimento de otimização das condições reacionais para o catalisador Zn-La	80
Tabela 17 Amidas graxas obtidas a partir dos óleos de maracujá obtidos por <i>Prensagem à frio</i> e extração do tipo <i>Soxhlet</i>	80
Tabela 18 Resultados obtidos nos testes utilizando radiação micro-ondas em reações de transesterificação utilizando HSO ₃ CX ₄ como catalisador	81
Tabela 19 Resultados obtidos nos testes utilizando aquecimento convencional em reações de transesterificação utilizando HSO ₃ CX ₄ como catalisador	82

Tabela 20 Resultados obtidos nos testes utilizando aquecimento solvotérmico em reações de transesterificação utilizando HSO ₃ Cx ₄ como catalisador	82
Tabela 21 Composição em ácidos graxos (%).....	89
Tabela 22 Parâmetros reacionais e resultados obtidos nos testes para aminólise direta utilizando o ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno	91
Tabela 23 Atividade antioxidante para os óleos de maracujá	96
Tabela 24 Atividade antioxidante misturas de amidas graxas.....	97
Tabela 25 Quantificação de carotenóides nos diferentes óleos de maracujá utilizados neste trabalho.....	98
Tabela 26 Quantificação de fenóis totais nos diferentes óleos de maracujá utilizados neste trabalho.....	100
Tabela 27 Determinação do fator de proteção UV para os óleos vegetais.....	101
Tabela 28 Halo de inibição antibacteriano para amidas graxas (mm).....	102
Tabela 29 Halo de inibição (mm) das misturas de amidas graxas frente a bactérias	103
Tabela 30 CIM (µg/mL) antifúngico para as misturas de amidas graxas.....	104
Tabela 31 Condições reacionais e conversão para a transesterificação.....	117
Tabela 32 Condições reacionais usadas na aminólise direta.....	120
Tabela 33 Condições reacionais usadas na aminólise indireta.....	121
Tabela 34 Recuperação e reuso do HSO ₃ Cx ₄	128
Tabela 35 Recuperação e reuso do HSO ₃ Cx ₄	130
Tabela 36 Recuperação do HSO ₃ Cx ₄	130
Tabela 37 Conversão para a aminólise direta do óleo de maracujá.....	131

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
1.1 ÓLEO DE MARACUJÁ	22
1.2 <i>N</i> -ACILETANOLAMINAS.....	24
1.3 OBTENÇÃO DE COCOAMIDAS: REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E AMINÓLISE	26
1.3.1 Transesterificação	26
1.3.2 Aminólise	32
1.3.3 Ácido <i>p</i>-sulfônico calix[4]areno – um promissor catalisador em reações de transesterificação e aminólise	34
2 OBJETIVOS	37
3 PLANO DE TRABALHO	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS.....	40
4.1.1 Propriedades físico-químicas	40
4.1.2 Composição em ácidos graxos	41
4.1.3 Análise de espectroscopia no infravermelho	43
4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C	44
4.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NOS ÓLEOS DE MARACUJÁ	45
4.2.1 Catálise homogênea	47
4.2.2 Catálise heterogênea	50
4.2.2.1 Obtenção, caracterização e aplicação dos catalisadores heterogêneos	51
4.2.2.1.1 Ce[OSO ₃ C ₁₂ H ₂₅] ₃ .3H ₂ O	51
4.2.2.1.2 K ₄ Zn ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ .6H ₂ O.2(<i>t</i> -BuOH).....	59
4.2.2.1.3 [Al ₂ Li(OH) ₆](CO ₃) _{0,5} . nH ₂ O	62
4.2.2.1.4 ZnO.La ₂ CO ₅ .LaOOH	66
4.2.2.1.5 Ácido <i>poli</i> (divinilbenzeno) sulfônico	69
4.2.2.1.6 Irradiação de micro-ondas.....	73
4.2.3 Comparação entre os resultados obtidos para as reações de transesterificação	74
4.2.4 Comparação e homogeneização dos resultados obtidos para as reações de aminólise	75

4.2.4.1 Aplicação dos catalisadores Zn-La e irradiação micro-ondas nos óleos de maracujá obtidos por prensagem a frio e Soxhlet	80
4.3 ÁCIDO <i>p</i> -SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (HSO ₃ CX ₄) E REAÇÕES COM O ÓLEO DE MARACUJÁ.....	81
4.3.1 Reações de transesterificação	81
4.3.1.1 Influência do modo de aquecimento	81
4.3.1.2 Otimização da transesterificação.....	83
4.3.1.3 Estudo cinético da reação.....	85
4.3.1.3 Tocoferóis	99
4.3.1.4 Reuso e recuperação do catalisador	86
4.3.1.5 Determinação da porcentagem de ésteres graxos após a reação de transesterificação	89
4.3.2 Aminólise direta do óleo de maracujá	91
4.3.2.1 Influência do modo de aquecimento	91
4.3.2.2 Estudo da cinética reacional.....	92
4.3.2.3 Reuso e recuperação do catalisador	94
4.4 ATIVIDADE BIOLÓGICA DOS ÓLEOS E DAS AMIDAS GRAXAS DERIVADAS DO MARACUJÁ.....	94
4.4.1 Atividade antioxidante	94
4.4.1.1 DPPH	95
4.4.1.2 Carotenóides.....	98
4.4.2 Determinação do fator de proteção UVA/UVB dos óleos	100
4.4.3 Determinação da atividade antimicrobiana	101
4.4.3.1 Atividade antibacteriana.....	101
4.4.3.2 Atividade antifúngica.....	103
4.5 INCORPORAÇÃO EM FÓRMULAS COSMÉTICAS	104
5 PARTE EXPERIMENTAL	106
5.1 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ	108
5.1 MÉTODOS GERAIS	106
5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS	108
5.3.1 Índice de acidez	108
5.3.2 Índice de saponificação	108
5.3.3 Índice de peróxido	109
5.3.4 Índice de lodo pelo método de Wijs	109

5.3.5 Umidade	110
5.3.6 Densidade.....	110
5.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS POR CG-EM	110
5.5 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NOS ÓLEOS DE MARACUJÁ.....	112
5.5.1 Preparação e caracterização dos catalisadores heterogêneos.....	112
5.5.1.1 Ce[OSO ₃ C ₁₂ H ₂₅] ₃ (Ce[DS] ₃).....	112
5.5.1.2 K ₄ Zn ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ . 6H ₂ O. 2(<i>terc</i> -butanol)	113
5.5.1.3 [Al ₂ Li(OH) ₆](CO ₃) _{0,5} . n H ₂ O	114
5.5.1.4 ZnO.La ₂ CO ₅ .LaOOH.....	114
5.5.1.5 <i>Poli</i> -divinilbenzeno sulfonado (<i>poli</i> -SDVB).....	115
5.5.1.5.1 Determinação da densidade aparente	116
5.5.1.5.2 Determinação da capacidade de troca catiônica.....	116
5.5.2 Reações de transesterificação do óleo de maracujá.....	116
5.5.2.1 Caracterização dos ésteres metílicos e etílicos	117
5.5.2.1.1 Ésteres metílicos.....	117
5.5.2.1.2 Ésteres etílicos	118
5.5.3 Reações de aminólise direta do óleo de maracujá	120
5.5.4 Reações de aminólise indireta do óleo de maracujá.....	121
5.5.4.1 Halo de inibição.....	133
5.5.5 Caracterização das amidas graxas derivadas do óleo de maracujá	121
5.5.5.1 Monoetanolamidas.....	121
5.5.5.2 Dietanolaminas.....	123
5.5.5.3 Amida derivada da <i>N,N</i> -dimetiletilenodiamina obtida por aminólise direta:.....	125
5.5.6 Homogeneização das condições reacionais para síntese das amidas graxas por aminólise direta	126
5.5.6.1 Determinação da concentração mínima de Zn-La.....	127
5.5.6.2 Cinética de reação	127
5.5.6.3 Reuso do catalisador e lixiviação	127
5.5.6.4 Quantificação de Zn.....	127
5.6 ÁCIDO <i>p</i> -SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (HSO ₃ C _x 4)	128
5.6 AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DOS ÓLEOS E DAS AMIDAS GRAXAS.....	131
5.6.1 Determinação de carotenóides totais expresso em β-caroteno.....	131
5.6.1 Reação de transesterificação utilizando o ácido <i>p</i>-sulfônico calix[4]areno como catalisador.....	128

5.6.1.1	Determinação da porcentagem mínima de catalisador necessária para transesterificação do óleo de maracujá refinado.....	128
5.6.1.2	Determinação da cinética de reação para transesterificação do triglicerídeo.....	128
5.6.1.3	Reutilização do catalisador em reações de metanólise.....	128
5.6.1.4	Determinação da recuperação do HSO ₃ Cx4 nas reações de transesterificação metanólica.....	129
5.6.2	Determinação de polifenóis totais.....	131
5.6.2	Reação de amidação direta utilizando o ácido <i>p</i>-sulfônico calix[4]areno como catalisador.....	129
5.6.2.1	Determinação da cinética química para reações de aminólise utilizando o ácido <i>p</i> -sulfônico calix[4]areno como catalisador.....	129
5.6.2.2	Determinação da cinética de reação.....	129
5.6.2.3	Reuso e recuperação em reações de aminólise.....	130
5.6.3	Aminólise direta do óleo de maracujá utilizando o HSO₃Cx4 como catalisador em diferentes aminas.....	130
5.6.3	Determinação da atividade antioxidante.....	132
5.6.3.1	Análise qualitativa.....	132
5.6.3.2	Análise quantitativa.....	132
5.6.4	Avaliação da atividade antibacteriana.....	133
5.6.4.2	Concentração inibitória mínima (CIM).....	133
5.6.5	Avaliação da atividade antifúngica.....	134
6	CONCLUSÕES.....	136
	REFERÊNCIAS.....	137
	ANEXO 1.....	150
	ANEXO 2.....	172

1 INTRODUÇÃO

1.1 ÓLEO DE MARACUJÁ

O maracujá, *Passiflora edulis*, também conhecido como fruto da paixão (Figura 1), é uma planta originária da Mata Atlântica muito cultivada no Brasil pelo seu fruto. É uma planta valiosa para ser cultivada em conjunto com outras espécies na Amazônia, pois é trepadeira e frutifica em aproximadamente 9 meses depois do plantio. Sua maior importância econômica está na produção industrializada de suco concentrado, uma vez que a polpa é rica em vitaminas e em sais minerais, além de possuir qualidades calmantes e sedativas (RANA & BLAZQUEZ, 2008).

Os principais subprodutos são as cascas e sementes, os quais correspondem a 65-70% do peso do fruto (OLIVEIRA, NASCIMENTO & BORGES, 2002), o que torna um grande interesse econômico, científico e tecnológico agregar valor a estes subprodutos.

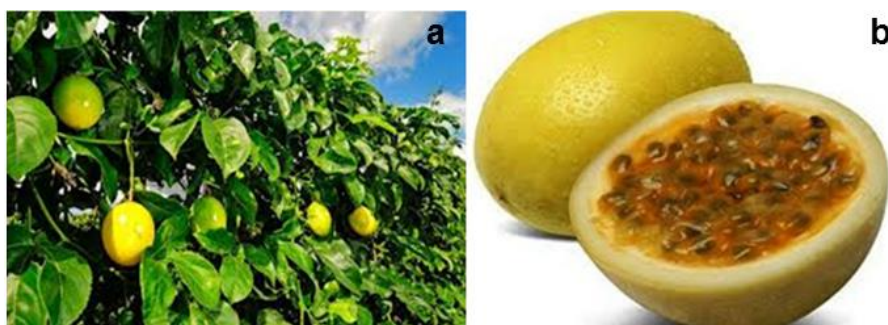


Figura 1 a) Planta típica da espécie *Passiflora edulis* com frutos **b)** Corte transversal do fruto do maracujá com destaque para a polpa e sementes.

A casca, rica em pectina, pode ser empregada em dietas a base de fibras (QUEIROZ *et al.*, 2012). O óleo vegetal, presente nas sementes de maracujá, é bastante utilizado nas indústrias cosmética e alimentícia. São consideradas boas fontes de ácidos graxos (Figura 2), principalmente de ácido linoleico, variando entre 55 a 65%, oleico (18-20%) e palmítico (10-14%) (LEONEL, LEONEL & DUARTE, 2000), que compõem os triglicerídeos presentes na semente deste fruto.

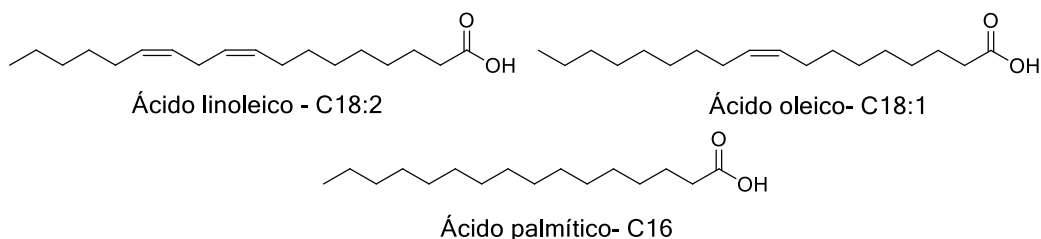


Figura 2 Principais ácidos graxos encontrados no óleo de maracujá.

Os triacilgliceróis, ou triglicerídeos, são constituídos por triésteres de glicerol, que podem variar em termos do comprimento da cadeia carbônica (C12-C18) e número de insaturações (Figura 3), conferindo propriedades hidrofóbicas aos óleos. Possuem grande aplicação na dieta humana, em indústrias químicas, farmacêuticas e de cosméticos. A crescente demanda por estes óleos pode ser atribuída à presença de bioativos, tais como, ácidos graxos essenciais e antioxidantes, que os tornam alimentos funcionais (MALACRIDA & JORGE, 2012).

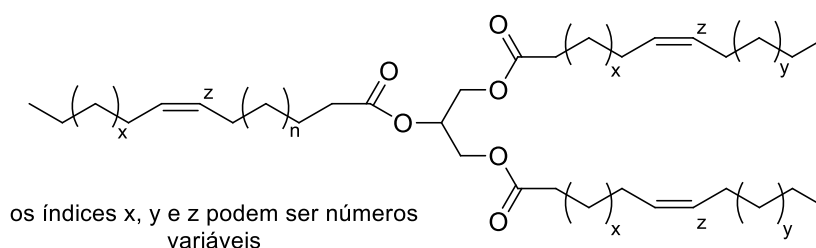


Figura 3 Estrutura química de um triglicerídeo.

As técnicas de extração mais utilizadas para o isolamento de óleos vegetais naturais em sua forma bruta são a extração sólido-líquido e a prensagem mecânica de sementes e polpas (CRAVOTTO *et al.*, 2008). Apesar de a prensagem mecânica ser um dos processos mais antigos de extração, ainda tem-se mostrado um método eficiente. Na prensagem mecânica contínua, parafusos do tipo rosca comprimem os grãos ou frutos, movimentando-os a fim de extrair o máximo de óleo ou gordura (RAMALHO & SUAREZ, 2013), restando um sólido, conhecido como torta. Os óleos vegetais também podem ser separados de sua estrutura natural por extração sólido-líquido, utilizando de solventes como hexano, éter de petróleo e acetona. Na extração por solvente, duas fases estão em contato e os solutos podem se difundir do sólido para a fase líquida. A fim de facilitar a penetração do solvente, as sementes de oleaginosas são submetidas à trituração prévia, de modo que, o processo ocorre em duas etapas: a dissolução (rápida e fácil) e a difusão (considerada a etapa limitante) (GEANKOPLIS, 2003). As duas metodologias citadas

levam a uma mistura rica em triacilgliceróis e impurezas, tais como ácidos graxos livres, esteróis e água (LAM, LEE, & MOHAMED, 2010).

1.2 N-ACILETANOLAMINAS

Amidas derivadas de ácidos graxos, assim como seus derivados, são substâncias encontradas com frequência na natureza (DEMBITISKY, 2005; CHRISTIE, 2010). Elas são incorporadas em ceramidas (KESTER, 1997), glicosíngolipídios (YOULER & SCHEMGRUND, 2004; MORALES *et al.*, 2003), gangliosídios (TETTAMANTI, 2003; MALLYKH, SCHAUER & SHAW, 2001), lipídios *N*-acilados (SCHIMID, SCHIMID & NATARAJAN, 1990), lipoproteínas bacterianas (SUTCLIFF & HARRINGTON, 2004), e outros compostos naturais complexos. As amidas derivadas de ácidos graxos, como a anandamida, a oleamida e outras *N*-aciletanolaminas, possuem atividades biológicas importantes (CHAPMAN, 2004; DEVANE *et al.*, 1952; KUEHL *et al.*, 1957).

N-Aciletanolaminas de cadeia longa são encontradas em quantidades mínimas nas células humanas e animais nos tecidos e fluidos corporais. Lipídios similares foram encontrados em peixes, moluscos e algumas bactérias. As *N*-aciletanolaminas são também encontradas em plantas, em pequenas quantidades, sendo mais abundantes em sementes secas, como por exemplo, a oleamida encontrada em aveia, nozes e cacau (CHAPMAN, 2004).

Dentre essas, a anandamida (Figura 4) é particularmente interessante devido a sua atividade neuromoduladora, descoberta em 1990 (DEVANE, 1952). Ela é um canabinóide endógeno e se fixa nos mesmos receptores ativados pelo uso da *Cannabis sativa*. A anandamida possui importantes propriedades anti-inflamatórias e anti-carcinogênicas, além de afetar o sistema cardiovascular induzindo uma queda da pressão sanguínea e da frequência cardíaca (CRAVATTE *et al.*, 1995; LAMBERT *et al.*, 2002).

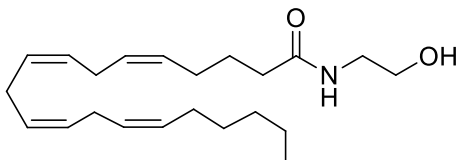


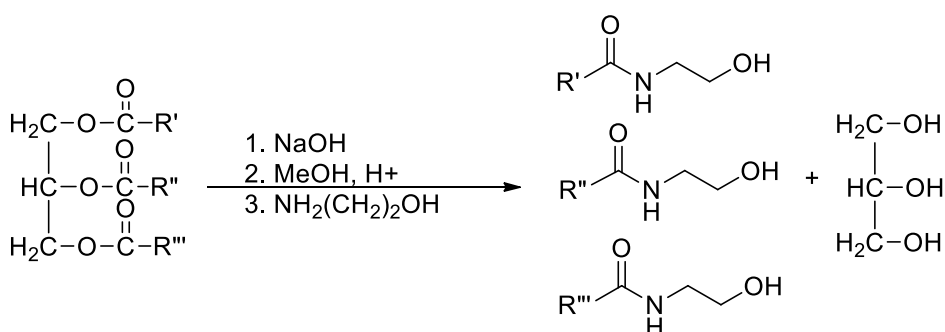
Figura 4 Estrutura química da anandamida.

Apesar de serem mais abundantes, os efeitos das demais *N*-aciletanolaminas de ácidos graxos são menos claros. A maioria não interage com os receptores canabinóides, mas poderiam ter um papel na diminuição dos efeitos de danos celulares (THABUIS, 2008).

Em 1957, Meisinger e colaboradores (KUEHL *et al.*, 1957) mostraram que a *N*-palmitoiletanolamina, encontrada em óleo de amendoim e gema de ovo, possui propriedades anti-inflamatórias (URIOSTE, 2004). A *N*-oleoiletanolamida é um regulador de apetite endógeno, apresentando potencial como droga anti-obesidade. Esse mesmo composto age também na melhoria da consolidação da memória, através da ativação noradrenérgica de regiões específicas do cérebro. Essa molécula foi identificada como responsável por induzir o sono e apresentar ação sobre os efeitos do estresse (TRABUIS *et al.*, 2008).

As *N*-aciletanolaminas sintéticas pertencem a uma classe de compostos não iônicos e amplamente utilizados por suas propriedades surfactantes em detergentes, sendo a produção mundial superior a 400 mil toneladas/ano. As matérias-primas mais usadas são os óleos de coco, de babaçu e seus derivados (ácidos graxos ou ésteres metílicos de ácidos graxos). As etanolamidas de coco mais comuns são as alcanolamidas, conhecidas como cocoamidas, e são usados em formulações de detergentes, xampus, sabonetes líquidos, entre outros. Esses compostos proporcionam à fórmula maior viscosidade, estabilização de espuma, solubilidade de essências aromáticas e de óleos, bem como proteção da pele.

As amidas de ácidos graxos podem ser obtidas, dentre outras metodologias, por tratamento dos produtos de saponificação de mono-, di- ou triglicerídeos com aminas, através de três etapas: hidrólise em meio básico do triacilglicerol, esterificação do ácido graxo obtido na etapa anterior, seguida da aminólise. Para a síntese das cocoamidas, as aminas mais comumente utilizadas são: etanolamina (Esquema 1) e a dietanolamina.



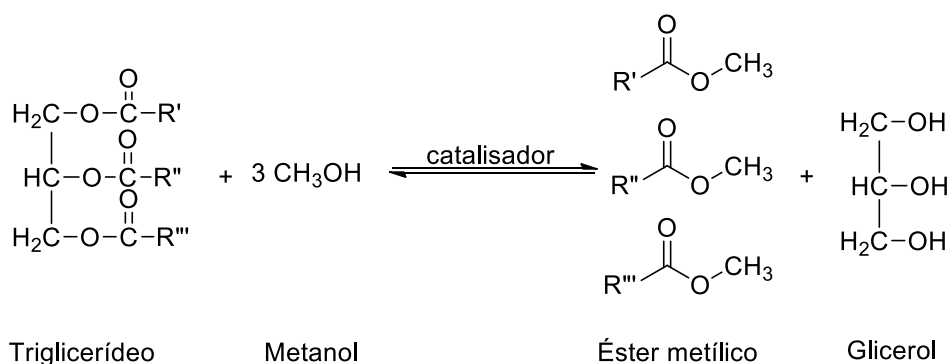
Esquema 1 Obtenção de etanolamidas a partir de triglicerídeos.

1.3 OBTENÇÃO DE COCOAMIDAS: REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO E AMINÓLISE

Quando se trata da síntese de amidas graxas partindo de triglicerídeos presentes em óleos ou gorduras naturais, utiliza-se das etapas de transesterificação e amidação, atualmente bem documentadas na literatura e discutidas a seguir.

1.3.1 Transesterificação

A reação de transesterificação é a reação orgânica na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (COSTA *et al.*, 2003). A transesterificação dos triglicerídeos de diversos óleos vegetais vem sendo bastante estudada, uma vez que podem ser atribuídas diversas aplicações para os produtos obtidos (ésteres graxos e glicerol), como por exemplo, o biodiesel (GARCIA, 2006). Visto que a reação ocorre de forma lenta, o processo usual, principalmente nas indústrias, é feito com o auxílio de catalisadores (Esquema 2).

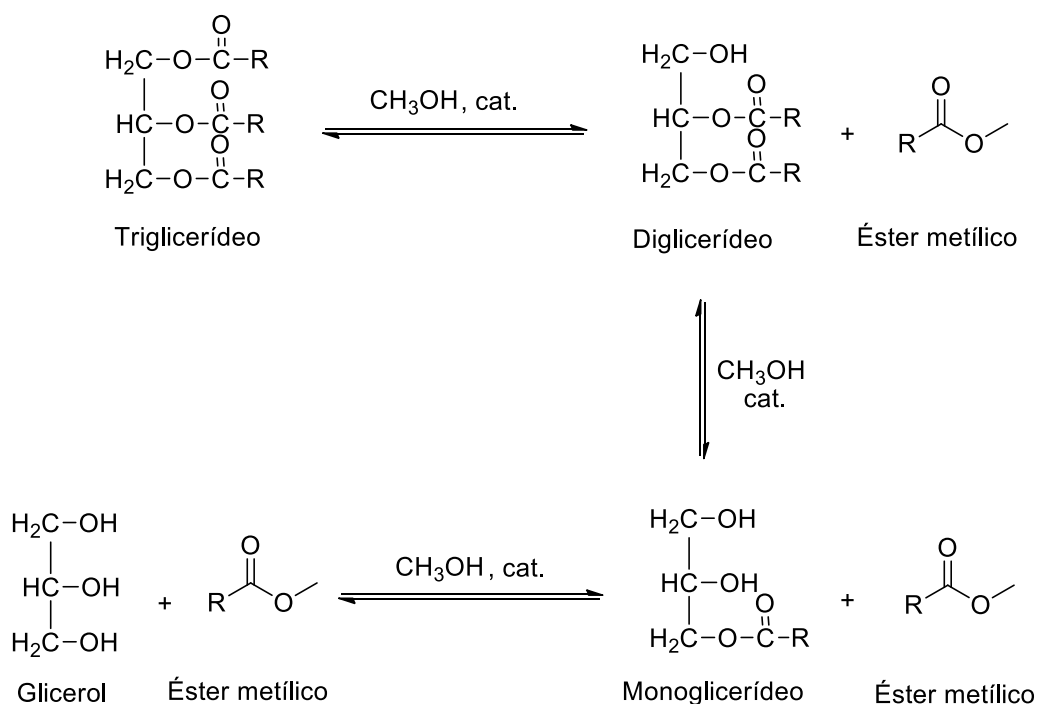


Esquema 2 Reação de transesterificação.

Por meio desta reação, várias propriedades importantes dos óleos são modificadas, tais como: densidade, viscosidade e fluidez (OKORONKWO, GALADIMA & LEKE, 2012). A reação ocorre em três etapas reversíveis, na qual o primeiro passo é a conversão do triglicerídeo em diglicerídeo, seguido da conversão do mesmo em monoglicerídeo e este em éster graxo, com liberação de uma molécula de glicerol, na presença de um álcool (Esquema 3).

Apesar da transesterificação de óleos vegetais ocorrer comumente à pressão atmosférica e temperaturas que variam de 25 a 70°C; parâmetros como o tipo de catalisador, álcool, temperatura e agitação influenciam o curso da reação.

O metanol e o etanol são os álcoois mais frequentemente utilizados em reações de transesterificação de óleos vegetais. O metanol apresenta algumas vantagens, tais como: possuir menor teor de água; levar a produção de ésteres em menor tempo com consumo inferior de álcool, além de proporcionar separação espontânea dos ésteres graxos metílicos da glicerina durante o processo reacional. Entretanto, a obtenção do etanol a partir de fontes renováveis e de baixo custo, além de sua baixa toxicidade em relação ao metanol, o torna atrativo para a utilização em grandes escalas (MA & HANNA, 1999). Relatos na literatura (SREEPRASANTH *et al.*, 2006; CHAO *et al.*, 2007; REZENDE *et al.*, 2008; SHUMAKER *et al.*, 2008) comprovam que o uso de excesso de álcool favorece a formação dos produtos, mas este deve estar entre um limite de 6 a 30 equivalentes de óleo utilizado, para que não dificulte a separação do glicerol.



Esquema 3 Etapas reacionais da transesterificação etanólica de triglicerídeos (VISWANATHAN & RAMASWAMY, 2008).

Temperaturas elevadas favorecem a obtenção dos produtos em maiores rendimentos e menores tempos reacionais. A agitação é outro fator importante, mas dependente do tipo de catalisador utilizado: de um modo geral, a agitação vigorosa aumenta a homogeneidade da mistura álcool/óleo vegetal, favorecendo a transesterificação.

Conforme citado anteriormente, a transesterificação é uma reação de equilíbrio e a transformação ocorre essencialmente através da mistura dos reagentes. No entanto, a

presença de um catalisador (tipicamente um ácido forte ou uma base forte), acelera consideravelmente o ajuste do equilíbrio (DIAS, FERREIRA E CUNHA, 2012).

A transesterificação ocorre tanto na presença de catalisadores básicos quanto ácidos de Lewis, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.

Em meio ácido (Figura 5), a protonação do oxigênio carboxílico aumenta a eletrofilicidade do carbono carbonílico. Assim, em substâncias neutras a forma canônica dipolar responsável pela eletrofilicidade do carbono requer separação de cargas, mas nas substâncias protonadas, não. A contribuição da forma canônica dipolar é mais importante em meio ácido do que em meio neutro, amplificando o caráter eletrofílico, e diminuindo a energia de ativação para esta reação (COSTA *et al.*, 2003).

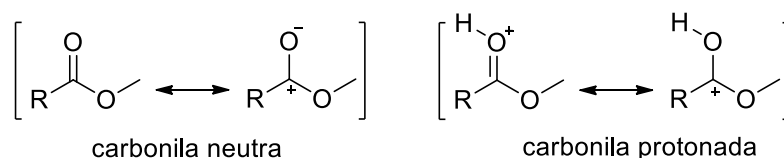


Figura 5 Formas canônicas para a carbonila neutra e protonada.

Em meio básico inicialmente é formada a espécie ativa (alcóxido) pela reação do álcool com a base. O alcóxido é mais nucleofílico que o álcool e provoca um aumento da velocidade da reação de transesterificação (Figura 6).

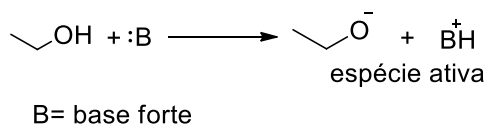


Figura 6 Formação de alcóxidos.

Catalisadores básicos homogêneos promovem as reações de transesterificação mais rapidamente que catalisadores ácidos. Segundo Lotero e colaboradores (LOTERO *et al.*, 2005), as razões para a menor atividade catalítica dos ácidos quando comparados a bases em reações de transesterificação, pode ser explicada pelo mecanismo reacional. Na catálise ácida, a protonação do grupo carbonila é o passo chave (Figura 1.5), na interação reagente e catalisador. Em contraste, a catálise básica assume uma via mais direta, na qual íons alcóxidos são criados inicialmente e atuam diretamente como nucleófilos fortes.

Os vários catalisadores utilizados no processo de transesterificação são divididos em duas classes: catalisadores homogêneos (básicos e ácidos) e catalisadores heterogêneos (básicos, ácidos e enzimáticos) (GARCIA, 2006; MONTEIRO, 2004; FURUTA, MATSUHASHI & ARATA, 2004; GRYGLEWICZ, 1999; SUPPES *et al.*, 2001; BEZUGLOV, BROBOV & ARCHACOV, 1998). Uma breve comparação entre a catálise homogênea e heterogênea encontra-se na tabela 1.

Tabela 1 Comparação entre os diferentes catalisadores utilizados no processo de transesterificação

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
Catalisador básico homogêneo	<ul style="list-style-type: none"> - Reação mais rápida que catalisadores ácidos - Condições brandas - Baratos e amplamente disponíveis 	<ul style="list-style-type: none"> - Sensível aos ácidos graxos livres - Saponificação se utilizado acima de 2% - Sensível a umidade
Catalisador básico heterogêneo	<ul style="list-style-type: none"> - Reação mais rápida que catalisadores ácidos - Condições brandas - Fácil remoção do meio reacional - Grande possibilidade de reaproveitamento 	<ul style="list-style-type: none"> - Saponificação se utilizado acima de 2% - Lixiviação de sítios ativos
Catalisador ácido homogêneo	<ul style="list-style-type: none"> - Insensível aos ácidos graxos livres - Esterificação e transesterificação simultâneas 	<ul style="list-style-type: none"> - Reação extremamente lenta - H₂SO₄ corrosivo - Separação problemática
Catalisador ácido heterogêneo	<ul style="list-style-type: none"> - Insensível aos ácidos graxos livres - Esterificação e transesterificação simultâneas - Fácil remoção do meio reacional - Grande possibilidade de reaproveitamento 	<ul style="list-style-type: none"> - Síntese do catalisador: complicada e de alto custo - Altas temperaturas - Lixiviação de sítios ativos
Catálise enzimática	<ul style="list-style-type: none"> - Baixa temperatura - Especificidade - Uma única etapa de purificação 	<ul style="list-style-type: none"> - Reação lenta - Alto custo - Sensível ao álcool

De modo geral, os catalisadores homogêneos (NaOH, KOH, H₂SO₄) são comumente utilizados na síntese de ésteres graxos a partir de triglicerídeos por se apresentarem amplamente disponíveis e de baixo custo (LOTERO *et al.*, 2005). Entretanto, os hidróxidos alcalinos mostram-se sensíveis ao meio reacional, podendo levar a formação de sabão, enquanto os ácidos concentrados podem promover a corrosão de equipamentos e reatores industriais. Ambos os métodos mostram-se pouco eficientes frente à álcoois de alto peso molecular.

Para as reações de transesterificação, os catalisadores heterogêneos apresentam várias vantagens na hora da sua eliminação evitando riscos de contaminação da mistura reacional, produção de sabões, formação de emulsão e a necessidade de tratamento ácido ao usar um catalisador básico, bem como a possibilidade de reaproveitá-lo em um próximo ciclo catalítico. Esta facilidade de remoção do meio reacional pode ser atribuída ao fato de catalisador e reagentes encontrar-se em fases distintas. Por outro lado, o rendimento da transesterificação é geralmente inferior ao rendimento obtido pelo método clássico, já que nesta reagentes e catalisador pertencem a uma mesma fase, o que proporciona melhor interação entre os componentes (DIAS, FERREIRA & CUNHA, 2012).

Alguns exemplos de catalisadores empregados em reações de transesterificação e que proporcionam bons rendimentos podem ser citados:

- Sais metálicos de aminoácidos

Experimentos mostram que sais metálicos derivados de aminoácidos contendo um grupo amino quaternário ou grupos altamente básicos como, por exemplo, um grupo guanidina tem apreciável atividade catalítica em reações de transesterificação. Alguns destes sais são insolúveis em glicerol e em ésteres de ácidos graxos. Os sais formados pelos metais Cu, Zn, Cd, Ni, La, Co, Ca, Mg, Fe e os aminoácidos arginina, asparagina, histidina, dentre outros, foram investigados quanto à sua atividade catalítica e sua solubilidade no meio reacional. A metanólise do óleo de palma apresentou conversões de 69% em 180 minutos de reação, sob condições de refluxo e com razão molar óleo: metanol de 1:6. O catalisador mostrou-se insolúvel no álcool, óleo e glicerol até 150°C (PETER *et al.*, 2002).

- Misturas de óxidos heterogêneos (ZrO_2-SiO_2 , KOH/ZrO_2-SiO_2 , $CaMnO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$, $CaO-CeO_2$, Na_2O-SiO_2)

Óxidos mistos inorgânicos têm sido amplamente investigados como catalisadores para reações de transesterificação e podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse. Neste sentido, a utilização de suportes como Al_2O_3 ou SiO_2 tem sido comum.

Os catalisadores $CaMnO_3$, $Ca_2Fe_2O_5$, $CaZrO_3$ e $CaO-CeO_2$ apresentaram elevada atividade catalítica na transesterificação alcalina de óleos vegetais em meio heterogêneo. Após calcinação, os catalisadores testados a 60°C por 10 horas com razão molar de 6:1 álcool:óleo, proporcionaram rendimentos da ordem de 90%. Os testes de reuso para alguns

catalisadores testados mostraram que estes materiais apresentam elevada capacidade de reaproveitamento, com conversões superiores a 80% no quinto ciclo reacional (KAWASHIMA, MATSUBARA & HONDA, 2007).

A coprecipitação de alumina e óxidos de estanho e zinco levaram a formação de materiais do tipo $(Al_2O_3)_x(SnO)_y(ZnO)_z$ ativos para a alcoólise do óleo de soja. Diversos alcoóis, incluindo os ramificados, foram testados e os melhores resultados, obtidos com metanol, levaram a conversões acima de 80% em 4 horas na presença de 5% m/m catalisador/triglicerídeo. O mesmo foi reutilizado sem perda aparente de sua atividade catalítica (MACEDO *et al.*, 2006).

- *Óxidos, hidróxidos e sais de metais (CaO, Ba(OH)₂, Mg(OH)₂ e CaCO₃)*

A atividade catalítica de óxidos de cálcio está diretamente relacionada ao método de preparação, bem como as condições de reação empregadas. Assim, amostras de CaO testadas em metanólise de triglicerídeos, proporcionaram rendimentos da ordem de 95% obtidos em 3 horas a 65°C com 8% de catalisador e razão molar de 12:1 álcool: óleo. Segundo os autores, seu desempenho catalítico manteve-se constante ao longo de dez ciclos consecutivos de reação, sem perdas significativas de rendimento (LIU *et al.*, 2008).

Além dos vários catalisadores químicos e biológicos, sistemas físicos têm sido utilizados para acelerar reações químicas. A irradiação de micro-ondas assim como o ultrassom, são técnicas que tem sido bastante utilizadas sozinhas ou acompanhadas de catalisadores em reações das mais diversas (LAM *et al.*, 2010).

- *Micro-ondas*

A irradiação de micro-ondas é um método bem estabelecido para acelerar e melhorar as reações químicas, uma vez que fornece a energia diretamente para o reagente, o que torna a transferência de calor mais eficiente do que o aquecimento convencional e a reação pode ser finalizada em um tempo mais curto (BRAGA *et al.*, 2012). Esta técnica pode ser definida como uma radiação eletromagnética localizada entre a radiação de infravermelho e a rádio frequência, variando de 300 GHz a 300 MHz. A fim de evitar interferências em equipamentos de telecomunicações, os reatores de micro-ondas industriais e domésticos operam numa frequência de $2450 \pm 0,050$ GHz (LIDSTRON *et al.*, 2001).

Em geral, a maioria das reações orgânicas é aquecida utilizando equipamentos de transferência de calor tradicional, como banhos de óleos. Esta técnica de aquecimento é,

contudo, lenta e um gradiente de temperatura pode desenvolver-se dentro da amostra e o superaquecimento local pode conduzir a decomposição de reagentes e produtos. Em contrapartida, a energia de micro-ondas passa através das paredes do recipiente e aquece apenas os reagentes e o solvente, podendo ser uniforme em toda a amostra.

O aquecimento de micro-ondas é dependente da habilidade de alguns líquidos e sólidos absorverem e transformarem a energia eletromagnética em calor (BOGDAL, 2005), através da oscilação do momento dipolar de moléculas ou íons que provocam oscilações e choques resultando na formação dos produtos. Tem como principal característica proporcionar reações mais limpas e com maiores rendimentos, gastando menos energia que em reações convencionais.

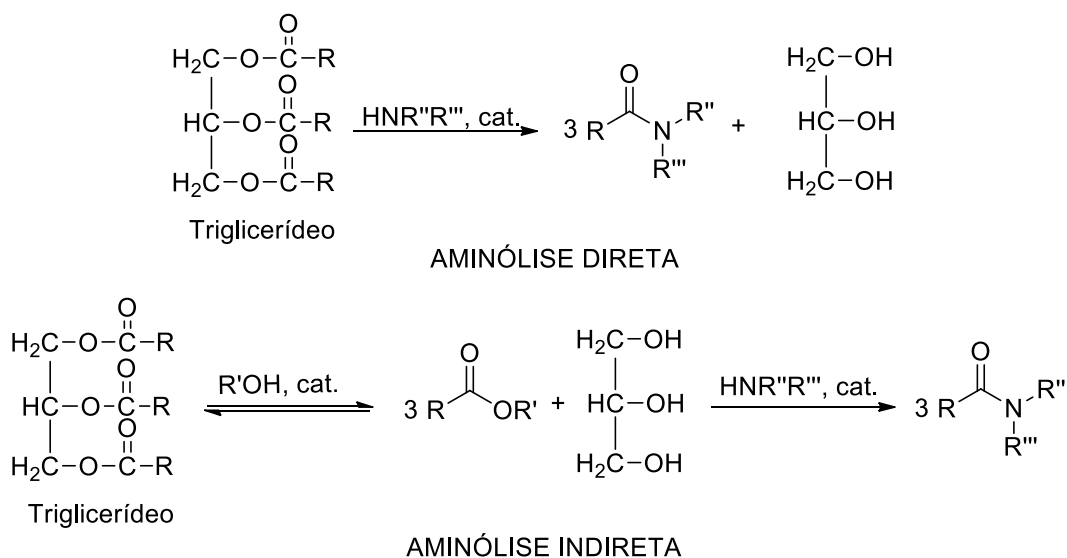
Desde 2006, pesquisas indicam o uso de irradiação de micro-ondas em reações de transesterificação (LEADBEATER & STENCEL, 2006). Segundo dados da literatura, a reação entre ácidos graxos livres e 20 equivalentes molares de álcoois de cadeia curta na presença de zircônia sulfatada proporcionaram rendimentos de até 90% em apenas 20 minutos. Este tempo pode ser considerado curto uma vez que sob aquecimento convencional, mas mantendo as mesmas outras condições, tal como proporção óleo:álcool:catalisador, temperatura e pressão, a obtenção de 90% de rendimento necessitaria de 130 minutos (KOBBERG, ABU-MUCH & GEDANKEN, 2011).

1.3.2 Aminólise

A aminólise é uma importante classe de reações orgânicas que permite a obtenção de amidas a partir de derivados de ácidos carboxílicos (FARREL & MERKLER, 2008). Tanto métodos químicos quanto enzimáticos são descritos na literatura para esse fim (GEE, GROEN & JOHNSON, 1999).

As reações entre um ácido carboxílico e uma amina ou álcool, são conhecidas como reações de substituição acílica. Ao misturar uma amina e um ácido carboxílico, uma reação ácido-base ocorre primeiro levando a formação de um sal, composto altamente estável. A condensação direta do sal pode ser realizada a altas temperaturas (160-180 °C), que é geralmente bastante incompatível com a presença de outras funções químicas. Portanto, a ativação do ácido na forma de cloreto de acila, anidrido ou éster se torna de extrema importância (MONTALBETTI & FALQUE, 2005).

Quando se trata da síntese de amidas graxas partindo de triglicerídeos presentes em óleos ou gorduras naturais, tanto a etapa de transesterificação quanto de aminólise estão documentadas na literatura. Na aminólise direta, a amida graxa é obtida reagindo uma amina com um triglicerídeo de interesse, sem passar pelo intermediário éster do ácido graxo, enquanto na aminólise indireta, há a formação do éster graxo seguido do tratamento com aminas (Esquema 4).



Esquema 4 Métodos de obtenção de amidas graxas a partir de triglicerídeo.

De um modo geral, a reação de aminólise direta se mostra mais eficiente que a aminólise indireta, uma vez que o produto desejado, a amida graxa, pode ser obtida em uma única etapa, o que levaria a economia de reagentes e etapas de purificação. Ao contrário das reações de transesterificação, as reações de aminólise apresentam um número reduzido de catalisadores descritos na literatura, sendo os mais comuns o metóxido de sódio e as enzimas.

- Metóxido de sódio

Canora e colaboradores (CANORA *et al.*, 2000) descreveram a síntese de dietanolamidas graxas a partir de triglicerídeos por aminólise indireta. Óleos vegetais residuais foram tratados com metóxido de sódio produzindo uma mistura de ésteres graxos, que foi tratada com três equivalentes molares de dietanolamina. As amidas foram obtidas em média com 75% de conversão e adicionadas ao diesel petroquímico propiciando um aumento no número de cetanos misto do combustível.

Este mesmo catalisador foi utilizado na síntese de dietanolamidas graxas por Ahmad e colaboradores (AHMAD *et al.*, 2004), utilizando o óleo de *Pongamia glabra*. A

reação ocorreu sob aquecimento 100-110°C e agitação constante levando a conversões significativas. A amida graxa foi utilizada como precursora de poliestirenodiamidas com maior resistência físico-mecânica, térmica e à corrosão que as comercializadas.

Em um trabalho recente (LOPES *et al.*, 2010), o óleo de mamona foi tratado com NaOH em metanol levando a formação do ricinoleato de metila com 90% de rendimento após 1 hora de reação a 60°C. Após purificação em coluna cromatográfica o éster metílico foi submetido à reação de aminólise catalisada por metóxido de sódio na presença de pirrolidina, piperidina, morfolina, etanolamina ou benzilamina para a síntese das amidas graxas, com rendimentos que variaram de 60-65%.

- Enzima

A aminólise de ésteres graxos e triglicerídeos catalisada por lipases foi inicialmente descrita por Zoete (ZOETE *et al.*; 1996; ZOETE *et al.*, 1996), utilizando o ácido oleico como composto modelo. A esterificação foi realizada com 2,3 equivalentes de butanol, álcool *t*-amílico como solvente e a lipase SP525 em EP100 como catalisador. A conversão completa para oleato de butila foi observada após 20 horas de reação a 60°C sob pressão reduzida. Sem qualquer purificação, a mistura reacional foi saturada de amônia e agitada durante 96 horas a 60°C, levando a 90% de formação da oleamida.

No trabalho publicado em 1996, Zoete e colaboradores descrevem a aminólise direta da tributirina (C4); da trilaurina (C12) e trioleína (C18:1) em uma solução saturada de amoníaco em álcool *t*-butílico e éter dibutílico-dietilenoglicol sob ação catalítica da enzima Novozym-435, aquecimento (40°C) e agitação constante. Após aproximadamente 4 horas foram observadas conversões dos triglicerídeos em amidas graxas. que variaram de 90 a 100%.

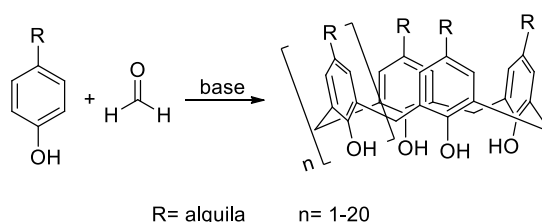
Desde então descrições de reações de aminólise indireta ou direta tem sido reportadas na literatura (LEVINSON, KUO & KURTZMAN, 2005; SHARMA *et al.*, 2005; MAUGARD *et al.*, 1997), limitando-se a catalisadores básicos homogêneos e enzimas.

1.3.3 Ácido *p*-sulfônico calix[4]areno – um promissor catalisador em reações de transesterificação e aminólise

Os calix[*n*]arenos podem ser definidos como macrociclos cuja unidade básica é composta por fenóis unidos entre si por ligações metilênicas nas posições *orto* à hidroxila. Estes compostos constituem uma classe interessante visto que são passíveis de funcionalização tais como esterificação, sulfonação, nitração entre outras,

(HARROWFIELD, 1997), podendo ser usados em diferentes aplicações. A presença de uma região polar e outra apolar (cavidade) em sua estrutura conferiram ao calix[*n*]areno sua primeira aplicação, em 1950, como surfactante em indústrias de petróleo (GUTSCHE *et al.*, 1981).

A obtenção dos calix[*n*]arenos, de modo geral, pode ocorrer através da condensação de fenóis *para*-substituídos com formaldeído em meio básico; da síntese sequencial ou a partir da condensação de seus fragmentos (GUTSCHER, 1981). A metodologia mais utilizada é a primeira, onde em uma única etapa pode-se obter os compostos (Esquema 5).



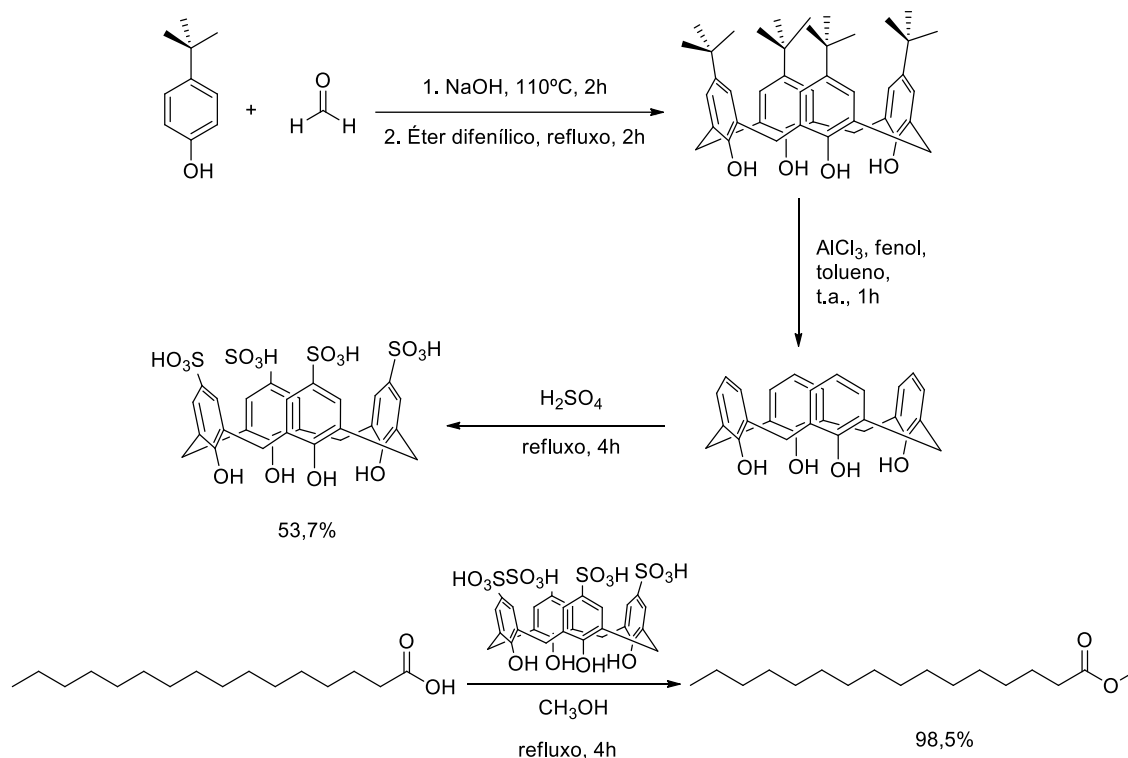
Esquema 5 Síntese dos calix[*n*]arenos a partir da condensação de fenóis *para*-substituídos com formaldeído em meio básico.

Estes oligômeros bem definidos são caracterizados por um conjunto de propriedades específicas como grande estabilidade térmica, ponto de fusão elevado, solubilidade seletiva, boa flexibilidade molecular, grande variedade no tamanho das cavidades, capacidade de complexação com metais e moléculas neutras (PERRIN, LAMARTINE & PERRIN, 1993).

Uma grande procura por catalisadores orgânicos vem crescendo uma vez que estes são menos sensíveis a umidade e ao oxigênio atmosférico, de menor custo e menor toxicidade quando comparados aos catalisadores metálicos correspondentes. (DALKO & MOISAN, 2004). Neste contexto, derivados de calix[*n*]arenos complexados com metais são descritos como catalisadores em diferentes reações tais como: reações do tipo Mannich, acoplamento de Suzuki e Diels-Alder.

Fernandes e colaboradores descreveram o uso do ácido *p*-sulfônico calix[4]areno para catálise de reações de esterificação (FERNANDES *et al.*, 2012). A estratégia de síntese do catalisador escolhida pelos autores consistiu numa primeira etapa de *orto*-condensação do *p*-*terc*-butilfenol com formaldeído em meio básico fornecendo o *p*-*terc*-butilcalix[4]areno. Na segunda etapa a reação de desalquilação deste empregando cloreto de alumínio, na presença de fenol, forneceu o calix[4]areno. Finalmente o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno foi obtido através de uma reação de sulfonação. Seu uso como catalisador,

na reação entre o ácido palmítico e o metanol deuterado ocorreu em aproximadamente 2 horas com uma conversão superior a 99% (Esquema 6).



Esquema 6 Rota de síntese do ácido *p*-sulfônico calix[4]areno e sua utilização na reação de esterificação do ácido palmítico (FERNANDES et al., 2012).

Embora a reação seja realizada em condições de catálise homogênea, o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno pode ser recuperado e utilizado sem perder sua atividade e, portanto, ser potencialmente útil em reações de transesterificação (FERNANDES *et al.*, 2012).

2 OBJETIVOS

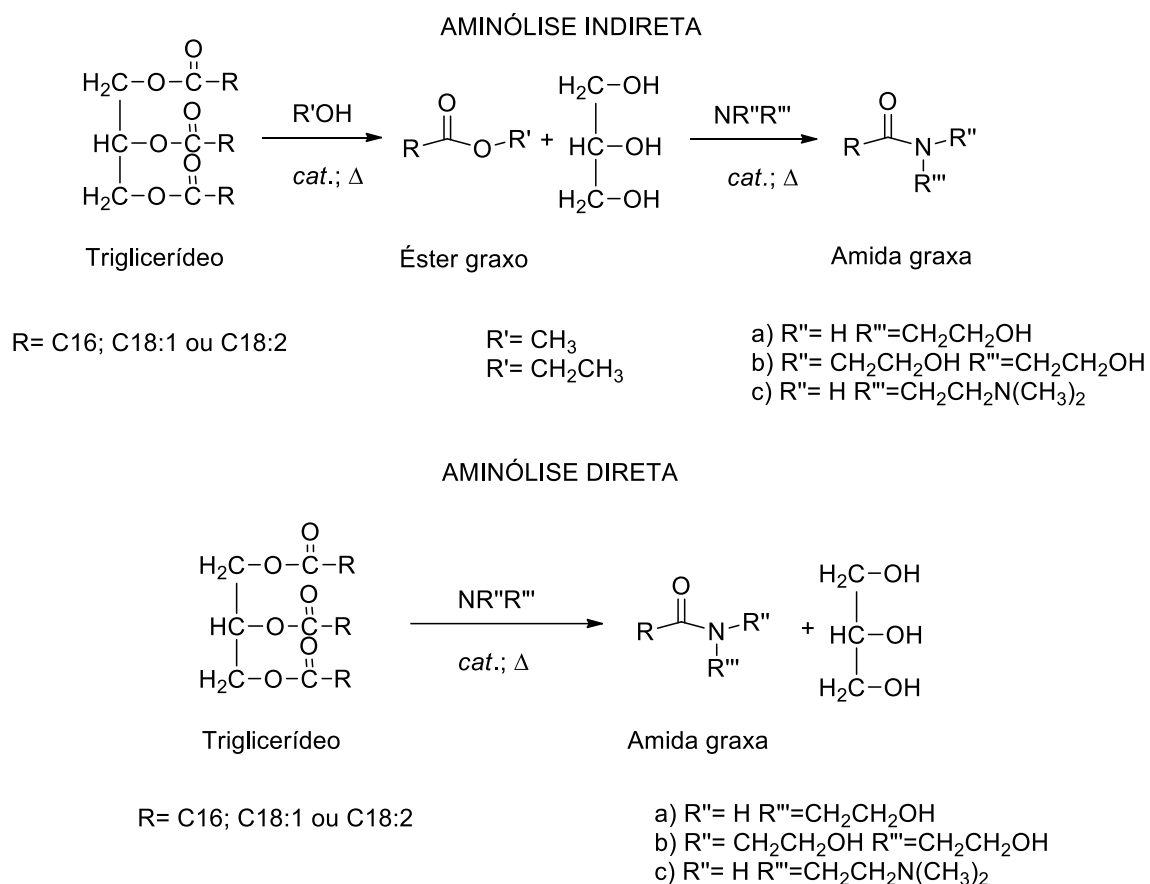
O presente trabalho tem como objetivo a síntese de amidas graxas anfifílicas obtidas através de reações de aminólise direta e aminólise indireta de triglicerídeos sob diferentes condições de catálise. Os catalisadores químicos selecionados apresentam características homogêneas (básicas ou ácidas) ou heterogêneas (básicas, ácidas ou mistas); enquanto a irradiação micro-ondas será utilizada como catálise física. As diferentes metodologias serão comparadas entre si a fim de determinar qual catalisador se mostrará mais eficiente para a síntese destas amidas.

Para tais reações, pretende-se utilizar óleo de sementes de maracujá, matéria-prima renovável obtida de resíduos industriais, a fim de produzir amidas graxas de origem natural, que poderão ser incorporadas em formulações cosmético-farmacêuticas, tais como, cremes hidratantes e sabonetes. Tanto os óleos quanto as misturas de amidas graxas e as formulações terão suas propriedades biológicas avaliadas e comparadas.

3 PLANO DE TRABALHO

As propriedades físico-químicas e espectroscópicas dos óleos vegetais obtidos a partir de três diferentes metodologias de extração serão avaliadas. Após caracterização os mesmos serão submetidos a modificações químicas.

As reações de transesterificação serão realizadas através do tratamento dos óleos vegetais com álcoois de cadeia curta (metanol ou etanol), na presença de diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos. Os ésteres graxos obtidos serão transformados em amidas graxas através de reação com três diferentes aminas (monoetanolamina, dietanolamina e *N,N*-dimetiletilenodiamina) (Esquema 7 –Aminólise indireta). Os óleos vegetais também serão tratados diretamente com as aminas anteriormente descritas, na presença dos catalisadores químicos e irradiação micro-ondas, em reações de aminólise direta (Esquema 7- Aminólise direta).



Esquema 7 Aminólise indireta e direta de triglicerídeos.

Os catalisadores químicos selecionados para este trabalho foram: $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ (homogêneo básico); ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (homogêneo ácido) $\text{K}_4\text{Zn}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2(t\text{-BuOH})$, *poli*-SDVB, $\text{Ce}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (heterogêneo ácido); $\text{ZnO} \cdot \text{La}_2\text{CO}_5 \cdot \text{LaOOH}$ (heterogêneo ácido-básico); $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{0,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (catálise heterogênea básica).

Os óleos e as misturas de amidas graxas serão avaliadas quanto suas propriedades antioxidante, antifúngica e antibacteriana. As misturas de amidas graxas obtidas poderão ser incorporadas em formulações cosmético-farmacêuticas como cremes hidratantes e sabonetes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

Neste trabalho foram avaliados três óleos de maracujá que se diferenciam principalmente pelo método de extração e tratamento da semente. O óleo comprado na EMFAL Empresa Fornecedora de Álcool Ltda (Betim-Minas Gerais), foi extraído por prensagem a frio e refinado, enquanto o óleo cedido pela EXTRAIR Nealy & Reis Indústria e Comércio de Óleos Naturais Ltda (Bom Jesus de Itabapoana-RJ) foi obtido somente por prensagem a frio. O terceiro óleo foi obtido a partir de sementes de frutas adquiridas em mercado local (Juiz de Fora- MG), separadas da polpa, armazenadas em freezer, secas a 40°C por 2 horas e trituradas, para então serem submetidas à extração de Soxhlet em éter de petróleo por 4 horas. O óleo amarelo claro foi obtido com 13% de rendimento.

4.1.1 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas (Tabela 2) dos óleos, tais como densidade (D), índice de saponificação (IS), índice de iodo (II), índice de peróxido (IP), índice de acidez (IA) e porcentagem de éster (IE), foram determinadas utilizando metodologias oficiais (AOCS) e as Normas do Instituto Adolfo Lutz.

Tabela 2 Dados físico-químicos dos óleos de maracujá

Dados físico-químicos	Óleo refinado	Óleo prensado à frio	Óleo Soxhlet
Densidade (g.mL ⁻¹)	0,920 ± 0,002	0,922 ± 0,003	0,946 ± 0,002
Índice de acidez (% de oléico)	0,20 ± 0,04	0,7 0 ± 0,02	1,5 ± 0,03
Índice de saponificação (mg KOH.g ⁻¹)	173,4 ± 2,2	194,3 ± 0,0	170,2 ± 2,7
Índice de iodo (g I ₂ .100g ⁻¹)	236,8 ± 0,46	109,0 ± 0,52	120,3 ± 2,31
Índice de peróxido (meq.1000g ⁻¹)	3,69 ± 0,17	nd*	nd*
Índice de éster (%)	99,87 ± 2,3	99,62 ± 0,0	99,14 ± 2,7
Umidade (%)	0,22 ± 1,2	0,23 ± 1,1	0,20 ± 1,4

*nd = não detectado

Estas propriedades foram determinadas a fim de caracterizar e avaliar a qualidade dos óleos a serem utilizados nas sínteses propostas neste trabalho, uma vez que, tanto os óleos como as amidas graxas poderão ser incorporadas em formulações cosméticas. Assim, a densidade dos óleos encontra-se de acordo com o descrito por Ferrari e colaboradores para o óleo de maracujá extraído de sementes da espécie *Passiflora edulis*

com valor de $0,905 \text{ g.mL}^{-1}$, para determinação a temperatura ambiente (FERRARI, COLUSSI & AYUB, 2004).

O índice de acidez é importante, uma vez que fornece informações sobre o estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição de triglicerídeos aumenta a acidez devido à produção de ácidos graxos livres. Os valores obtidos, 0,2-1,5% expressos em ácido oleico, podem ser considerados baixos quando comparados aos 7,35% obtidos por Kobori & Jorge (KOBORI & JORGE, 2005), indicando um melhor estado de conservação dos óleos usados neste trabalho.

O índice de saponificação, dado que pode ser interpretado como indicador de qualidade apresentou-se com valores próximos ou pouco superiores ($IS = 170-194 \text{ mg KOH.g}^{-1}$) ao descrito na literatura ($IS = 174,97 \text{ mg KOH.g}^{-1}$, KOBORI & JORGE, 2005) e semelhantes aos índices de óleos comestíveis ($IS = 196-205 \text{ mg de KOH.g}^{-1}$).

O índice de iodo corresponde à medida do grau de insaturação da amostra. O óleo de maracujá refinado apresentou-se mais insaturado ($II = 236 \text{ g I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$), enquanto o óleo de maracujá obtido por prensagem a frio foi menos insaturado ($II = 109 \text{ g I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$) que o reportado na literatura ($II = 137 \text{ g I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$, KOBORI & JORGE, 2005). Quanto ao índice de peróxido, os óleos utilizados apresentaram valores baixo ou nulo o que indica um tratamento adequado no momento da extração e da conservação, não favorecendo a oxidação dos mesmos.

O índice de éster é obtido pela diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez. Esse índice determina a quantidade real de triglicerídeos presentes na amostra, que neste trabalho apresentou-se com valor aproximado de 99%. A determinação da umidade e matéria volátil foi realizada aquecendo as amostras em estufa a 105°C por 2 horas, pesando-as de meia hora em meia hora até massa constante. Este índice foi coerente com o descrito no laudo fornecido pela empresa EMFAL (0,2%).

4.1.2 Composição em ácidos graxos

A determinação e quantificação do teor dos principais ácidos graxos presentes nas três diferentes amostras de óleo de maracujá foram realizadas por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas. Os óleos foram convertidos a ésteres metílicos através de reações de saponificação seguida de esterificação (Metodologia Ce 2-66

AOCS). Os cromatogramas obtidos após a derivatização dos óleos encontram-se na figura 7. e foram comparados com ésteres graxos metílicos padrão.

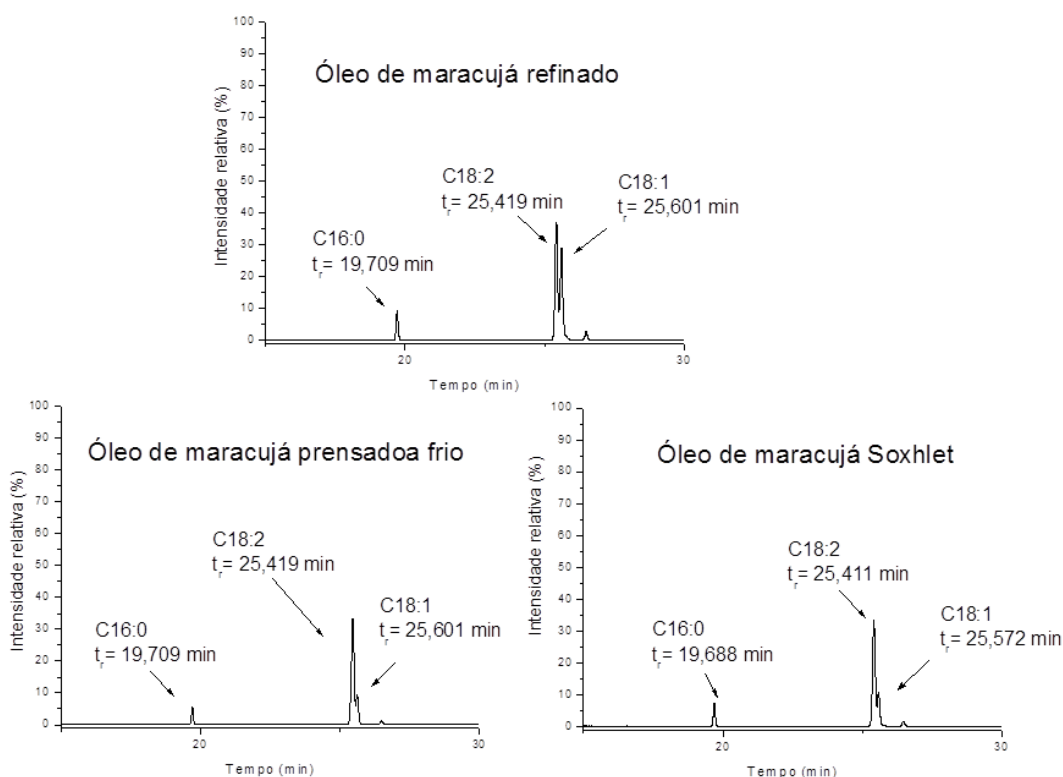


Figura 7 Cromatogramas obtidos por CG-EM para os óleos vegetais.

Os valores calculados estão de acordo com os descritos na literatura, onde o óleo de maracujá se apresenta com alto grau de insaturação, sendo constituído principalmente por ácido linoleico (C18:2); ácido palmítico (C16:0) e ácido oleico (C18:1). Segundo Malacrida e Jorge (2012), o isômero do ácido linoleico majoritário é o C18:2- ω 6,8. As massas molares médias dos triglicerídeos também se encontram na tabela 3.

Tabela 3 Composição de ácidos graxos (%) dos óleos de maracujá

Óleo de maracujá	C16:0	C18:1	C18:2	MM (g/mol)
Refinado	21,6	21,9	56,4	864,23
Prensado a frio	14,1	13,2	72,6	869,13
Soxhlet	12,8	10,7	74,6	838,38

A massa molar média dos três óleos vegetais obtidos a partir da semente de maracujá foi calculada através das equações a seguir (Figura 8), utilizando as porcentagens de ácidos graxos determinadas por CG-EM.

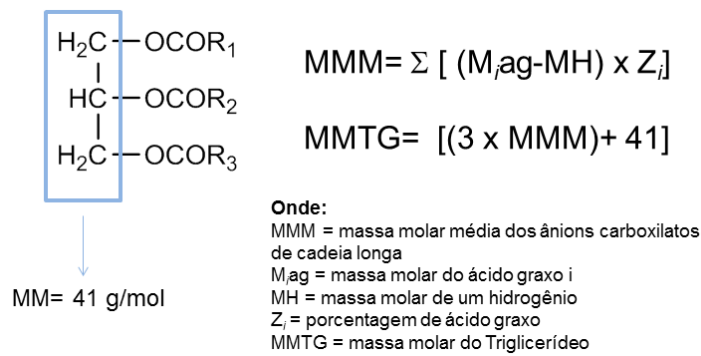


Figura 8 Cálculo da massa molar média dos triglicerídeos.

Os espectros obtidos na região do infravermelho e por ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C obtidos para os três óleos, conforme esperado, foram muito similares. Diante disso, apenas os espectros do óleo de maracujá refinado foram discutidos.

4.1.3 Análise de espectroscopia no infravermelho

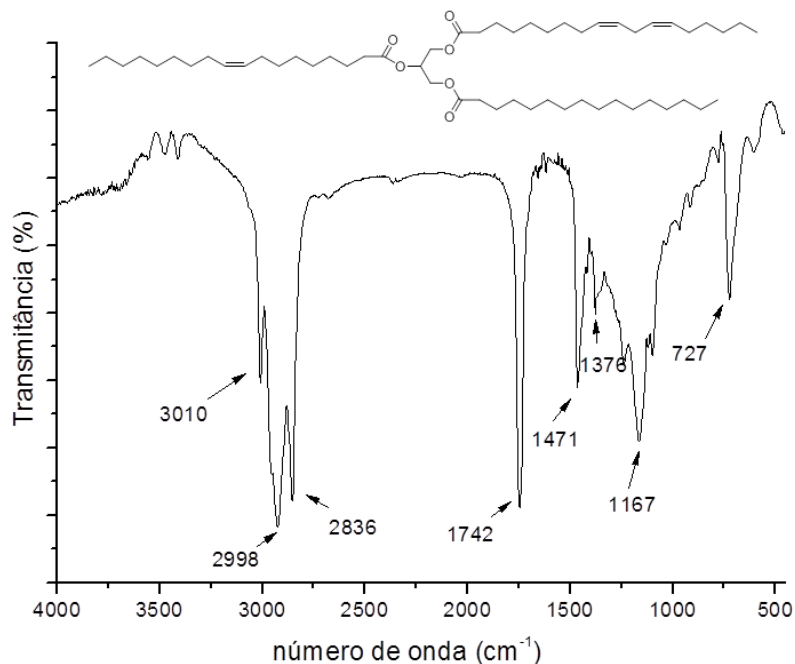


Figura 9 Espectro na região do IV do óleo de maracujá refinado (KBr).

No espectro na região do infravermelho (Figura 9) dos óleos podem-se observar bandas em 3010 cm⁻¹ referente ao estiramento =C-H; em 2998 e 2836 cm⁻¹ referentes ao estiramento C-H assimétrico e simétrico respectivamente; em 1742 cm⁻¹ referente ao estiramento C=O e em 1167 cm⁻¹ referente ao estiramento C-O de éster. Em 1471 cm⁻¹ e 1376 cm⁻¹ pode-se notar bandas resultantes das vibrações de deformação angular

assimétrica das ligações C–H dos grupamentos metila e metileno, e em 727 cm⁻¹ uma banda intensa atribuída ao estiramento H-C=C-H *cis*.

4.1.4 Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ¹H e ¹³C

Os sinais presentes no espectro de RMN de ¹H (Figura 10), realizado em solução de CDCl₃, podem ser atribuídos aos prótons olefínicos (um multipletto em 5,34 ppm); aos hidrogênios metilênicos da porção glicerol (dois duplo-dupletos centrados em 4,29 (*J*= 4,2 Hz e *J*= 12,0 Hz) e 4,13 ppm (*J*= 6,0 Hz e *J*= 12,0 Hz)); aos prótons ligados aos carbonos bis-alílicos (um triplete em 2,77 ppm, *J*= 7,2 Hz); aos prótons α à carbonila (um triplete em 2,31 ppm); aos hidrogênios alílicos (um multipletto centrado em 2,02 ppm); aos prótons β à carbonila (multipletto centrado em 1,60 ppm); aos hidrogênios metilênicos das cadeias alquila (um multipletto em 1,27 ppm), e aos grupos metilas terminais (um multipletto centrado em 0,88 ppm). As integrais do espectro de RMN de ¹H não foram determinadas por se tratar de uma mistura de diferentes ácidos graxos, principalmente palmítico, oleico e linoleico, conforme determinados por CG-EM, que podem se arranjar de diferentes maneiras a fim de compor o triglicérideo.

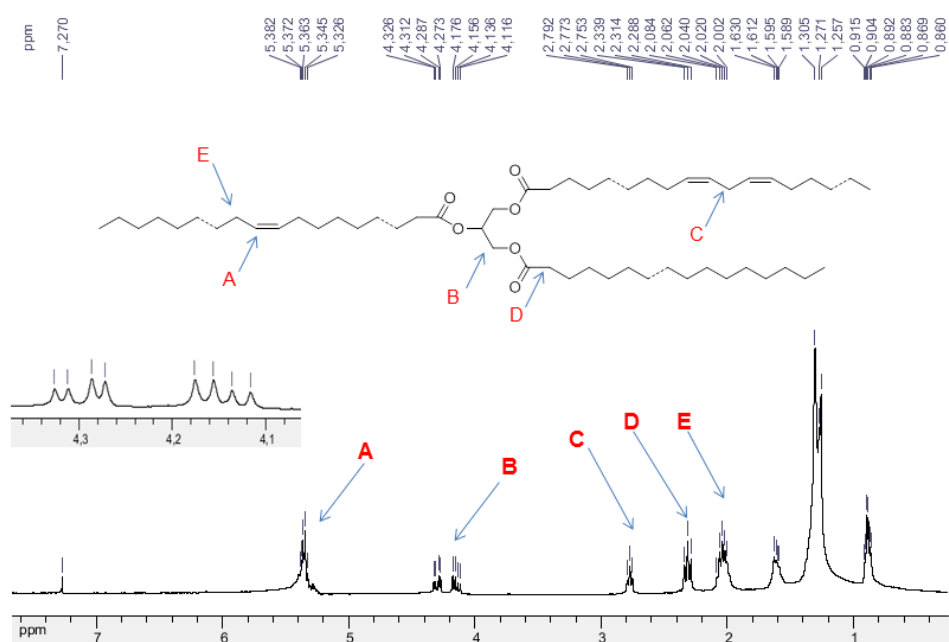


Figura 10 Espectro de RMN de ¹H do óleo de maracujá refinado (CDCl₃, 300 MHz).

No espectro de RMN de ¹³C (Figura 11) podemos observar em 173,4 e 173,0 ppm dois sinais referentes as três carboxilas do triglicérideo. De 128,1 a 130,4 ppm pode-se observar sinais referentes aos carbonos olefínicos; em 69,0 e 62,3 ppm sinais referentes,

respectivamente, aos carbonos metínico e metilênicos do glicerol; bem como sinais na região de 14,3 - 34,2 ppm que podem ser atribuídos aos carbonos metilênicos e metílicos da porção graxa.

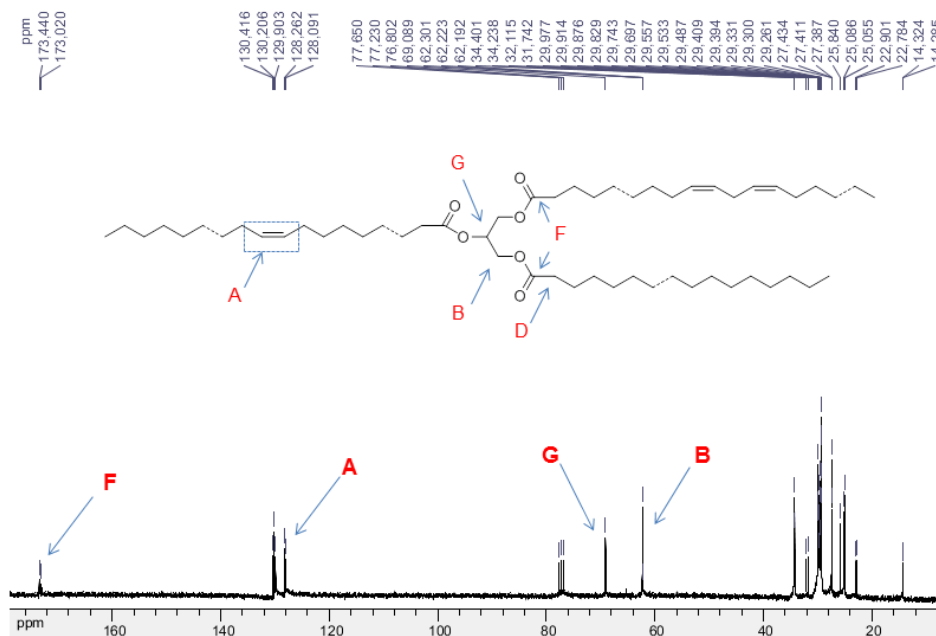
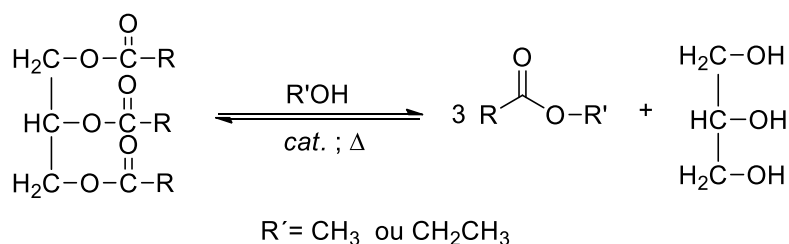


Figura 11 Espectro de RMN de ^{13}C do óleo de maracujá refinado (CDCl_3 , 75 MHz).

4.2 MODIFICAÇÕES QUÍMICAS NOS ÓLEOS DE MARACUJÁ

O óleo de maracujá refinado foi submetido ao processo de transesterificação (Esquema 8), com os álcoois metílico e etílico, sob diferentes condições de catálise, usando aquecimento convencional ou irradiação de micro-ondas:

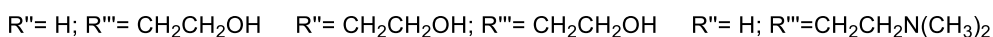
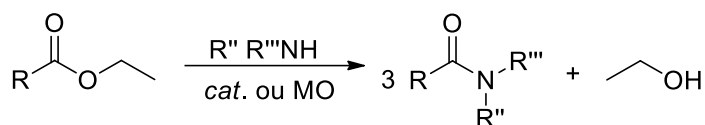


Esquema 8 Transesterificação de triglicerídeo.

- *Catálise homogênea básica:* $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$;
- *Catálise heterogênea ácida:* $\text{K}_4\text{Zn}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot 2(t\text{-BuOH})$, *poli-SDVB* e $\text{Ce}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;

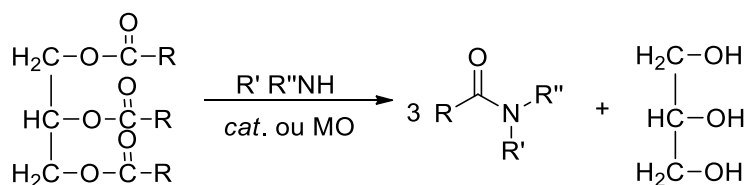
- *Catálise heterogênea mista (ácida-básica)*: ZnO.La₂CO₅.LaOOH;
- *Catálise heterogênea básica*: [Al₂Li(OH)₆](CO₃)_{0,5}. nH₂O;
- Irradiação de micro-ondas (MO).

A aminólise foi realizada por tratamento da mistura de ésteres etílicos obtidos na etapa anterior com a monoetanolamina, dietanolamina ou a *N,N*-dimetiletilenodiamina (Esquema 9).



Esquema 9 Amidação de éster graxo.

O tratamento direto dos óleos com as aminas citadas também foi investigado. A reação foi realizada na presença dos catalisadores heterogêneos já citados ou sob irradiação de micro-ondas (MO) (Esquema 10) (BISTLINE, BILYK & FEAIRHELLER, 1991).



Esquema 10 Amidação direta de triglicerídeos.

As aminas foram escolhidas baseadas em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (TAVEIRA *et al.*, 2007; REIS *et al.*, 2008; JUNIOR *et al.*, 2009; ALMEIDA *et al.*, 2010; COIMBRA *et al.*, 2010), procurando aumentar a atividade antibacteriana bem como a capacidade surfactante das misturas obtidas. Nestas etapas reacionais, as misturas obtidas contêm *N*-acilaminas sintéticas e compostos que já estavam presentes no óleo ou que foram produzidos durante as reações de transesterificação/aminólise. A presença e a concentração desses compostos podem modificar o comportamento da mistura: por exemplo, a presença da glicerina deve proporcionar melhor solubilidade, poder emulsionante e umectante às misturas obtidas.

As melhores condições foram aplicadas aos óleos extraídos por prensagem a frio e em aparelho Soxhlet para incorporação das amidas obtidas em formulações cosméticas.

4.2.1 Catálise homogênea

Diante da baixa umidade dos óleos de maracujá utilizados neste trabalho e as vantagens da catálise básica frente à catálise ácida, tais como baixo custo e menor tempo reacional, optou-se por utilizar metóxido ou etóxido de sódio como catalisadores homogêneos nas reações de transesterificação. A catálise básica homogênea, amplamente utilizada nas indústrias para estas reações, será utilizada para comparação com os resultados obtidos na catálise heterogênea, objeto de estudo deste trabalho.

A transesterificação do óleo de maracujá foi realizada em presença de excesso de álcool (metanol ou etanol), sob agitação e refluxo, utilizando 0,5% m/m catalisador (metóxido ou etóxido de sódio)/triglicerídeo, em um tempo médio reacional de 3 horas. A reação foi somente neutralizada e submetida à extração líquido-líquido em diclorometano-água. As reações foram realizadas em duplicata e analisadas por IV, RMN de ^1H e ^{13}C .

No espectro de RMN de ^1H (Figura 12) da reação de transesterificação etanólica notou-se a presença de um quarteto ($J = 6,9$ Hz) centrado em 4,12 ppm referente aos hidrogênios metilênicos da porção etanólica do éster graxo. Não foram observados os duplo-dupletos referentes aos hidrogênios metilênicos da porção glicerol em 4,11 ppm e 4,29 ppm, indicando a ocorrência da reação.

No espectro de RMN de ^{13}C desta mesma mistura podemos observar um sinal em 62,6 ppm referente ao carbono metilênico da porção éster e apenas um sinal em 174,7 ppm atribuído ao carbono carbonílico, além dos sinais da porção graxa (Figura 13).

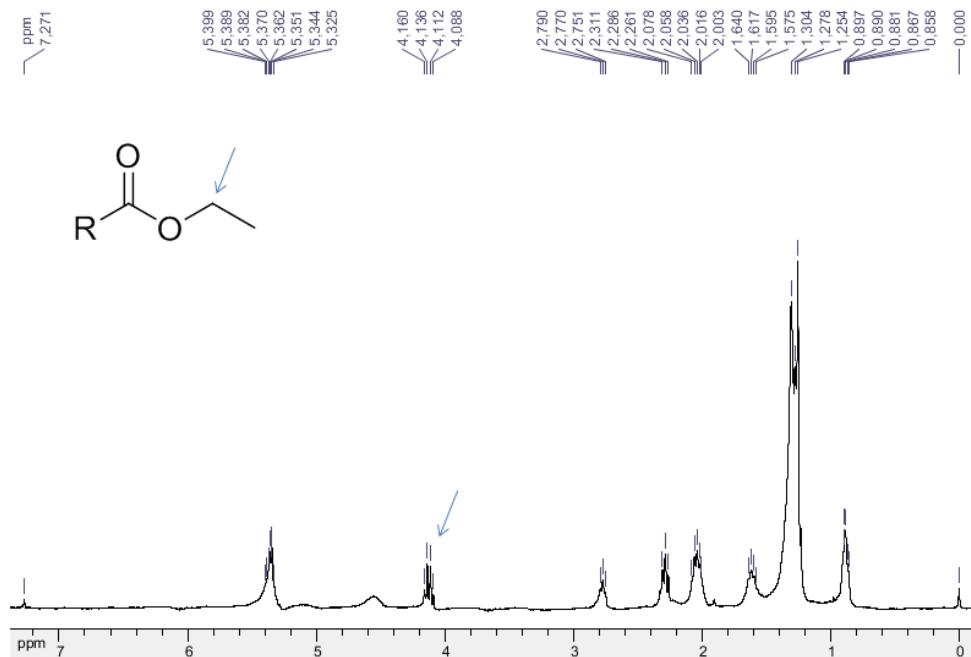


Figura 12 Espectro de RMN de ¹H do éster etílico derivado do óleo de maracujá refinado (CDCl₃, 300 MHz).

As conversões obtidas foram acima de 99% para os ésteres metílico e etílico.

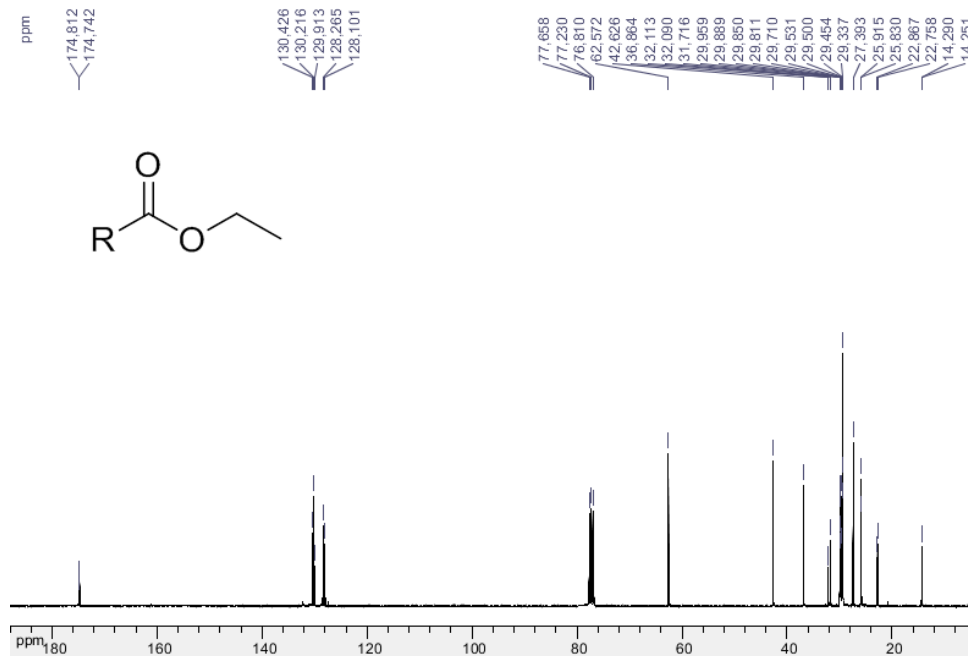


Figura 13 Espectro de RMN de ¹³C do éster etílico graxo (CDCl₃, 75 MHz).

A quantificação da conversão das reações de transesterificação (tanto metanólise quanto etanólise do óleo vegetal) foi determinada analisando os espectros de RMN de ¹H. Neste método, faz-se a relação da área dos sinais dos hidrogênios metilênicos ligados ao

oxigênio da porção éster (A_1), pertencentes aos ésteres graxos, e a área dos hidrogênios metilênicos α -carbonílicos (A_2) pertencentes ao triglicerídeo:

$$\text{Convers\~ao (\%)} = 100 \times [A_1/A_2]$$

Para o éster metílico utilizam-se coeficientes para corrigir a diferença de hidrogênios presentes na molécula, ou seja, há dois hidrogênios α -carbonílicos e três hidrogênios metoxílicos. Na figura 14, tem-se o exemplo para os ésteres metílicos derivados do óleo de maracujá (GARCIA, 2006; GELBARD *et al.*, 1995).

$$\text{Convers\~ao (\%)} = 100 \times [2 A_1/ 3 A_2]$$

A_1 = área dos hidrogênios CH_3 metoxílicos do éster graxo;

A_2 = área dos hidrogênios CH_2 α -carbonílicos do triglicerídeo.

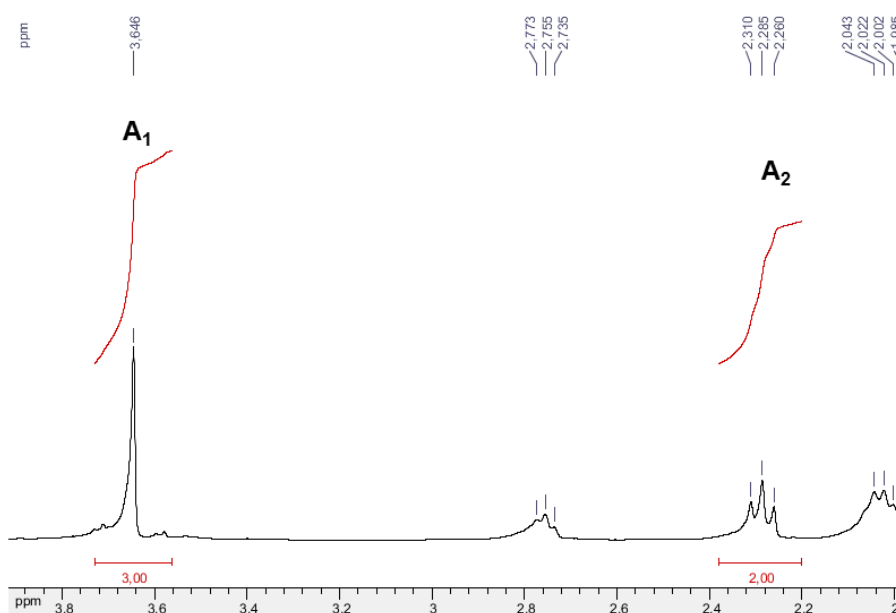


Figura 14 Espectro de RMN de ^1H do éster metílico e sinais utilizados na quantificação da transesterificação de triglicerídeos (CDCl_3 , 300 MHz).

Segundo Gelbard e colaboradores (GELBARD *et al.*, 1995) a conversão da transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários de cadeia curta pode ser assim quantificada com um erro de 2%.

Conforme observado, as equações acima citadas para determinação das conversões em reações de transesterificação de triglicerídeos mostram-se dependentes do número de hidrogênios presentes tanto no produto quanto no reagente. O número de

átomos de hidrogênio metilênicos α -carbonílicos (**A**₂) presente nos triglicerídeos é igual a 6, nos diglicerídeos é igual a 4, nos monoglicerídeos e nos ésteres monoalquílicos é igual a 2 (na região de 2,30 ppm). Se a transesterificação não for completa fica impossível afirmar em que concentração os triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos estão presentes (Figura 15).

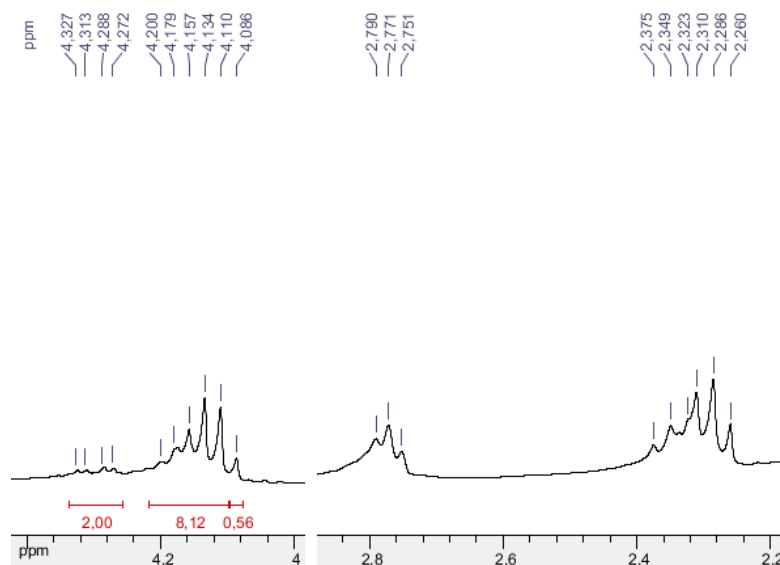


Figura 15 Espectro de RMN de ¹H de uma transesterificação etanólica incompleta (CDCl₃, 300 MHz).

Segundo Garcia (GARCIA, 2006) o componente do quarteto dos ésteres etílicos centrado em 4,08 ppm (**A'**), por não sofrer sobreposição de nenhum outro sinal, pode ser utilizado no cálculo da conversão da etanólise incompleta dos óleos vegetais relacionando-o com a área total dos hidrogênios presentes na região de 4,05-4,35 ppm (Figura 4.9), conforme equação abaixo:

$$\text{Conversão (\%)} = 100 \times [(\mathbf{A}' \times 8) / \mathbf{A}_{\text{dd+ee}}]$$

A' = Área do componente do quarteto (-CH₂OCO-) em 4,08 ppm; **A**_{dd+ee} = Área de todos os sinais entre 4,35 e 4,05 ppm.

De acordo com o espectro de RMN de ¹H da figura 4.9 a conversão para esta reação foi de aproximadamente 42%.

4.2.2 Catálise heterogênea

Apesar da catálise homogênea ser o processo mais usado para as reações de transesterificação e aminólise, nota-se um interesse crescente na descoberta de novos catalisadores heterogêneos ácidos, básicos ou enzimáticos. Isto pode ser atribuído

principalmente à facilidade de recuperação e reaproveitamento do catalisador, bem como à facilidade de purificação dos produtos obtidos; vantagens que se sobrepõem ao custo relativamente mais alto (OKORONKWO, GALAMDIMA & LEKE, 2012; LAM, LEE & MOHAMED, 2010).

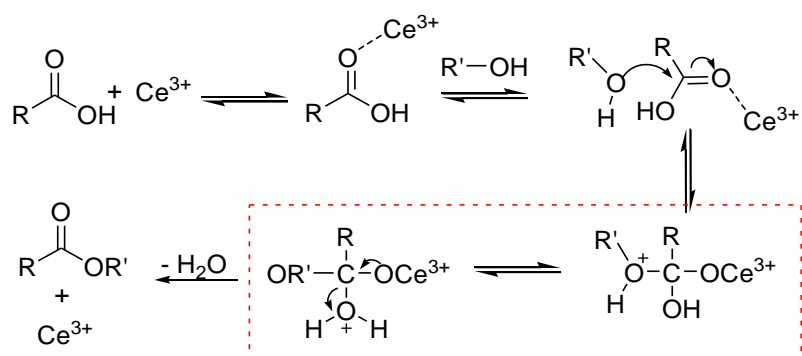
Neste trabalho foram testados catalisadores heterogêneos ácidos e básicos, já descritos na literatura, para avaliação de suas atividades catalíticas na transesterificação e aminólise do óleo de maracujá.

4.2.2.1 Obtenção, caracterização e aplicação dos catalisadores heterogêneos

4.2.2.1.1 Ce[OSO₃C₁₂H₂₅]₃.3H₂O

Os surfactantes são uma classe química de substâncias constituídas por uma porção polar e uma cadeia hidrofóbica em sua estrutura possibilitando sua interação tanto com água quanto com solventes orgânicos. Centros metálicos combinados com moléculas surfactantes levam a formação de surfactantes do tipo ácido de Lewis, capazes de catalisar várias reações orgânicas, tais como: reações aldólicas, Mannich, Michael e reações de alquilação, além de permitir que as mesmas ocorram em meio aquoso. Um bom exemplo disso são os surfactantes de cério os quais têm sido descrito como bons ativadores em reações de esterificação (GANG, XINZONG & ELI 2007).

Gang e colaboradores (GANG *et al.*, 2007) propuseram o mecanismo de ação destes compostos baseado em um mecanismo plausível para esterificações usando SiO₂/ZnCl₂. Neste mecanismo, o oxigênio carbonílico do grupo carboxílico combinado com o Ce³⁺ (ou Cu²⁺) do surfactante forma um complexo ativo que poderá sofrer ataque do oxigênio nucleofílico do álcool mais facilmente (Esquema 4.4).



Esquema 11 Proposta de mecanismo para reações de esterificações utilizando surfactantes/ácidos de Lewis como catalisadores (GANG, XINZONG & ELI, 2007).

O éster pode então ser obtido após eliminação de uma molécula de água.

Os surfactantes, quando em meio hidrofóbico, podem se organizar em clusters reversos que promoverão uma grande interface entre catalisador e o reagente. A agregação de espécies catalíticas como o Ce^{3+} na interface da reação promove uma maior eficiência na catálise (Figura 16). As moléculas de água eliminadas durante a reação podem ser isoladas do meio reacional através da formação de micelas reversas permitindo que a reação ocorra em maiores rendimentos.

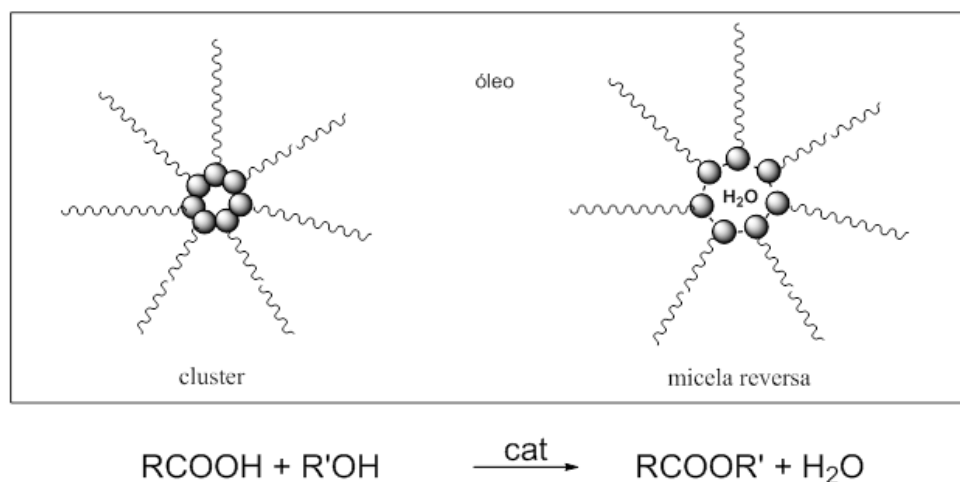


Figura 16 Representação esquemática da formação dos clusters e das micelas reversas durante a reação de esterificação (GANG *et al.*, 2007).

Guesti e colaboradores (Guesti *et al.*, 2009) propuseram a transesterificação dos triglicerídeos do óleo de soja utilizando o tris-dodecilsulfato de cério, um surfactante/ácido de Lewis, como catalisador. Após avaliarem a influência de vários parâmetros (razão molar, temperatura, tempo, quantidade de catalisador e tipo de álcool) puderam notar que o mesmo proporcionava uma conversão de até 95% na produção dos ésteres graxos etílicos ou metílicos em aproximadamente 6 horas.

Diante destes resultados, sintetizamos e utilizamos este catalisador em reações de transesterificação, aminólise direta e indireta do óleo de maracujá seguindo as mesmas condições propostas por Guesti e colaboradores (2009).

A síntese do tris-dodecilsulfato de cério foi realizada a partir das soluções dos sais de cloreto de cério heptahidratado e dodecilsulfato de sódio (SDS). A solução do SDS foi aquecida a 60°C até completa dissolução e então resfriada em banho de gelo com concomitante adição lenta da solução do sal de cério. O sólido formado foi então filtrado, seco e obtido com 87% de rendimento. A caracterização foi realizada por infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C e difração de raio-X de pó, e os dados comparados aos fornecidos pela literatura.

O espectro na região do infravermelho (Figura 4.11) do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ apresenta bandas correspondentes ao estiramento (2924 e 2859 cm^{-1}) e à deformação angular (1476 e 1372 cm^{-1}) dos grupos CH_3 e CH_2 ; à deformação angular simétrica (459 cm^{-1}) e assimétrica (589 , 602 e 623 cm^{-1}) do grupo SO_3^- e ao estiramento simétrico (857 cm^{-1}) e assimétrico (978 cm^{-1}) da ligação S-OC. O deslocamento acentuado dos modos simétricos e assimétricos, quando comparado com o espectro de SDS, pode ser atribuído a interação de ânions dodecilsulfato com o cátion Ce^{3+} .

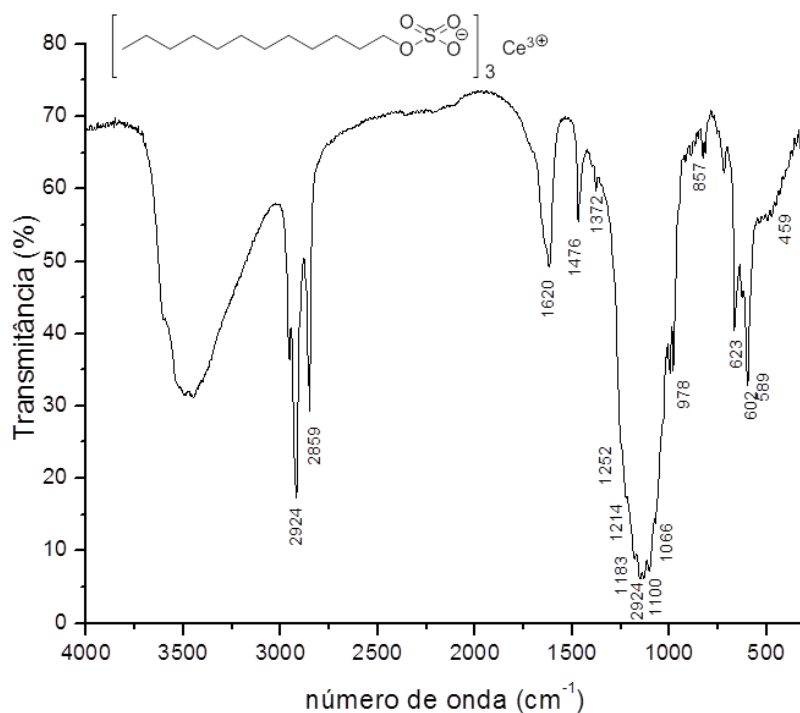


Figura 17 Espectro na região do IV do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (KBr).

No espectro de RMN de ^1H (Figura 18) do catalisador podemos observar três sinais alargados referentes aos hidrogênios dos grupos metilas (δ 0,83); metilenos (δ 1,22) e β -metilenos (δ 1,44 ppm), além de um tripleto (δ 3,62, $J = 5,7\text{ Hz}$) atribuído aos hidrogênios α -metilênicos do grupo sulfônico da cadeia alquila.

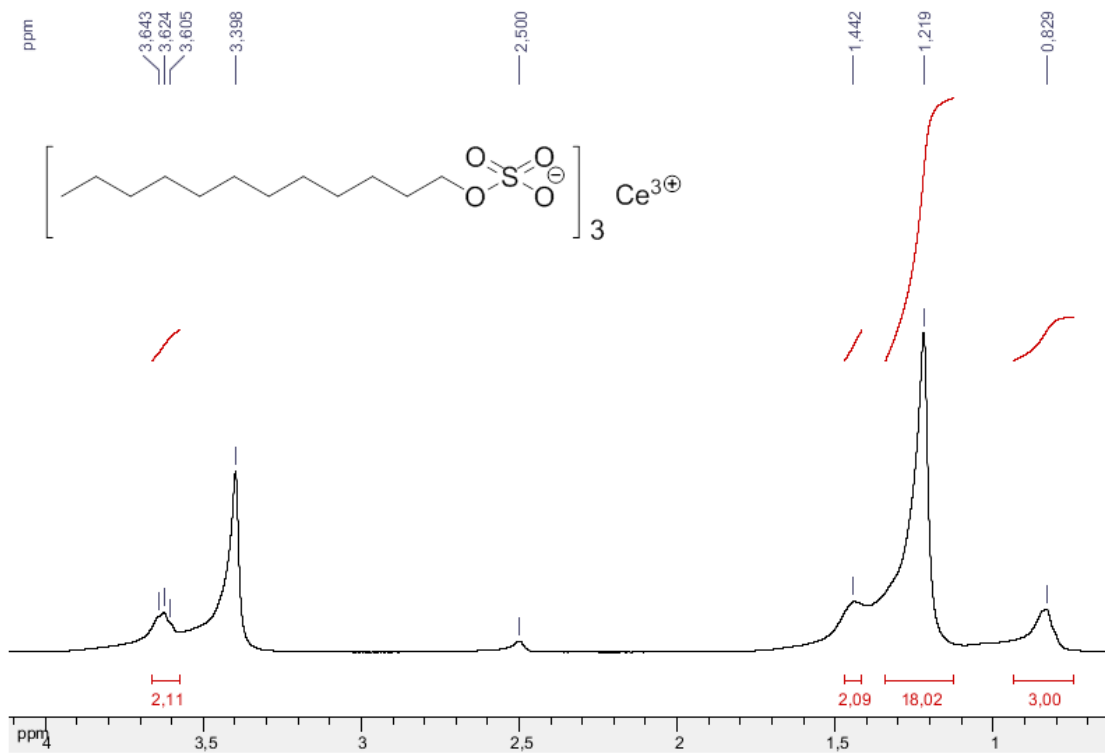


Figura 18 Espectro de RMN de ^1H do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (DMSO-d_6 , 300 MHz).

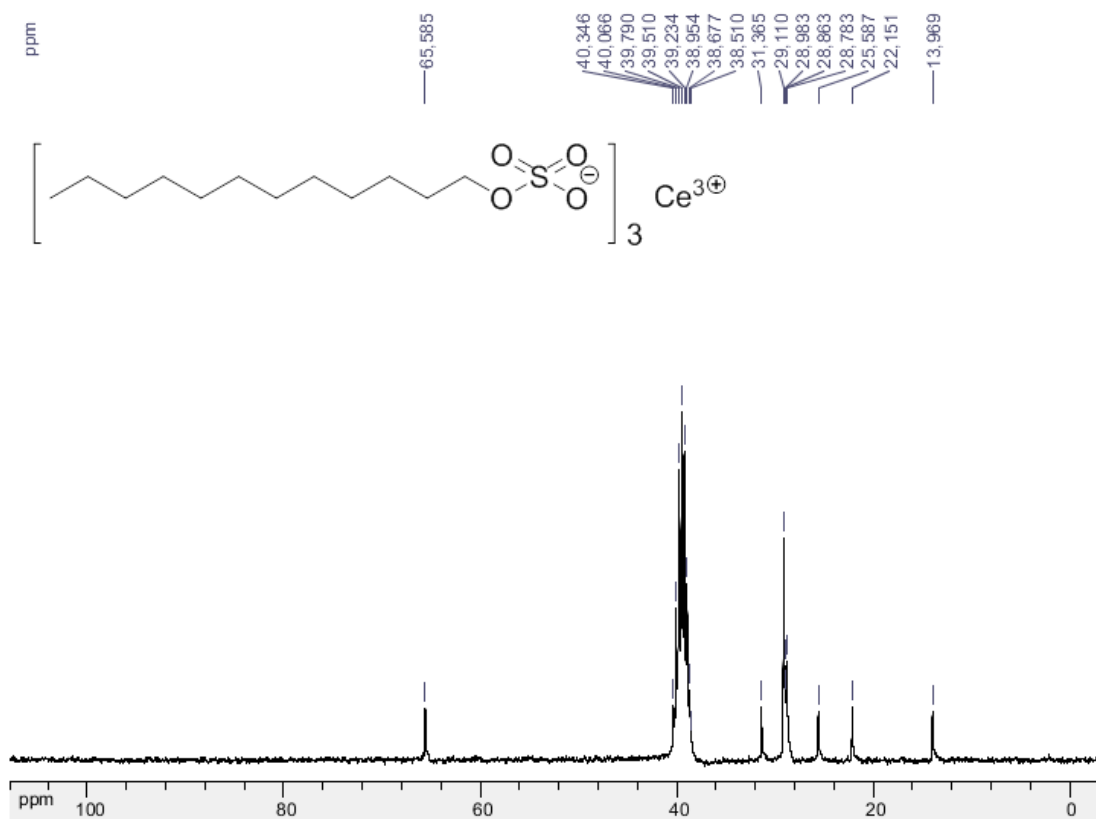


Figura 19 Espectro de RMN de ^{13}C do $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (DMSO-d_6 , 75 MHz).

No espectro de RMN de ^{13}C (Figura 19) para o mesmo catalisador podemos notar sinais em campo baixo atribuídos aos carbonos metila e metilenos (δ 13,9-31,4), bem como, um sinal mais desblindado referente ao carbono α -metilênico ao grupo sulfônico da cadeia alquila (δ 65,6).

Os padrões da difração de raio-X de pó (Figura 20) de $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ são característicos de arranjos lamelares e mostram reflexos fortes em ângulos de difração inferiores a $2\theta = 6,54^\circ$, $13,00^\circ$ e $14,85^\circ$, conforme descrito na literatura (Guesti *et al.*,2009).

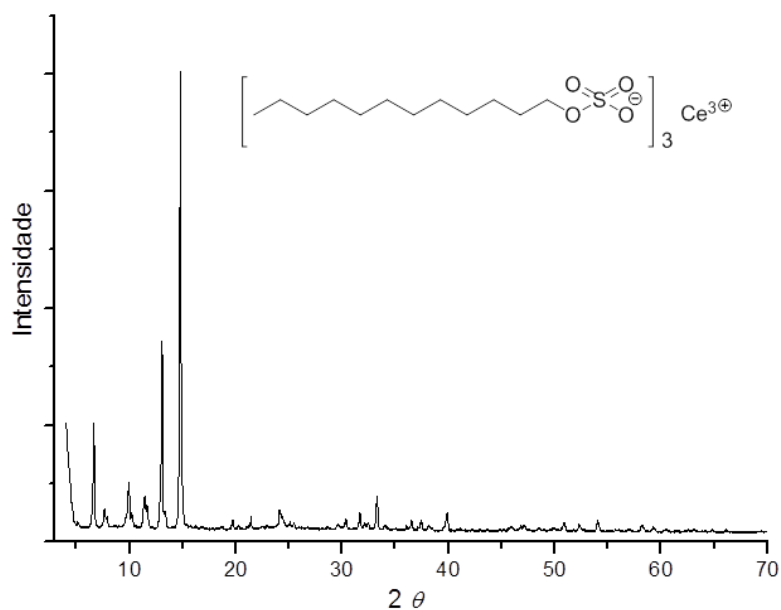


Figura 20 Difrátograma de pó do catalisador $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ (radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA)).

O catalisador $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ foi utilizado em reações de transesterificação metanólica e etanólica, na presença de excesso de álcool (6 equivalentes molares), 10% m/m de catalisador: triglicerídeo, sob aquecimento convencional por 12 horas levando a formação apenas do éster metílico com conversão de 76% (Tabela 4).

Tabela 4 Conversões obtidas para a transesterificação utilizando o catalisador $\text{Ce}[\text{DS}]_3$

	Conversão (%)
Metanólise	76
Etanólise	-

É importante ressaltar que o catalisador deve ser ativado poucas horas antes de sua utilização (2-4 horas) para que haja um bom rendimento na transesterificação (76%), já que experimentos com $\text{Ce}[\text{DS}]_3$ ativado 4 dias anteriores à sua apresentaram baixa conversão (18%). Essa menor conversão obtida pode estar associada ao fato do

catalisador higroscópico, absorver água da atmosfera fazendo com que sua atividade catalítica fique reduzida.

O tempo reacional superior (12 horas) e a conversão (76 %) inferior obtidos neste trabalho quando comparados ao da literatura podem ser justificados pela ativação incompleta ou de forma não efetiva do catalisador, bem como a composição química do óleo utilizado. No trabalho descrito por Guesti e colaboradores (Guesti *et al.*, 2009) o óleo de soja refinado comercial utilizado levou a conversões superiores a 90% em aproximadamente 4 horas.

Este catalisador também foi empregado para síntese de amidas graxas, partindo ora do triglicerídeo, ora do éster etílico graxo. As reações foram realizadas sob agitação e refluxo por 28 horas, mantendo-se a proporção 10% m/m para o catalisador/triglicerídeo. A proporção 6:1 amina: triglicerídeo e 2:1 amina: éster foi utilizada para tais reações, respectivamente. A taxa de conversão das amidas graxas foi obtida a partir dos espectros de RMN de ^1H . Para tal foi utilizada a razão entre as áreas dos hidrogênios metilênicos - CH_2NCO (3,3-3,4 ppm) da amida graxa sobre a área dos hidrogênios metilênicos - OCOCH_2 - (2,1 ppm) do éster graxo ou triglicerídeo. A razão entre as áreas foi convertida em porcentagem. As conversões variaram de 60 a 100% (Tabela 5). Somente a amida graxa derivada da monoetanolamina foi obtida na reação de aminólise indireta, cujo material de partida é o éster graxo obtido do óleo vegetal. Esse resultado pode estar associado ao menor impedimento estérico, quando comparado a dietanolamina, e a maior estabilidade térmica quando comparada a *N,N*-dimetiletilenodiamina.

Tabela 5 Conversões obtidas para a aminólise utilizando o catalisador $\text{Ce}[\text{DS}]_3$

		Amina (mol/mol)	Conversão (%)
Aminólise direta	Monoetanolamina	6	>99
	Dietanolamina	6	>99
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	6	65
Aminólise indireta	Monoetanolamina	2	60
	Dietanolamina	2	-
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	2	-

As amidas foram caracterizadas por IV, RMN de ^1H e ^{13}C . No espectro de RMN de ^1H das amidas graxas derivadas da monoetanolamina (Figura 21), podemos observar um sinal largo em 6,14 ppm atribuído ao hidrogênio da função amida; um tripleto em 3,71 ppm referente aos hidrogênios metilenos ligados ao oxigênio da função álcool e um quarteto ($J = 5,2$ Hz) centrado em 3,40 ppm referente aos hidrogênios metilenos ligados

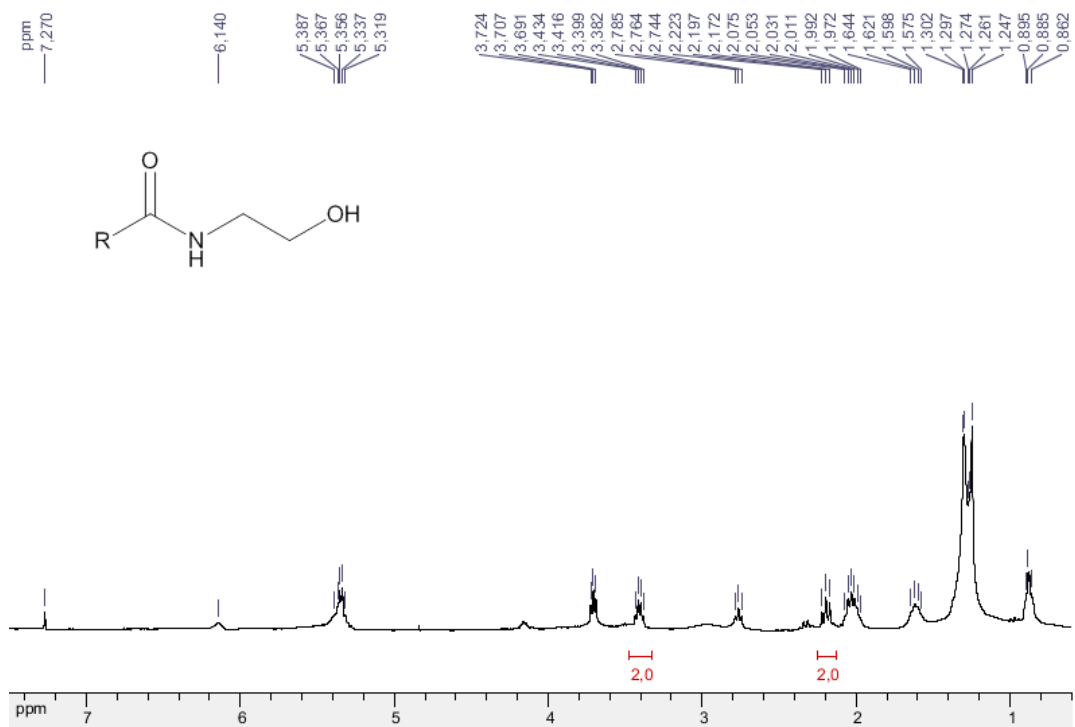


Figura 21 Espectro de RMN de ^1H da monoetanolamida graxa (CDCl_3 , 300 MHz).

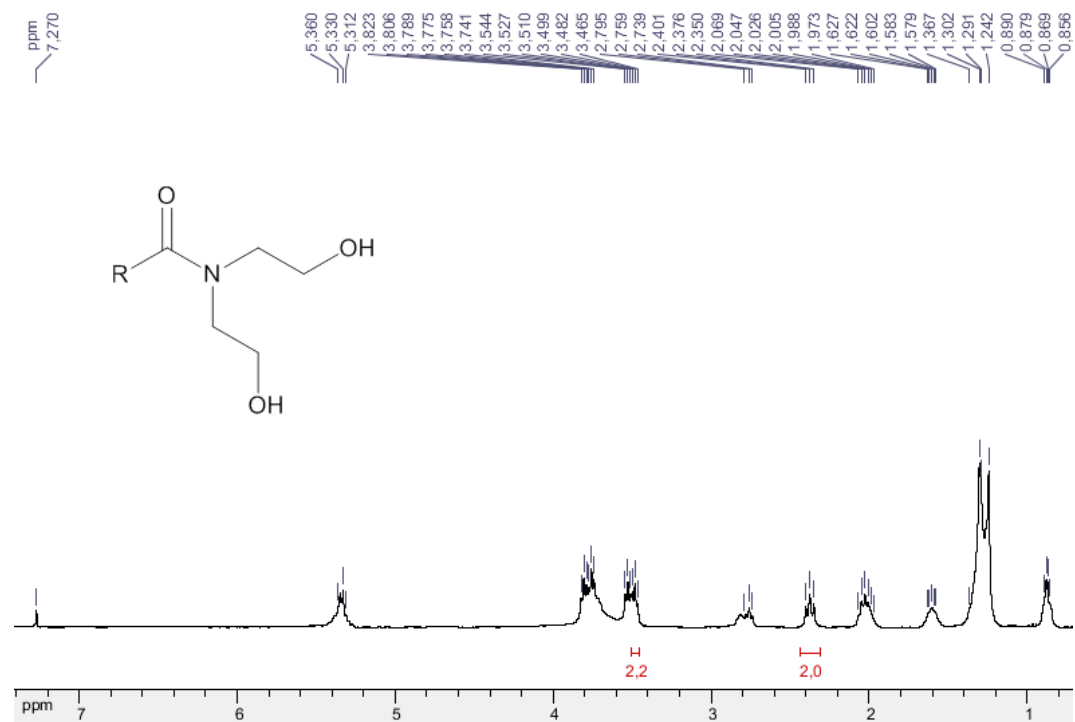


Figura 22 Espectro de RMN de ^1H da dietanolamida graxa (CDCl_3 , 300 MHz).

diretamente ao nitrogênio. Não foram observados os duplo-dupletos referentes aos hidrogênios metílenos da porção glicerol na região de 4,11- 4,32 ppm confirmando a ocorrência da reação.

No espectro de RMN de ^1H da mistura de amidas graxas derivada da dietanolamina (Figura 22), podemos observar dois tripletos centrados em 3,49 e 3,53 ppm referentes aos hidrogênios metilênicos $-\text{CH}_2\text{NCO}-$ e um multipletto centrado em 3,74 ppm referente aos hidrogênios metilênicos $-\text{CH}_2\text{OH}-$.

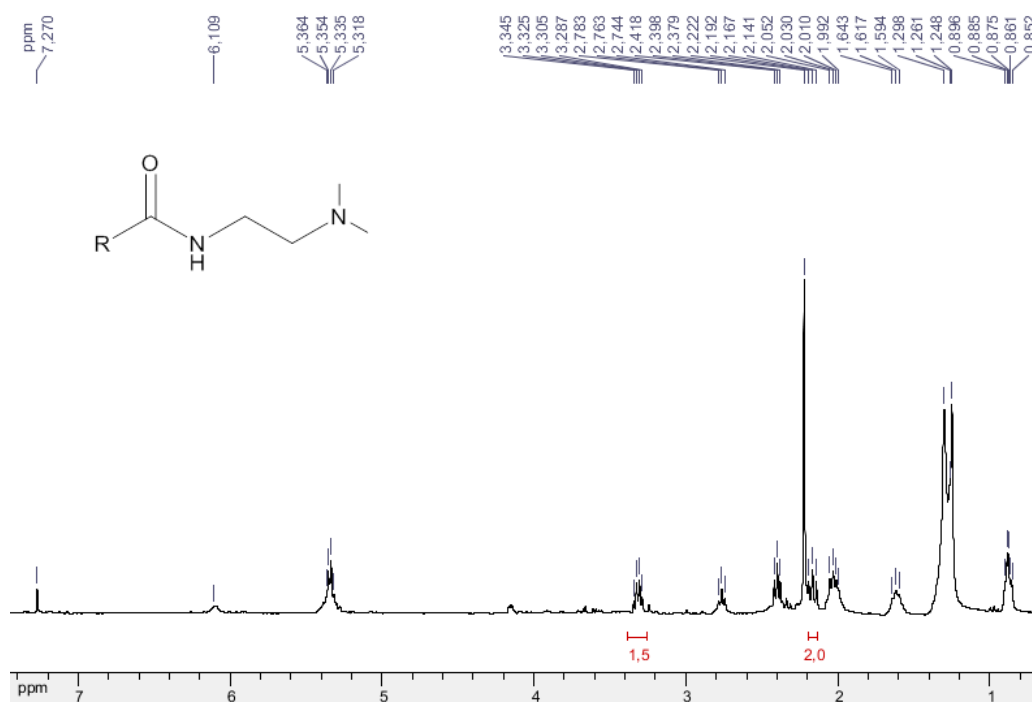


Figura 23 Espectro de RMN de ^1H da N,N -dimetiletilenodiamida graxa (CDCl_3 , 300 MHz).

No espectro de RMN de ^1H das amidas derivadas da N,N -dimetiletilenodiamina (Figura 23) podemos observar, um sinal largo em 6,11 ppm atribuído ao hidrogênio da função amida; um quarteto ($J = 5,2$ Hz) centrado em 3,32 ppm referente aos hidrogênios do carbono metilênicos ligado ao nitrogênio da função amida ($-\text{CH}_2-\text{NCO}$), um triplete ($J = 6,0$ Hz) em 2,39 ppm atribuído aos hidrogênios metilênicos do carbono ligado ao nitrogênio da função amina ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$); bem como um simpleto em 2,22 ppm referente aos hidrogênios metilas ligados ao nitrogênio da função amina ($-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

4.2.2.1.2 $K_4Zn_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O \cdot 2(t-BuOH)$

Catalisadores de cianeto metálico duplo (DCM) possuem estruturas análogas as zeólitas: são sólidos microporosos e cristalinos com propriedades de troca catiônica, que podem atuar como catalisadores heterogêneos em síntese orgânica (LAM, LEE E MOHAMED, 2010), como por exemplo na transesterificação de triglicerídeos (SREEPRASANTH *et al.*, 2006).

Os DCM's são, em sua grande maioria, preparados pela reação entre um sal de metal, tal como cloreto de zinco, e um hexacianometalato. Catalisadores mais ativos podem ser preparados na presença de um agente complexante de baixo peso molecular, álcoois ou ésteres, que irá se comportar como um ligante orgânico (LIU *et al.*, 2003). A adição de polímeros de grande peso molecular, assim como derivados de polietilenoglicóis (PEG), causa a diminuição da cristalinidade e promovem um aumento na atividade catalítica (LIU *et al.*, 2003).

Para a reprodução da síntese deste catalisador foram utilizadas soluções de hexacianoferrato de tetrapotássio triidratado (0,25 M; $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$), de cloreto de zinco em água/*t*-butanol e de *poli*(etilenoglicol)-*bloco-poli*(propilenoglicol)-*bloco*-(polietilenoglicol) em água/*t*-butanol. As soluções dos sais foram misturadas e permaneceram sob agitação e aquecimento a 50°C por 1 hora. A mistura foi então adicionada à solução polimérica, que permaneceu sob agitação por 1 hora. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada por várias vezes a fim de retirar o excesso de íons não complexados. O material foi utilizado após ativação a 180°C por 4 horas.

O espectro na região de infravermelho deste complexo (Figura 24) fornece evidências da presença do álcool *t*-butanol com bandas em 3634, 2925, 1452-1256 e 1084 cm^{-1} referentes ao estiramento O-H e C-H; a deformação angular assimétrica de C-H dos grupos metila e ao estiramento C-H em grupamentos *t*-butilas, respectivamente.

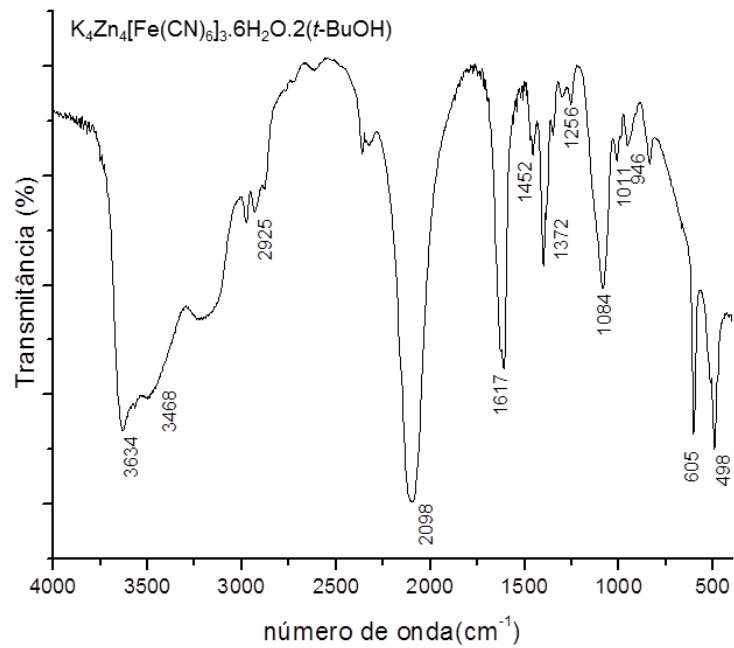


Figura 24 Espectro na região do infravermelho do catalisador Fe-Zn (KBr).

O DCM sintetizado exibiu densos e nítidos picos no difratograma de pó em $2\theta = 18,9^\circ$; $22,9^\circ$; $25,4^\circ$; $28,7^\circ$ e $29,9^\circ$, o que mostra um grau de cristalinidade (Figura 25), conforme descrito na literatura (SREEPRASANTH *et al.*, 2006).

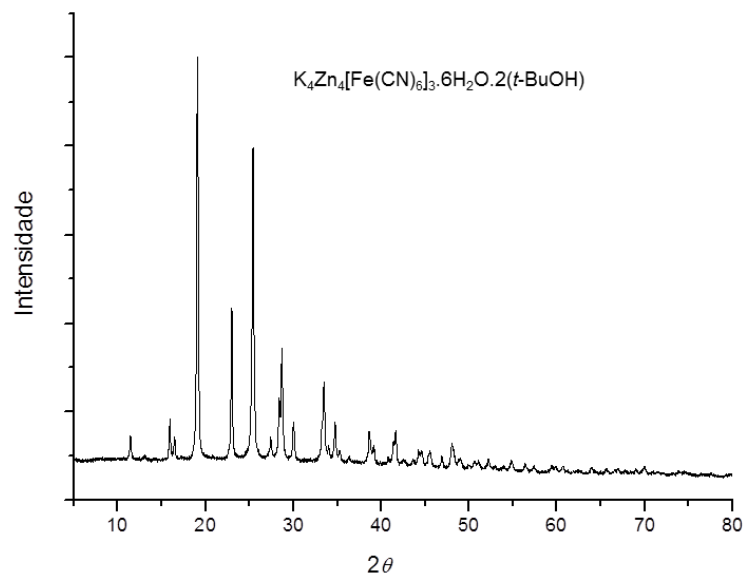


Figura 25 Difratograma de pó do catalisador Fe-Zn (radiação $Co K\alpha$ (35 kV/40 mA)).

A técnica de microscopia eletrônica por varredura tem como princípio de funcionamento a irradiação de um fino feixe de elétrons. A interação deste feixe com a superfície da amostra fornece uma série de radiações que são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, fótons, entre outros. O MEV utiliza os sinais de elétrons secundários e retroespalhados para fornecer a imagem estrutural do composto. Os elétrons secundários fornecem a topografia da superfície da amostra e são responsáveis pela alta resolução da imagem, já os elétrons retroespalhados fornecem a imagem característica de mudança de composição (De DAVID, 2007).

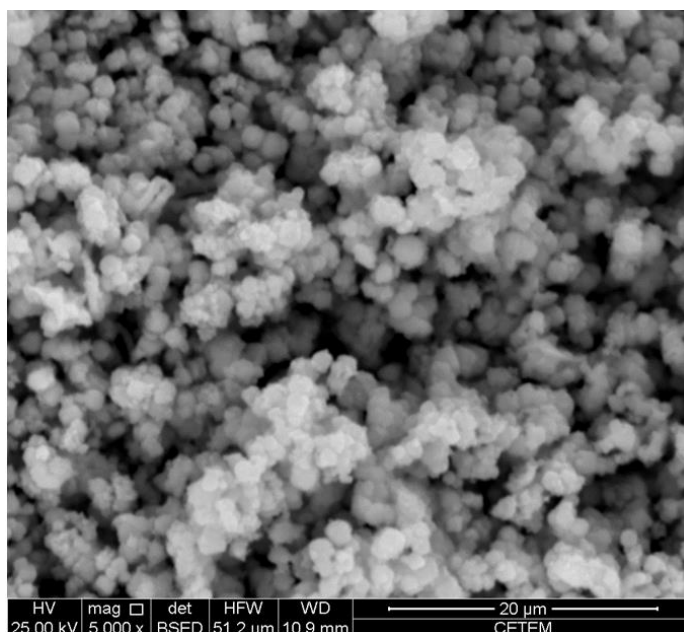


Figura 26 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Fe-Zn.

Em acordo com a literatura (SREEPRASANTH *et al.*, 2006), a microscopia eletrônica de varredura revelou que estes complexos de Fe-Zn apresentam uma morfologia esférica e partículas de tamanho médio igual a 1,14 µm (Figura 26).

Após a caracterização, o catalisador foi utilizado nas reações de transesterificação, como descrito por Sreeprasanth e colaboradores (SREEPRASANTH *et al.*, 2006), bem como nas reações de amidação direta e indireta do óleo de maracujá.

As reações ocorreram em autoclaves de teflon. Para a transesterificação foram utilizados 15 equivalentes molares de álcool em relação ao óleo de maracujá refinado, enquanto para amidação foram utilizados 10 equivalentes molares das aminas em relação ao óleo. O catalisador foi utilizado na proporção de 3% m/m em relação ao triglicerídeo. A mistura reacional foi levada à uma estufa digital em uma rampa de temperatura que variou de 80°C a 140°C em um intervalo de 5 horas, seguido do resfriamento em um intervalo de

3 horas, totalizando 8 horas de reação. A mesma foi então resfriada por 3 horas até atingir temperatura ambiente. O catalisador foi removido por filtração e as soluções submetidas à extração em diclorometano/água. As amidas graxas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . Os resultados obtidos encontram-se na tabela 6.

As sínteses realizadas em autoclaves de teflon e submetidas a uma estufa com controle de temperatura recebem o nome de reação solvotérmica, quando há o uso de solventes (reação de transesterificação) e térmica quando não há o uso de solventes (reações de aminólise).

Tabela 6 Conversões obtidas para a transesterificação utilizando o catalisador Fe-Zn

	Conversão (%)
Metanólise	88
Etanólise	80

A conversão de 88% obtida para a reação de metanólise do óleo de maracujá encontra-se inferior a conversão obtida para o óleo de girassol (96,5%) descrito por Spessant e colaboradores, o que pode ser atribuído à composição química diferente dos óleos. Quanto aos demais experimentos, não há dados na literatura para comparação.

O catalisador Fe-Zn mostrou-se também eficiente para as reações de aminólise, que serão discutidas posteriormente (Tabela 7), promovendo conversões que variaram de 82->99%, destacando a aminólise indireta com conversões quantitativas na presença das três diferentes aminas.

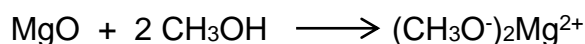
Tabela 7 Conversões obtidas para a aminólise utilizando o catalisador Fe-Zn

		Conversão (%)
Aminólise direta	Monoetanolamina	88
	Dietanolamina	>99
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	82
Aminólise indireta	Monoetanolamina	>99
	Dietanolamina	>99
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	>99

4.2.2.1.3 $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{0,5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$

A possibilidade de substituir bases fortes como o NaOH utilizadas na catálise homogênea por sólidos básicos (tais como óxidos de metais alcalinos, óxidos mistos de alumínio-magnésio) que promoveriam a catálise heterogênea tem despertado bastante

interesse. Entretanto, a maioria das bases relatadas na literatura são classificadas como bases de Lewis. Estas bases, como por exemplo, o óxido de magnésio podem reagir com espécies polares como o metanol e o glicerol presentes na mistura reacional, destruindo o catalisador sólido e formando outras espécies catalíticas que podem agir como catalisadores homogêneos (metoxilato de magnésio), conforme o esquema 12 abaixo (YAN *et al.*, 2009).



Esquema 12 Bases heterogêneas de Lewis na presença de metanol, fornecendo metoxilato de magnésio (base homogênea).

As hidrotalcitas ou camadas duplas de hidróxido (LDH) são argilas aniônicas básicas encontradas na natureza com a fórmula geral $[M_{(1-x)}^{Z+}M^{3+}(\text{OH}_2)]^{b+} (A_b^{n-}/n) \cdot M \text{H}_2\text{O}$, onde M^{Z+} é um cátion mono ou divalente e A_b^{n-} é um ânion monovalente. O primeiro trabalho a citar o uso de hidrotalcitas nas reações de transesterificação como catalisador foi o de Helwani (HELWANI *et al.*; 2009) e colaboradores. Além da força da base comparável ao NaOH, as hidrotalcitas Mg-Al possuem poros largos que resultam numa atividade catalítica interessante para reações que possuem o triglicerídeo como substrato (SHARMA, SING & KORSTAD, 2011), uma vez que estas são moléculas de grande dimensão relativa.

Shumaker e colaboradores (SHUMAKER *et al.*, 2008) descrevem o uso de hidrotalcitas a base de Li-Al como potenciais catalisadores para reações de transesterificação de triglicerídeo em metanol levando a conversões acima de 98% em aproximadamente 3 horas, o que despertou o interesse de nosso grupo de pesquisa. Estas hidrotalcitas apresentaram melhor desempenho catalítico que mostram-se mais eficazes que as derivadas de Mg-Al por serem mais básicas.

O catalisador foi preparado em laboratório a partir de soluções dos sais de sulfato de alumínio e carbonato de lítio, bem como de uma solução de hidróxido de lítio. Após a ativação em mufla a 450°C por 2 horas o sólido obtido foi caracterizado por IV, DXR, MEV e utilizado nas reações de transesterificação/ amidação.

O espectro na região de infravermelho (Figura 27) revelou uma banda de absorção larga em torno de 3441 cm^{-1} atribuídas ao estiramento O-H, referentes à camada de hidróxido de sódio e à água intercalar. As principais bandas a serem observados são aquelas referentes ao íon carbonato (1646, 1399, 1000, 869 cm^{-1}) e Al-O (730, 532 cm^{-1}).

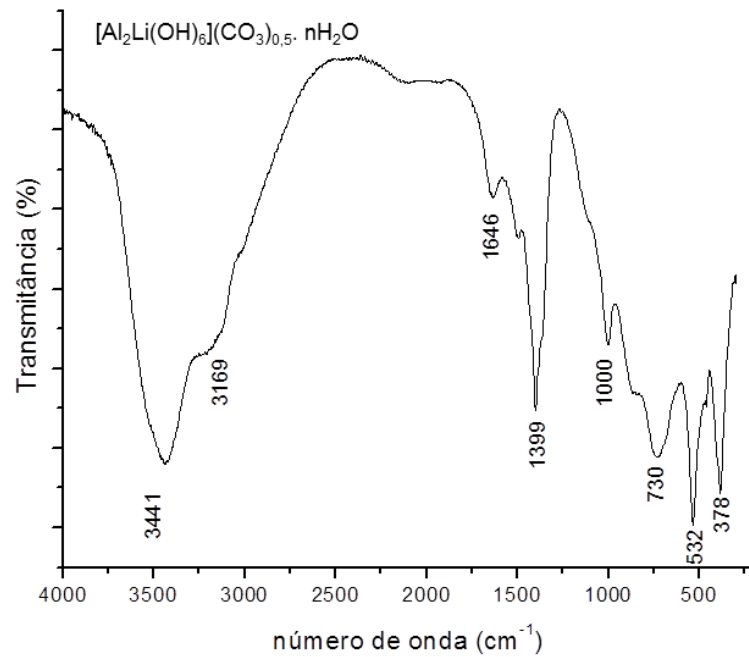


Figura 27 Espectro na região do IV para o catalisador Al-Li (KBr).

O difratograma (Figura 28) foi consistente com a presença do composto $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e mostra reflexões em ângulos de difração em $2\theta = 13,8^\circ, 23,5^\circ, 27,8^\circ, 41,9^\circ, 55,9^\circ$ e $75,1^\circ$, conforme descrito na literatura (SHUMAKER *et al.*, 2008).

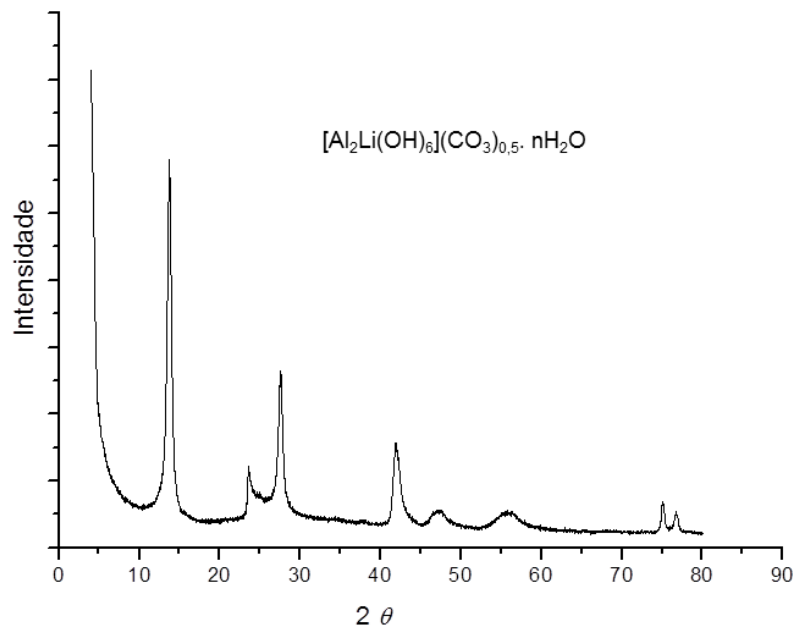


Figura 28 Difratograma de pó do catalisador Al-Li (radiação $\text{Co K}\alpha$ (35 kV/40 mA)).

O MEV obtido para o catalisador $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6](\text{CO}_3) 0,5. \text{nH}_2\text{O}$, mostra a presença de plaquetas, muitas das quais estão na forma hexagonal (Figura 29). Esta morfologia é típica de compostos tipo hidrotalcita bem cristalizadas.

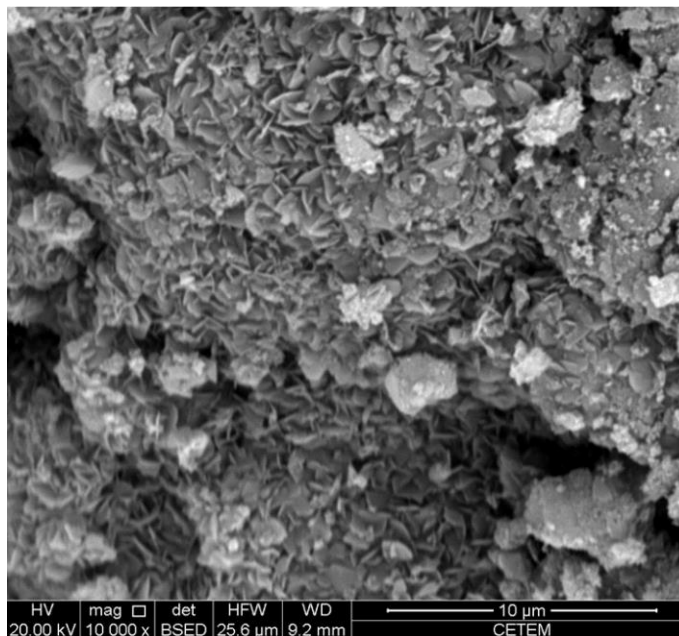


Figura 29 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Al-Li.

Após sua caracterização, o catalisador foi utilizado na proporção de 3% m/m em relação ao triglicerídeo, e o álcool/amina na proporção de 6 equivalentes molares, sob agitação lenta e aquecimento convencional. As reações tiveram tempo médio de 16 horas para a transesterificação e 18 horas para a amidação direta e indireta (Tabela 8).

Tabela 8 Conversões obtidas para a transesterificação e aminólise utilizando o catalisador Fe-Zn

		Conversão (%)
Alcoólise	Metanol	>99
	Etanol	-
Aminólise direta	Monoetanolamina	>99
	Dietanolamina	>99
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	>99
Aminólise indireta	Monoetanolamina	65
	Dietanolamina	38
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	75

Apesar da alta conversão obtida para a reação de transesterificação utilizando metanol, a transesterificação etanólica não ocorreu. As reações de amidação direta

levaram a conversões quantitativas, enquanto para a aminólise indireta a conversão foi inferior, variando de 38-75%.

4.2.2.1.4 ZnO.La₂CO₅.LaOOH

Óleos vegetais ricos em ácidos graxos livres tem-se mostrado um problema para reações de transesterificação quando catalisadores básicos convencionais são empregados. Para contornar tal situação são realizadas duas etapas catalíticas: a primeira consiste na esterificação catalisada por ácido, no qual os ácidos graxos livres são transformados em ésteres graxos, o que minimiza a formação de sabões; enquanto a segunda etapa promove a transesterificação catalisada por base (SAMIOS *et al.*, 2009).

Este processo requer estágios de lavagens e separações, além do ácido e base utilizados geralmente serem fortes e corrosivos (VICENTE, MARTÍNEZ & ARACIL, 2004).

A fim de tentar solucionar o problema, uma nova classe de catalisadores heterogêneos, mais tolerantes a água e a ácidos graxos livres e que possa catalisar simultaneamente estas duas reações (esterificação e transesterificação) tem sido desenvolvida.

Yan e colaboradores (2009) sintetizaram e testaram vários óxido mistos de ZnO-La₂O₃ com diferentes razões de Zn:La e confirmaram que os oxigênios ligados aos metais se comportavam como bases de Lewis, enquanto os íons metálicos (Zn²⁺ e La³⁺), como ácido de Lewis. Segundo Yan e colaboradores a proporção entre os sítios ácidos interferem na atividade catalítica, bem como o uso do álcool em excesso desloca o equilíbrio no sentido de formação dos produtos. Os mecanismos de reação simultânea para esterificação e transesterificação propostos por Yan e colaboradores estão representados na figura 30.

A interação entre o oxigênio carbonílico do ácido graxo e os sítios metálicos presentes promove a ativação do carbono carbonílico para o ataque do nucleófilo que favorecem o ataque do álcool, levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este elimina uma molécula de água para formar o éster metílico.

Na proposta de transesterificação o álcool é adsorvido no sítio catalítico básico produzindo o ânion alcóxido que ataca o carbono carbonílico do éster graxo levando a formação de um intermediário tetraédrico. Este intermediário se decompõe em um éster e um alcóxido (Figura 30).

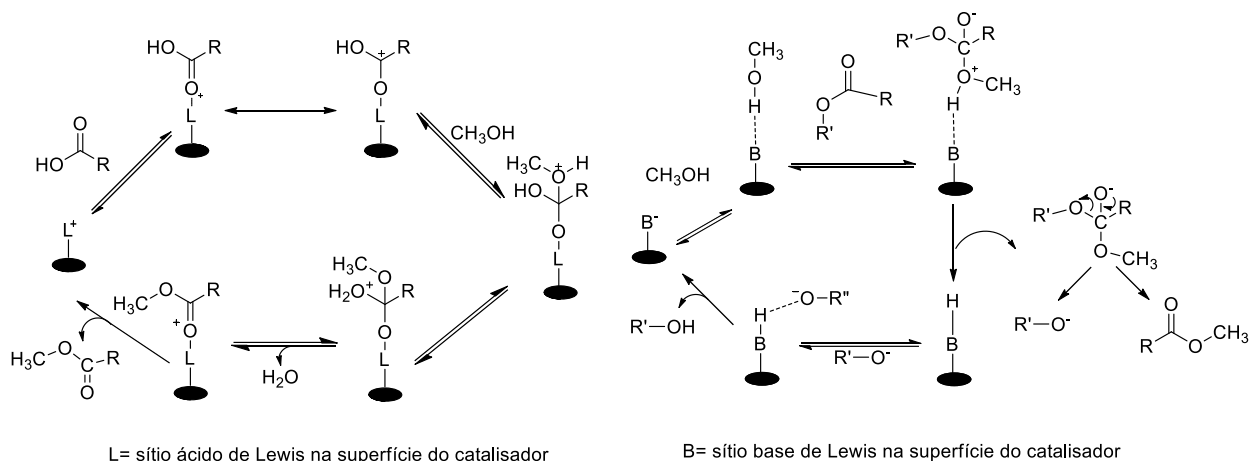


Figura 30 Proposta mecanística para as reações simultâneas de esterificação e transesterificação, simultaneamente (Adaptado de Yan et al., 2009).

Para a reprodução da síntese do catalisador foram preparadas soluções de nitrato de zinco (2M, $Zn(NO_3)_2$), nitrato de lantânio (1M, $La(NO_3)_3$) e uréia (2M). Estas foram misturadas e permaneceram sob agitação e refluxo por 4h. O método de coprecipitação homogênea levou a formação do precipitado com 80% de rendimento. O sólido obtido foi então filtrado e seco a $150^\circ C$ por 8 horas. A calcinação do composto foi realizada a $400^\circ C$ (Yan et al., 2009).

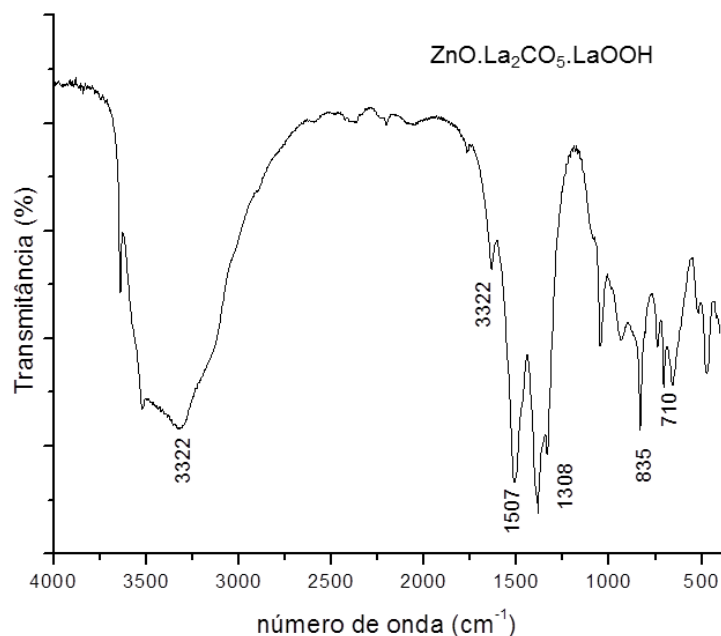


Figura 31 Espectro na região do IV para o catalisador Zn-La (KBr).

O espectro na região do infravermelho do catalisador de Zn-La está apresentado na figura 31. As bandas em 3322 cm^{-1} referem-se ao estiramento O-H; em 1633 e 1402

cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento assimétricas e simétricas dos grupos carboxilatos coordenados.

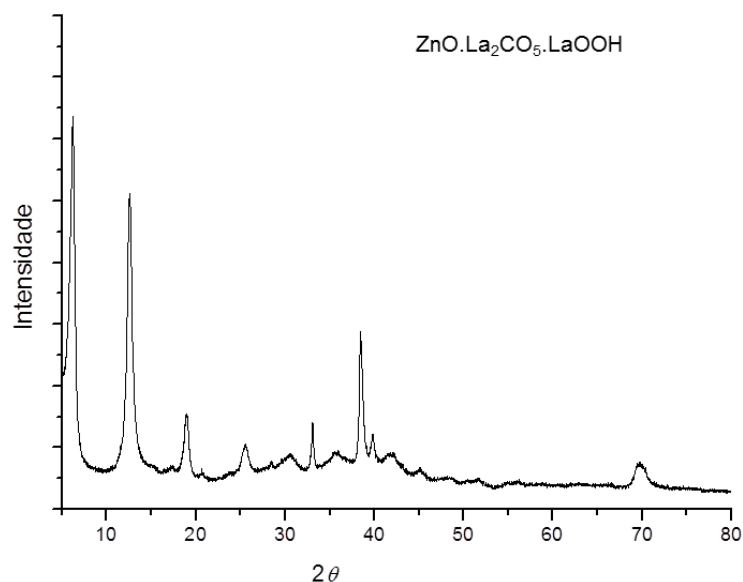


Figura 32 Difratoograma de pó do catalisador Zn-La (radiação Co K α (35 kV/40 mA)).

O difratograma de raio-X de pó obtido para o catalisador encontra-se de acordo com a literatura (Yan *et al.*, 2009) (Figura 32). O tamanho das partículas e a morfologia de La-Zn são mostrados na figura 33. Observam-se partículas pequenas e algumas grandes agregações.

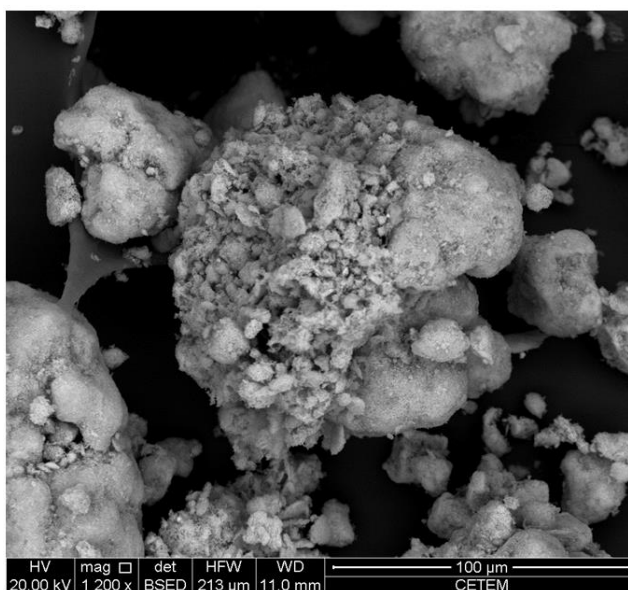


Figura 33 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador Zn-La.

Após a ativação, o catalisador foi utilizado em reações de transesterificação do óleo de maracujá refinado, em autoclave de teflon aquecido em uma estufa digital por 3,2 horas a 180°C. O álcool foi utilizado na proporção de 36 equivalentes, enquanto o catalisador encontrava-se na concentração de 2,3 % m/m, ambos em relação ao triglicerídeo. O uso de autoclaves de teflon em estufa digital veio para substituir o reator Parr 4575 HT/HP, utilizado por Yan e colaboradores, uma vez que não temos o mesmo disponível em nosso laboratório. O reator Parr tem a função de aumentar a pressão, a mesma dos reatores solvotérmicos, entretanto no primeiro a reação pode ser mantida sob agitação.

Segundo dados da literatura, a temperatura de reação neste sistema deve ser limitada ao intervalo de 170-220°C a fim de favorecer as reações de transesterificação e esterificação simultâneas, enquanto limita a reação de hidrólise do triglicerídeo. A conversão obtida foi superior à descrita na literatura para a reação de metanólise do triacilglicerol (Tabela 4.8).

O Zn-La também foi utilizado para amidação direta e indireta mantendo a proporção do catalisador (2,3% m/m do triglicerídeo), mas reduzindo a proporção da amina para 3 equivalentes. As amidas graxas também foram obtidas com conversões satisfatórios variando entre 36->99% (Tabela 9).

Tabela 9 Conversões obtidas para a transesterificação e aminólise utilizando o catalisador Fe-Zn

		Conversão (%)
Alcoólise	Metanol	>99
	Etanol	-
Aminólise direta	Monoetanolamina	>99
	Dietanolamina	>99
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	80
Aminólise indireta	Monoetanolamina	87
	Dietanolamina	36
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	>99

4.2.2.1.5 Ácido *poli*(divinilbenzeno) sulfônico

Resinas de troca iônica são copolímeros macroporosos de divinilbenzeno e estireno, com grupos sulfônicos ácidos. São insolúveis na grande maioria dos solventes e capazes de promover trocas iônicas específicas dentro do próprio polímero com íons em meios reacionais (ÖZBAY, OKTAR & TAPAN, 2008). Estas características permitem que

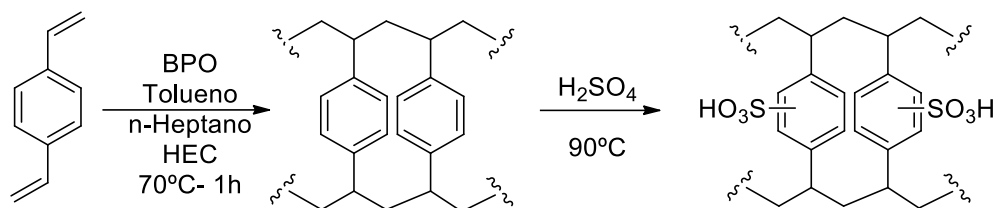
estes compostos sejam utilizados como catalisadores heterogêneos em meios reacionais aquosos e orgânicos polares ou apolares.

A atividade catalítica de resinas sulfônicas depende de vários parâmetros físico-químicos, que por sua vez podem ser controlados pela metodologia de síntese utilizada. Tais parâmetros como densidade de ligações cruzadas da rede polimérica, distribuição e concentração local dos grupos sulfônicos, bem como diâmetro médio do poro podem ser considerados fatores importantes (COUTINHO & REZENDE, 2001).

Como descrito por Rezende e colaboradores (REZENDE *et al.*, 2008), resinas derivadas do divinilbenzeno sulfonado apresentam considerável atividade catalítica. Estas resinas podem ser obtidas pela polimerização do divinilbenzeno em suspensão aquosa seguida da sulfonação do sólido obtido em presença de ácido sulfúrico concentrado e aquecimento, levando a catalisadores que promovem até 97% de conversão em reações de transesterificação metanólica em tempo médio de 6 horas. Diante dos resultados descritos, este catalisador foi reproduzido em laboratório e utilizado neste trabalho.

Para a síntese do suporte polimérico foram usados hidroxietilcelulose para estabilizar a suspensão e cloreto de sódio para diminuir a solubilidade dos monômeros em água. O iniciador polimérico foi o peróxido de benzoíla (BPO). A fase orgânica preparada dissolvendo-se o BPO e o divinilbenzeno, seguida da mistura de solventes na proporção 1:1 de tolueno e *n*-heptano foi então homogeneizada, dispersa na fase aquosa e aquecida a 70°C por 30 horas. As pérolas de *poli*-DVB foram então filtradas sob pressão reduzida e lavadas com água deionizada duas a três vezes. A mistura foi agitada por 30 minutos a 50°C e filtrada à quente em funil de Buchner sob pressão reduzida. O sólido foi seco em estufa.

Ao suporte polimérico adicionou-se ácido sulfúrico concentrado e a mistura reacional foi aquecida por 1 hora a 90°C sob atmosfera de nitrogênio (Esquema 13). O sólido obtido foi filtrado e seco em estufa. O polímero sulfonado foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, MEV, densidade aparente e capacidade de troca catiônica.



Esquema 13 Síntese do suporte e do catalisador *poli-SDVB*.

No espectro na região do infravermelho do polímero sulfonado podemos notar bandas de absorção em 1230 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} referentes ao estiramento S=O do ácido sulfônico (Figura 34).

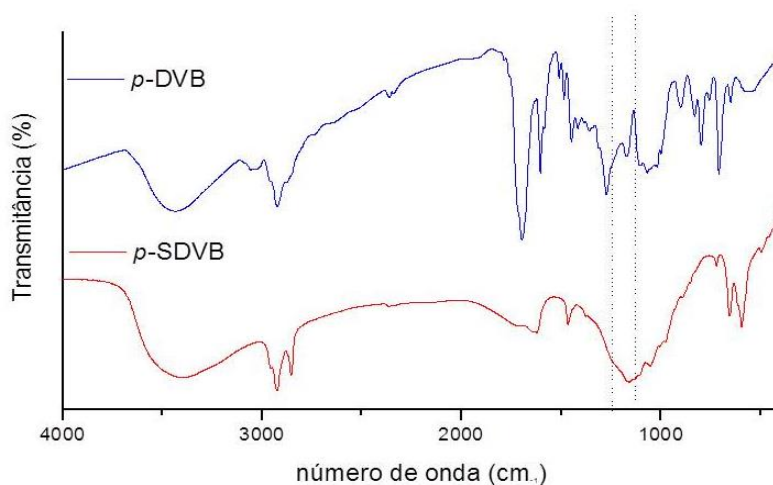


Figura 34 Espectro na região do IV para o suporte (*poli-DVB*) e para o catalisador (*poli-SDVB*) (KBr).

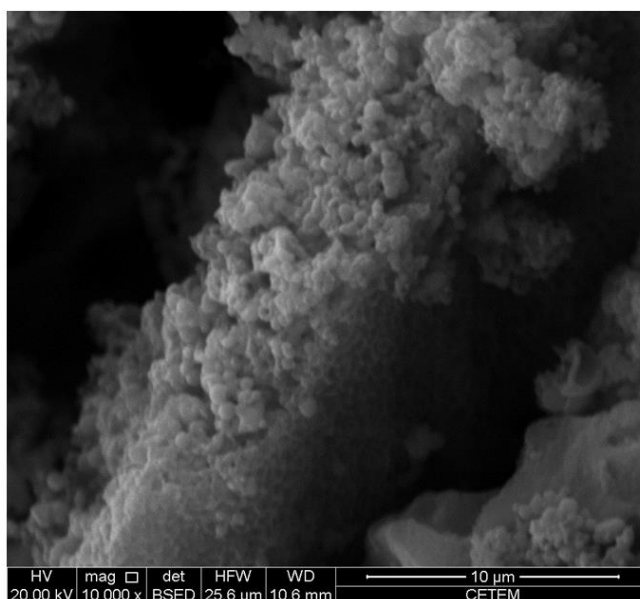


Figura 35 Microscopia eletrônica de varredura para o catalisador *poli-SDVB*.

O catalisador produzido a partir de *poli*-SDVB (Figura 35) apresenta formação de aglomerados maiores e com grandes espaços vazios. A porosidade consiste em espaços amplos e estreitos entre as partículas, microesferas ou aglomerados.

A densidade aparente foi determinada utilizando uma variação do método ASTM D1895, com resultado igual a 0,33 g/mL. Este é um método simples e eficiente para determinar a porosidade dos polímeros esféricos. Quando comparado a outros copolímeros descritos por Rezende e colaboradores, podemos observar um decréscimo na densidade o que implica em uma maior porosidade do catalisador (COUTINHO & REZENDE, 2011). Quanto maior o poro, maior a possibilidade de interação com moléculas de grande peso molecular, como é o caso de triglicerídeos.

Outra característica importante é a determinação da capacidade de troca catiônica do polímero sulfonado, que determina o teor de grupos sulfônicos acessíveis em meio aquoso. Neste método, o polímero reage com um excesso de ácido nítrico a fim de converter os grupos sulfônicos para sua forma ácida. Após retirar o excesso de ácido nítrico, o catalisador entra em contato com um excesso de solução de hidróxido de sódio conhecido. O sobrenadante é então titulado com uma solução de ácido clorídrico de concentração conhecida, e determina-se o valor da capacidade de troca catiônica por meio da equação:

$$Cap. troca = \frac{[(3 \text{ mL} \times N_{NaOH}) - 4 (\text{mL}_{HCl} \times N_{HCl})]}{(massa da amostra \times teor de sólido)}$$

O valor encontrado para o catalisador sintetizado neste trabalho foi de 1,96 meq_{SO₃H}/g_{catalisador} valor abaixo do valor calculado por Rezende e colaboradores de 3,4 meq_{SO₃K}/g_{catalisador}, sugerindo uma menor concentração de íons H⁺ livres no meio.

A reação de transesterificação foi realizada sob agitação e refluxo utilizando 10 equivalentes molares de álcool e 50% m/m de catalisador em relação ao triglicerídeo. As reações permaneceram sob agitação por 14 horas (Tabela 10).

Tabela 10 Conversões obtidas para a transesterificação utilizando o catalisador *poli*-SBDV

	Conversão (%)
Metanólise	100
Etanólise	-

O resultado obtido para a transesterificação em metanol encontra-se de acordo com o descrito na literatura (conversões maiores que 95% em aproximadamente 8 horas para os óleos de babaçu e de soja), em um tempo relativamente superior.

Para as reações de aminólise direta e indireta manteve-se a proporção de catalisador, enquanto a quantidade de amina foi de 3 equivalentes molares em relação ao triglicerídeo e 1 equivalente em relação ao éster graxo. As reações tiveram tempo médio de 16 horas (Tabela 11), com conversões que variaram de 10-100%, sendo a menor conversão obtida para a dietanolamida.

Tabela 11 Conversões obtidas para a aminólise utilizando o catalisador *poli*-SDVB

		Amina (mol/mol)	Conversão (%)
Aminólise direta	Monoetanolamina	3	>99
	Dietanolamina	3	10
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	3	70
Aminólise indireta	Monoetanolamina	1	>99
	Dietanolamina	1	90
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	1	70

4.2.2.1.6 Irradiação de micro-ondas.

Neste trabalho a irradiação de micro-ondas foi utilizada para a síntese de amidas graxas partindo do triglicerídeo (reação direta com 3 equivalentes molares da amina, sem uso de solventes) ou de ésteres graxos (reação com 1 equivalente molar da amina). O método utilizado foi o Standard (com controle da temperatura), potência de 300 W e temperatura de 150°C. O tempo reacional foi de 2,5 horas (Tabela 12).

Tabela 12 Conversões obtidas para a aminólise direta e indireta utilizando irradiação de micro-ondas

		Amina (mol/mol)	Conversão (%)
Aminólise direta	Monoetanolamina	3	>99
	Dietanolamina	3	71
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	3	65
Aminólise indireta	Monoetanolamina	1	89
	Dietanolamina	1	59
	<i>N,N</i> -Dimetiletilenodiamina	1	41

O método mostrou-se eficaz uma vez que em um pequeno intervalo de tempo (2,5 horas) levou a conversões de 65-100% para a aminólise direta. Para a aminólise indireta a técnica se mostrou menos eficiente, levando a conversões de 41-89%.

Diante de tais resultados promissores, esta metodologia foi empregada na síntese de 20 amidas aromáticas, derivadas da monoetanolamina, dietanolamina, octilamina e *N,N*-dimetiletilenodiamina. Os resultados encontram-se no Anexo.

4.2.3 Comparação entre os resultados obtidos para as reações de transesterificação

As condições reacionais e os resultados obtidos para as reações de transesterificação usando catálise homogênea e heterogênea estão representadas na tabela 13. Sínteses utilizando apenas óleo vegetal e álcool também foram realizadas nas diferentes condições e modos de aquecimento. A análise dos espectros de RMN de ¹H após reação na ausência dos catalisadores mostrou que não houve formação dos compostos desejados, evidenciando a necessidade da catálise nessa reação.

Tabela 13 Condições reacionais e conversões obtidas para a transesterificação utilizando diferentes catalisadores

	NaOCH ₃	Fe-Zn	Zn-La	Ce[DS] ₃	Al-Li	<i>Poli</i> -SDVB
Álcool	6eq	15eq	36eq	6 eq	15 q	3 eq
Cat (%m/m)	0,5	3,0	2,3	10,0	3,0	50,0
Tempo	3h	8h	3,2h	12h	16h	14h
Conversão metanólise (%)	>99	88	>99	76	>99	>99
Conversão etanólise (%)	>99	80	-	-	-	-

As conversões foram calculadas a partir dos espectros de RMN ¹H. Ao analisarmos a tabela 4.14, podemos notar que as melhores conversões (100%) para as reações de transesterificação em metanol foram obtidas para o catalisador homogêneo (NaOCH₃) e três dos catalisadores heterogêneos: Zn-La, Al-Li e *poli*-SDVB. Segundo a classificação dos catalisadores heterogêneos como ácidos ou básicos e as conversões obtidas, não podemos determinar uma relação direta entre esta característica e sua atividade catalítica.

Apesar da elevada conversão, foram gastos uma maior quantidade de *poli*-SDVB (50% m/m em relação ao triglicerídeo) que dos demais catalisadores utilizados neste trabalho para a reação de transesterificação do óleo de maracujá. Mesmo com a pequena proporção utilizada do catalisador Al-Li (3% m/m em relação ao triglicerídeo), assim como o *poli*-SDVB, o tempo reacional pode ser considerado longo quando comparado aos demais. O catalisador que se mostrou mais eficiente considerando tempo, proporção e conversão foi o ZnLa. O ZnLa apresenta baixo custo de síntese e boa recuperação na filtragem após sua utilização, confirmando os resultados obtidos por Yan e colaboradores (YAN *et al.*,2009).

Para as transesterificações utilizando etanol (Tabela 4.12), os resultados não foram tão promissores como esperado. Na literatura, vários trabalhos descrevem o etanol sendo mais eficiente que o metanol, uma vez que a solubilidade do óleo é maior em alcoóis de cadeia mais extensa (GUESTI *et al.*, 2009). Entretanto, o metanol pode fornecer melhores resultados, uma vez que seu pequeno tamanho favorece a aproximação e ataque a carbonila, bem como a formação do intermediário tetraédrico (álcool - carbono carbonílico) no, ainda, triglicerídeo (ORTEGA, HURTADO & DUARTE, 2011).

O metóxido de sódio e o catalisador Fe-Zn se mostraram eficazes para a etanólise do triglicerídeo (conversões de 100 e 80%, respectivamente). É importante ressaltar que os resultados foram similares para a transesterificação tanto em metanol quanto em etanol para estes catalisadores.

4.2.4 Comparação e homogeneização dos resultados obtidos para as reações de aminólise

Misturas óleo-amina, sem a presença de catalisador, foram submetidas às mesmas condições de aquecimento e tempo reacional a fim de validar os experimentos. Apenas a mistura óleo-monoetanolamina realizada em autoclave de teflon e submetida ao aquecimento em estufa digital apresentou uma conversão de aproximadamente 8%. Para os demais, notou-se apenas a presença de traços do composto desejado.

Ao analisarmos os resultados obtidos para as reações de aminólise direta (onde o material de partida é o triglicerídeo), notamos que as melhores conversões foram obtidas para os catalisadores Ce[DS]₃, Al-Li, Zn-La e para o micro-ondas, como mostra a tabela 14.

Novamente o catalisador Zn-La foi o que apresentou melhor resultado quando comparamos tempo reacional, proporção das aminas utilizadas e do catalisador. O menor tempo reacional leva a um menor gasto de energia. A proporção de 3:1 amina:triglicerídeo evita que haja excesso da amina na mistura reacional que pode interferir nas propriedades físico-química e biológicas da mesma.

Tabela 14 Condições reacionais e conversões utilizadas para reações de aminólise direta utilizando diferentes catalisadores

	Ce[DS] ₃	Fe-Zn	Al-Li	Zn-La	Poli-SDVB	Microondas
amina	6 eq	10eq	6 eq	3 eq	3 eq	3 eq
Cat (%)	10,0	3,0	3,0	2,3	50,0	-
Tempo reação	28 h	8 h	18 h	3,2 h	16 h	2,5 h
Conversão (%) A	>99	88	>99	>99	>99	>99
Conversão (%) B	>99	>99	>99	>99	10	71
Conversão (%) C	65	82	>99	80	70	65

A=monoetanolamida; B= dietanolamida; C= *N',N'*-dimetiletilenodiamina

As micro-ondas também se mostraram muito eficiente para a síntese destas amidas graxas. Apesar de apresentar menor rendimento para a reação do triglicerídeo com a dietanolamina quando comparado aos Zn-La, promoveu a reação em um menor tempo, não se fez necessário uso de excesso de amina e não utilizou nenhuma substância catalítica.

Na tabela a seguir (Tabela 15) podemos notar os resultados obtidos para a síntese das amidas graxas na reação de aminólise indireta (reação entre o éster etílico e a amina).

Tabela 15 Condições reacionais e conversões utilizadas para reações de aminólise indireta utilizando diferentes catalisadores

	Ce[DS] ₃	Fe-Zn	Al-Li	Zn-La	Poli-SDVB	Microondas
amina	2 eq	10eq	6 eq	3 eq	1 eq	1 eq
Cat (%)	10,0	3,0	3,0	2,3	50,0	-
Tempo reação	28 h	8 h	18 h	3,2 h	16 h	2,5h
Conversão (%) A	60	>99	65	87	>99	89
Conversão (%) B	-	>99	38	36	90	59
Conversão (%) C	-	>99	75	>99	70	41

A= monoetanolamida; B= dietanolamida; C= *N',N'*-dimetiletilenodiamina.

Apesar do Fe-Zn apresentar os melhores rendimentos, após a síntese faz-se necessário uma purificação, que pode ser realizada por extração líquido-líquido a fim de retirar o excesso de amina. Já o catalisador Zn-La bem como o micro-ondas mostraram-se eficazes sem o uso de excesso da amina e com baixo tempo reacional.

As conversões inferiores, de forma geral, foram obtidas para as dietanolamidas e as *N',N'*-dimetiletilenodiamidas graxas. Estes resultados podem ser justificados pelo maior impedimento estérico da dietanolamina quando comparada a monoetanolamina. A *N',N'*-dimetiletilenodiamina apesar de ser reativa sofre decomposição quando exposta a temperaturas elevadas.

O primeiro conjunto de reações foi realizado utilizando o óleo de maracujá refinado, as aminas e os catalisadores (2,3-50% em peso de óleo), mantendo as condições e proporções previamente descritas na literatura. A fim de homogeneizar as condições reacionais e proporcionar uma melhor comparação entre os catalisadores, uma série de experimentos foram conduzidos na presença de 3 equivalente molares de amina e 2,3% (m/m) de cada catalisador, a 100°C em aquecimento convencional, variando de 8-14 horas. Em diferentes tempos reacionais, alíquotas das reações foram retiradas e as taxas de conversão calculadas por RMN de ^1H (Figura 36).

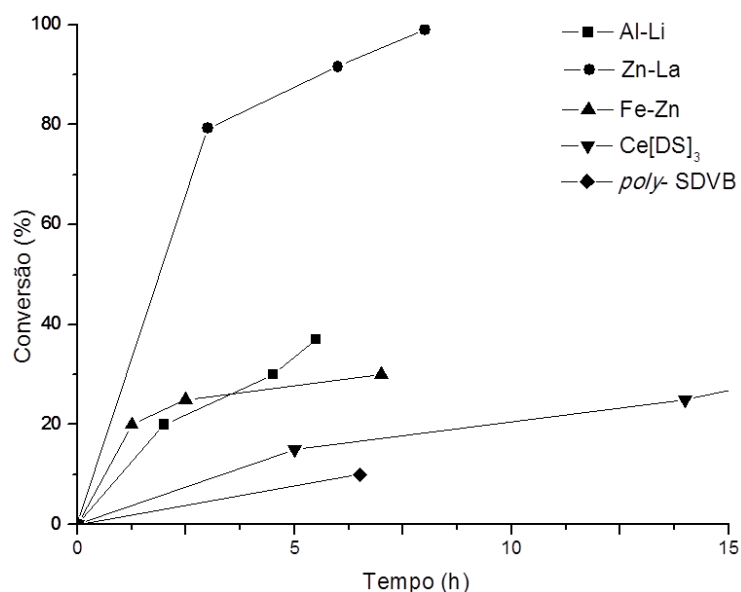


Figura 36 Gráfico de conversão do triglicerídeo em amida graxa *versus* tempo empregando os catalisadores Al-Li; Zn-La ; Fe-Zn; Ce[DS]₃ e poli-SDVB.

O catalisador Zn-La continuou sendo o mais eficiente, atingindo taxas de conversão de aproximadamente 100% em 7 horas. A menor conversão (20% após 10 horas) foi apresentada pelo catalisador à base do polímero poli-SDVB. Assim ZnO.La₂CO₅.LaOOH foi escolhido para otimizar as reações de aminólise para o óleo de maracujá.

As reações de aminólise utilizando o catalisador Zn-La foram testadas em duas diferentes concentrações 1,6 e 2,3% de catalisador em relação ao triglicerídeo, utilizando monoetanolamina a 100°C durante 8 horas (Figura 37). Conversões quantitativas foram obtidas para a porcentagem superior de catalisador (2,3% m/m).

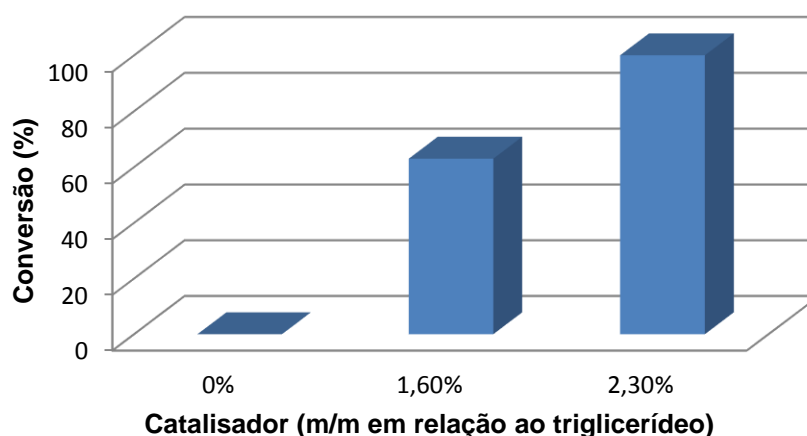


Figura 37 Efeito do de catalisador (Zn-La) na aminólise do óleo refinado em diferentes porcentagens.

A reação foi mais rápida nas 2 primeiras horas, conforme podemos observar no gráfico conversão *versus* tempo (Figura XXX), completando-se em 8 horas. O rendimento de 97,3% foi calculado por RMN de ^1H utilizando o benzeno como padrão interno (Figura 38).

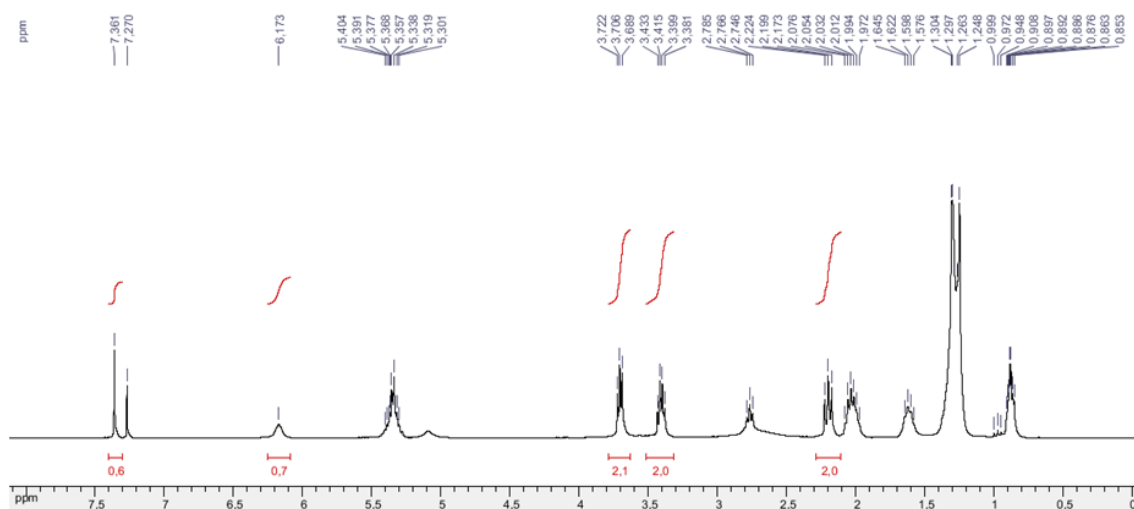


Figura 38 Espectro de RMN ^1H para monoetanolamida graxa ($\text{CDCl}_3\text{-C}_6\text{H}_6$, 300 MHz).

O cálculo do rendimento foi realizado segundo a equação (SANTOS & COLNAGO, 2012):

$$n_a = n_i \times (A_a/A_i) \times (N_i/N_a)$$

Onde: n = quantidade de matéria (mol) de um composto; A = área referente à linha de ressonância e N = número de núcleos que absorvem na frequência da linha de ressonância ($_a$ = o composto analisado e $_r$ = padrão interno)

Após a determinação da quantidade de matéria para a amostra (n_a), tem-se que:

$$n_a = m_a / MM_a$$

Onde: m_a = massa do composto analisado e MM_a = massa molar do composto analisado.

Fazendo a relação entre m_a e a m_{ta} (massa total da amostra), pode-se determinar o rendimento:

$$\text{Rendimento (\%)} = 100 \times (m_a / m_{ta})$$

Os testes de reuso e lixiviação também foram realizados para este experimento. O catalisador Zn-La foi removido da mistura reacional por filtração à quente. Aproximadamente 50% de catalisador foram recuperados e sem nenhum tratamento prévio submetido a mais um ciclo de reação, levando a uma conversão de aproximadamente 62%.

No experimento realizado para determinação da lixiviação, o catalisador foi removido após 1 hora de reação e o meio reacional mantido em aquecimento por mais 7 horas. Uma pequena perda da atividade catalítica foi observada, e a conversão atingiu 89% indicando que ocorreu uma lixiviação ou dissolução do catalisador no meio reacional.

A fim de comprovar a validade desta suposição, o catalisador foi misturado, com a monoetanolamina e com a mistura de amidas graxas obtida após a reação de aminólise. As misturas foram aquecidas a 100°C por 1 hora e o catalisador removido por filtração permitindo a recuperação de 74% e 58%, respectivamente, em relação à quantidade adicionada, sugerindo que as amidas anfífilas contribuem para a homogeneização do meio reacional.

O teor de Zn foi determinado por espectroscopia de absorção atômica de chama (CHAVES *et al.*; 2010) em três condições e no óleo (Tabela 16). A primeira amostra foi obtida por filtração a quente, ao final da reação. A segunda foi obtida no final do ensaio de lixiviação, durante 8 horas. Os resultados mostram que um teor muito baixo de Zn foi encontrado no óleo, enquanto a concentração obtida após o ensaio de lixiviação (0,05% g/g) indica que uma fração do catalisador manteve-se na reação. Um maior teor de Zn foi

encontrado no filtrado final da reação (0,15% g/g), o que sugere que o catalisador se tornou mais solúvel, quando as amidas graxas foram formadas. Para confirmar este fato, o catalisador (2,3% m/m) foi misturado com as amidas graxas e a mistura aquecida durante 8 horas. O teor de Zn encontrado no filtrado (0,22% g/g) mostra claramente que uma porção do catalisador heterogêneo pode ser dissolvida pelas amidas graxas.

Tabela 16 Quantificação de Zn em amostras referentes ao experimento de otimização das condições reacionais para o catalisador Zn-La

Amostra	C_{Zn} (mg/L)	DPR* (%)	(%) C_{Zn} (mg/g)	C_{Zn} (%g/g)
Final da reação	30,2	~1	1,52	0,152
Lixiviação	9,73	~14	0,518	0,05178
Amidas graxas	45,5	~3,9	2,28	0,228
Óleo	0,0560	~14	0,00132	0,000132

*experimento realizado em duplicata, DPR= desvio padrão relativo.

4.2.4.1 Aplicação dos catalisadores Zn-La e irradiação micro-ondas nos óleos de maracujá obtidos por prensagem a frio e Soxhlet

Uma vez que o catalisador Zn-La e a irradiação de micro-ondas foram os que apresentaram os melhores resultados nas reações de aminólise direta do óleo refinado, os mesmos foram aplicados, nas mesmas condições reacionais otimizadas, para as reações utilizando como substrato os óleos obtidos por prensagem a frio e extração sólido-líquido em aparelho Soxhlet (Tabela 17). A conversão obtida foi determinada por análise do espectro de RMN de ¹H.

Tabela 17 Amidas graxas obtidas a partir dos óleos de maracujá obtidos por *Prensagem à frio* e extração do tipo *Soxhlet*

Óleo de maracujá	Amina	Conversão (%)	
		Zn-La	Micro-ondas
<i>Prensagem à frio</i>	Monoetanolamina	100	100
	Dietanolamina	91	81
	<i>N,N</i> -dimetiletilenodiamina	91	65
<i>Soxhlet</i>	Monoetanolamina	100	99
	Dietanolamina	98	81
	<i>N,N</i> -dimetiletilenodiamina	50	50

Conforme podemos observar, os experimentos com os catalisadores selecionados são reprodutíveis, levando a conversões que variaram de 50 a 100%. Novamente, a monoetanolamida foi à amida graxa obtida com maior sucesso. De modo geral, o catalisador Zn-La apresentou as maiores conversões quando comparado a irradiação de micro-ondas.

4.3 ÁCIDO *p*-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (HSO₃CX₄) E REAÇÕES COM O ÓLEO DE MARACUJÁ

Diante dos resultados apresentados na introdução deste trabalho (PAG.34) investigou-se a atividade catalítica do ácido *p*-sulfônico calix[4]areno em reações de transesterificação e aminólise direta de óleos vegetais. O HSO₃Cx₄ foi cedido pelo prof. Dr. Sergio Antonio Fernandes (DEQ-UFV).

O óleo de maracujá refinado foi submetido à reação de transesterificação catalisada pelo HSO₃Cx₄ em diferentes condições reacionais. Os parâmetros analisados foram: modo de aquecimento (aquecimento convencional, micro-ondas ou solvotérmico), álcool utilizado (metanol ou etanol, sempre em excesso) e proporção do catalisador. A quantificação da conversão das reações de transesterificação e aminólise foram determinadas analisando os espectros de RMN de ¹H, conforme já descrito anteriormente.

4.3.1 Reações de transesterificação

4.3.1.1 Influência do modo de aquecimento

- Aquecimento em micro-ondas

As reações realizadas em reator de micro-ondas (CEM-908005, P_{max} 300W), em modo refluxo e potência de 150W com proporções de catalisador variando de 10 a 40,5% m/m em relação ao triglicerídeo não levaram à formação dos ésteres graxos desejados (Tabela 18).

Tabela 18 Resultados obtidos nos testes utilizando radiação micro-ondas em reações de transesterificação utilizando HSO₃CX₄ como catalisador

Parâmetros	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Óleo (mmol)	0,40	0,06	0,05
Catalisador (%m/m)	40,5	10	20
Catalisador (mmol)	0,18	6,73.10 ⁻³	1,16.10 ⁻²
MeOH (mL)	20	-	-
EtOH (mL)	-	4	4
Tempo (h)	3	6	8
Conversão	-	-	-

- Aquecimento convencional

As reações em aquecimento convencional foram realizadas em um agitador magnético e banho de glicerina. Para tal, a proporção de catalisador utilizado variou de 5 a 21,5% m/m em relação ao triglicerídeo. O melhor resultado obtido, com conversão superiores a 99%, foi para a etanólise utilizando 20% m/m de catalisador com um tempo reacional de 28 horas (Tabela 19).

Tabela 19 Resultados obtidos nos testes utilizando aquecimento convencional em reações de transesterificação utilizando HSO₃CX₄ como catalisador

Parâmetros	Teste 4	Teste 5	Teste 6	Teste 7
Óleo (mmol)	0,40	0,20	0,40	0,06
Catalisador (%m/m)	2,15	5	21,5	20
Catalisador (mmol)	$9,98 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$9,98 \cdot 10^{-2}$	$1,34 \cdot 10^{-2}$
MeOH (mL)	20	10	20	-
EtOH (mL)	-	-	-	4
Tempo (h)	24	36	14	28
Conversão	-	7,57	-	>99

- Aquecimento solvotérmico

O melhor resultado foi obtido para a reação realizada em autoclave de teflon e estufa digital (aquecimento solvotérmico) a 180°C por 5 horas, levando a conversões >99% (Tabela 20).

Para a etanólise foram utilizados 20% m/m de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno em relação ao triglicerídeo, enquanto para a metanólise, 6% m/m. O espectro de RMN de ¹H para os ésteres metílico e etílico encontram-se na figura abaixo (Figura 39).

Tabela 20 Resultados obtidos nos testes utilizando aquecimento solvotérmico em reações de transesterificação utilizando HSO₃CX₄ como catalisador

Parâmetros	Teste 8	Teste 9
Óleo (mmol)	0,06	0,50
Catalisador (%m/m)	20	6
Catalisador (mmol)	$1,34 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-2}$
MeOH (mL)	-	4
EtOH (mL)	4	-
Tempo (h)	5	5
Conversão	>99	>99

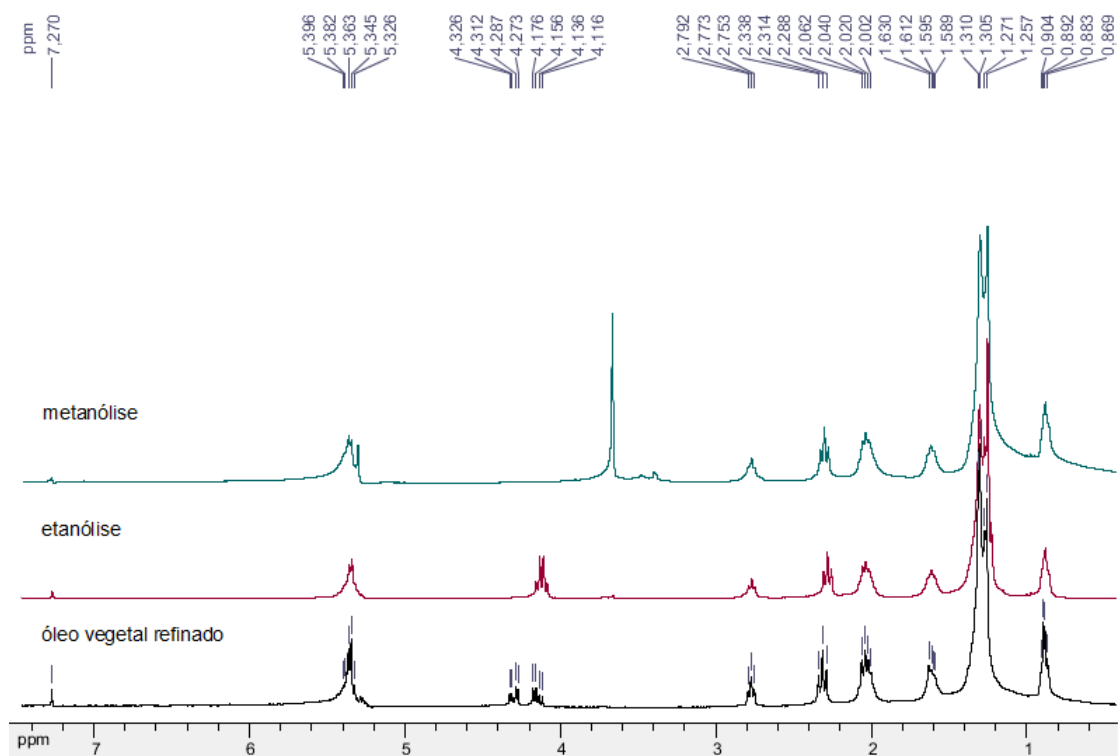


Figura 39 Espectro de RMN de ^1H do óleo refinado e dos ésteres graxos obtidos utilizando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno como catalisador (CDCl_3 , 300 MHz).

Os bons resultados obtidos em reator solvotérmico podem ser justificados pela maior temperatura e maior pressão atingidas neste método em relação aos demais. Diante dos resultados promissores as condições de reação da transesterificação do óleo de maracujá em modo de aquecimento solvotérmico foram otimizadas.

4.3.1.2 Otimização da transesterificação

- Determinação da concentração mínima de catalisador

O primeiro experimento foi realizado a fim de determinar a concentração mínima do ácido *p*-sulfônico calix[4]areno necessária para catalisar a reação de transesterificação do óleo de maracujá refinado, utilizando para tal os álcoois metílico e etílico. Vários parâmetros foram mantidos constantes tais como massa do óleo, volume do álcool, temperatura (180°C) e tempo reacional. O catalisador foi então utilizado nas proporções de 0%; 0,5%; 1,5%; 3,0%; 4,5% e 6,0% m/m em relação ao triglicerídeo. Na figura 40 encontram-se os espectros de RMN de ^1H para os experimentos de metanólise do óleo onde é possível notar o consumo quantitativo do triglicerídeo ao utilizar 4,5% m/m de $\text{HSO}_3\text{Cx4}$.

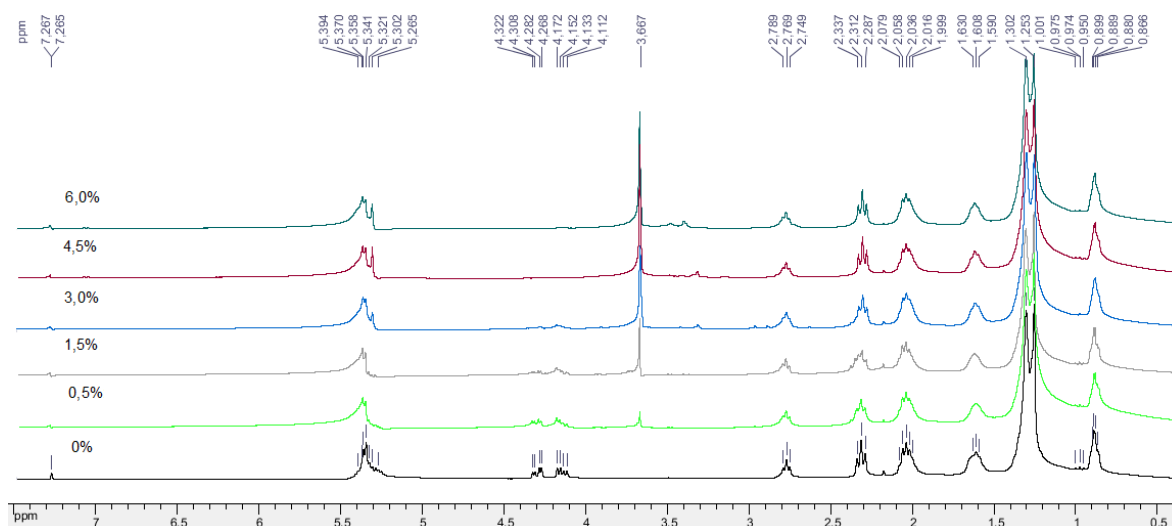


Figura 40 Espectros de RMN de ^1H referentes à diferentes porcentagens de $\text{HSO}_3\text{Cx4}$ utilizado como catalisador em reações de metanólise do óleo refinado (CDCl_3 , 300 MHz).

As maiores conversões (100%) foram obtidas usando 4,5% e 3% m/m de catalisador em relação ao triglicerídeo para a metanólise e etanólise, respectivamente (Figura 41). A menor concentração de catalisador necessária para a etanólise pode ser justificada por relatos na literatura que descrevem o etanol como sendo mais eficiente que o metanol, uma vez que a solubilidade do óleo é maior em álcoois que possuem cadeia carbônica mais extensas (GUESTI *et al.*, 2009).

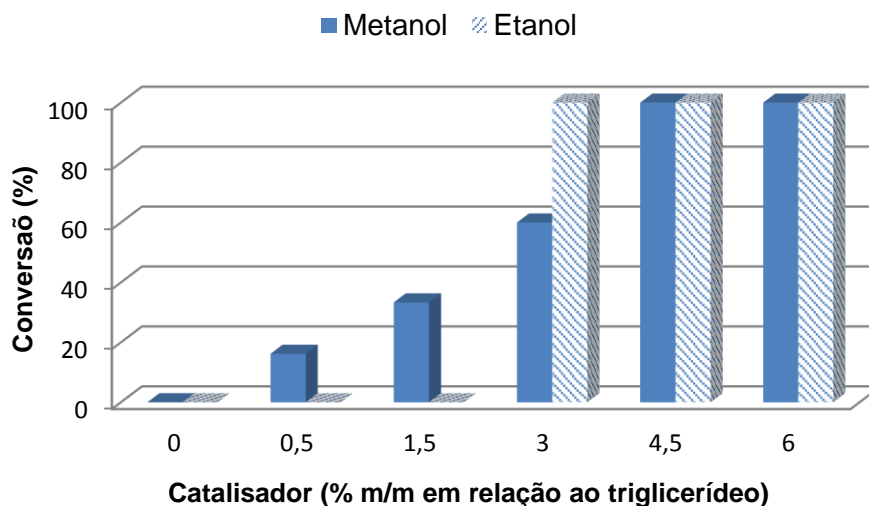


Figura 41 Efeito da concentração de catalisador ($\text{HSO}_3\text{Cx4}$) na reações de metanólise e etanólise.

- Temperatura da reação

Ao mantermos a porcentagem de 4,5% e 3% m/m do ácido *p*-sulfônico calix[4]areno e tempo reacional de 5 horas constantes para a metanólise e etanólise do óleo refinado, variamos a temperatura reacional de 0°C a 180°C (Figura 42). As conversões obtidas variaram de modo crescente, demonstrando que temperatura e conversão são parâmetros relacionados, e que a reação não é completa abaixo de 180°C.

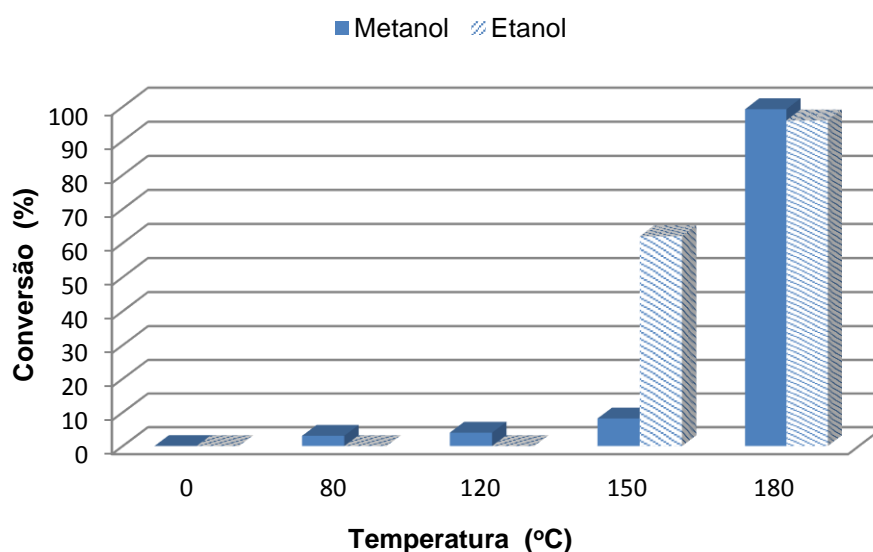


Figura 42 Efeito da temperatura na conversão dos ésteres metílico e etílico utilizando HSO_3Cx_4 como catalisador.

4.3.1.3 Estudo cinético da reação

Após a determinação da porcentagem de catalisador mínima necessária para efetuar a reação, outro parâmetro foi avaliado: o tempo reacional. Assim, parâmetros tais como massa do óleo, volume do álcool, temperatura e porcentagem de catalisador (4,5 e 3% m/m, para metanol e etanol, respectivamente) foram mantidos constantes e o tempo reacional foi variável. O ácido *p*-hidroxi-benzenosulfônico, considerado o monômero do HSO_3Cx_4 , foi utilizado como catalisador padrão nas reações de transesterificação do óleo de maracujá refinado (Figura 43).

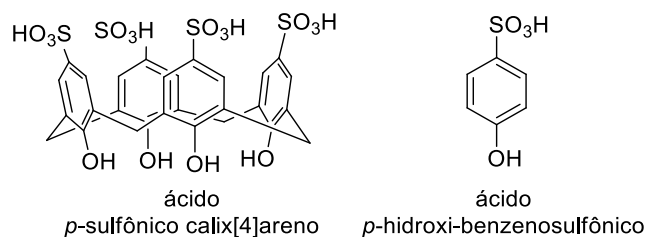


Figura 43 Estrutura química do ácido *p*-sulfônico calix[4]areno e ácido *p*-hidroxibenzeno sulfônico.

As conversões foram determinadas para os tempos de 0; 1:15; 2:30; 3:45; 5:00 horas de reação (Figura 44). Os catalisadores foram utilizados nas mesmas concentrações hidrogeniônicas, modo de aquecimento e tempo reacional. O ácido *p*-sulfônico calix[4]areno mostrou-se mais ativo que seu monômero tanto na reação de metanólise quanto etanólise, levando a conversões de 99% e 96% respectivamente.

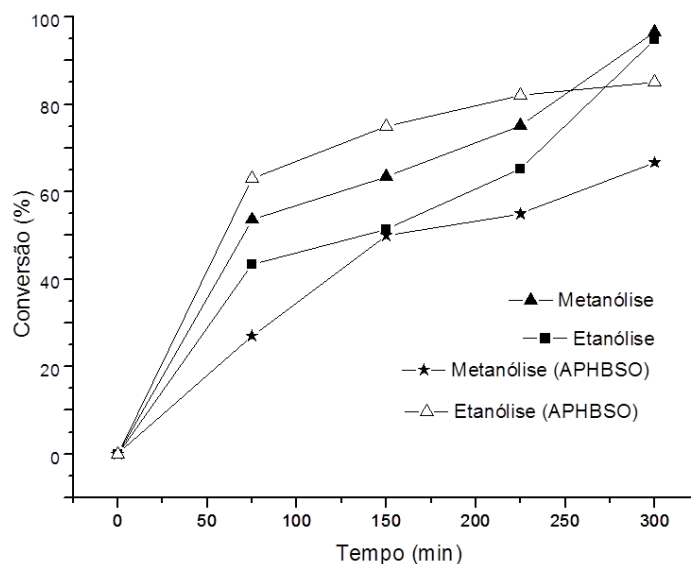


Figura 44 Gráfico de conversão do triglicerídeo em éster graxo versus tempo empregando os catalisadores ácido *p*-sulfônico calix[4]areno e ácido *p*-hidroxibenzeno sulfônico.

4.3.1.4 Reuso e recuperação do catalisador

Uma característica importante dos catalisadores heterogêneos é a possibilidade de reaproveita-los em outros ciclos reacionais. É desejável a recuperação do catalisador de forma quantitativa e o reuso do mesmo sem tratamento prévio mantendo sua capacidade catalítica.

As determinações da recuperação e reuso do HSO₃Cx₄ nas reações de transesterificação metanólica foram realizadas seguindo o mesmo procedimento já citado.

Após 5 horas de reação em autoclave a 180°C, a mesma foi retirada da estufa e resfriada a temperatura ambiente. Adicionou-se diclorometano e filtrou-se o catalisador. Este foi então seco e reutilizado nas mesmas condições anteriores (PAG. 85), gerando os ciclos 1, 2 e 3. Os resultados obtidos são apresentados no gráfico abaixo (Figura 6). Como podemos observar, a porcentagem de catalisador recuperado foi equivalente nos dois primeiros ciclos e consideravelmente superior no terceiro ciclo (Figura 45).

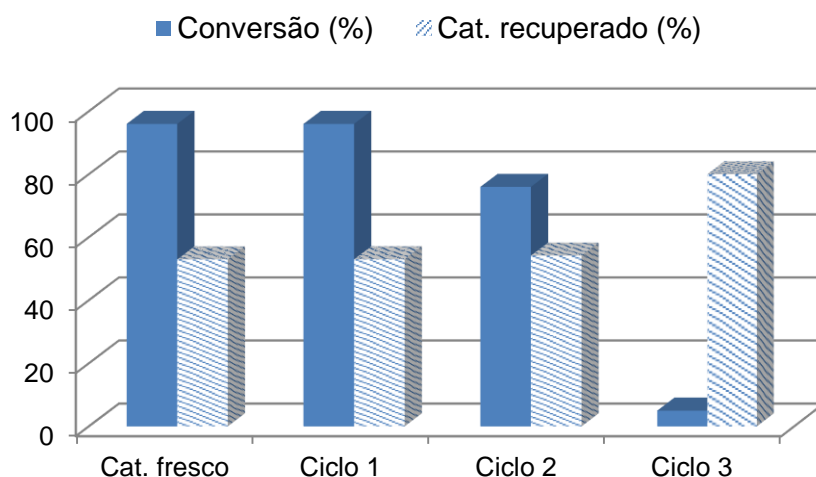


Figura 45 Recuperação e conversão obtidos para metanólise do triglicerídeo utilizando HSO_3Cx_4 como catalisador

A fim de tentar justificar este decaimento nas conversões em função de alguma modificação estrutural do catalisador, o mesmo foi submetido a análises na região do infravermelho e de ressonância magnética nuclear de ^1H .

Os espectros de IV do catalisador recuperado após as reações entre 80 e 180°C, em estufa digital e autoclave de teflon por 5 horas, foram comparados ao espectro obtido para o catalisador antes de ter sido utilizado em reação de transesterificação (Figura 46). Conforme podemos observar, todos os espectros apresentam uma banda larga em 3205 cm^{-1} referente ao estiramento O-H em ligações de hidrogênio intramolecular; uma banda intensa em 1481 cm^{-1} atribuída a C=C e em 1132 cm^{-1} , referente ao estiramento S-O. As ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por três bandas (783, 660, 616 cm^{-1}) de absorção angular fora do plano de C-H.

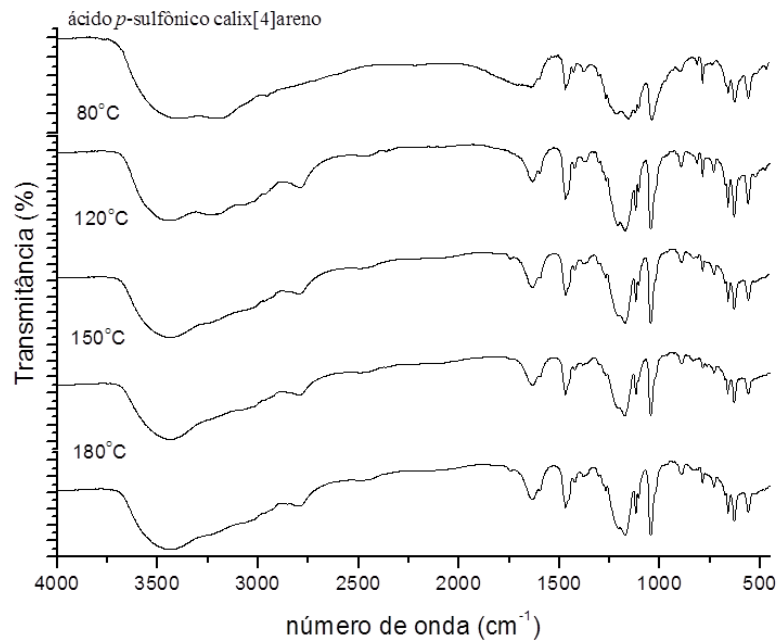


Figura 46 Espectro na região de infravermelho para o HSO₃CX4 (KBr).

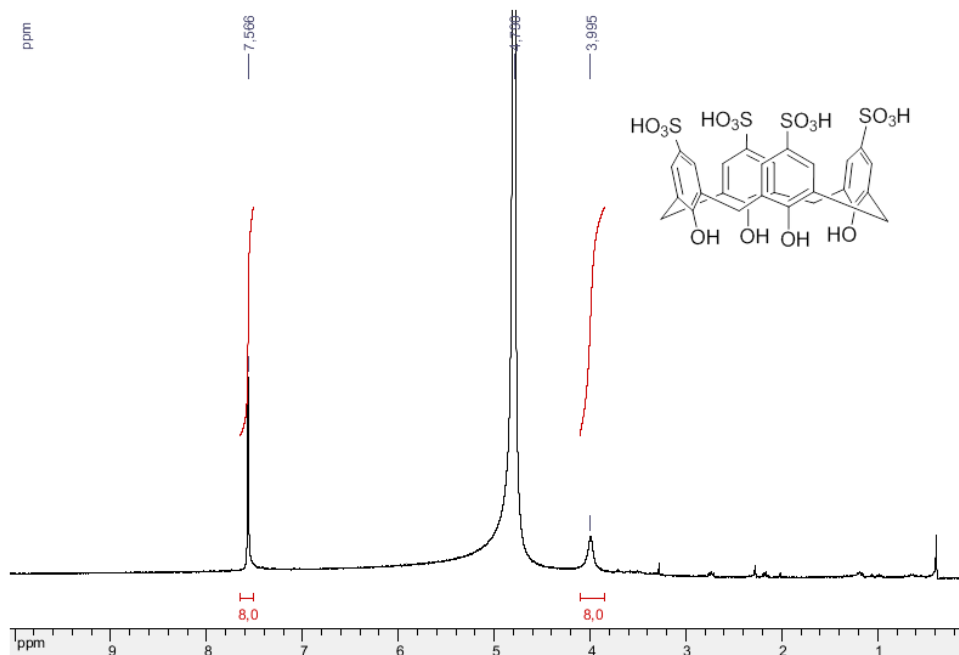


Figura 47 Espectro de RMN de ¹H para o HSO₃CX4 (D₂O, 300 MHz).

O espectro de RMN de ¹H (Figura 47) para o mesmo após o terceiro ciclo de reação, nos mostra a presença de um sinal largo em 3,99 ppm referente aos hidrogênios dos grupos metilênicos, bem como em 7,56 ppm referente aos hidrogênios aromáticos.

Diante dos resultados obtidos através dos espectros de IV e RMN ¹H e ¹³C não parece haver modificação estrutural em nenhuma das temperaturas analisadas, nem após os três ciclos catalíticos na estrutura química do catalisador.

A fim de determinar a capacidade de recuperação do catalisador usado; a mistura reacional contendo óleo, metanol e HSO₃Cx4 foi submetida a aquecimento em estufa digital por 1 hora. Em seguida o catalisador foi removido do meio e a mistura restante foi novamente submetida ao aquecimento por mais 4 horas. Os espectros de RMN de ¹H da mistura reacional foram obtidos para as amostras referentes à 1 hora e 5 horas de reação, onde conversões de 20 e 90% respectivamente foram alcançadas. Este resultado é coerente uma vez que aproximadamente 50% de catalisador foram recuperados após 1 hora de reação, o que justifica a conversão superior após 5 horas de reação.

Os estudos de reuso e recuperação foram realizados apenas para a formação dos ésteres metílicos, uma vez que a maior solubilidade do derivado calixareno nos ésteres etílicos dificulta sua recuperação do meio reacional.

4.3.1.5 Determinação da porcentagem de ésteres graxos após a reação de transesterificação.

A análise da composição de ésteres graxos foi realizada após a reação de transesterificação do óleo refinado com metanol, na presença do HSO₃Cx4 (Tabela 21).

Tabela 21 Composição em ácidos graxos (%)

	C16:0	C18:0	C18:1 ω-9 (<i>trans</i>)	C18:1 ω-9 (<i>cis</i>)	C18:2
Ésteres metílicos (AOCS)	24,6	-	-	18,9	56,4
Ésteres metílicos (SO₃HCx4)	22,21	5,97	19,65	21,59	30,67

Ao analisarmos a tabela 4.21, podemos notar que a soma das porcentagens de C18:1 (*cis* e *trans*) e C18:2 dos ésteres metílicos obtidos por transesterificação com o SO₃HCx4 é comparável a soma das porcentagens de C18:1 (*cis*) e C18:2 dos ésteres metílicos obtidos pela metodologia da AOCS. Assim, os cromatogramas obtidos (Figura 48), indicam que sob condições de alta temperatura e pressão, a catálise utilizando

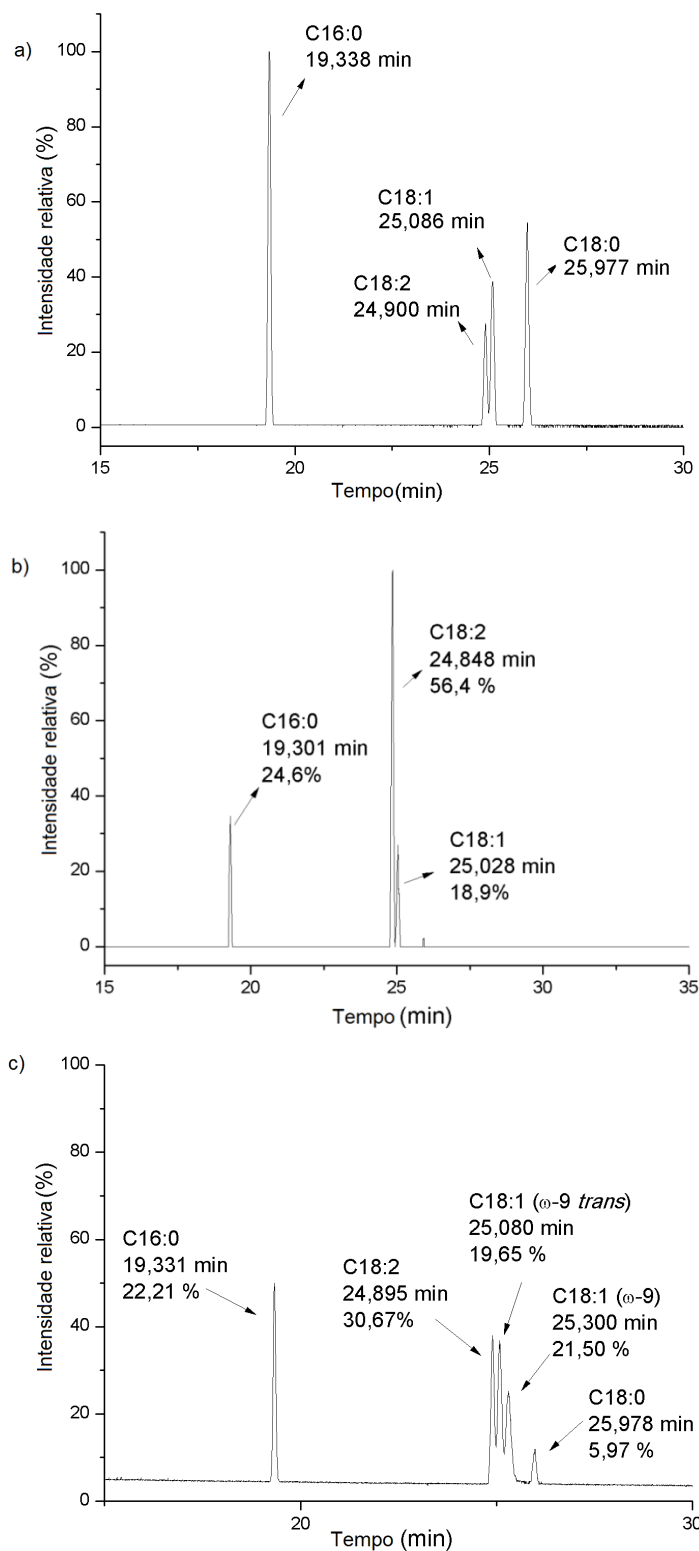
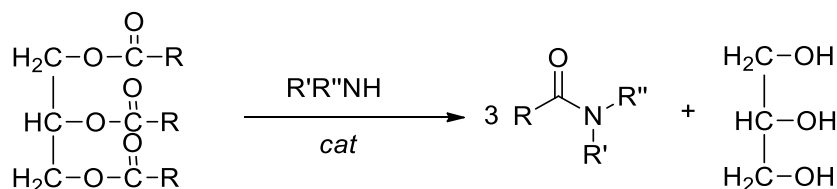


Figura 48 Cromatogramas: **a)** padrões de ácidos graxos; **b)** ésteres obtidos do óleo de maracujá refinado pela metodologia AOCS; **c)** ésteres obtidos do óleo de maracujá refinado utilizando o HSO₃Cx₄ como catalisador.

o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno pode promover a isomerização dos ácidos oleico e linoleico. Maiores estudos deverão ser realizados a fim de comprovar esta hipótese.

4.3.2 Aminólise direta do óleo de maracujá

Diante da eficiência **apresentada** pelo catalisador em reações de transesterificação, o mesmo foi testado em reações de aminólise direta do triglicerídeo (Esquema 14).



a) R' = H; R'' = CH₂CH₂OH b) R' = R'' = CH₂CH₂OH c) R' = H; R'' = CH₂CH₂N(CH₃)₂

Esquema 14 Reação de aminólise direta de triglicerídeos.

A monoetanolamina foi utilizada como padrão para otimização dos parâmetros como: porcentagem de catalisador, tempo reacional e modo de aquecimento. Os melhores resultados foram aplicados em reações com a dietanolamina e a *N,N*-dimetiletilenodiamina. As conversões foram determinadas por análise dos espectros de RMN de ¹H.

4.3.2.1 Influência do modo de aquecimento

A aminólise direta de triglicerídeos quando submetida a aquecimento convencional e sem uso de catalisador leva a formação de traços de amida graxa após 168 horas, o que mostra a necessidade do uso de catalisadores neste processo.

A fim de otimizar os parâmetros reacionais para a aminólise foram utilizados três modos de aquecimento diferentes, mantendo constantes tanto a massa de óleo quanto o volume da monoetanolamina utilizados (Tabela 22).

Tabela 22 Parâmetros reacionais e resultados obtidos nos testes para aminólise direta utilizando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno

Parâmetros	Aq. Conv.	M.O.	Térmico	
Óleo (mmol)	0,12	0,12	0,12	0,12
Catalisador (%m/m)	5	5	3	-
NH ₂ (CH ₂) ₂ OH (mmol)	0,36	0,36	0,36	0,36
Condições	90°C	250W/150°C	180°C	180°C
Tempo (h)	36	1	4	4
Conversão (%)	83	-	>99	8,96

Como podemos observar na tabela 4.22, a irradiação micro-ondas levou somente a formação de traços de amidas graxas. O aquecimento convencional apresentou uma conversão satisfatória, entretanto em um tempo relativamente alto quando comparado ao aquecimento em estufa digital.

O aquecimento térmico, realizado em autoclave de teflon e estufa digital, mostrou-se o mais eficiente dentre os três modos de aquecimento testados, levando a conversões quantitativas em apenas 4 horas. Diante dos resultados, estas foram as condições escolhidas para dar continuidade ao trabalho.

- Determinação da concentração mínima de catalisador

Esse experimento visou a determinação da porcentagem de HSO_3Cx_4 ideal para esta reação, mantendo-se fixos a temperatura ($180\text{ }^\circ\text{C}$) e o tempo reacional (4 horas) previamente utilizados para a reação de transesterificação. Conforme o experimento, onde variou-se a concentração de catalisador de 0 a 6%, as amidas graxas foram obtidas em rendimentos quantitativos quando 3% m/m de catalisador foram utilizados (Figura 49).

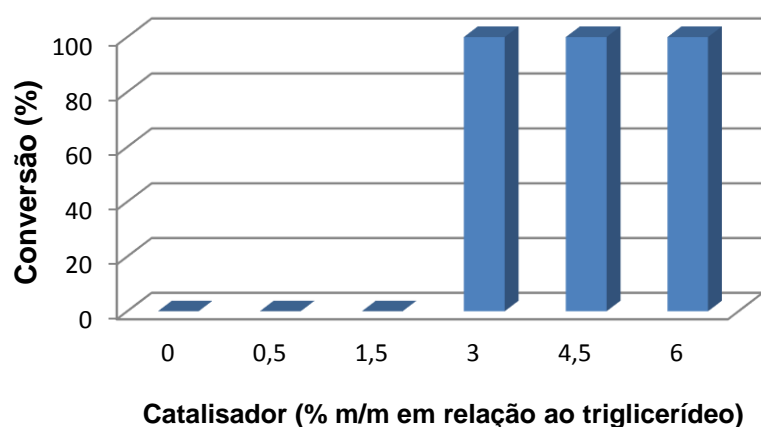


Figura 49 Efeito da concentração de catalisador (HSO_3Cx_4) na reação de aminólise.

4.3.2.2 Estudo da cinética reacional

Após a determinação da porcentagem de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno que promove as maiores conversões para a reação de aminólise direta do óleo de maracujá, estudou-se a cinética da reação. Neste experimento, assim como para a transesterificação, a mistura reacional contendo óleo de maracujá, 3 equivalentes molares de amina e 3% m/m de HSO_3Cx_4 em relação ao triglicerídeo foi submetida ao aquecimento em estufa

digital a 180°C por 4 horas. A cada 1 hora retirou-se uma alíquota e fez-se RMN ¹H (Figura 50).

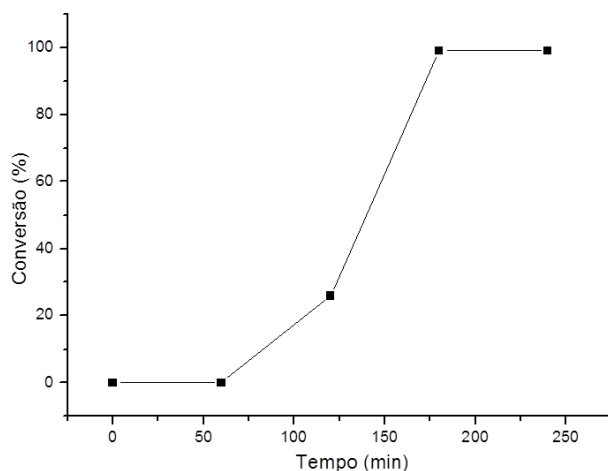


Figura 50 Gráfico de conversão do triglicerídeo em amida graxa *versus* tempo empregando o HSO₃Cx4 como catalisador.

Após 120 minutos de reação nota-se que há um aumento considerável na velocidade da formação da amida graxa, sendo que a conversão é completa em 180 minutos. O ácido *p*-hidroxibenzeno sulfônico também foi utilizado como padrão neste experimento. Entretanto, para o tempo de até 250 minutos houve a formação de traços de amidas graxas.

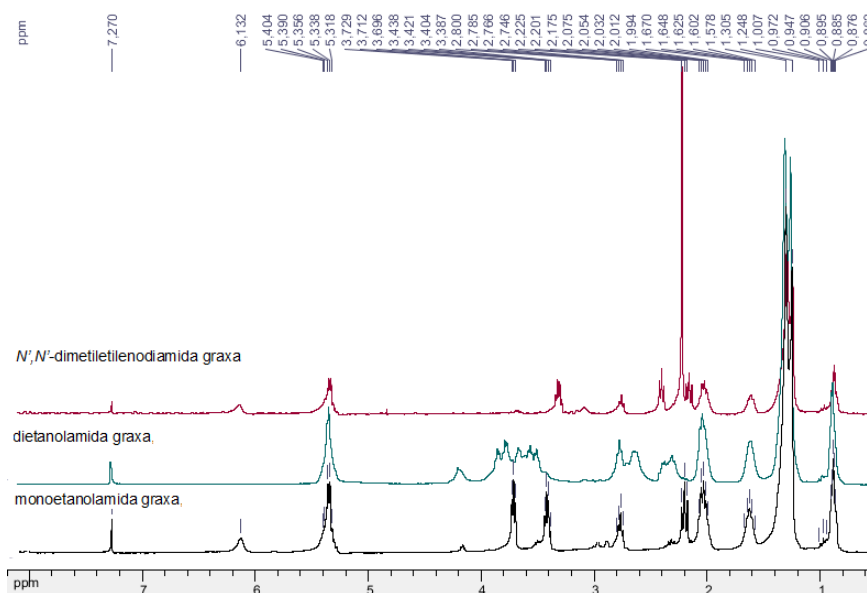


Figura 51 Espectros de RMN de ¹H das amidas graxas obtidos por aminólise direta utilizando o HSO₃Cx4 como catalisador (CDCl₃, 300 MHz).

Os óleos também foram submetidos à reação com a dietanolamina e *N,N*-dimetiletilenodiamina, sob as mesmas condições citadas, levando a conversões de 86 a 88%, respectivamente. As taxas de conversão foram calculadas a partir da análise dos espectros de RMN de ¹H (Figura 51).

4.3.2.3 Reuso e recuperação do catalisador

O teste de recuperação também foi realizado para a reação de aminólise. Conforme esperado, na primeira hora de reação, não houve a formação de amida graxa. Após a filtração, recuperou-se cerca de 50% de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno. A reação foi novamente submetida ao aquecimento por mais 3 horas, levando a 26,66% de conversão, o qual pode ser atribuído à porcentagem de catalisador não recuperado. No experimento realizado para determinar a conversão obtida para aminólise após dois ciclos catalíticos observamos que o HSO₃Cx4 foi recuperado com cerca de 50% de massa, levando a uma taxa de 37% de conversão.

Após a caracterização dos óleos derivados do maracujá e da síntese e caracterização das amidas graxas obtidas a partir destes, os mesmos foram submetidos a avaliação da atividade biológica, conforme descrito abaixo.

4.4 ATIVIDADE BIOLÓGICA DOS ÓLEOS E DAS AMIDAS GRAXAS DERIVADAS DO MARACUJÁ

4.4.1 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante pode ser definida como a capacidade de um composto em diminuir ou inibir a degradação oxidativa de um substrato (SANTOS *et al.*, 2007). Assim, um bom antioxidante deve ser capaz de estabilizar ou deslocar elétrons desemparelhados doando elétrons ou hidrogênio (MORAES & COLLA, 2006). Alguns compostos tais como tocoferóis e carotenóides desempenham esta função em meio biológico, e a deficiência dos mesmos no organismo pode levar ao envelhecimento precoce e até provocar doenças como o câncer (MORAES & COLLA, 2006). Relatos na literatura que comprovam a ação antioxidante do óleo extraído do maracujá (MALACRIDA & JORGE, 2012), têm despertado o interesse na sua aplicação em indústrias cosmética e farmacêutica. Neste trabalho foram realizadas análises qualitativas e quantitativas para avaliação da atividade antioxidante, dos fenóis totais e carotenos.

4.4.1.1 DPPH

A avaliação qualitativa da atividade antioxidante para os três óleos de maracujá foi realizada seguindo o procedimento descrito por Giordani e colaboradores (GIORDANI *et al.*, 2008). Soluções contendo os óleos em diclorometano foram aplicadas em uma cromatofolha de sílica-gel. Em seguida foi borrifada uma solução de DPPH 0,2 mmol/L. O DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil) é um radical livre estável à temperatura ambiente, que pode ser obtido diretamente pela dissolução do reagente em meio orgânico e quando em contato com compostos antioxidantes capazes de captura-lo, produz um decréscimo na absorvância levando a descoloração da solução (Figura 52). Assim, este passa da cor violeta para tons mais claros a incolor dependendo do potencial antioxidante do substrato testado (MATHIESEN *et al.*, 1997).

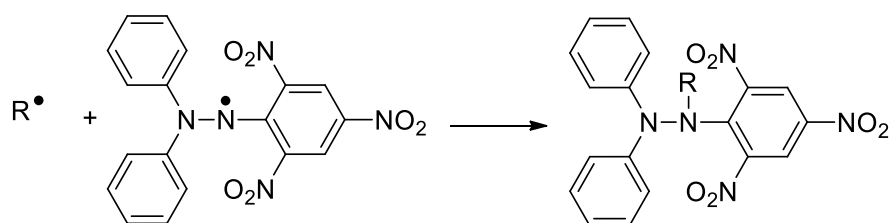


Figura 52 Captura do radical livre DPPH.

No teste qualitativo, após borrifar a solução de DPPH na cromatofolha notou-se a formação de manchas amareladas ou brancas, comprovando o potencial antioxidante dos óleos (Figura 53). O β -caroteno foi utilizado como padrão.

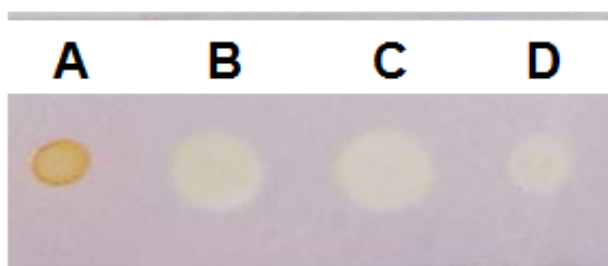


Figura 53 Análise qualitativa para os diferentes óleos de maracujá: A (β -caroteno); B (refinado); C (prensado à frio) e D (Soxhlet) em DPPH.

No teste quantitativo, a medida da atividade antioxidante foi realizada no espectrofotômetro UV-*vis.*, em um comprimento de onda de 515 nm, já que este é o

comprimento de onda onde há maior absorção da solução de DPPH. O teste foi realizado em triplicata, sob a proteção de luz e calor, para os três óleos vegetais e para o ácido ascórbico. Após a leitura da equação da curva de calibração (10 a 60 μM) para o DPPH e do gráfico obtido pela relação % de inibição em função da concentração, pode-se determinar o EC_{50} , que equivale à quantidade de amostra necessária para decrescer a concentração inicial de DPPH em 50% (Figura 54). Assim, substituindo $y = 50\%$, na Equação 2, tem-se o valor de $x = \text{EC}_{50}$.

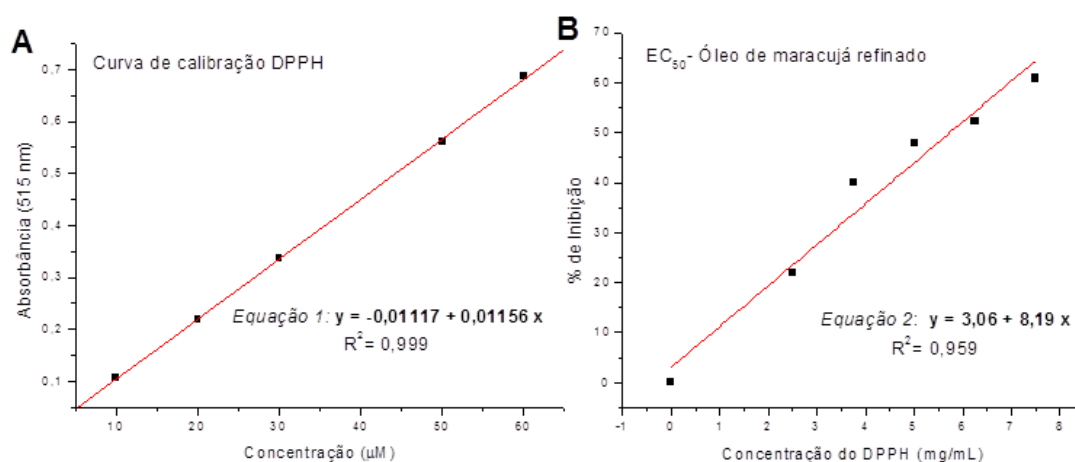


Figura 54 Curva de calibração para o DPPH e gráfico EC_{50} para o óleo refinado.

Conforme pode ser observado na tabela 23, o óleo de maracujá refinado e o obtido por prensagem a frio tiveram uma maior atividade antioxidante, o que pode ser justificado pelo processo de obtenção, já que o óleo extraído em aparelho Soxhlet sofreu aquecimento promovendo a deterioração dos compostos antioxidantes.

Tabela 23 Atividade antioxidante para os óleos de maracujá

Óleo de maracujá	EC_{50} (mg/mL)
<i>Refinado</i>	$5,7 \pm 0,1$
<i>Prensado a frio</i>	$7,1 \pm 0,2$
<i>Soxhlet</i>	$16,8 \pm 0,5$
Ácido ascórbico ($\mu\text{g/mL}$)	$0,04 \pm 0,01$

Os três óleos de maracujá apresentaram atividade antioxidante frente ao DPPH. Com o intuito de avaliar a influencia da metodologia sintética na atividade antioxidante das misturas obtidas pela reação de amidação direta destes óleos com as aminas (monoetanolamina, dietanolamina e *N,N*-dimetiletilenodiamina) sob irradiação micro-ondas, aquecimento convencional na presença de Zn-La e, sob aquecimento em estufa

digital, estas foram submetidas ao mesmo teste quantitativo apresentando os resultados descritos na tabela 24.

As misturas obtidas a partir dos óleos refinado e obtido por prensagem a frio tiveram sua atividade antioxidante reduzida, enquanto as misturas obtidas pelo óleo Soxhlet, apresentou um aumento significativo da mesma. Surpreendentemente, as amidas obtidas por aminólise indireta sem a presença de catalisador tiveram um menor EC₅₀. De um modo geral, as respectivas misturas dos três óleos vegetais apresentaram resultados de EC₅₀ equivalentes. As *N,N'*-dimetiletilenodiamidas graxas mostraram-se com menor atividade antioxidante (Tabela 23 e 24).

Tabela 24 Atividade antioxidante misturas de amidas graxas

Óleo		EC ₅₀ (mg/mL)				
		Aminólise direta			Aminólise indireta	
		M.O.	Zn-La	HSO ₃ Cx4	M.O.	Aq.conv. ¹
Refinado	A	8,23± 0,1	7,98± 0,4	8,23± 0,4	8,23± 0,4	0,82± 0,2
	B	7,43± 0,1	8,31± 0,1	8,32± 0,1	8,23± 0,1	0,88± 0,1
	C	12,51± 0,3	11,34± 0,2	12,34± 0,2	12,09± 0,2	0,68± 0,1
Prensagem à frio	A	9,23± 0,3	5,36± 0,2	5,33± 0,2	5,32± 0,1	0,39± 0,1
	B	8,49± 0,3	7,82± 0,1	7,52± 0,1	7,49± 0,1	0,50± 0,3
	C	13,61± 0,3	9,87± 0,3	9,88± 0,3	9,99± 0,1	0,62± 0,1
Soxhlet	A	8,63± 0,2	10,56± 0,2	10,46± 0,2	10,89± 0,2	2,22± 0,1
	B	7,48± 0,1	9,67± 0,1	9,77± 0,1	9,79± 0,1	1,81± 0,3
	C	12,52± 0,2	10,73± 0,4	10,72± 0,4	10,71± 0,4	6,32± 0,1

¹Sem a presença de catalisador. **A**= monoetanolamida; **B**= dietanolamida; **C**= *N,N*-dimetiletilenodiamida.

Quanto à influência do modo de aquecimento sobre a atividade antioxidante, foram comparados os resultados de EC₅₀ obtidos no teste de DPPH para as amidas formadas entre os ésteres graxos derivados dos três diferentes óleos e as respectivas aminas: monoetanolamina, dietanolamina e *N,N*-dimetiletilenodiamina. As misturas de amidas graxas obtidas a partir do aquecimento por micro-ondas mostraram-se com menor atividade antioxidante quando comparadas as misturas submetidas ao aquecimento convencional.

As amidas obtidas por aquecimento convencional tiveram suas atividades antioxidantes potencializadas, enquanto as submetidas sob radiação de micro-ondas, tanto na aminólise indireta quanto direta, tiveram seu potencial antioxidante reduzido.

Diante da atividade antioxidante apresentada pelos óleos, foram realizadas análises quantitativas para determinação do teor de carotenóides e fenóis totais presentes nestas amostras.

4.4.1.2 Carotenóides

Os carotenóides são definidos como um grupo de pigmentos amarelos ou alaranjados que além de dar coloração de certas frutas e legumes, podem ser considerados precursores da vitamina A no organismo animal. São classificados quimicamente como uma classe de compostos tetraterpênicos, podendo sofrer variações estruturais tais como nível de hidrogenação ou ciclização na porção terminal da molécula, entre outras. São agentes antioxidantes poderosos por possuir ligações duplas conjugadas capazes de sequestrar radicais livres bem como o oxigênio singlete (CARDOSO, 1997), tendo como seu principal representante o β -caroteno (Figura 55).

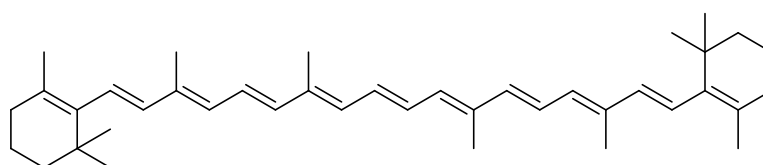


Figura 55 Estrutura química do β -caroteno.

Segundo Scott e colaboradores (1992), há uma relação proporcional entre as quantidades de β -carotenos e carotenóides totais de uma amostra, o que possibilita a quantificação deste antioxidante através do método de padrão externo, utilizando β -caroteno como referência (ZERAIK & YARIWAKE, 2010). Assim, curvas de calibração foram obtidas para os diferentes óleos de maracujá e os valores de carotenóides totais presentes nas três amostras estimados em relação ao β -caroteno, em um comprimento de onda de 436 nm.

Considerando-se a atividade antioxidante dos óleos de maracujá, esperava-se um maior teor de carotenóides no óleo refinado. Entretanto, verificou-se que dos três, o óleo de maracujá mais rico neste antioxidante é o extrato obtido em aparelhagem Soxhlet. Este teor mais elevado de caroteno pode ser explicado pela utilização de um solvente mais apolar para realização da extração, bem como restos de polpa presentes na superfície das sementes (Tabela 25).

Tabela 25 Quantificação de carotenóides nos diferentes óleos de maracujá utilizados neste trabalho

Óleo de maracujá	Caroteno $\mu\text{g/g}$
<i>Refinado</i>	$2,3 \pm 0,2$
<i>Prensado a frio</i>	$4,6 \pm 0,1$
<i>Soxhlet</i>	$19,7 \pm 0,3$

A quantidade de carotenóides presentes na amostra variaram de 2,3 a 19,7 $\mu\text{g/g}$, o que nos faz inferir que a atividade antioxidante atribuída ao óleo pode ser proveniente tanto das insaturações presentes nos ácidos graxos quanto da presença de tocoferóis.

4.3.1.3 Tocoferóis

Os tocoferóis, componentes do grupo da vitamina E, são classificados como compostos monofenólicos que possuem um núcleo básico de dois anéis, um fenólico e um heterocíclico, ligados a uma cadeia lateral saturada de aproximadamente 16 átomos de carbono. São quatro homólogos (α , β , δ ou γ -tocoferol) dependente do número e das posições dos grupos metilas na cadeia lateral (DUNFORD, 2011). Uma vez que os humanos não são capazes de sintetizar sua própria vitamina E, torna-se necessária a ingestão de vegetais que são a única espécie capaz de produzir tocoferóis.

Segundo Jiange e colaboradores (JIANG *et al.*, 2001), essa classe de compostos possui alta atividade antioxidante, sendo esta atribuída principalmente ao α -tocoferol, apesar do γ -tocoferol ser majoritário nas plantas. Podendo atuar no sequestro de radicais livres como mostra a figura 56.

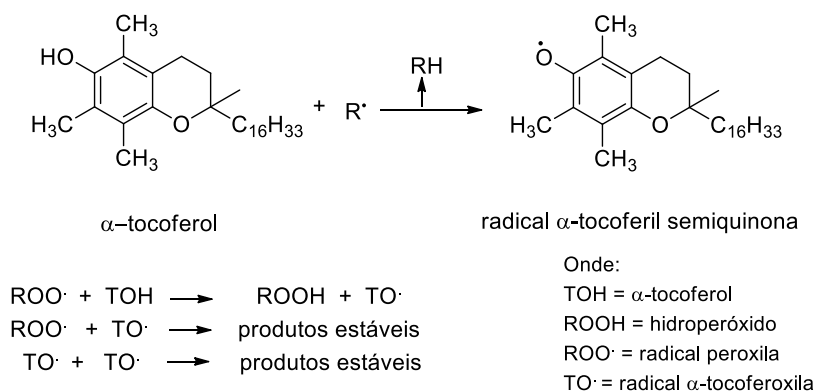


Figura 56 Mecanismo de ação antioxidante do tocoferol (MALACRIDA, 2009).

Dentre os vários métodos espectrofotométricos para quantificar fenóis totais (incluindo tocoferóis), escolhemos neste trabalho utilizar o método colorimétrico de Folin-Ciocalteu, no qual a redução dos ácidos fosfomolibdico e fosfotúngstico pelas hidroxilas fenólicas presentes na amostra testada leva a formação de um complexo azul que absorve em 765 nm.

Segundo Angelo & Jorge (2007), o grupo fenólico deve estar na forma de fenolato para que seja oxidado pelos ânions fosfomolibdato e fosfotungstato, o que leva a

necessidade de um pH alcalino. Quanto maior o número de hidroxilas ou grupos potencialmente oxidáveis, mais azul será a cor apresentada pela solução. O ácido gálico foi usado como padrão (Figura 57).

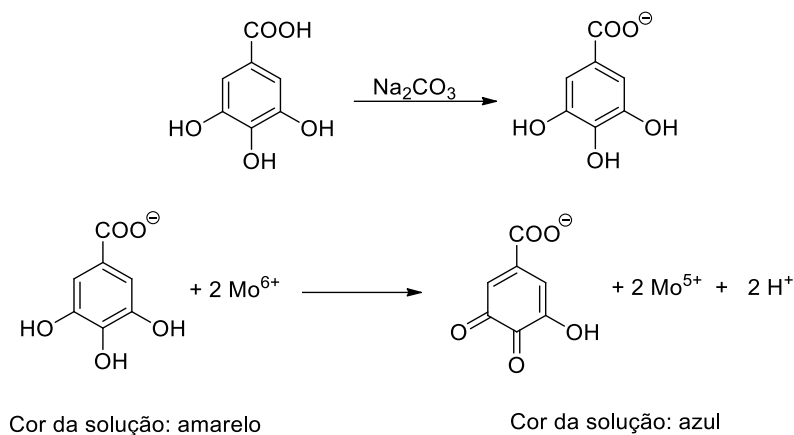


Figura 57 Reação do ácido gálico com molibdênio, presente no reagente Folin-Ciocalteu.

O óleo extraído em aparelho de Soxhlet apresentou um menor teor de fenóis totais, o que pode ser justificado pelo aquecimento utilizado no momento da obtenção do mesmo. Os resultados mostram ainda, que não há uma relação direta entre teores de fenóis e a atividade antioxidante. Estatisticamente, os óleos de maracujá refinado e o obtido por prensagem a frio não apresentaram variação no teor de fenóis totais (Tabela 26).

Tabela 26 Quantificação de fenóis totais nos diferentes óleos de maracujá utilizados neste trabalho

Óleo de maracujá	Fenóis totais g/g
<i>Refinado</i>	350,4 ± 1,5
<i>Prensado a frio</i>	349,6 ± 2,9
<i>Soxhlet</i>	339,6 ± 2,8

4.4.2 Determinação do fator de proteção UVA/UVB dos óleos

A exposição contínua ao sol sem proteção pode provocar alterações cutâneas, como rugas, manchas, aspereza e telangiectasias. Atualmente, cremes cosméticos possuem em sua formulação componentes capazes de interagir com a radiação na faixa do ultravioleta evitando danos à pele (CABRAL, PEREIRA & PARTATA, 2011).

Os óleos de maracujá foram submetidos ao teste de fator de proteção sob radiação UVA/UVB. A base utilizada para a produção do creme de maracujá foi uma emulsão de água e óleos vegetais (triglicerídeos), conhecida como “Cold Cream”, indicados para peles

secas, uma vez que reforça a barreira protetora e proporciona nutrição e suavidade à pele. Os resultados foram expressos como a média de 27 determinações (3 placas x 9 leituras) para cremes contendo 10% de óleo de maracujá (Tabela 27).

Tabela 27 Determinação do fator de proteção UV para os óleos vegetais

Óleo de maracujá	FPS	$\lambda_{\text{crítico}}$	Razão UVA/UVB
Refinado	1 ± 0,1	384	0,65
Prensagem a frio	1 ± 0,1	386	0,72
Soxhlet	1 ± 0,2	383	0,63

Segundo o FDA (1993) para que o produto seja classificado como protetor solar deve apresentar um FPS > 2. Logo, os óleos vegetais não apresentaram proteção UVA/UVB, uma vez que FPS = 1.

4.4.3 Determinação da atividade antimicrobiana

Os óleos vegetais e as amidas graxas foram submetidos à avaliação da atividade antibacteriana e antifúngica, nas dependências do Departamento de Parasitologia e Microbiologia do ICB-UFJF, sob a orientação do Prof. Dr. Cláudio Gallupo Diniz.

4.4.3.1 Atividade antibacteriana

As bactérias escolhidas para a avaliação biológica possuem grande interesse farmacológico. *S. aureus* e *S.epidermides* são bactérias classificadas como Gram-positivas, enquanto *E. coli* e *P. aeruginosa*, são cepas do tipo Gram-negativas.

O *Staphylococcus aureus* é uma das espécies patogênicas mais comuns. Em casos de intoxicação alimentar, o início dos sintomas aparece rapidamente e são dependentes da saúde geral do paciente. Os sintomas mais comuns são náusea, vômito, cólica abdominal e prostração (www.fda.gov). A cura pode ser obtida através do tratamento com antibióticos. O *Staphylococcus epidermides* é uma espécie comensal da pele e mucosas e responsável principalmente por infecções hospitalares, através de cateteres e sondas. A espécie não produz toxinas já que faz parte da microbiota humana, sendo suas infecções oportunistas.

A *Escheria coli* é uma das bactérias simbiotes do homem mais comuns, já que faz parte da microbiota normal do intestino. A doença é devida à disseminação em outros órgãos, ou ainda por ingestão de estirpes diferentes daquelas normais no indivíduo. Pode

causar intoxicação alimentar, infecção do trato urinário, apendicite, peritonite (perfuração da parede intestinal ou trato urinário, índice alto de mortalidade), bem como infecções de feridas. A bactéria *Pseudomonas aeruginosa* é um patógeno oportunista. É uma importante causa de infecções hospitalar devido sua resistência natural a um grande número de antibióticos e antisépticos.

A fim de avaliar a atividade antimicrobiana dos óleos refinado, prensado a frio, Sohxlet e as amidas graxas derivadas do óleo de maracujá refinado (concentração de 0,5 mg/mL), os mesmos foram submetidos à determinação do halo de inibição. Esse método consiste na confecção de vários poços em um meio de cultura sólido apropriado contido numa placa de Petri previamente inoculado com uma das bactérias acima citadas. Durante o período de incubação a uma temperatura de 35,5 °C aproximadamente, o agente antimicrobiano (substância testada) sofre difusão do poço para o meio sólido. O halo de inibição é então formado onde não há o crescimento de colônias de bactérias. O resultados estão descritos na tabela 28.

Tabela 28 Halo de inibição antibacteriano para amidas graxas (mm)

Óleo de maracujá	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermides</i>	<i>E. coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>
Monoetanolamida	-	12	-	-
Dietanolamida	-	-	-	-
<i>N,N'</i>-dimetiletilenodiamida	-	11	-	-
Cloranfenicol	42	48	50	24

Apesar dos óleos não apresentarem atividade antimicrobiana, as misturas obtidas pela reação do óleo de maracujá refinado com a monoetanolamina e *N,N*-dimetiletilenodiamina sob irradiação micro-ondas, apresentaram a formação de um halo de inibição para a bactéria *gram*-positiva *S. epidermides*. O cloranfenicol, fármaco utilizado no tratamento de microorganismos, foi utilizado como padrão para validação do experimento.

As amidas graxas puras presentes no óleo de maracujá, derivadas dos ácidos palmíticos (C16), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2), foram testadas separadamente de modo que a atividade apresentada pela mistura, pudesse ser atribuída a uma ou mais dessas amidas. Entretanto não se pode fazer nenhuma associação entre as amidas graxas e a atividade antimicrobiana apresentada pela mistura (Tabela 29).

A Concentração Inibitória Mínima (CIM) das duas misturas de amidas foi determinada contra as quatro bactérias acima citadas para concentrações que variaram de 0,0624-1024 µg/mL. O MIC obtido foi maior que 1024 µg/mL, sendo considerado um valor

elevado para um fármaco. Entretanto na concentração de 0,5 mg/mL, estas misturas apresentaram atividade antibacteriana podendo ser aproveitadas em formulações cosméticas.

Tabela 29 Halo de inibição (mm) das misturas de amidas graxas frente a bactérias

Amida graxa	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermides</i>	<i>E. coli</i>	<i>P.aeruginosa</i>
C16 (NH ₂ (CH ₂) ₂ OH)	-	-	12	-
C16 (NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂)	-	-	-	-
C16 NH ₂ (CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	-	-	-	-
C18:1 (NH ₂ (CH ₂) ₂ OH)	14	14	-	-
C18:1 (NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂)	-	-	-	-
C18:1 NH ₂ (CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	-	-	-	-
C18:2 (NH ₂ (CH ₂) ₂ OH)	-	-	-	-
C18:2 (NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂)	-	-	-	-
C18:2 NH ₂ (CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	-	8	-	-

4.4.3.2 Atividade antifúngica

Leveduras do gênero *Candida* são responsáveis por lesões que podem se apresentar com um espectro clínico bastante variável. O principal agente das candidíases é a *C. albicans*, com cerca de 60% dos casos clínicos. Entretanto há relatos na literatura (BARBEDO & SGARBI, 2010) de outros agentes causadores da candidíase, tal como, *C. tropicalis*, *C. parapsilosis*, *C. krusei*, *C. guilliermondii*, *C. glabrata*, *C. kefyr*, *C. lusitaniae*, *C. viswanathii*, *C. famata*.

Estes fungos fazem parte da microbiota normal dos indivíduos sadios, mas quando o sistema imune do hospedeiro encontra-se comprometido, as espécies deste gênero apresentam manifestações agressivas, tornando-se patogênicas (BARBEDO & SGARBI, 2010).

Neste trabalho, o teste antifúngico foi realizado utilizando quatro cepas diferentes de *Cândida*, sendo elas: *C. albicans*, *C. tropicalis*, *C. glabrata*, *C. parapsilosis* (Tabela 30). Novamente, os óleos vegetais não apresentaram atividade antifúngica. O itraconazol foi utilizado como padrão positivo.

Tabela 30 CIM ($\mu\text{g/mL}$) antifúngico para as misturas de amidas graxas

Composto	<i>C. albicans</i>	<i>C. tropicalis</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>C. parapsilosis</i>
Monoetanolamida	-	-	-	-
Dietanolamida	-	-	-	-
<i>N,N'</i> -dimetiletilenodiamida	64	64	32	128
Itraconazol	nt	>512	256	>512

Apenas a amida derivada da *N,N*-dimetilenodiamina apresentou atividade antifúngica contra as quatro cepas testadas de *Cândida sp.* O melhor resultado foi contra a *Candida glabrata*, com um MIC de 32 $\mu\text{g/mL}$. Novamente, as amidas graxas contendo grupo hidroxila não apresentaram atividade biológica.

4.5 INCORPORAÇÃO EM FÓRMULAS COSMÉTICAS

As misturas de monoetanolamidas e *N,N'*-dimetiletilenodiamidas graxas derivadas do óleo de maracujá foram incorporadas em fórmulas cosméticas neutras numa proporção de 2,5% em relação ao creme base, sendo dois cremes corporais e um sabonete (Figura 58).

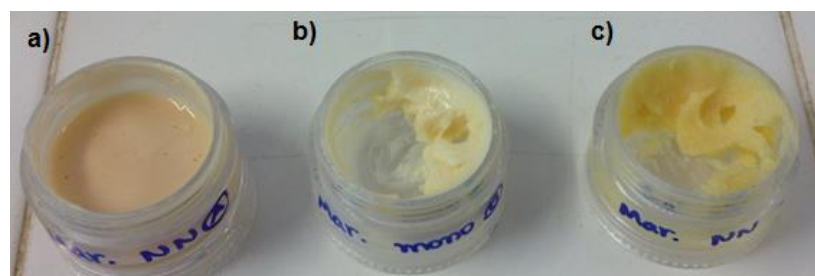


Figura 58 Fórmulas cosméticas **a)** creme contendo *N,N'*-dimetiletilenodiamida graxa; **b)** creme contendo monoetanolamida graxa; **c)** sabonete contendo *N,N'*-dimetiletilenodiamida graxa.

As amostras contendo a mistura de *N,N'*-dimetiletilenodiamida graxa apresentaram-se brilhosas, homogêneas, de fácil aplicabilidade e odor agradável. O creme corporal foi o que apresentou coloração mais escura e um maior poder hidratante. As amostras contendo a mistura de monoetanolamidas graxas poderia ser utilizada em formulações para protetores ou hidratantes labiais.

As emulsões cosméticas foram avaliadas quanto à estabilidade térmica por termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA). As condições de análise foram:

razão de aquecimento de 10°C/min, fluxo de gás nitrogênio e ar comprimido de 50mL/min, cadinho de alumina, no intervalo de 50 a 900°C. Neste estudo foi utilizado um analisador termogravimétrico, modelo TGA-50 da marca Shimadzu.

Os resultados extraídos das curvas TG/DTA, para a formulação contendo monoetanolamida graxa, sobre o comportamento térmico estão apresentados a seguir (Figura 59). As formulações apresentaram o mesmo perfil de decomposição nas duas atmosferas utilizadas. De um modo geral, as formulações sofreram duas etapas de degradação. O primeiro evento pode ser atribuído a desidratação e perda de substâncias voláteis e está associado a um evento endotérmico nas curvas DTA; enquanto o segundo e mais importante, ocorrido no intervalo entre 224-91 a 343,77°C, pode ser associado a decomposição da amostra.

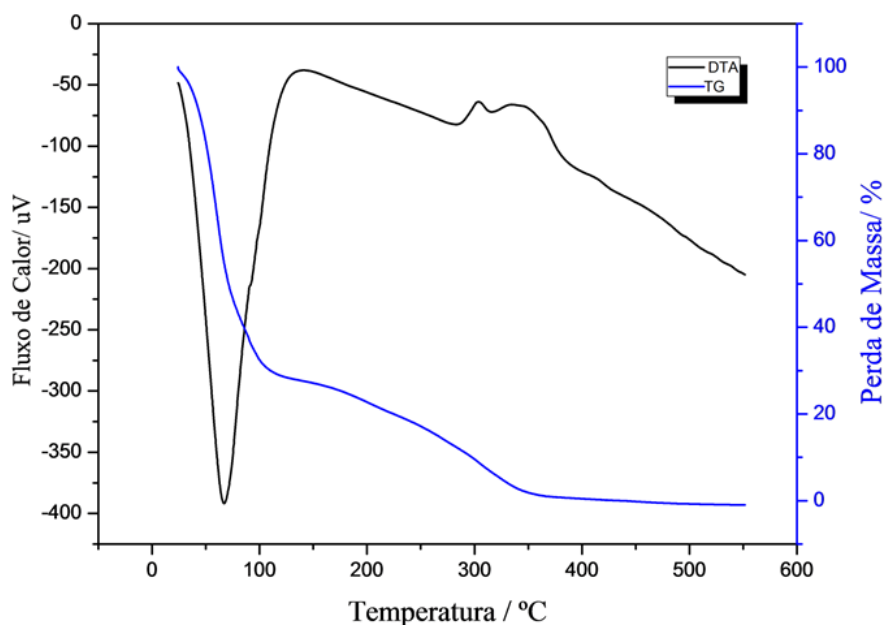


Figura 59 Curva TG/DTA para formulação contendo monoetanolamida graxa.

As formulações também foram avaliadas quanto ao crescimento de fungos e bactérias, mas não houve crescimento dos microorganismos.

5 PARTE EXPERIMENTAL

5.1 MÉTODOS GERAIS

REAGENTES

Os reagentes utilizados para a síntese dos compostos bem como os solventes P.A. utilizados são das marcas: Merck, Vetec e Sigma Aldrich.

TRATAMENTO DOS SOLVENTES METANOL e ETANOL:

Os solventes metanol e etanol utilizados nas reações foram previamente tratados conforme metodologia descrita em Morita & Assunção (2007).

Procedimento: Em um balão de 2 L adaptado a uma montagem de destilação vertical combinou-se 0,20 g de magnésio em pó, 0,30 g de iodo e 17,0 mL de solvente. A mistura foi refluxada até a dissolução de todo o magnésio e o desaparecimento da coloração do iodo. Em seguida, completou-se o volume do solvente para 1,0 L e manteve-se o refluxo por 4 horas e o solvente foi destilado e recuperado em um frasco seco contendo peneira molecular 4Å.

CROMATOGRAFIA

Para cromatografia em coluna foi utilizada sílica gel 60G 0,063-0,2 m (70-230mesh), Merck.

Para cromatografia em camada delgada foi utilizada sílica gel G Merck com fluoresceína em lâmina de vidro ou cromatofolha de alumínio.

MICROONDAS

O aquecimento por irradiação de microondas das reações desenvolvidas neste trabalho foi realizado em um reator CEM, modelo 908005, de potência máxima 300W.

FAIXA DE FUSÃO

As faixas de temperatura de fusão foram determinadas em um aparelho digital MQAPF-Microquímica, no Departamento de Química da UFJF.

ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofômetro Bomem FT IR MB-102, no Departamento de Química da UFJF. Estes

foram realizados na região de 4000cm^{-1} a 400cm^{-1} utilizando pastilhas de KBr previamente dessecada a 500°C .

ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UTRAVIOLETA

Os espectros de ultravioleta dos óleos e das misturas contendo amidas foram obtidos em espectrofotômetro SHIMADZU UV-1800.

CROMATOGRAMAS CG-FID E CG-EM

Os cromatogramas foram obtidos em cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas GC-2010 Shimadzu Gas Chromatograph –FID.

ESPECTROS DE RMN DE ^1H E ^{13}C

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos dissolvendo-se os compostos em CDCl_3 ou D_2O em espectrofômetro Bruker Advance DRX 300 MHz para os espectros de RMN de ^1H , 75 MHz para os espectros de ^{13}C no Departamento de Química da UFJF. Os deslocamentos químicos foram expressos em δ (ppm) a partir do padrão interno TMS (RMN de ^1H).

MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Observou-se a morfologia das amostras em microscopia electrónica de transmissão S440 Leo. As medidas foram realizadas no CETEM-RJ (Centro de Tecnologia Mineral).

DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE PÓ (DRX)

Os difratogramas de Raios-X (DRX) das amostras, obtidos pelo método de pó, foram coletados em um equipamento Bruker-D4 Endeavor, nas seguintes condições de operação: radiação Co Ka (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de $0,02^{\circ} 2\theta$ por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de 5 a $80^{\circ} 2\theta$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software Bruker Diffrac^{Plus}. As medidas foram realizadas no CETEM-RJ (Centro de Tecnologia Mineral).

ABSORÇÃO ATÔMICA

A quantificação de Zn foi realizada por espectroscopia de absorção atômica de chama (FAAS), em aparelho AA240FS FAST SEQUENTIAL AAS (Varian). As medidas foram obtidas em VOTORANTIN- METAIS em Juiz de Fora.

5.2 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA SEMENTE DE MARACUJÁ

Para a extração em aparelho Soxhlet foram utilizados maracujás comprados em mercados locais (Juiz de Fora, MG). As sementes foram separadas da polpa por catação, lavadas com água e armazenadas em freezer. Para utilização, as mesmas foram descongeladas e secas em estufa a 40°C por 2 horas (m= 596,5623 g) e submetidas à extração de Soxhlet em éter de petróleo por 4 horas. Após evaporação do solvente, um óleo amarelo límpido foi obtido com 13% de rendimento (m= 79,8445 g) (Tabela 5.1). Este permaneceu armazenado na geladeira até seu uso.

5.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS ÓLEOS

5.3.1 Índice de acidez

Em um Erlenmeyer de 125 mL pesou-se 2,00 g do óleo de maracujá e adicionaram-se 25 mL de uma solução éter etílico-álcool (2:1) neutra, bem como duas gotas de fenolftaleína. Titulou-se com solução de NaOH 0,01 M até o aparecimento da coloração rósea, a qual deveria persistir por 30 s. Assim:

$$\frac{(v \times f \times M \times 28,2)}{P} = \text{acidez expressa em ácido oléico (m/m)}$$

v = nº de mL de solução de hidróxido de sódio 0,01 M gasto na titulação

f = fator da solução de hidróxido de sódio

P = nº de g da amostra

5.3.2 Índice de saponificação (AOCS Cd 3-25)

Inicialmente o óleo de maracujá foi filtrado em papel de filtro para remover impurezas. Em um balão pesou-se 4,50 g da amostra e adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH. O branco foi preparado e o procedimento analítico realizado simultaneamente com a amostra. A mistura ferveu suavemente até a completa saponificação do triglicerídeo (1 hora). Após o resfriamento, foi adicionado 1 mL de fenolftaleína, e titulou-se com solução de ácido clorídrico 0,5 M até o desaparecimento da cor rósea.

$$\frac{[28,06 \times f \times (B - A)]}{P} = \text{índice de saponificação.}$$

A = volume gasto na titulação da amostra

B = volume gasto na titulação do branco

f = fator da solução de HCl 0,5 M

P = g de amostra

5.3.3 Índice de peróxido (AOCS Cd 8-53)

Em um Erlenmeyer de 250 mL pesou-se 5,00 g do óleo de maracujá e adicionou-se 30 mL da solução de ácido acético-clorofórmio 3:2. Agitou-se até a completa dissolução da amostra. Em seguida adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de KI e deixou-se em repouso ao abrigo da luz por exatamente 1 min. Foram acrescentados 30 mL de água e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,01 N, mantendo constante agitação. A titulação prosseguiu até que a coloração amarela quase desaparecesse. Neste momento adicionou-se 0,5 mL de solução de amido, como indicador, e titulou-se até o completo desaparecimento da coloração azul. Foi preparada uma prova em branco nas mesmas condições e titulada.

$$\frac{[(A - B) \times N \times f \times 1000]}{P} = \text{índice de peróxido por } 1000\text{g de amostra}$$

A = volume gasto na titulação da amostra

B = volume gasto na titulação do branco

N= normalidade da solução de tiosulfato de sódio

f = fator da solução de HCl 0,5 M

P = g de amostra

5.3.4 Índice de Iodo pelo método de Wijs (AOCS Cd 1-25)

Em um Erlenmeyer de 500 mL foram pesados 0,25 g de óleo de maracujá. Em seguida, adicionou-se 10 mL de tetracloreto de carbono e, com o auxílio de uma bureta, transferiu-se 25 mL de solução de Wijs para o frasco contendo a amostra. O frasco foi tampado e agitou-se cuidadosamente. Em seguida, o frasco foi deixado em repouso ao abrigo da luz e a temperatura ambiente, por 30 minutos. Adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água recentemente fervida e fria. Titulou-se com solução tiosulfato de sódio 0,1 M até o aparecimento de uma fraca coloração amarela.

Neste momento adicionou-se 1 mL de solução indicadora de amido 1% e a titulação foi continuada até o completo desaparecimento da cor azul. Foi preparada uma prova em branco, nas mesmas condições e titulada.

$$\frac{[(VA - VB) \times M \times 12,68]}{P} = \text{índice de iodo}$$

M = molaridade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

VB = mL gasto na titulação do branco

VA = mL gasto na titulação da amostra

P = g de amostra

5.3.5 Umidade

A determinação da umidade e matéria volátil foi realizada levando as amostras à estufa por aquecimento direto a 105°C , e pesando-as de hora em hora até massa constante.

5.3.6 Densidade

O óleo de maracujá foi transferido cuidadosamente para o picnômetro a fim de evitar a formação de bolhas de ar. Tampou-se e colocou-o em banho-maria na temperatura de 25°C . O conjunto foi conservado imerso na água até atingir a temperatura acima especificada por 30 minutos. Removeu-se então o óleo que tinha escorrido pela lateral do recipiente. O picnomêtro foi então retirado do banho, seco, pesado e a densidade calculada.

$$\frac{A - B}{C} = \text{densidade relativa a } 25^\circ\text{C}$$

A = massa do recipiente contendo óleo

B = massa do recipiente vazio

C = massa da água a temperatura de 25°C

5.4 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ÁCIDOS GRAXOS POR CG-EM

A determinação da composição química em ácidos graxos dos óleos de maracujá refinado (EMFAL), obtido por prensagem a frio (EXTRAIR) e o extraído em aparelho de

Soxhlet em laboratório, foi determinada quantitativamente por cromatografia gasosa, através dos ésteres obtidos por transesterificação metílica dos triglicerídeos presentes nas amostras. O método utilizado foi o Ce 2-66 da AOCS. Para tal foram utilizadas:

- solução de KOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ em metanol anidro (reagente de saponificação);
- solução contendo 20 g de NH_4Cl , 600 mL de metanol anidro e 30 mL de ácido sulfúrico concentrado (reagente de esterificação);
- solução aquosa saturada de NaCl;
- éter de petróleo.

Adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação em um tubo de ensaio contendo 50 mg de amostra. Em seguida, adicionou-se 5 mL do reagente de esterificação e a mistura foi levada para aquecimento em água fervente por 5 min. Adicionou-se 4 mL da solução salina e 5 mL de éter de petróleo. O tubo de ensaio tampado foi então agitado. Deixou-se em repouso até a completa separação das duas fases. A fase superior foi então analisada.

Derivatização dos padrões:

Os ácidos graxos palmítico (C16), esteárico (C18), oleico (C18:1) e linoleico (C18:2) foram derivatizados na forma de éster metílico. Em um balão de fundo redondo foram adicionados 0,200 g de cada um dos ácidos graxos contendo 10 mL de metanol e ácido sulfúrico catalítico. A solução permaneceu sob agitação e refluxo por 4 horas, e em seguida, foi submetida à extração líquido-líquido utilizando os solventes: éter de petróleo e água. A fase orgânica foi concentrada sob pressão reduzida.

Método de injeção e separação no CG-EM:

A separação foi realizada em cromatógrafo a gás Shimadzu CG-2010 equipado com Restek RTX-2330 e coluna capilar (60 m x 0.25 mm x 0.2 mm). A temperatura da coluna foi de 130°C por 10 min, seguido de um aumento de 230°C numa razão 5°C/min com um período final isotérmico de 13 minutos. Hidrogênio foi utilizado com gás de arraste em velocidade linear de 25 cm/sec^{-1} . A temperatura do injetor e do detector foi de 250°C, com razão de divisão de 1:10. Os ésteres metílicos dos ácidos graxos foram identificados por comparação do fator de retenção com uma mistura padrão e quantificados seguindo as normas internacionais.

5.5 TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS NOS ÓLEOS DE MARACUJÁ

Todas as reações de transesterificação foram realizadas na presença de etanol/metanol anidro e acompanhadas em cromatofolha de sílica suportada em alumínio e eluente constituído por 2:8 de éter etílico:hexano e 1% de ácido acético. Os reveladores utilizados foram iodo e solução etanólica de ácido sulfúrico 20%.

As reações de amidação foram acompanhadas em cromatofolha de sílica suportada em alumínio e eluente constituído por 2:8:0,1 de éter etílico:hexano: ácido acético e os reveladores utilizados foram iodo e solução etanólica de ácido sulfúrico 20% para verificação do consumo do material de partida. Outro eluente utilizado foi 7:3 hexano:acetato de etila e vapor de iodo como revelador, para verificação da formação da amida desejada.

As misturas reacionais foram submetidas à extração com CH_2Cl_2 e solução aquosa saturada de cloreto de sódio. Tanto a fase orgânica quanto a fase aquosa foram submetidas à CCD, constatando que apenas o excesso de aminoálcool/diamina estava presente na fase aquosa.

As misturas de ésteres metílicos, etílicos e amidas graxas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H e ^{13}C e as conversões determinadas por RMN de ^1H , conforme descrito anteriormente.

5.5.1 Preparação e caracterização dos catalisadores heterogêneos

5.5.1.1 $\text{Ce}[\text{OSO}_3\text{C}_{12}\text{H}_{25}]_3$ ($\text{Ce}[\text{DS}]_3$)

Referência: Ghesti *et al*; Applied Catalysis A: General 355 (2009) 139-147.

Preparação do trisdodecilsulfato de cério(III) hidratado.

Preparação da solução 1: 2,79 g de $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ foi dissolvido em 25 mL de água destilada à temperatura ambiente e aquecida a 60°C .

Preparação da solução 2: 1,47 g de dodecilsulfato de sódio (SDS) foi dissolvido em 25 mL de água destilada a 60°C .

Após a dissolução completa, a solução 2 foi resfriada em banho de gelo com a adição lenta da solução 1, permanecendo sob agitação por 30 minutos. O precipitado

formado foi então filtrado e seco em dessecador com CaCl₂ anidro. O catalisador foi ativado em mufla a 100°C por 4 horas. Rendimento de 87%.

Caracterização:

IV (cm⁻¹, KBr): 2924; 2859; 1476; 1372; 459; 589; 602; 623; 857; 978.

RMN de ¹H (DMSO, 300 MHz): δ 0,83 (sl, 3H); 1,22 (sl, 18H); 1,44 (sl, 2H); 3,62 (t, J= 5,7 Hz, 2H). **RMN de ¹³C (DMSO, 75 MHz):** δ 13,9; 22,2; 25,6; 27,8; 28,9; 28,9; 29,1; 31,4; 65,6.

Raio-X de pó: 2θ = 6,54 °, 13,00° e 14,85°.

5.5.1.2 K₄Zn₄[Fe(CN)₆]₃. 6H₂O. 2(*terc*-butanol)

Referência: Sreepaant *et al*, Applied Catalysis A: General 314 (2006), 148-159.

Procedimento para síntese do complexo duplo metálico cianeto de Fe-Zn.

Preparação da solução 1: 4,22 g (0,01 mol) de K₄Fe(CN)₆.3H₂O foi dissolvido em 40 mL de água deionizada.

Preparação da solução 2: 13,63 g (0,1 mmol) de ZnCl₂ e 18 mL de água deionizada e 20 mL de *t*-butanol.

Preparação da solução 3: 15,00 g do copolímero tri-bloco EO₂₀PO₇₀EO₂₀ em 2 mL de água destilada e 40 mL de *t*-butanol.

A solução 2 foi adicionada a solução 1 vagorosamente durante 1h a 50 °C sob vigorosa agitação. A precipitação do sólido ocorreu durante a adição. A esta mistura das soluções 1-2 foi adicionada a solução 3 durante 5 - 10 minutos e a agitação permaneceu por 1 hora. O sólido foi filtrado e lavado com água deionizada (500 mL) a fim de remover os íons não complexados e mantido em dessecador por 48 horas. O sólido branco foi utilizado após ativação em mufla a 180 °C por 4 horas. O catalisador não precisa ser ativado imediatamente antes de ser utilizado. O sólido foi obtido com 80% de rendimento.

Caracterização:

IV (cm⁻¹, KBr): 2093; 3631; 2925; 1455; 1260; 1091.

Raio-X de pó: 2θ = 18,9 °; 22,9 °; 25,4 °; 28,7 ° e 29,9 °.

5.5.1.3 $[\text{Al}_2\text{Li}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)_{0,5} \cdot n \text{H}_2\text{O}$

Referência: Shumaker *et al.*, Applied Catalysis B: Environmental 82 (2008) 120-130.

Preparação do hidróxido duplo-metálico Al-Li.

Preparação da solução 1: 19,79 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (14-18)\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 83,3 mL de água deionizada fornecendo uma solução 0,4M.

Preparação da solução 2: 12,58 g de LiOH e 1,66 g de Na_2CO_3 foram dissolvidos em 200 mL de água deionizada fornecendo uma solução 1,5M e 0,08M respectivamente.

A solução 1 foi adicionada gota a gota com o auxílio de um funil de adição a temperatura ambiente na solução 2 e mantida sob agitação vigorosa por aproximadamente 1 hora. O precipitado obtido foi mantido na solução sob agitação moderada a 75°C por 16 horas. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água deionizada até atingir pH 7 e seco em estufa à vácuo a 60°C , levando a um rendimento de 89%. O catalisador foi ativado em mufla a 450°C por 2 horas.

Caracterização:

IV (cm^{-1} , KBr): 3436; 1637; 1396, 1000; 869; 735; 532; 468.

Raio-X de pó: $2\theta = 13,8^\circ, 23,5^\circ, 27,8^\circ, 41,9^\circ, 55,9^\circ$ e $75,1^\circ$.

5.5.1.4 $\text{ZnO} \cdot \text{La}_2\text{CO}_5 \cdot \text{LaOOH}$

Referência: Yan *et al.*; Applied Catalysis A: General 353(2009), 203-212.

Procedimento para síntese do catalisador heterogêneo misto.

O método de coprecipitação-homogênea foi utilizado para preparar o catalisador.

Preparação da solução 1: 17,84 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ foi dissolvido em 30 mL de água destilada a fim de preparar uma solução 2M.

Preparação da solução 2: 4,33 g de ZnCl_2 foi dissolvido em 10 mL de água destilada a fim de preparar uma solução 1M.

Preparação da solução 3: 3,60 g de ureia foi dissolvido em 30 mL de água destilada.

A mistura das três soluções permaneceu sob agitação lenta e refluxo por 4 horas. O sólido obtido foi então filtrado e seco a 150°C por 8 horas. A calcinação do composto foi realizada a 400°C.

Caracterização:

IV (cm⁻¹, KBr): 3310; 1633; 1402.

Raio-X de pó: $2\theta =$ 6,22; 12,59; 18,98; 25,58; 33,71; 38,42; 39,86.

5.5.1.5 *Poli-divinilbenzeno sulfonado (poli-SDVB).*

Referência: Coutinho & Rezende. Catalisadores sulfônicos imobilizados em polímeros. Polímeros: Ciência e tecnologia, 11, 4 (2001) 222-233.

Preparação do catalisador polimérico sulfonado (poli-SDVB).

Preparação da solução 1: Preparou-se uma suspensão aquosa de hidroxietilcelulose 0,2 % p/v (0,50 g de HEC em 250 mL de H₂O) na qual foram dissolvidos 1,25 g de NaCl.

Preparação da solução 2: Dissolveu-se 0,10 g de peróxido de benzoíla em 10 g de divinilbenzeno. Em seguida adicionou-se 31,5 mL de tolueno e 31,5 mL de *n*-heptano.

A solução 2 (50 mL) foi adicionada lentamente ao balão contendo a solução 1 (200 mL). A mistura foi mantida a 70°C por 30 horas e o sólido obtido, após filtração a vácuo, transferido para um béquer. Ao mesmo foram adicionados 100 mL de água deionizada. Esta mistura foi agitada por 30 minutos a 50°C e em seguida filtrada a quente em funil de Buchner sob pressão reduzida. O sólido foi então seco em estufa a 60°C por 48 horas levando a um rendimento de 56%.

Para a preparação do polímero sulfonado, em um balão tritubulado foram adicionados 3,00 g de polidivinilbenzeno em 30 mL de 1,2-dicloroetano, que permaneceram sob agitação lenta por 24 horas. Após este período, foram adicionados 45 mL de ácido sulfúrico concentrado e a reação mantida durante 1 hora a 90°C, sob atmosfera de nitrogênio. A resina obtida foi transferida para um béquer de 250 mL contendo 50 mL de água deionizada. Sucessivas adições de água deionizada e filtração do sólido foram realizadas a fim de retirar o excesso de ácido sulfúrico. O sólido foi seco em estufa e obtido com 72% de rendimento.

5.5.1.5.1 Determinação da densidade aparente

A densidade aparente foi determinada utilizando uma modificação do método ASTM D1895. Em proveta de 5 mL de capacidade, previamente pesada, foram adicionados, cuidadosamente para não sujar as paredes da proveta, em torno de 5 mL de *poli*-SDVB seco e determinado o peso da proveta com a amostra. Em seguida, o leito da amostra foi compactado e nivelado sob vibração. Após a compactação do leito da amostra, a densidade aparente foi calculada dividindo o peso do material no interior da proveta pelo volume do mesmo ocupado na proveta (http://www.ides.com/property_descriptions/ASTMD1895.asp).

5.5.1.5.2 Determinação da capacidade de troca catiônica

O catalisador, *poli*-SDVB (3,0000g), foi adicionado em 50 mL de uma solução de ácido nítrico 1M, por 4 horas e em seguida filtrado e lavado com água deionizada a fim de retirar o excesso de ácido. Em um erlenmeyer de vidro foram adicionado 1,0020g de catalisador, previamente acondicionado em ácido nítrico, em 100 mL de uma solução de hidróxido de sódio 0,1M. A mistura permaneceu sob agitação por uma noite a temperatura ambiente. A solução sobrenadante (10 mL) foi titulada com uma solução de HCl (0,1M). Todo o resto do catalisador acondicionado foi mantido sob aquecimento a 110°C até que a massa da amostra permanecesse seca e constante. A capacidade de troca catiônica foi então calculada por meio da expressão (COUTINHO, REZENDE & SOARES, 2006):

$$\frac{(100\text{mL} \times N_{\text{NaOH}}) - 4 (\text{mLHCl} \times N_{\text{HCl}})}{\text{massa da amostra} \times \left(\frac{\% \text{ teor de sólidos}}{100}\right)}$$

N_{NaOH} =normalidade da solução de NaOH utilizada; mL_{HCl} =mililitros de HCl gastos na titulação; N_{HCl} = normalidade da solução de HCl utilizada na titulação

Caracterização:

IV (cm⁻¹, KBr): 1230; 1120.

Densidade (aparente) = 0,33 g/mL.

Capacidade de troca iônica = 1,96 meq_{SO₃H}/g_{catalisador}.

5.5.2 Reações de transesterificação do óleo de maracujá.

As reações de transesterificação foram realizadas a partir de misturas reacionais contendo óleo de maracujá (0,5 g), álcool (3-36 mols equivalentes) e catalisador (2,3-50% m/m de óleo), submetidos ao aquecimento em intervalos de tempo variáveis (3-16 horas) (Tabela 31).

Tabela 31 Condições reacionais e conversão para a transesterificação

	NaOR*	Fe-Zn	Zn-La	Ce[DS] ₃	Al-Li	Poli-SDVB
Álcool (eq)	6	15	36	6	15	3
Cat (%m/m)	0,5	3,0	2,3	10,0	3,0	50,0
Tempo	3h	8h	3,2h	12h	16h	14h
Aquecimento	Conv. (refluxo)	Solv. (80-140°C)	Solv. (180°C)	Conv. (refluxo)	Conv. (refluxo)	Conv. (refluxo)
Conversão metanólise (%)	100	88	100	76	100	100
Conversão etanólise (%)	100	80	-	-	-	-

*Metanólise (R= CH₃-); Etanólise (R= CH₃CH₂-)

5.5.2.1 Caracterização dos ésteres metílicos e etílicos.

5.5.2.1.1 Ésteres metílicos

IV (cm⁻¹, KBr): 3415; 2928; 2847; 1730; 1641; 1459; 1371; 1243; 1175; 1093; 1033; 969; 728. **RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ:** 0,87 (m, CH₃-); 1,27 (m, -CH₂-); 1,62 (m, -CH₂-CH₂-CO-); 2,03 (-CH₂-C=C-CH₂-C=C-); 2,31(t, J= 7,5 Hz, -CH₂CO-); 2,77 (m, -C=C-CH₂-C=C-); 3,67 (s, -CH₃-O-CO-); 5,35 (m, -CH=CH-). **RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ:** 14,3 (CH₃-); 22,8-32,8 (-CH₂-); 34,3 (-C=C-CH₂-C=C-); 51,6 (CH₃OCO-); 128,1-130,4 (-CH=CH-); 174,5-174,6 (C=O).

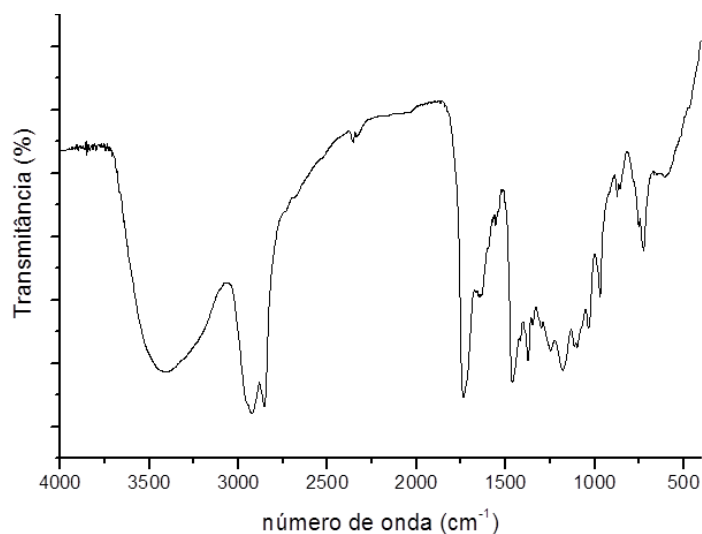


Figura 60 Espectro na região do IV de um éster metílico graxo (KBr).

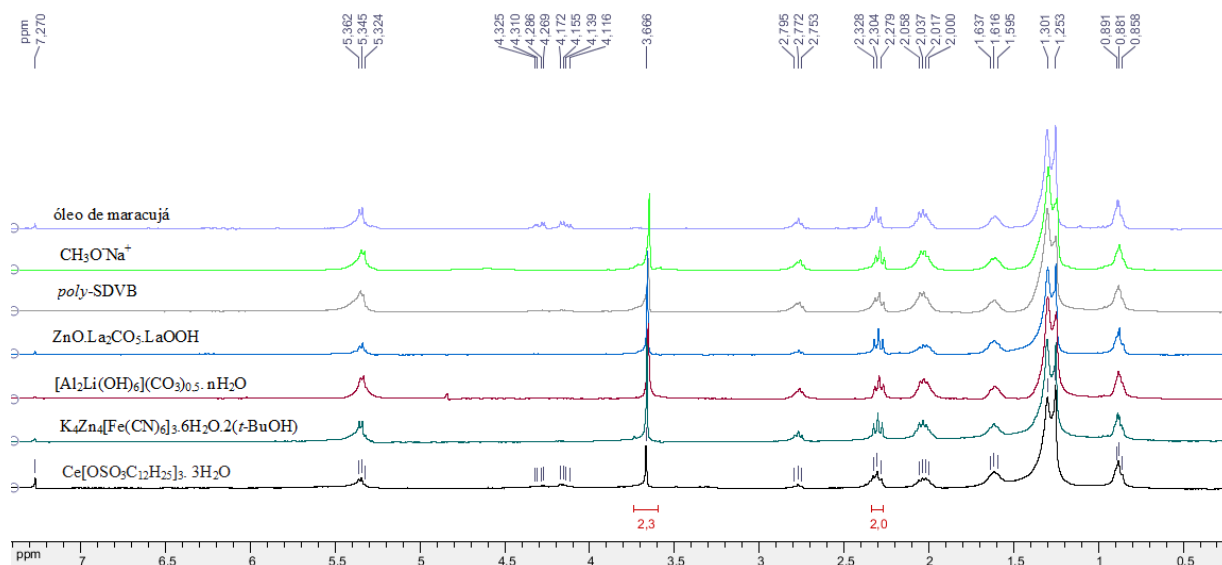


Figura 61 Espectros de RMN de ¹H dos ésteres metílicos (CDCl₃, 300 MHz).

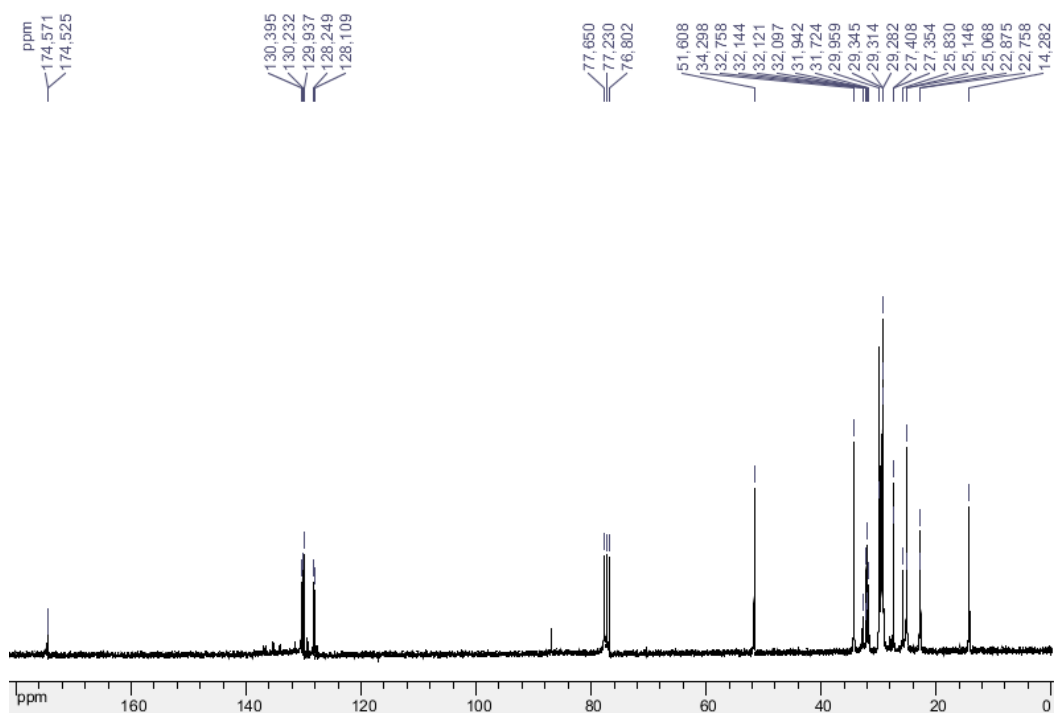


Figura 62 Espectro de RMN de ¹³C do éster metílico (CDCl₃, 75 MHz).

5.5.2.1.2 Ésteres etílicos

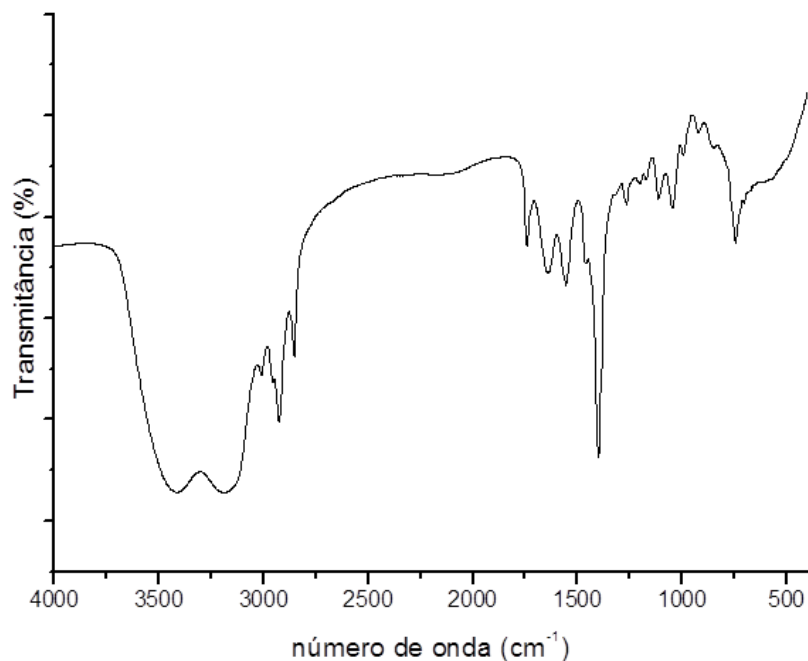


Figura 63 Espectro na região do IV de um éster etílico graxo (KBr).

IV (cm⁻¹, KBr): 3421; 3192; 2934; 2847; 1737; 1641; 1554; 1398; 1114; 1040; 745. **RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ:** 0,86 (m, CH₃-); 1,25 (m, -CH₂-); 1,61 (m, -CH₂-CH₂-CO-); 2,03 (m, -CH₂-C=C-CH₂-C=C-); 2,33 (m, -CH₂CO-); 2,76 (m, -C=C-CH₂-C=C-); 4,13 (q, CH₃-CH₂-O-CO-) 5,35 (m, -CH=CH-). **RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ:** 14,3-14,4 (CH₃-); 22,8-32,1 (-CH₂-); 34,6 (-C=C-CH₂-C=C-); 60,4 (-CH₂OCO-); 128,1-130,4 (-CH=CH-); 174,1 (C=O).

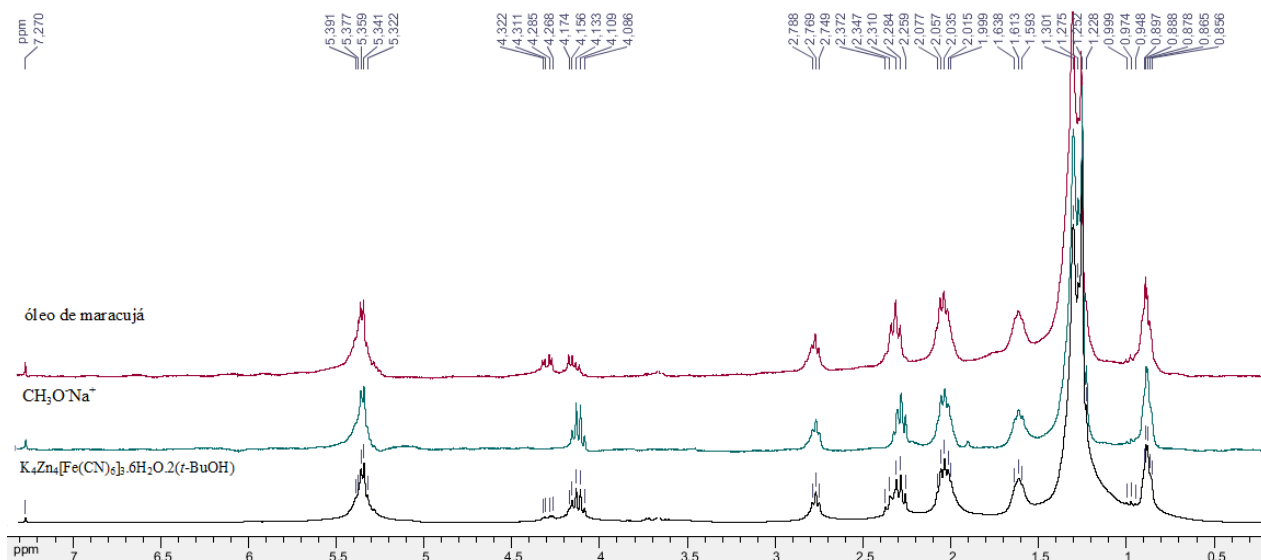


Figura 64 Espectros de RMN ¹H dos ésteres etílicos (CDCl₃, 300 MHz).

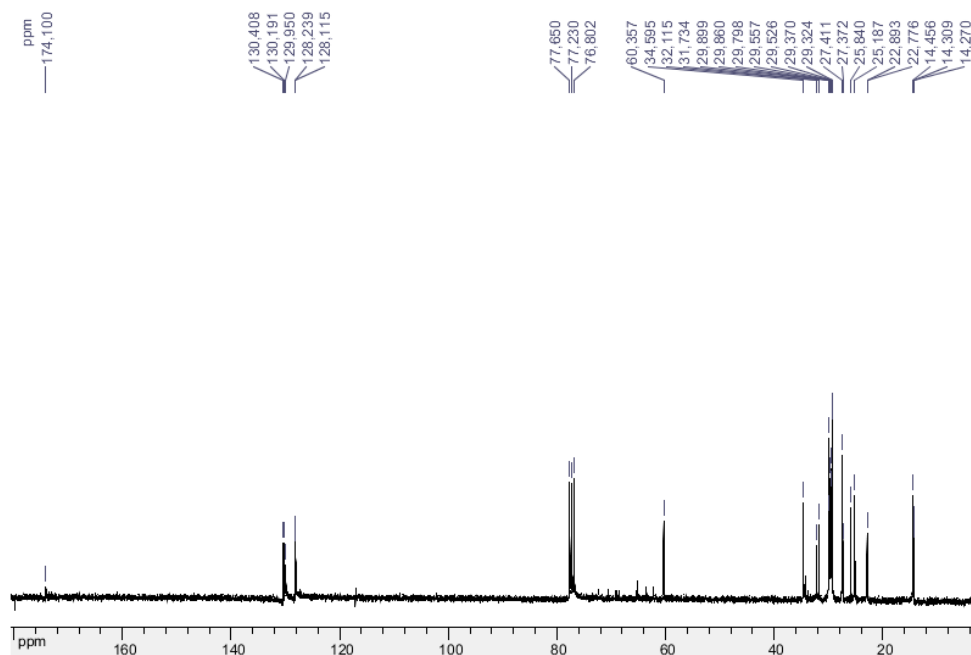


Figura 65 Espectro de RMN ^{13}C do éster etílico (CDCl_3 , 75 MHz).

5.5.3 Reações de aminólise direta do óleo de maracujá

As reações de aminólise direta foram realizadas a partir de misturas reacionais contendo óleo de maracujá (0,5 g), amina (3-10 mols equivalentes) e catalisador (2,3-50% m/m de óleo), submetido ao aquecimento em intervalos de tempo variáveis (3-16 horas), conforme descrito na literatura para as reações de transesterificação (Tabela 32).

Para as reações em reator micro-ondas, a mistura reacional foi submetida à radiação no método STANDARD, temperatura de 150°C , potência de 300 W, tempo de rampa de 5 minutos e tempo reacional de 2,5 horas. A mistura reacional foi submetida à caracterização e quantificação por RMN de ^1H sem tratamento prévio.

Tabela 32 Condições reacionais usadas na aminólise direta

	Ce[DS] ₃	Fe-Zn	Al-Li	Zn-La	Poli-SDVB	Microondas
Amina (eq)	6	10	6	3	3	3
Cat (%)	10,0	3,0	3,0	2,3	50,0	-
Tempo reação	28 h	8 h	18 h	3,2 h	16 h	2,5 h
Aquecimento	Conv. (refluxo)	Estufa (80-140°C)	Conv. (refluxo)	Estufa (180°C)	Conv. (refluxo)	150°C 300W
Conversão(%) A	100	88	100	100	100	100
Conversão (%) B	100	100	100	100	10	71
Conversão (%) C	65	82	100	80	70	65

A=monoetanolamida; B= dietanolamida; C= *N,N'*-dimetiletilenodiamina

5.5.4 Reações de aminólise indireta do óleo de maracujá

As reações de aminólise indireta foram realizadas a partir de misturas reacionais contendo éster graxo etílico derivado do óleo de maracujá (0,5 g), amina (3-10 mols equivalentes) e catalisador (2,3-50% m/m de óleo), submetido ao aquecimento em intervalos de tempo variáveis (3-16 horas) descrito para as reações de transesterificação (Tabela 33).

Para as reações de aminólise direta em reator micro-ondas, a mistura reacional foi submetida a radiação no método STANDARD, temperatura de 150°C, potência de 300 W, tempo de rampa de 5 minutos e tempo reacional de 2,5 horas. A mistura reacional foi submetida à caracterização e quantificação por RMN de ¹H sem tratamento prévio.

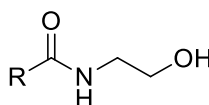
Tabela 33 Condições reacionais usadas na aminólise indireta

	Ce[DS] ₃	Fe-Zn	Al-Li	Zn-La	Polí-SDVB	Microondas
Amina (eq)	2	10	6	3	1	1
Cat (%)	10,0	3,0	3,0	2,3	50,0	-
Tempo reação	28 h	8 h	18 h	3,2 h	16 h	2,5h
Aquecimento	Conv. (refluxo)	Térmico (80-140°C)	Conv. (refluxo)	Térmico (180°C)	Conv. (refluxo)	150°C 300W
Conversão (%) A	60	100	65	87	100	89
Conversão (%) B	-	100	38	36	90	59
Conversão (%) C	-	100	75	100	70	41

A=monoetanolamida; B= dietanolamida; C= *N,N'*-dimetiletilenodiamina.

5.5.5 Caracterização das amidas graxas derivadas do óleo de maracujá.

5.5.5.1 Monoetanolamidas



IV (cm⁻¹, KBr): 3395 (ν OH), 2915 (ν_{as} CH₃), 2843 (ν_s CH₂), 1638 (ν C=O), 1549, 1452 (δ C=C), 1399, 1382 (δ_s CH₃), 1275, 1260, 1212, 1166, 1106, 1070, 1001, 919, 865, 762 (γ N-H), 749 (ν H-C=C-H). **RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ:** 0,87 (m, CH₃-); 1,28 (m, -CH₂-); 1,62 (m, -CH₂-CH₂-CO-); 2,03 (m, -CH₂-C=C-CH₂-C=C-); 2,19 (t, *J*= 7,8 Hz, -CH₂CO-); 2,75 (m, -C=C-CH₂-C=C-); 3,40 (2H, q, *J*= 5,1 Hz, -CH₂NCOO-); 3,71 (2H, t, *J*= 5,1 Hz; -CH₂-OH); 5,35 (m, -CH=CH-); 6,14 (s, CONH). **RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ:** 14,3-14,5 (CH₃-); 22,7-32,1 (-CH₂-); 36,9 (-C=C-CH₂-C=C-); 42,6 (-CH₂NCO-); 62,6 (CH₂OH); 128,1-130,4 (-CH=CH-); 174,7-174,8 (C=O).

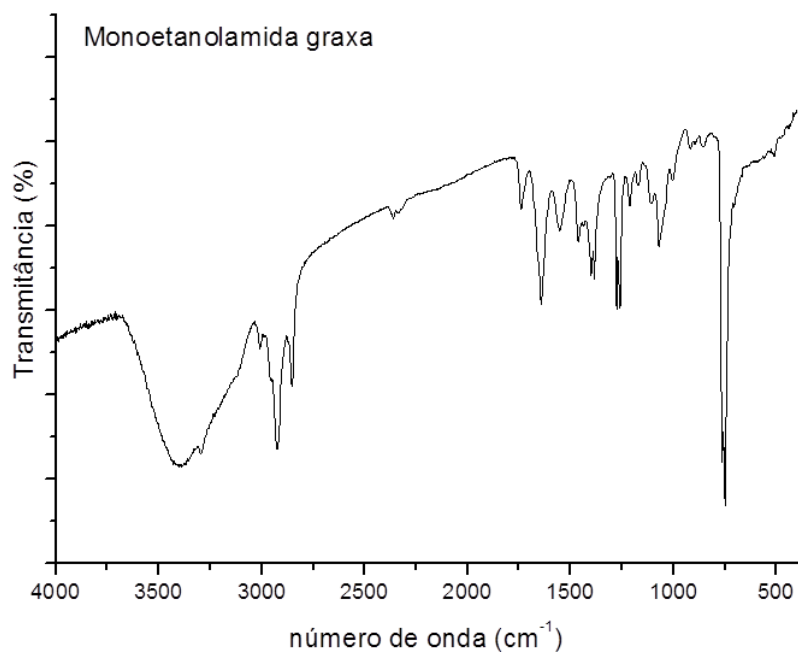


Figura 66 Espectro na região do IV de uma monoetanolamida graxa (KBr).

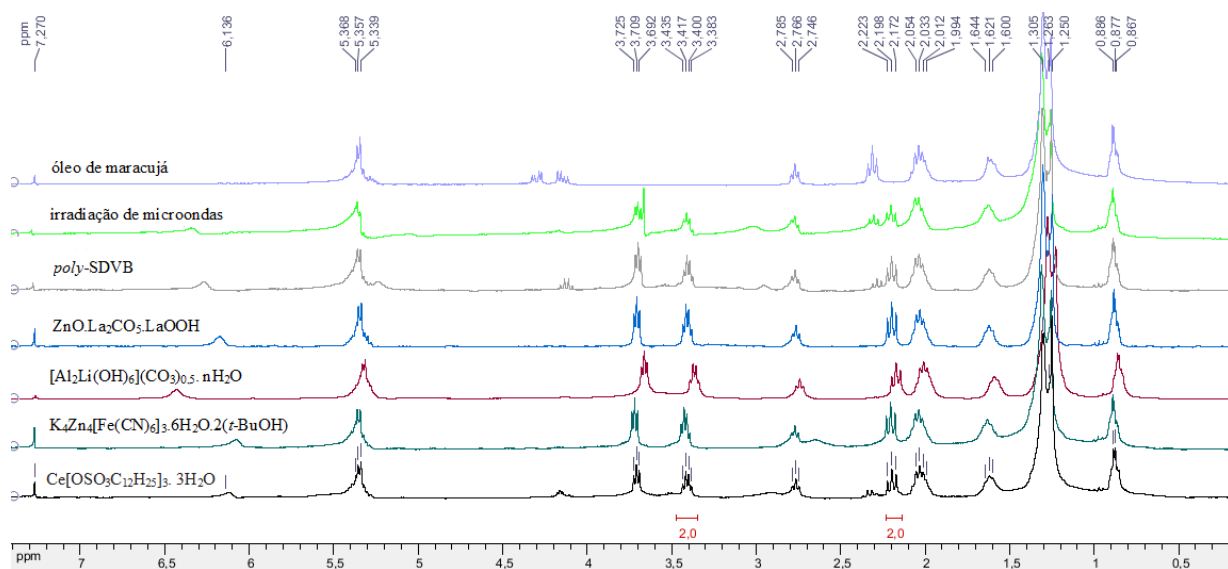


Figura 67 Espectros de RMN ¹H das monoetanolaminas graxas (CDCl₃, 300 MHz).

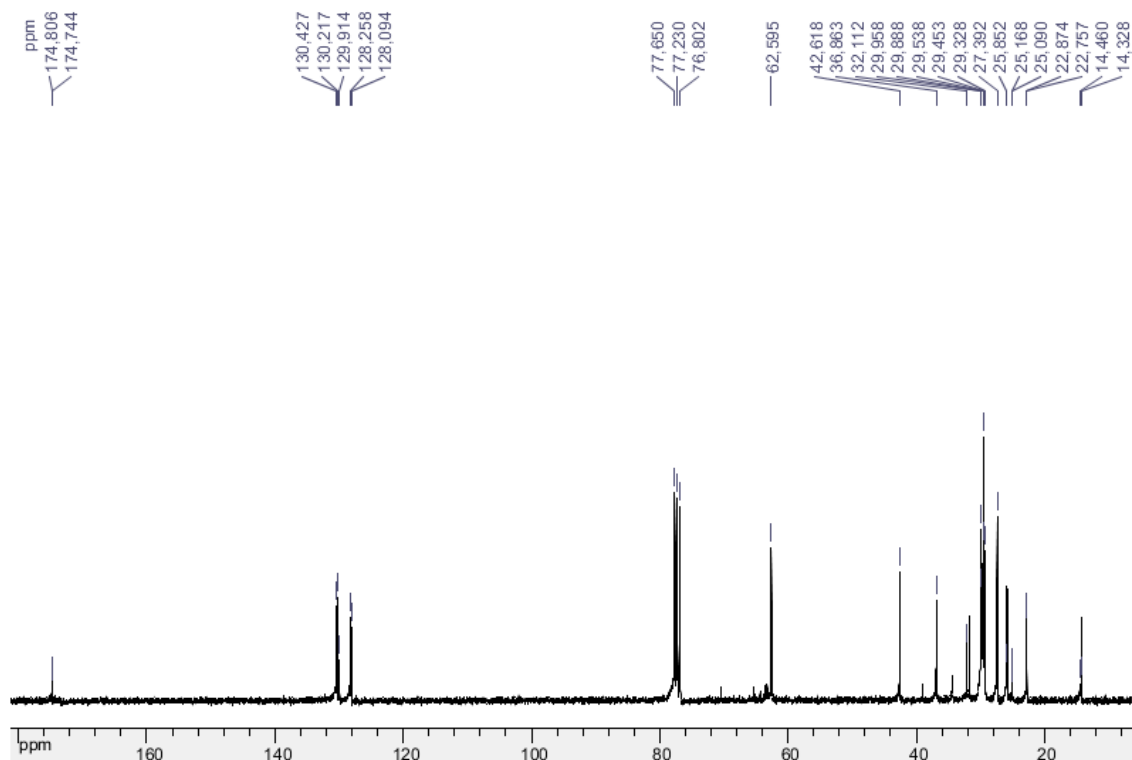
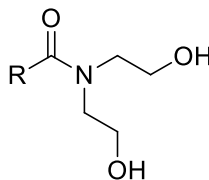


Figura 68 Espectro de RMN de ^{13}C das monoetanolaminas graxas (CDCl_3 , 75 MHz).

5.5.5.2 Dietanolaminas



IV (cm^{-1} , KBr): 3416 (ν OH), 2971 (ν_{as} CH_3), 2923 (ν_{s} CH_3 e CH_2), 1638 (ν $\text{C}=\text{O}$), 1552, 1444 (δ $\text{C}=\text{C}$), 1373 (δ_{s} CH_3), 1229, 1050, 870, 784 (ν $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$). **RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz)** δ : 0,88 (m, CH_3 -); 1,27 (m, $-\text{CH}_2$ -); 1,61 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}$ -); 2,03 (m, $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ -); 2,39 (t, $J=7,8$ Hz, $-\text{CH}_2\text{CO}$ -); 2,78 (m, $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ -); 3,49 (m, $-\text{CH}_2\text{NCOO}$ -); 3,76 (m, $-\text{CH}_2\text{OH}$); 5,34 (m, $-\text{CH}=\text{CH}$ -). **RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz)** δ : 14,4-14,6 (CH_3 -); 22,7-32,1 ($-\text{CH}_2$ -); 36,8 ($-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ -); 42,5 ($-\text{CH}_2\text{NCO}$ -); 62,7 (CH_2OH); 128,1-130,4 ($-\text{CH}=\text{CH}$ -); 174,6-174,8 ($\text{C}=\text{O}$).

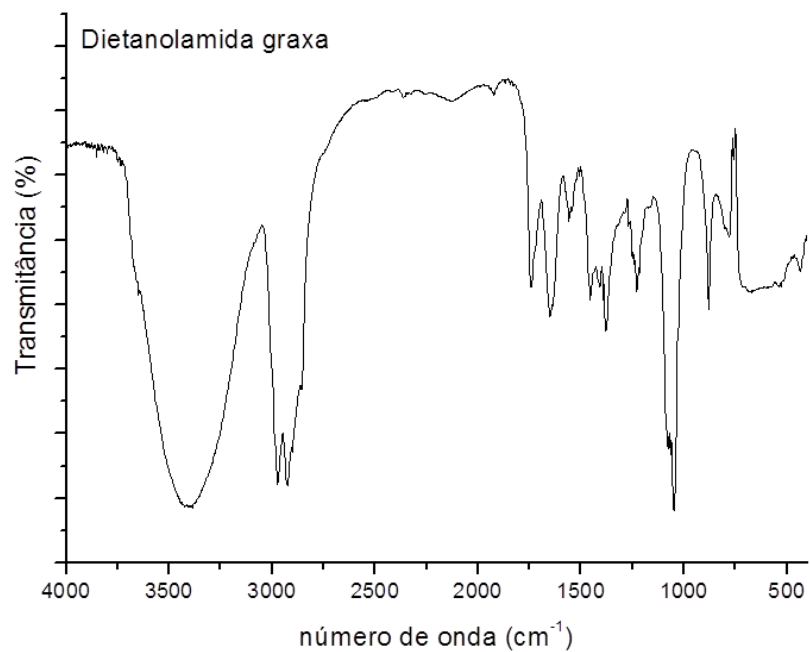


Figura 69 Espectro na região do IV de dietanolamida graxa (KBr).

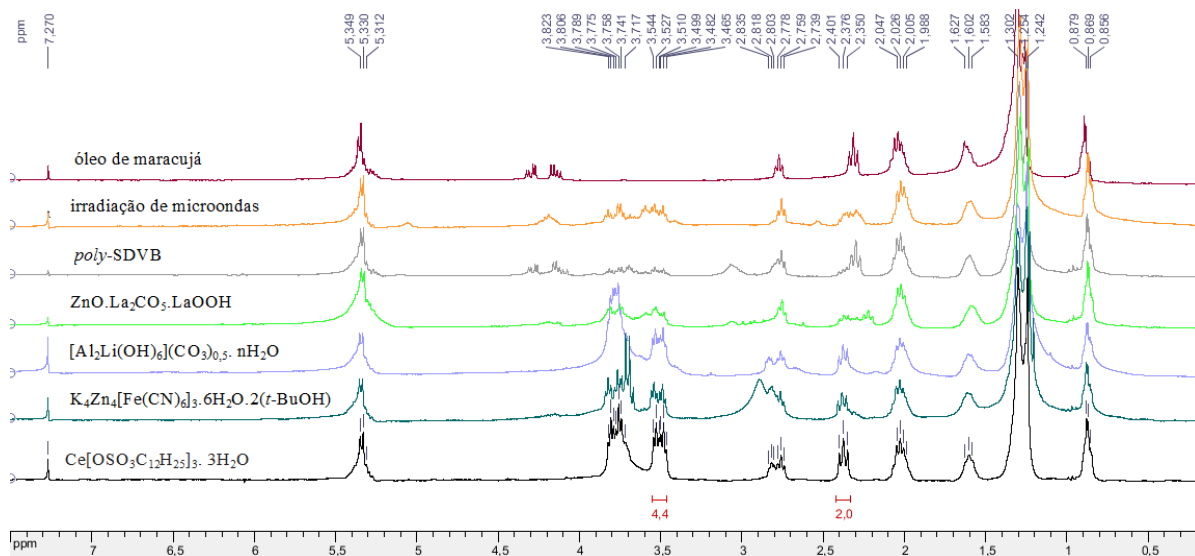
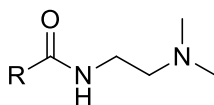


Figura 70 Espectro de RMN de ^1H das dietanolamidas graxas (CDCl_3 , 300 MHz).

5.5.5.3 Amida derivada da *N,N*-dimetiletilenodiamina obtida por aminólise direta:



IV (cm⁻¹, KBr-1%): 3309, 3015, 2922 (v_{as} CH₃), 2850 (v_s CH₃), 1645 (v C=O), 1559, 1459 (δ C=C), 1277, 1260, 1212, 1057, 1035, 922, 762 (v H-C=C-H), 748, 706. **RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz) δ:** 0,88 (m, CH₃-); 1,27 (m, -CH₂-); 1,62 (m, -CH₂-CH₂-CO-); 2,03 (m, -CH₂-C=C-CH₂-C=C-); 2,16 (t, *J*= 7,8 Hz, -CH₂CO-); 2,22 (6H, s, -N(CH₃)₂); 2,40 (m, -C=C-CH₂-C=C-); 2,76 (2H, t, *J*= 5,4 Hz, -CH₂-N(CH₃)₂); 3,31 (2H, t, *J*= 5,4 Hz, -CH₂NCOO-); 5,34 (m, -CH=CH-); 6,09 (s, CONH). **RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz) δ:** 14,2-14,3 (CH₃-); 22,7-34,3 (-CH₂-); 36,7-36,9 (-C=C-CH₂-C=C-); 45,2 (-CH₂NCO-); 45,3 (N(CH₃)₂); 128,1-130,3 (-CH=CH-); 173,6 (C=O).

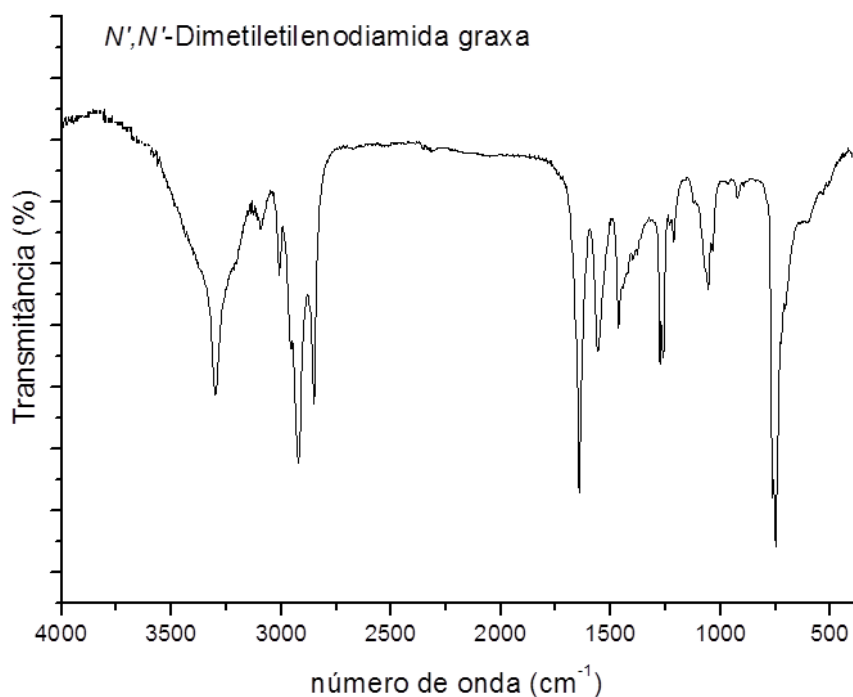


Figura 71 Espectro na região do infravermelho de *N,N'*-dimetiletilenodiamida graxa (KBr).

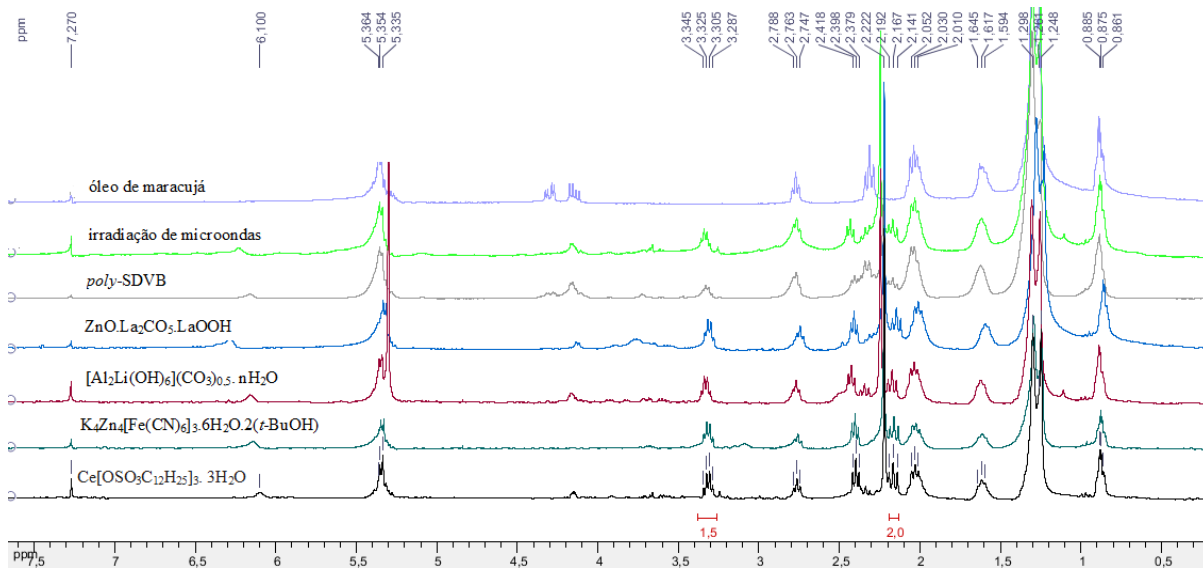


Figura 72 Espectros de RMN ^1H das N,N' -dimetiletilenodiamidas (CDCl_3 , 300 MHz).

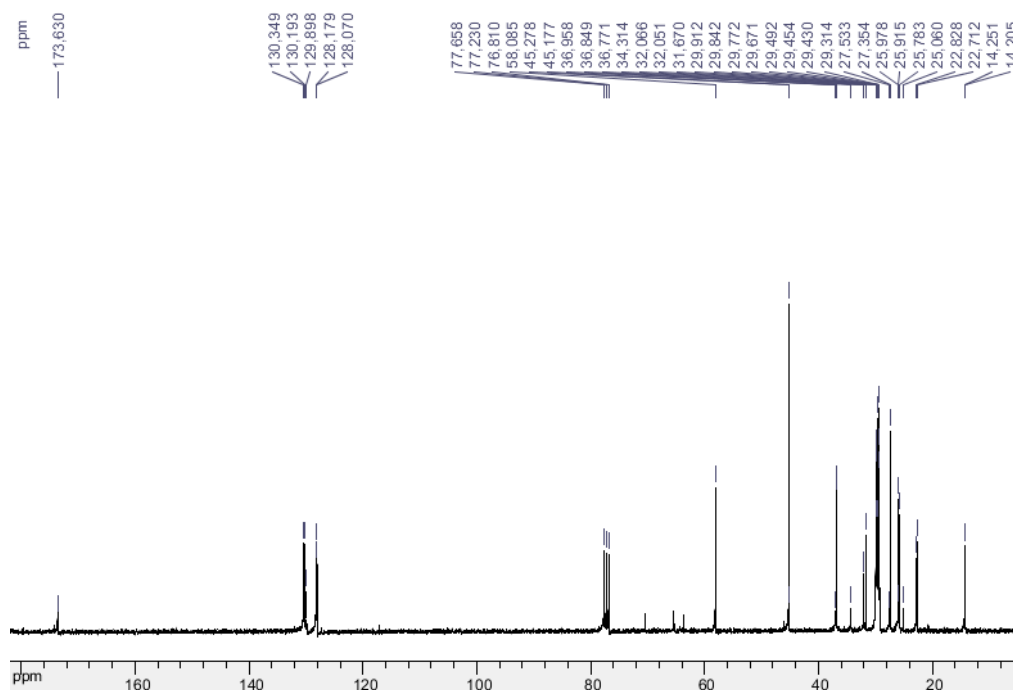


Figura 73 Espectro de RMN ^{13}C da N,N' -dimetiletilenodiamida graxa (CDCl_3 , 75 MHz).

5.5.6 Homogeneização das condições reacionais para síntese das amidas graxas por aminólise direta

A fim de homogeneizar as condições reacionais para aminólise direta, uma segunda série de experimentos foram realizados na presença de 3 mols equivalentes de

monoetanolamina e 2,3% m/m para cada catalisador em relação ao óleo de maracujá (0,50 g), sob aquecimento convencional (100°C) em tempos que variaram de 8 a 12 horas.

Influência dos parâmetros reacionais

5.5.6.1 Determinação da concentração mínima de Zn-La

Em um balão de fundo redondo foram adicionados óleo de maracujá (0,50 g), monoetanolamina (3 equivalentes molares), 1,6 e 2,3% m/m de catalisador. A mistura reacional permaneceu em aquecimento (100°C) por 8 horas.

5.5.6.2 Cinética de reação

Em um balão de fundo redondo foram adicionados óleo de maracujá (0,5 g), monoetanolamina (3 equivalentes molares) e 2,3% m/m de catalisador (Zn-La). Alíquotas de reação foram retiradas após 3, 6 e 8 horas de reação para o cálculo da conversão de formação da amida graxa.

5.5.6.3 Reuso do catalisador e lixiviação

Em um balão de fundo redondo foram adicionados óleo de maracujá (0,5 g), monoetanolamina (3 equivalentes molares) e 2,3% m/m de catalisador (Zn-La), e submetido a 100°C por 8 horas. O catalisador foi filtrado a partir da mistura reacional e reutilizado sem qualquer outro tratamento.

A lixiviação do catalisador na mistura reacional foi também investigada: o catalisador foi removido por filtração no final do 1 hora e a reação monitorada por mais 7 horas.

5.5.6.4 Quantificação de Zn

Para tal experimento foram utilizadas cinco amostras: óleo de maracujá refinado; uma mistura reacional obtida da síntese da amida graxa após filtração do catalisador; uma mistura reacional de amida graxa e catalisador (2,3% m/m) após filtração, uma mistura obtida após o ensaio de lixiviação e o branco.

As amostras (0,5 g) foram misturadas com 6 mL de HNO₃ concentrado e 1,9 mL de (30% v/v) de H₂O₂ e as misturas submetidas a digestão a 25 °C durante 12 horas e, em seguida, sob aquecimento (100 °C, 12 horas). Após a digestão, as soluções foram diluídas em água deionizada (resistividade MΩcm de 18,2) a 25 mL para análise.

5.6 ÁCIDO *p*-SULFÔNICO CALIX[4]ARENO (HSO₃Cx₄)

O ácido *p*-sulfônico calix[4]areno foi gentilmente cedido pelo grupo do Professor Dr. Sérgio Antonio Fernandes.

Foram realizadas várias tentativas a fim de determinar as condições reacionais para a utilização do composto como catalisador. As mesmas encontram-se resumidas nas tabelas 4.7, 4.8 e 4.9.

5.6.1 Reação de transesterificação utilizando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno como catalisador

5.6.1.1 Determinação da porcentagem mínima de catalisador necessária para transesterificação do óleo de maracujá refinado

Em uma autoclave de teflon foram adicionados óleo de maracujá refinado (0,10 g), 5,0 mL de álcool (metanol ou etanol) e uma das 6 diferentes concentrações de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (0%; 0,5%; 1,5%; 3,0%; 4,5% e 6,0%). A mistura foi levada a estufa por 5 horas a 180°C. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano a mistura e filtrou-se o catalisador que se encontrava sólido. As amostras, obtidas em triplicata, foram analisadas por RMN de ¹H para o cálculo da conversão de formação dos ésteres graxos.

5.6.1.2 Determinação da cinética de reação para transesterificação do triglicerídeo

Em cinco autoclaves de teflon foram adicionados óleo de maracujá refinado (0,10 g), 5,0 mL de álcool (metanol ou etanol) e ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (4,5 e 3% m/m, respectivamente). As misturas foram levadas a estufa, a 180°C, e a cada 1:15 horas uma autoclave era retirada da estufa. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano à mistura e filtrou-se o catalisador. O experimento foi realizado em triplicata.

5.6.1.3 Reutilização do catalisador em reações de metanólise.

Tabela 34 Recuperação e reuso do HSO₃Cx₄

	Óleo (g)	Metanol (mL)	HSO ₃ Cx ₄ (g)	Conversão (%)
Cat. Fresco	1,0000	10,0	0,0450	95,7
Ciclo 1	0,5000	5,0	0,0225	96
Ciclo 2	0,2644	2,5	0,0119	76
Ciclo 3	0,2111	2,4	0,0095	5

Em uma autoclave foram adicionados óleo, metanol e de 4,5 % m/m de HSO₃Cx4 em relação ao óleo. A mistura foi levada a estufa, a 180°C, e após 5 horas de reação a autoclave foi retirada da estufa. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano à mistura e filtrou-se o catalisador. O catalisador foi seco e novamente utilizado nas mesmas condições da reação anterior em mais dois ciclos reacionais (Tabela 34).

5.6.1.4 Determinação da recuperação do HSO₃Cx4 nas reações de transesterificação metanólica.

Em uma autoclave foram adicionados óleo (0,5000 g), metanol (5 mL) e 0,0225 g de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (4,5% m/m). A mistura foi levada a estufa, a 180°C por 1 hora, e então retirada da estufa digital. Após filtrar o HSO₃Cx4, a mesma foi levada à 180°C em uma estufa por mais 4 horas. O experimento foi realizado em duplicata.

5.6.2 Reação de amidação direta utilizando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno como catalisador

5.6.2.1 Determinação da cinética química para reações de aminólise utilizando o ácido *p*-sulfônico calix[4]areno como catalisador

Em uma autoclave de teflon foram adicionados óleo de maracujá refinado (0,10 g), monoetanolamina (0,021 mL) e uma das 6 diferentes concentrações (0%; 0,5%; 1,5%; 3,0%; 4,5% e 6,0%) de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno. A mistura foi levada a estufa por 4 horas a 180°C. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano a mistura e filtrou-se o catalisador que se encontrava sólido. As amostras, obtidas em duplicata, foram analisadas por RMN de ¹H para o cálculo da conversão de formação das amidas graxas.

5.6.2.2 Determinação da cinética de reação

Em cinco autoclaves de teflon foram adicionados óleo de maracujá refinado (0,10 g), 0,021mL de monoetanolamina (0,021 mL) e de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (0,0030g). A mistura foi levada a estufa, a 180°C, por 4 horas e a cada 1:15 horas uma autoclave era retirada da estufa. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano à mistura e filtrou-se o catalisador. As amostras, obtidas em duplicata, foram analisadas por RMN de ¹H para o cálculo da conversão de formação das amidas graxas.

5.6.2.3 Reuso e recuperação em reações de aminólise

Em uma autoclave foram adicionados óleo, monoetanolamina (3 equivalentes molares) e 3% m/m de HSO₃Cx4 em relação ao óleo. A mistura foi levada a estufa, a 180°C e após 4 horas de reação a autoclave foi retirada da estufa. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano à mistura e filtrou-se o catalisador. O catalisador foi seco e novamente utilizado nas mesmas condições da reação anterior em mais um ciclo reacional (Tabela 35).

Tabela 35 Recuperação e reuso do HSO₃Cx4

	Óleo (g)	monoetanolamina (mL)	HSO ₃ Cx4 (g)	Conversão (%)
Ciclo 1	0,5000	0,105	0,0150	100
Ciclo 2	0,2500	0,053	0,0075	37

O teste de recuperação também foi realizado para a reação de aminólise. Em uma autoclave de teflon foram adicionados óleo (0,50 g), metanol (5 mL) e 0,0225 g de ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (4,5% m/m). A mistura foi levada a estufa, a 180°C por 1 hora, e então retirada da estufa digital. Após filtrar o HSO₃Cx4, a mesma foi levada à 180°C em uma estufa por mais 4 horas (Tabela 36). O experimento foi realizado em duplicata.

Tabela 36 Recuperação do HSO₃Cx4

Óleo (g)	Tempo (h)	HSO ₃ Cx4 (g)	Conversão (%)
0,5000	1	0,0150	100
0,2500	4	0,0075	26,66

Após a otimização das condições de aminólise utilizando a monoetanolamina, estas foram aplicadas as reações utilizando a dietanolamina e a *N,N*-dimetiletilenodiamina.

5.6.3 Aminólise direta do óleo de maracujá utilizando o HSO₃Cx4 como catalisador em diferentes aminas

Em uma autoclave de teflon foram adicionados óleo de maracujá refinado (0,10 g), amina (3 equivalentes molares) e ácido *p*-sulfônico calix[4]areno (3% m/m em relação ao óleo). A mistura foi levada a estufa por 4 horas a 180°C. Após o resfriamento, adicionou-se diclorometano a mistura e filtrou-se o catalisador (Tabela 37). As amostras, obtidas em duplicata, foram analisadas por RMN de ¹H para o cálculo da conversão de formação das amidas graxas.

Tabela 37 Conversão para a aminólise direta do óleo de maracujá

Amina	Volume da amina (mL)	Conversão (%)
monoetanolamina	0,021mL	>99
dietanolamina	0,037mL	86,15
N,N-dimetiletilenodiamina	0,037mL	88,40

5.6 AVALIAÇÃO BIOLÓGICA DOS ÓLEOS E DAS AMIDAS GRAXAS

5.6.1 Determinação de carotenóides totais expresso em β -caroteno

A quantificação de carotenóides totais foi realizada pelo método de padrão externo, onde o β -caroteno (Sigma Aldrich) foi utilizado como referência e as absorbâncias medidas a 436 nm (determinação da AOCS). Inicialmente foi preparada uma solução padrão de β -caroteno 0,2 g.L⁻¹ em diclorometano. A partir desta solução foram preparadas diluições (1,26, 2,52, 3,78, 5,04 e 6,30 mg L⁻¹). A concentração de carotenóides dos óleos e das misturas contendo amidas foram calculadas pela equação da reta, obtida através do gráfico da curva analítica.

5.6.2 Determinação de polifenóis totais

A determinação do teor de fenóis totais presentes nas amostras das espécies estudadas foi realizada por meio de espectroscopia na região do visível utilizando o método de Folin–Ciocalteu. Os óleos (100 mg) foram dissolvidos em clorofórmio, transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e o volume final foi completado com metanol. Uma alíquota de 7,5 mL desta solução foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL; esta segunda solução teve seu volume acertado novamente com metanol.

Para preparo da curva de calibração, adicionou-se 0, 1, 2, 3, 5 e 10 mL da solução estoque de fenol em 100 mL balões volumétricos e, em seguida diluiu-se o volume com água. Essas soluções têm concentrações de fenol de 0, 50, 100, 150, 250 e 500 mg / L de ácido gálico.

De cada amostra, solução da curva de calibração, ou o branco, retirou-se 20 μ L, e adicionou-se 1,58 mL de água. Em seguida adicionou-se 100 μ L do reagente Folin-Ciocalteu, e misturou-se bem. Após 8 minutos, adicionou-se 300 μ L de solução de carbonato de sódio e deixou sob agitação. Após 2 horas, a absorção de cada solução foi determinada a 765nm contra o branco. O teor de fenóis totais (FT) foi então, determinado

por interpolação da absorbância das amostras contra a curva de calibração construída com padrões de ácido gálico e expressos como μg de EAG (equivalentes de ácido gálico) por g de extrato.

5.6.3 Determinação da atividade antioxidante

5.6.3.1 Análise qualitativa

Sobre uma cromatofolha de sílica gel foram aplicadas pontualmente as amostras testadas. Após a evaporação total do solvente, a placa foi nebulizada com solução metanólica de DPPH 0,2 mM. A atividade antioxidante foi evidenciada pela presença de manchas brancas ou amarelas decorrentes da redução do DPPH, contra a coloração roxa ao fundo, após 30 minutos em temperatura ambiente. Como padrão positivo foi utilizado β -caroteno (0,2 g.L⁻¹) (GIORDANNI *et al.*, 2008).

5.6.3.2 Análise quantitativa

A atividade antioxidante dos óleos e das misturas contendo amidas foi determinada utilizando o 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH) (BRAND-WILLIAMS *et al.*, 1995).

Em um primeiro momento foi preparada 100 mL de uma solução estoque de DPPH em metanol cuja concentração era aproximadamente 60 mM, permanecendo sob a proteção da luz e calor. A partir da mesma foram realizadas diluições em balões de 10 mL cujas concentrações eram 10, 20, 30, 40, 50 mM. Em ambiente escuro, transferiu-se uma alíquota de 4 mL de cada solução de DPPH (10 μM , 20 μM , 30 μM , 40 μM , 50 μM e 60 μM) para cubetas de vidro e realizou-se a leitura em espectrofotômetro a 515. Álcool metílico foi utilizado como branco. Plotou-se a curva de calibração absorbância versus concentração de DPPH (μM).

As soluções de cada óleo bem como das misturas de amidas foram preparadas em cinco diferentes concentrações (100, 150, 200, 250 e 300 mg /mL em clorofórmio). Em seguida, a 0,1 mL de cada uma das cinco concentrações preparadas, foram adicionados 3,9 mL de uma solução de DPPH (0,06 mM em metanol) preparada imediatamente anterior a análise. A absorbância (DO) foi medida em 515 nm após 20 min. O ácido ascórbico foi utilizado como controle positivo; a solução de DPPH sem óleo usada como controle

negativo, enquanto o metanol utilizado como branco. As leituras foram realizadas em triplicatas.

A atividade antioxidante foi obtida a partir da seguinte equação:

$$\% \text{ de inibição do DPPH} = \frac{[A_{DPPH} - AA]}{A_{DPPH}} \times 100$$

A_{DPPH}= absorvância obtida pela solução de DPPH

AA= absorvância obtida pela solução contendo amostra e DPPH

Então foi plotado um gráfico % de inibição do DPPH em função da concentração. A atividade antioxidante dos óleos foi calculada a partir da equação da reta e expressa como EC₅₀ em mg/mL.

5.6.4 Avaliação da atividade antibacteriana

5.5.4.1 Halo de inibição

A avaliação do potencial antimicrobiano dos diferentes compostos contra cepas de bactérias selecionadas para este estudo (*Staphylococcus epidermidis* ATCC12228, *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC11229 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853) foi determinada usando o método de difusão em Agar, previamente descrito (Alviano *et al.*, 2008). As células bacterianas foram cultivadas em Tryptic Soy Agar (TSA- Himedia Laboratories, Mumbai, Índia), incubadas em condição aeróbica a 37°C, por 24 horas. Os inóculos foram ajustados na escala de turbidez 0,5 Mc Farland (10⁸ CFU/mL), realizada diluição 1:100 (aproximadamente 10⁶ CFU/mL) e 1mL foi disseminada em um placa de Petri contendo Agar Mueller Hinton (MHA- Himedia Laboratories, Mumbai, Índia). Após 10 minutos, foram confeccionados poços de 5 mm no Agar e 50 µL da solução a ser testada (5 mg/mL) foram inoculados nos mesmos. Todas as placas foram incubadas em condição aeróbica a 35,5 °C por 24 h e o halo de inibição avaliado.

5.6.4.2 Concentração inibitória mínima (CIM)

A determinação da concentração inibitória mínima para os compostos deste trabalho foram avaliadas frentes as bactérias *Staphylococcus epidermidis* ATCC12228, *Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC11229 e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, foi realizada em duplicata. As células bacterianas foram cultivadas

em Tryptic Soy Agar (TSA- Himedia Laboratories, Mumbai, Índia), incubadas em condição aeróbica a 37°C, por 24 horas. Os inóculos foram ajustados na escala de turbidez 0,5 McFarland (10^8 CFU/mL), em solução salina estéril (0,85% NaCl). Os compostos foram dissolvidos em EtOH ou DMSO (1mL) e as soluções diluídas com Ágar Mueller Hinton (Difco) para obtenção de concentrações que variaram de 0,0625 a 1032 $\mu\text{g/mL}$, em volume final de 3,0 mL. Os tubos foram inoculados com 100 μL da cultura bacteriana e incubados em condições aeróbicas a 35,5°C por 24 horas. A CIM foi determinada como a menor concentração do composto testado que resultou na inibição de 100% da cepa avaliada. O controle do experimento foi realizado utilizando o fármaco Cloranfenicol nas mesmas condições do experimento.

5.6.5 Avaliação da atividade antifúngica

O teste foi realizado segundo *Clinical and Laboratory Standards Institute- CLSI-2008*. Realizou-se a subcultura (repique) dos organismos, em tubos estéreis com ágar Sabouraud-dextrose. A temperatura de incubação foi de 35° C por 24 horas. O inóculo foi preparado escolhendo-se cinco colônias com diâmetro de ~1mm de cultura de 24 horas para espécies de *Candida*. As colônias foram suspensas em 5mL de solução salina estéril 0,145 mol/L (8,5g/L NaCl; salina a 0,85%). A suspensão resultante foi colocada em agitador de vórtex durante 15 segundos e a densidade celular, ajustada com espectrofotômetro, acrescentando-se solução salina suficiente para obter a transmitância equivalente de uma solução-padrão da escala de 0,5 McFarland em comprimento de onda de 530nm. Esse procedimento fornece uma suspensão-padrão de levedura contendo 1×10^6 a 5×10^6 células por mL. A suspensão de trabalho é produzida fazendo-se uma diluição 1:100 seguida de uma diluição de 1:20 da suspensão-padrão com meio líquido RPMI 1640, resultando em concentração de $5,0 \times 10^2$ a $2,5 \times 10^3$ células por mL.

Em cada poço da placa de microdiluição (exceto os poços de controle negativo) foi inoculado 100 μL da correspondente suspensão concentrada do inóculo. Como foram realizadas em duplicata, duas fileiras de cada placa foram separadas para um mesmo inóculo.

O teste de microdiluição foi realizado em placas de microdiluição estéreis, descartáveis, com 96 poços. Nos poços das fileiras 3 a 12 das placas de microdiluição adicionou-se 100 μL de meio RPMI-1640 com uma pipeta multicanal. A primeira fileira foi utilizada como controle negativo e continha apenas 200 μL de meio. A fileira 2 foi utilizada como controle positivo, onde estavam presentes 100 μL de meio e 100 μL de inóculo. A

fileira 3 continha a maior concentração da droga (1024 µg/mL) e a fileira 12, a menor concentração da droga (2 µg/mL).

As placas de microdiluição são incubadas a 35 °C, observando presença ou ausência de crescimento visível. A leitura foi realizada após 24 e 48 horas. Os poços em que houve crescimento foram considerados como positivos. Assim como para o teste antibacteriano, a CIM foi determinada como a menor concentração do composto testado capaz de inibir 100% da estirpe avaliada. O controle do experimento foi realizado utilizando o fármaco Cloranfenicol nas mesmas condições do experimento.

6 CONCLUSÕES

Os três óleos de maracujá analisados (refinado, obtido por prensagem a frio e extração sólido-líquido) apresentaram características físico-químicas comparáveis à literatura e se mostraram em condições para realização das modificações estruturais propostas neste trabalho (FERREIRA *et al.*, 2011; FERREIRA *et al.*, 2012). Apresentaram atividade antioxidante que pode ser atribuída à presença de tocoferóis e ao alto índice de insaturação dos triglicerídeos presentes, uma vez que a concentração de carotenóides é baixa.

As reações de transesterificação em presença dos cinco catalisadores selecionados foram reprodutíveis conforme descrito na literatura. Os mesmos se mostraram eficazes na catálise de reações de aminólise direta e indireta de triglicerídeos, reduzindo o tempo reacional de 5 dias para até 5 horas.

Dentre os catalisadores já descritos na literatura para reações de transesterificação, o Zn-La foi o que apresentou maior atividade catalítica frente a reações de aminólise direta de triglicerídeos, levando a rendimentos quantitativos (ALMEIDA, 2013), sem a necessidade do uso de solventes e excesso de amina.

O ácido *p*-sulfônico calix[4]areno mostrou-se eficiente para reações de transesterificação e aminólise de triglicerídeos, promovendo a formação dos compostos desejados em tempos reacionais curtos com conversões apreciáveis.

A irradiação de micro-ondas também se mostrou efetiva para as reações de aminólise direta de triglicerídeos, uma vez que o tempo reacional foi igual ou menor que o gasto na catálise básica homogênea, sem uso de outros reagentes. Diante dos bons resultados, amidas aromáticas foram sintetizadas utilizando essa metodologia.

Formulações para sabonetes e cremes hidratantes foram produzidas em colaboração com a Profa. Dra. Nádia Raposo de Departamento de Farmácia-UFJF e mostraram-se estáveis a temperaturas elevadas (220°C). Serão realizados testes para determinação de sua ação antimicrobiana.

REFERÊNCIAS

- A.O.C.S. Official methods and recommended practices. 4 ed. Champaign, 1993, 3.
- AHMAD, S.; ASHRAF, S.; NAQVI, F.; YADAV, S.; HASNAT, A. Air drying polyesteramide from a sustainable resource. **Progress in Organic Coatings**, 2004, v. 51, p. 250–256.
- ALMEIDA, C. G.; LE HYARIC, M.; DINIZ, C. G.; GARBOIS, G.; AMARAL, L. M.; Relationship between structure and antibacterial activity of lipophilic N-acyldiamines. **Biomedic & Pharmacoterapy**, 2010, v.64, p.287-290.
- ALMEIDA, C. G.; SOUZA, I. F.; SOUZA, R. A.; LE HYARIC, M. Direct aminolysis of triglycerides: A novel use for heterogeneous catalysts. **Catalysis Communications**, 2013, v.42, p.25–29.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos_ Uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, 2007, v.66; p.1-9.
- BARBEDO, L. S.; SGARBI, D. B. G. Candidíase. Review. **DST – Jornal Brasileiro de Doenças Sexualmente Transmissíveis**, 2010, v. 22, p.22-38.
- BEZUGLOV, V. V.; BROBOV, M. Y.; ARCHACOV, A. V. Bioactive amides of fatty acids. **Biochemistry (Moscow)**, 1998, v.63, p.22-30.
- BODGAL, D. Interaction of microwaves with different materials. **Tetrahedron Organic Chemistry Series**, 2005, v. 25, p.1-11.
- BODNAR, A. L.; CORTES-BURGOS, L. A ; COOK, K. K. ; DINH, D. M.; GROPPPI, V. E.; HAJOS, M. ; HIGDON, N. R.; HOFFMANN, W. E. ; HURST, R. S.; MYERS, J. K.; ROGERS, B. N.; WALL, T. M.; WOLFE, M. L.; WONG, E. Discovery and Structure–Activity Relationship of Quinuclidine Benzamides as Agonists of $\alpha 7$ Nicotinic Acetylcholine Receptors. **Journal of Medicinal Chemistry**, 2005, v.48, p.905-908.
- BOGDAL, D. Microwave- Assisted Organic Synthesis. One Hundred Reaction Procedure. **Tetrahedron Organic Chemistry Series**, 2005, v.25, p.1-3.
- BRAGA, A. N. S.; SIMÕES, V. N.; NEIVA, L.S.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2012, v.7, p.215 –220.

CABRAL, L. D. S.; PEREIRA, S. O.; PARTATA, A. K. Filtros Solares e Fotoprotetores Mais Utilizados nas Formulações no Brasil. **Revista Científica do ITPAC**, Araguaína, 2011, v.4, Pub. 4.

CANOIRA, L.; ALCANTARA, R.; AMORES, J.; FIDALGO, E.; FRANCO, M.; NAVARRO, A. Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow. **Biomass and Bioenergy**, 2000, v.18, p.515-527.

CARDOSO, S. L. Fotofísica de carotenoides e o papel antioxidante de β -caroteno. **Química Nova**, 1997, v.20, p.535-540.

CHAI, F.; CAO, F., ZHAI, F.; CHEN, Y.; WANG, X.; SU, Z. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst. **Advanced Synthesis Catalysis**, 2007, v.349, p.1057-1065.

CHAPMAN, K. D. Occurrence, metabolism, and prospective functions of *N*-acylethanolamines in plants. **Progress in Lipid Research**, 2004, v.43, p.302-327.

CHAVES, E. S.; DOS SANTOS, E. J.; ARAÚJO, R. G. O. ; OLIVEIRA, J. V.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Metals and phosphorus determination in vegetable seeds used in the production of biodiesel by ICP OES and ICP-MS. **Microchemical Journal**, 2010, v.96, p.71–76.

CHRISTIE, W. W. (2010) Anandamide, oleamide and other simple fatty amides. <http://lipidlibrary.aocs.org/Lipids/amides/index.htm>, acessado em 04/02/2010.

Codex Alimentarius Commission. Babassu Oil, 1992, v.8, p. 73 (Codex Stan 128-1981).

COIMBRA, E. S.; ALMEIDA, C. G.; JUNIOR, W. V. ; REIS, R. C. N.; ALMEIDA, A. C. F.; FOREZI, L. S. M.; ALMEIDA, M. V.; LE HYARIC, M. Antileishmanial activity of aldonamides and *N*-acyl-diamines derivatives. **The Scientific World Journal**, 2008, v.8, p.752-756.

COIMBRA, E. S.; ALMEIDA, M. V.; JÚNIOR, C. O. R.; TAVEIRA, A. F.; COSTA, C. F.; ALMEIDA, A. C. ; REIS, E. F. C.; SILVA, A. D. Synthesis and Antileishmanial Activity of Lipidic Amino Alcohols. **Chemical Biology & Drug Design** , 2010, v.75, p.233-235.

COLUCCI, J. A.; BORRERO, E. E.; ALAPE, F. Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. **Journal of American Oil Chemical Society**, 2005, 82, 525–530.

COSTA, C. F.; COIMBRA, E. S.; BRAGA F. G.; REIS, R. C. N.; SILVA, A. D.; ALMEIDA, M.V. Preparation and antileishmanial activity of lipophilic N-alkyl diamines. **Biomedic & Pharmacotherapy**, 2009, v.63, p.40-42.

COSTA, P.; PILLE, R.; PINHEIRO, S.; VASCONCELLOS, M. Substancias carboniladas e derivados. Porto Alegre, Bookman, 2003.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M. Catalisadores Sulfônicos Imobilizados em Polímeros: Síntese, caracterização e avaliação. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, 2001, v.11, p.222-233.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; SOARES, B. G. Characterization of Sulfonated *Poly(styrene–divinylbenzene)* and *Poly(divinylbenzene)* and its Application as Catalysts in Esterification Reaction. **Journal of Applied Polymer Science**, 2006, v.102, p.3616 -3627.

CRAVATT, B. F.; PROSPERO-GARCIA, O.; SIUZDAK, G.; GILULA, N. B.; HENRIKSEN, J.; BOGER, D. L.; LERNER, R. A. Chemical Characterization of a Family of Brain Lipids That Induce Sleep. **Science**, 1995, v.268, p.1506-1509.

CRAVOTTO, G.; BOFFA, L.; MANTEGNA, S.; PEREGO, P.; AVOGADRO, M.; CINTAS, P. Improved extraction of vegetable oils under high-intensity ultrasound and/or microwaves. **Ultrasonics Sonochemistry**, 2008, v.15, p.898-902.

DALKO, P. I.; MOISAN, L. In the Golden Age of Organocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, 2004, v.43, p.5138–5175.

DEDAVID, B. A. Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007, p. 59.

DEMBITSKY, V. M. Astonishing diversity of natural surfactants: 4. Fatty acid amide glycosides, their analogs and derivatives. **Lipids**, 2005, v.40, p.641-660.

DEVANE, W. A.; HANUS, L.; BREUER, A.; PERTWEE, R. G.; STEVENSON, L. A.; GRIFFIN, G.; GIBSON, D.; MANDELBAUM, A.; ETINGER, MECHOULAM, R. Isolation and Structure of a Brain Constituent That Binds to the Cannabinoid Receptor. **Science**, 1992, v.258, p.1946-1949.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma Visão Geral dos Diferentes Tipos de Catálise em Síntese Orgânica. **Revista Virtual de Química**, 2012, v.4, p.840-871.

DUNFORD, N. T. Health benefits and processing of lipid-nutritionals. **Food technology**, 2001, v.55, p.38-44.

FARRELL, E. K.; MERKLER, D. J. Biosynthesis, degradation and pharmacological importance of the fatty acid amides. **Drug Discovery Today**, 2008, v.13, p.558-568.

FDA. Food and Drug Administration. Department of Health and Human Services, Sunscreen drug products for over the counter human use. Tentative Final Monograph: Proposed Rule, 21 CFR Part 352, 1993.

FEDOROV, B. S.; FADEEV, M. A.; KOZUB, G. I.; CHEKHLOV, A. N.; KONOVALOVA, N. P.; SASHENKOVA, T. E. New method for synthesis of metal complexes based on Pt(IV) and substituted nicotinamides and isonicotinamides investigation on their antimetastatic activity. **Russian Chemical Bulletin, International Edition**, 2011, v.60, p.1181-1184.

FERNADES, S. A.; NATALINO, R.; SILVA M. J.; LIMA, C. F. A comparative investigation of palmitic acid esterification over *p*-sulfonic acid calix[4]arene and sulfuric acid catalysts via ¹H NMR spectroscopy. **Catalysis Communications**, 2012, v.26, p.127-131.

FERNANDES, S. A.; NATALINO, R.; SILVA M. J.; LIMA, C.; GAZOLLA, P. A. R.; SILVA, M. J.; JHAN, G. N. *p*-Sulfonic acid calix[*n*]arenes as homogeneous and recyclable organocatalysts for esterification reactions. **Tetrahedron Letters**, 2012, v.53, p.1630-1633.

FERRARI, F.; COLUSSI, F.; AYUB, R. A. Caracterização de subprodutos da industrialização do maracujá- aproveitamento das sementes. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, 2004, v.26, p.101-102.

FERREIRA, B. S.; ALMEIDA, C. G.; FAZA, L. P.; ALMEIDA, A. M.; DINIZ, C. G.; SILVA, V. L.; GRAZUL, R. M.; LE HYARIC M. Comparative Properties of Amazonian Oils Obtained by Different Extraction Methods. **Molecules**, 2011, v.16, p.5875-5885.

FERREIRA, B. S.; de Almeida, C. G.; LE HYARIC, M. L.; de Oliveira, Vanessa E.; EDWARDS, H. G. M. ; de Oliveira, Luiz F. C. Raman spectroscopic investigation of carotenoids in oils from Amazonian products. **Spectroscopy Letters**, 2013, v.46, p.122-127.

FURUTA, S.; MATSUHASHI, H.; ARATA, K. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. **Catalysis Communication**, 2004, v.5, p.721-723.

GANG, L., XINZONG, L.; ELI, W. Solvent-free catalyzed by surfactant-combined catalysts at room temperature. **New Journal of Chemistry**, 2007, v.31, p.348-351.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**, 2009. Dissertação (Mestrado em Química Inorganica). Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.

GEANKOPLIS, C. J. Transport processes and separations process principles. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

GEE, A. J., GROEN, L. A.; JOHNSON, M. E. Determination of Fatty Acid Amides as Trimethylsilyl Derivatives By Gas Chromatography With Mass Spectrometric Detection. **Journal of Chromatography A**, 1999, v.849, p.541-552.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. ¹H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. **Journal of the American Oil Chemists Society**, 1995, v.72, p.1239-1241.

GENTRY, D. R.; STEHLIN, M. P.; WERRS, J.J. Fatty acid amide lubricity aids and related methods for improvement of lubricity of fuels, 1999 (WO 9900467 A1 19990107).

GHESTI, G. F.; MACEDO, J. L.; PARENTE, V. C. I.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Synthesis, characterization and reactivity of Lewis acid/surfactant cerium trisdodecylsulfate catalyst for transesterification and esterification reactions. **Applied catalysis A: General**, 2009, v.355, p.139-147.

GIORDANI, R. B.; PAGLIOSA, L. B.; HENRIQUES, A. T., ZUANAZZI, J. A. S; DUTILH, J. H. A. Investigação do potencial antioxidante e anticolinésterásico de *Hippeastrum* (Amaryllidaceae). **Química Nova**, 2008, v.31, p.2042-2046.

GRYGLEWICZ, S. Rapessed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresources Technology**, 1999, v.70, p.249-253.

GUTSCHE, C. D. Calixareno Revisited. Monographs in Supramolecular Chemistry Series. Editor J. Fazer Stoddart, FRS, 1998. Capítulo 2, p. 10-13.

GUTSCHE, C. D.; DHAWAN, B.; NO K. H.; MUTHUKRISHNAN, R. Calixarenes. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from p-tertbutylphenol. **Journal of the American Chemical Society**, 1981, v.103, p.3782-3792.

HARROWFIELD, J. Calixarenes As Potential Uranophiles - What Are The Consequences Of Ring Size Variation. **Gazzetta Chimica Italiana**, 1997, v.127, p.663-671.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, 2009, v.90, p.1502-1514.

HERPEL, R. H.; VEDANTHAM, P.; D. L. FLYNN, D. L.; HANSON, P. R. High-load, oligomeric phosphonyl dichloride: facile generation via ROM polymerization and application to scavenging amines. **Tetrahedron Letters**, 2006, v.47, p.6429-6432.

<http://www.fda.gov/AnimalVeterinary/SafetyHealth/AntimicrobialResistance/ucm134455.htm&sl=en&tl=pt>, acessado em 02/06/2010.

JI, J.; WANG, J.; LI, Y.; YU, Y.; XU, Z. Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. **Ultrasonics**, 2006, v.44, p.411-414.

JIANG, Q.; CHRISTEN, S.; SHIGENAGA, M. K.; AMES, B. N. γ -Tocopherol, the major form of vitamin E in the US diet, deserves more attention. **The American Journal of Clinical Nutrition**, 2001, v.74, p.714-22.

JÚNIOR, C. O. R. ; LE HYARIC, M.; COSTA, C. F.; CORREA, T. A; TAVEIRA, A. F.; ARAÚJO, D. P.; REIS, E. F. C, LOURENÇO, M. C. S.; VICENTE, F. R. C.; ALMEIDA, M. V. Preparation and antitubercular activity of lipophilic diamines and amino alcohols. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz** , 2009, v.104, p.703-705.

KAWASHIMA, A.; MATSUBARA, K.; HONDA, K. Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. **Bioresource of Technoogy**, 2007, v.99, p.3439-3443.

KESTER, M. Sphingolipid Metabolites and the Cellular Phenotype. **Trends Glycoscience Glycotechnology**, 1997, v.9, p.447-460.

KOBERG M, ABU-MUCH R, GEDANKEN A. Optimization of bio-diesel production from soybean and wastes of cooked oil: combining dielectric microwave irradiation and a SrO catalyst. **Bioresource Technology**, 2011,v.102, p.1073-1078.

KOBORI, C. N.; JORGE, N. Caracterização dos óleos de algumas sementes de frutas como aproveitamento de resíduos industriais. **Ciência & Agrotecnologia**, 2005, v.29, p.1008-1014.

KOSHY, K. T. Comparative stability of beznamide, salicylamide and N-substitutive derivatives. **Journal Pharmaceutical Sciences**, 1969, v.58, p.560-563.

KUEHL, F. A., JR., JACOB, T. A., GANLEY, O.H., ORMOND, R. E., MEISINGER, M. A. P. The Identification of *n*-(2-Hydroxyethyl)- palmitamide as a Naturally Occurring Anti-inflammatory Agent. **Journal American Chemical Society**, 1957, v.79, p.5577-5578.

KUMAR DAS, S.; ABBINENI, C.; RAO, K. V. L. N.; IQBAL, J.; BABU, R. K.; CHAKRABARTI, R. Design, Synthesis and Evaluation of Peroxisome Proliferator-Activated Receptor α/β Dual Agonists for the Treatment of Type 2 Diabetes. **Letters in Drug Design & Discovery**, 2007, v.4, p.27-32.

KUSHWAHA, N.; SAINI, R. K.; KUSHWAHA, S. K. S. **International Journal of ChemTech Research**, 2011, v.3, p.203-209.

LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. **Biotechnology Advances**, 2010, v.28, p.500-518.

LAMBERT, D. M.; VANDEVOORDE, S.; JONSSON, K. O.; FOWLER, C. J. The Palmitoyl-ethanolamide Family: A New Class of Anti-inflammatory Agents? **Current Medicinal Chemistry**, 2002, v.9, p.663-674.

LE HYARIC, M.; REIS, R. C. N.; ALMEIDA, C. G.; FOREZI, L. S. M.; REIS, S. G.; DINIZ, C. G. Síntese de compostos anfifílicos derivados de ácidos graxos e açúcares e compostos anfifílicos obtidos. Depósito de patente. 2009.

LEADBEATER, N. E.; STENCEL, L. M. Faste, easy preparation of biodiesel using microwave heating. **Energy and Fuel**, 2006, v.20, p.2281-2283.

LEONEL, S.; LEONEL, M.; DUARTE FILHO, J. Principais produtos e subprodutos obtidos do maracujazeiro. **Informe Agropecuário**, 2000, v.21, p.81-85.

LEVINSON, W. E.; MIN KUO, T.; KURTZMAN, C. P. Lipase-catalyzed production of novel hydroxylated fatty amides in organic solvent. **Enzyme and Microbial Technology**, 2005, v.37, p.126-130.

LIDSTRON, L.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WETSMAN, J. Microwave assisted organic synthesis. **Tetrahedron**, 2001, 57, 9225-9283.

LIU, H.; WANG, X.; GU, Y.; GUO, W. Preparation and Characterization of Double Metal Cyanide Complex Catalysts. **Molecules**, 2003, 8, 67-73.

LIU, X.; HE, H.; WANG, Y.; ZHU, S.; PIAO, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, 2008, 87, 216-221.

LOPES, C. R.; D'OCA, C. R. M.; DUARTE, R. C.; KURZ, M. H. S.; PRIMEL, E. G. CLEMENTIN, R.M.; VILLARREYES, J. A. M.; D'OCA, M. G. M. Síntese de novas amidas graxas a partir da aminólise de ésteres metílicos. **Química Nova**, 2010, v.33, p.1335-1341.

LOTERO, E.; LIU, Y.; LOPEZ, D. E.; K. SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D. A.; GOODWIN JR, J. G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2005, 44, 5353–5363.

LUTZ, I. A. Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos físicos e químicos para análises de alimentos. 3ªed. São Paulo: IMESP, 1985, cap. 16, 595-629.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresour Technology**, 1999, 70,1-15.

MACEDO, C. C. S.; ABREU, F. R.; TAVARES, A. P.; ALVES, M. B.; ZARA, L. F.; RUBIMA, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2006, v.17, p.1291-1296.

MALACRIDA, C. R. **Caracterização de óleos extraídos de sementes de frutas: composição de ácidos graxos, tocoferóis e carotenóides**, 2009. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimento). Universidade Estadual Paulista, SP, 2009.

MALACRIDA, C. R.; JORGE, N. Yellow Passion Fruit Seed Oil (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*): Physical and Chemical Characteristics. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, 2012, v.55, p.127-134.

MALYKH, Y. N., SCHAUER, R., SHAW, L. N-Glycolylneuraminic Acid in Human. **Tumours Biochimie**, 2001, v.83, p.623-634.

MAUGARD, T.; REMAUD-SIMEON, M.; PETRE, D.; MONSAN, P. Enzymatic synthesis Of Glycamide Surfactants By Amidification Reaction. **Tetrahedron**, 1997, 3, 5185-5194.

MONTALBETTI, C. A. G. N.; FALQUE, V. Amide bond formation and peptide coupling. **Tetrahedron**, 2005, 61, 10827–10852.

MONTEIRO, R. S.; CRUZ, R. S. Resumo da 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química, Salvador, Brazil, 2004.

MORAES, F. P.; COLLA, L. M. Alimentos funcionais e nutracêuticos: definições, legislação e benefícios à saúde. **Revista Eletronica Farmaceutica**, 2006, v.3, p.109-122.

MORALES, A.; COLELL, A.; MARI, M.; GARCIA-RUIZ, C.; FERNANDEZ-CHECA, J. C. Glycosphingolipids and Mitochondria: Role in Apoptosis and Disease. **Glycoconjugate Journal**, 2003, v.20, p.579-588.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. P. Manual de soluções, reagentes e solventes. Editora Blucher, 2007, Segunda Edição, 484-487.

MOTOSHIMA, K.; HIWASA, Y.; YOSHIKAWA, M.; FUJIMOTO, K.; TAI, A.; KAKUTA, H.; SASAKI, K. Antimalarial cation-dimers Synthesized in two Steps from na Inexpensive Starting Material, Isonicotinic Acid. **Chemmedchem**, 2007, 2, 1527-1532.

MOVASSAGHI, M.; SCHMIDT, M. A. N-Heterocyclic Carbene-Catalyzed Amidation of Unactivated Esters with Amino Alcohols. **Organic Letters**, 2005, 7, 2453-2456.

OKORONKWO, M. U., GALADIMA, A., LEKE, L. Advances in Biodiesel synthesis: from past to present. Elixir Online Journal, USA. **Elixir Applied Chemistry**, 2012, 43, 6924-6945.

OLIVEIRA, L. F.; NASCIMENTO, M. R. F.; BORGES, S. V. Aproveitamento alternativo da casca do maracujá amarelo (*Passiflora edulis f. flavicarpa deg.*) para produção de doce em calda. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, 2002, 22, 259-262.

ORTEGA, M. B.; HURTADO, A. C.; DUARTE, S. A. G. Triglyceride transesterification in heterogeneous reaction system with calcium oxide as catalyst. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, 2011, 57, 7-13.

OSIEKA, H.; POMMER, E. H.; KIEFER, H. Substituted benzoic acid derivatives useful as fungicides. 1968 (ZA 680276219681001).

- OTERA, J. 1993, Transesterification. **Chemical Reviews**, 93, v.4, p.1449-1470.
- ÖZBAY N., OKTAR N., TAPAN N.A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): role of ion-exchange resins. **Fuel**, 2008, 87, 1789–1778.
- PERRIN, R.; LAMARTINE, R.; PERRIN, M. The potential industrial applications of calixarenes. *Pure & Applied Chemistry*, 1993, 5, 1549-1559.
- PETER, S. K. F.; GANSWINDT, R.; NEUNERA, H.; WEIDNER, P. Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous Catalysis. **European Journal of Lipidic Science Technology**, 2002, 104, 324–330.
- PRIDGEN, L. N. Oxazolines. 3. Regioselective synthesis of 2-(monosubstituted phenyl) and/or unsymmetrically 2-(disubstituted phenyl) 2-oxazolines by cross-coupling Grignard reagents to (haloaryl)-2-oxazolines. **Journal of Organic Chemistry**, 1982, 47, 4319-4323.
- QUEIROZ, M. S. R.; JANEIRO, D. I.; CUNHA, A. A. L. ; MEDEIROS, J. S.; SABAA-SRUR, A. U.; DINIZ, M. F. F. M.; SANTOS, S. C. Effect of the yellow passion fruit peel flour (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa* deg.) in insulin sensitivity in type 2 diabetes mellitus patients. **Nutrition Journal**, 2012, 89, 1-7.
- RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, 2013, v.5, p.2-15.
- RANA, V. S.; BLAZQUEZ, A. M. Fatty acid composition of *Passiflora edulis* Sims. Seed Oil. **Journal of Lipid Science and Technology**, 2008, 40, 65-66.
- REDDY, K. R.; MAHESWARI, C. U.; VENKATESHWAR, M.; KANTAM, M. L. Oxidative Amidation of Aldehydes and Alcohols with Primary Amines Catalyzed by KI-TBHP. **European Journal of Organic Chemistry**, 2008, 21, 3619-3622.
- REIS, R. C. N.; ODA, S. C.; ALMEIDA, M. V.; LOURENÇO, M. C. S.; VICENTE, F. R. C.; BARBOSA, N. R.; TREVIZANI, R.; SANTOS, P. L. C.; LE HYARIC, M. Synthesis and antimicrobial activity of amphiphilic carbohydrate derivatives. **Journal Brazilian Chemical Society**, 2008, 19, 1065-1072.
- REZENDE, S. M.; REIS, M. C.; REID, M. G.; Jr., P. L. S.; COUTINHO, F. M. B.; GIL, R. A. S. S. LACHTER, E. R. Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). **Applied Catalysis A: General**, 2008, 349, 198–203.

SAMIOS, D., PEDROTTI, F., NICOLAU, A., REIZNAUTT, Q. B., MARTINI, D. D., DALCIN, F. M. A. Transesterification Double Step Process — TDSP for biodiesel preparation from fatty acids triglycerides. **Fuel Processing Technology**, 2009, v.90, p.599-605.

SANTOS, M. H.; BATISTA, B. L.; DUARTE, S. M. S.; ABREU, C. M. P.; GOUVEA, C. M. C. P. Influência do Processamento e da Torrefação Sobre a Atividade Antioxidante do Café (*Coffea arabica*). **Química Nova**, 2007, 30, 604-610.

SANTOS, M. S.; COLNAGO, L. A. Validação de método quantitativo por RMN de ¹H para análises de formulações farmacêuticas. **Química Nova**, 2013, 36, 324-330.

SCHMID, H. H. O., SCHMID, P. C., NATARAJAN, V. N-Acylated Glycerophospholipids and Their Derivatives. **Progress in Lipid Research**, 1990, v.29, p.1-43.

SCHMID, H. H. O.; BERDYSHEV, E. V. Cannabinoid receptor-inactive *N*-acylethanolamines and other fatty acid amides: metabolism and function. *Prostaglandins, Leukotrienes*. **Essential Fatty Acids**, 2009, 66, 363-376.

SHARMA, J.; BATOVSKA, D.; KUWAMORI, Y.; ASANO, Y. Enzymatic Chemoselective Synthesis of Secondary-Amide Surfactant from *N*-Methylethanol Amine. **Journal Of Bioscience And Bioengineering**, 2005, 100, 662–666.

SHARMA, Y. C.; SINGH, B., KORSTAD, J. Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review. **Fuel**, 2011, 90, 1309–1324.

SHUMAKER, J. L.; CROFCHECK, C.; TACKETT, S. A.; SANTILLAN-JIMENEZ, E.; MORGAN, T.; JI, Y.; CROCKER, M.; TOOPS, T. J. Biodiesel synthesis using calcined layered double hydroxide catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental** , 2008, v.82, p.120–130.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. **Applied Catalysis A: General**, 2006, 314, 148–159.

SUPPES, G. J., BOCKWINKEL, K., LUCAS, S., BOTTS, J. B., MASON, M. H., HEPPERT, J. A.; **Journal American Oil Chemical Society**, 2001, 78, 139-145.

SUTCLIFFE, I. C., HARRINGTON, D. J. Lipoproteins of *Mycobacterium tuberculosis*: An Abundant and Functionally Diverse Class of Cell Envelope Components. **FEMS**

Microbiology Reviews, 2004, 28, 645-659.

TAVEIRA, A. F.; LE HYARIC, M.; REIS, E. F. C.; ARAÚJO, D. P.; FERREIRA, A. P.; SOUZA, M. A.; ALVES, L. L.; LOURENÇO, M. C. S.; VICENTE, F. R. C.; ALMEIDA, M. V. Preparation and antitubercular activities of alkylated amino alcohols and their glycosylated derivatives. **Bioorganic Medicinal Chemistry**, 2007, 15, 7789-7794.

TETTAMANTI, G. Ganglioside/Glycosphingolipid Turnover: New Concepts. **Glycoconjugate Journal**, 2003, 20, 301-317.

THABUIS, C.; TISSOT-FAVRE, D.; BEZELGUES, J. B.; MARTIN, J. C.; CRUZ-HERNANDEZ, C.; DIONISI, F.; DESTAILLATS, F. Biological functions and metabolism of oleoylethanolamide. **Lipids**, 2008, 43, 887-894.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Lorena, 2004.

VICENT, G.; MARTÍNEZ, M.; ARACIL, J. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. **Bioresource Technology**, 2004, 92, 297-305.

VYAS, A. P.; VERMA, J. L.; SUBRAHMANYAM, N. A review on FAME production processes. **Fuel**, 2010, v.89, p.1-9.

WANG, F.; ZHNG, H.; WANG, J.; CHEN, G.; FANG, X.; WANG, Z.; WANG, L. Ultrasound irradiation Promoted Enzymatic Transesterification. **Molecules**, 2012, 17, 10864-10874.

WITHNALL, R.; CHOWDHRY, B. Z.; SILVER, J.; EDWARDS, H. G. M.; DE OLIVEIRA, L. F. C. Raman spectra of carotenoids in natural products. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2003, v.59, p.2207-2212.

WRIGHT, H. J.; SEGUR, J. B.; CLARK, H. V.; COBURN, S. K.; LANGDON, E. E.; DUPUIS, E. N. A report on ester interchange. **Oil & Soap**, 1944, v.21, p.145-148.

www.quimica.com.br/revista/qd432/atualidades3.htm acessado em 23-03-2010.

www.ides.com/property_descriptions/ASTMD1895.asp, acessado em 31 de janeiro de 2012.

YALE, J.; BERNSTEIN, H. L. Pyridine Derivatives Related to 4-Amino-N-(2-diethylaminoethyl)-benzamide (Pronesty¹)². **Journal of the American Chemical Society**, 1956, v.78, p.5101–5102.

YAN, S., KIM, M., SALLEY, S. O., SYMON N. G. K. Y. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. **Applied Catalysis A: General**, 2009, v.360, p.163–170.

YAN, S.; SALLEY, S. O.; SIMON NG, K. Y. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 2009, v.353, p.203-212.

YOWLER, B.C., SCHENGRUND, C. L. Glycosphingolipids- Sweets for Botulinum Neurotoxin. **Glycoconjugate Journal**, 2004, 21, 287-293.

ZERAIK M. L.; YARIWAKE, J. H. Quantification of isoorientin and total flavonoids in *Passiflora edulis* fruit pulp by HPLC-UV/DAD. **Microchemical Journal**, 2010, v.96, p.86-91.

ZHANG, M. H.; ZHENG, S. L.; ZHOU, J.; LIU, S. Y.; ZHAO, Z. G. **Acta Crystallographica Section Structure Reports Online**, 2005, v.61, p.3568-3570.

ZOETE, M. C.; KOCK-VAN DALEN, A. C.; VAN RANTWIJK, F.; SHELDON, R. A. Lipase-catalysed ammoniolysis of lipids. A facile synthesis of fatty acid amides. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 1996, v.1, p.109-113.

ZOETE, M. C.; KOCK-VAN DALEN, A. C.; VAN RANTWIJK, F.; SHELDON, R. A. A new enzymatic one-pot procedure for the synthesis of carboxylic amides from carboxylic acids. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, 1996, v.2, p.19-25.

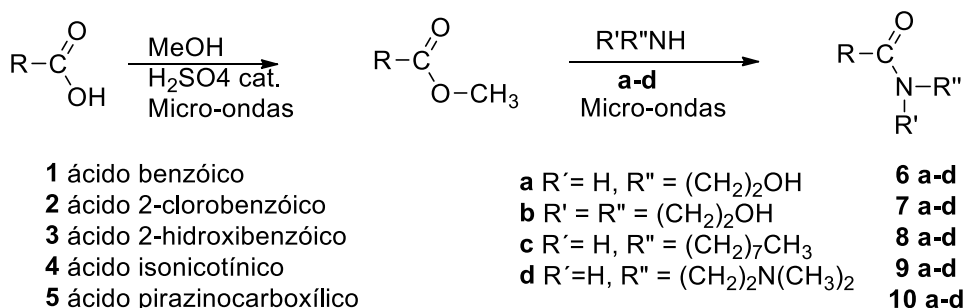
ANEXO 1

AMINÓLISE DE ÉSTERES AROMÁTICOS PROMOVIDA POR IRRADIAÇÃO MICRO-ONDAS.

Diante dos resultados obtidos para a aminólise direta do óleo de maracujá sob irradiação de micro-ondas, sem a necessidade de catalisadores químicos ou biológicos, realizou-se, utilizando essa mesma metodologia, a síntese de vinte amidas aromáticas com potencial antibacteriano (KUSHWAHA, SAINI & KUSHWAHA, 2011).

Compostos contendo o grupo amida estão associados a um amplo espectro de atividade biológica, principalmente no caso de amidas *N*-substituídas com cadeias alifáticas, anéis heterocíclicos ou aromáticos. Entre as atividades biológicas mais comuns, podemos citar: antibacteriana, antifúngica, inseticida, analgésica, anticonvulsivante e antiinflamatória (LAM, LEE & MOHAMED, 2010).

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes ácidos carboxílicos: ácido benzoico **1**, ácido 2-clorobenzoico **2**, ácido 2-hidroxibenzoico **3**, ácido isonicotínico **4** e ácido pirazinocarboxílico **5**. Os ésteres metílicos foram obtidos num reator de micro-ondas Discover, modo refluxo, potência de 80 W e temperatura de 40°C, em tempo reacional médio de 20 min. Utilizou-se ácido sulfúrico (catalisador) e álcool metílico em excesso. Após purificação por extração líquido-líquido, os ésteres foram tratados com monoetanolamina **a**, dietanolamin **b**, octilamina **d** ou *N,N*-dimetiletenodiamina **c**, sob irradiação micro-ondas com potência variando de 90-250W e temperatura de 80-150°C até que as reações se completassem ou por um máximo de 30 min. (Esquema 1). As amidas foram purificadas por recristalização ou coluna cromatográfica, resultando em rendimentos que variaram de 46 a 100%, e caracterizadas por IV e RMN de ¹H e ¹³C.



Esquema 1. Síntese dos ésteres e amidas sob irradiação de micro-ondas.

Tabela 1. Síntese de amidas aromáticas.

	P (W)	t (°C)	Razão amida/ éster (%)	T (min)	Rend. (%)	Lit. T / rend.
6^a	250	150	100	30	100	9,5 h / 95 %
6^b	250	150	100	30	100	1,5 h / 94 %
6^c	250	150	100	30	100	1,5 h / 88 %
6^d	250	150	58	30	74	12 h / 100 %
7^a	250	150	74	30	84	2 h / 70 %
7^b	250	150	100	30	100	-
7^c	250	150	67	30	77	91 %
7^d	250	150	90	30	95	-
8^a	250	150	72	30	78	-
8^b	250	150	72	30	84	-
8^c	250	150	35	30	46	-
8^d	250	150	44	30	54	-
9^a*	90	100	100	10	100	-
9^b*	90	100	100	12	100	-
9^c*	90	80	100	10	100	-
9^d*	90	80	83	10	96	-
10^a*	100	90	91	30	99	-
10^b*	100	90	100	30	100	-
10^c*	100	90	100	30	100	39%
10^d*	100	90	100	30	100	-

* foi utilizado metanol para homogeneizar a mistura.

Referências: **6a** Movassagui *et al.*, 2005; **6b** Herpel *et al.*, 2006; **6c** Reddy *et al.*, 2008; **6d** Bodnar *et al.*, 2005; **7a** Rumar *et al.*, 2007; **7b** Gentry *et al.*, 1999; **7c** Krull *et al.*, 2009; **7d** Kosh, 1969; **8a** Pridgen, 1982; **8c** Osieka *et al.*, 1968; **9b** Zhang *et al.*, 2005; **10a** Nagano *et al.*, 1977; **10b** Fedorov *et al.*, 2001; **10c** Motoshima *et al.*, 2007; **10d** Yale *et al.*, 1956.

As amidas de interesse, com exceção dos derivados clorados **7c** e **7d**, foram obtidas com rendimentos que variaram de 74 a 100%, confirmando a eficiência do método utilizado neste trabalho quando comparado aos descritos na literatura. Os compostos **6a**, **6b** e **6c** foram obtidos em maiores rendimentos e menores tempos que os descritos em outras metodologias (MOVASSAGUI *et al.*, 2005; HERPEL *et al.*, 2006; REDDY *et al.*, 2008). As amidas **6d** e **7c** foram obtidas com rendimentos inferiores aos já descritos (BODNAR *et al.*, 2005; KRULL *et al.*, 2009), mas em um procedimento experimental mais simples e rápido. Os derivados clorados **7a**, **7b** e **7c**, bem como os derivados piperazinos inéditos foram obtidos com rendimentos de até 96%. Os derivados de piridina foram obtidos com rendimentos quantitativos (Tabela 6.1).

Diante dos resultados obtidos podemos observar que o uso da irradiação de micro-ondas pode ser considerado eficaz para síntese de ésteres e amidas aromáticas. Assim, tanto para as cinco amidas inéditas (dietanolamida e *N,N'*-dimetiletilenodiamida derivadas do éster cloro-benzóico, monoetanolamida, octilamida e *N,N*-dimetiletilenodiamida

derivadas do éster pirazinocarboxílico) quanto para as demais já descritas na literatura esta metodologia se mostrou simples (dispensa o uso de catalisadores), rápida, limpa e promove bons rendimentos.

Atividade antimicrobiana das amidas aromáticas

1. Determinação da atividade antibacteriana

Todas as amidas sintetizadas foram submetidas a testes preliminares de atividade antimicrobiana contra *S. aureus*, *E. coli*, *S. epidermidis* e *P. aeruginosa*. Os resultados são apresentados somente para as amidas ativas (Tabela 1).

Tabela 1. Halo de inibição (mm).

Composto	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
6d	18	37	-	-
7c	20	22	-	-
8c	30	34	22	-
9c	11	-	-	-
Cloranfenicol	42	48	50	24

A concentração inibitória mínima (CIM) foi determinada para as amidas **6d**, **7c**, **8c** e **9c** que demonstraram atividade antibacteriana.

Tabela 1. Resultado do teste antibacteriano CIM (mmol/L) para as amidas aromáticas.

Composto	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>E. coli</i>	<i>P. aeruginosa</i>
6d	>5,32	>5,32	>5,32	>5,32
7c	>3,83	0,48	>3,83	>3,83
8c	>4,10	0,13	>4,10	>4,10
9c	>4,37	>4,37	>4,37	>4,37
Cloranfenicol	16	32	16	32

Todos os compostos foram bacteriostáticos nas concentrações acima, citadas. Como podemos observar, das quatro amidas que apresentaram halo de inibição, três são derivadas da octilamina e uma da *N,N*-dimetiletilenodiamina, o que indica que o grupo hidroxila diminui ou inibe a atividade antibacteriana. Os derivados **7c** e **8c** foram os que apresentaram os melhores resultados, 0,48 e 0,13 mmol/L contra a bactéria *S epidermidis*, respectivamente.

2. Determinação da atividade antituberculose

O ensaio de triagem para detecção da atividade antimicobacteriana das amidas heteroaromáticas derivadas da octilamina e da *N,N*-dimetiletilenodiamina foram realizados

na Fundação Oswaldo Cruz – IPEC, em colaboração com o professor Dr. Marcos Vinícius Nora de Souza, e encontram-se na tabela 3.

Tabela 3. Resultado do teste antimicobacteriano para as amidas aromáticas¹.

Composto	100µg / mL	50 µg / mL	25 µg / mL	12,5 µg / mL	6,25 µg / mL	3,12 µg / mL
6c	Sen	Sen	Sen	Res	Res	Res
6d	Res	Res	Res	Res	Res	Res
7c	Sen	Sen	Res	Res	Res	Res
7d	Res	Res	Res	Res	Res	Res
8c	Sen	Sen	Res	Res	Res	Res
8d	Res	Res	Res	Res	Res	Res
9c	Sen	Sen	Sen	Res	Res	Res
9d	Res	Res	Res	Res	Res	Res
10c	Res	Res	Res	Res	Res	Res
10d	Res	Res	Res	Res	Res	Res

¹A rifampicina foi utilizada como controle positivo. ² Concentração máxima testada.

A metodologia utilizada foi a MABA, Alamar Blue – “Microplate Alamar Blue Assay”, que consiste na determinação da concentração inibitória mínima em uma microplaca de 96 poços, que utiliza o princípio de detecção da oxirredução da resazurina (Alamar Blue) ou MTT, como um revelador alternativo (FRANZBLAU *et al.*, 1998). A cepa utilizada foi *M.tuberculosis* H₃₇Rv ATCC nº 27294.

Os compostos **6c e 9c** apresentaram um CIM de 25 µg/mL, enquanto os compostos **7c e 8c** demonstraram um CIM de 50 µg/mL. Como se podem observar, todos estes derivados apresentam em sua estrutura química a octilamina.

3. Determinação da atividade antifúngica

Tabela 4. Resultado do teste CIM antifúngico para as amidas aromáticas (mmol/L)*.

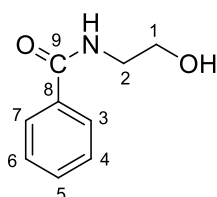
Composto	<i>C. albicans</i>	<i>C. tropicalis</i>	<i>C. glabrata</i>	<i>C. parapsilosis</i>
6a	1,55	1,55	-	-
7a	-	2,56	-	-
7b	1,05	0,53	-	-
7d	-	-	0,28	-
8a	1,41	2,82	-	-
8b	0,28	1,14	-	-
8c	0,26	0,51	0,26	0,51
9a	-	3,08	-	-
9b	2,44	2,44	-	-
9c	-	-	0,27	-
10d	-	-	2,62	2,62

*O Itraconazol foi utilizado como controle positivo.

Os resultados deste teste mostram que, de modo geral, as cepas de *C. albicans* e *C. tropicalis* foram as que apresentaram menor resistência às amidas aromáticas. Os compostos mais ativos foram **7d**, **8c** e **9c**, novamente os derivados da octilamina e *N,N*-dimetiletilnodiamina, com CIM que variaram entre 0,26 - 0,28 mmol/L (Tabela 4)

4. Caracterização das amidas aromáticas

6a



Nomenclatura: *N*-(2-hidroxi-etil)benzamida

FM: C₉H₁₁NO₂

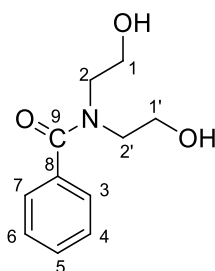
MM: 165,19 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 3,60 (q; *J* = 5,1 Hz; 2H; H₂); 3,81(t; *J* = 5,1 Hz; 2H; H₁); 6,95 (s; 1H; NH); 7,45 (m; 3H; H₄₋₆); 7,77 (d; *J* = 7,2 Hz; 2H; H_{3,7}).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 42,3 (C₂); 60,5 (C₁); 126,7 (C_{3,7}); 127,9 (C_{2,6}); 130,9 (C₅); 133,6 (C₈); 168,4 (C₉).

6b



Nomenclatura: *N*-bis(2-hidroxi-etil)benzamida

FM: C₁₁H₁₅NO₃

MM: 209,24 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H ((CD₃)₂CO, 300 MHz): δ 3,53 (t; *J* = 4,8 Hz; 4H; H_{2,2'}); 3,63 (m; *J* = 4,8 Hz; 4H; H_{1,1'}); 7,27 (m; 3H; H₄₋₆); 7,34 (m; 2H; H_{3,7}).

RMN de ¹³C ((CD₃)₂CO, 75 MHz): δ 44,3 (C_{2,2'}); 61,0 (C₁ e C_{1'}); 116,8-119,5 (C_{3,4} e C_{6,7}); 133,5 e 134,1 (C_{5,8}); 162,0 (C₉).

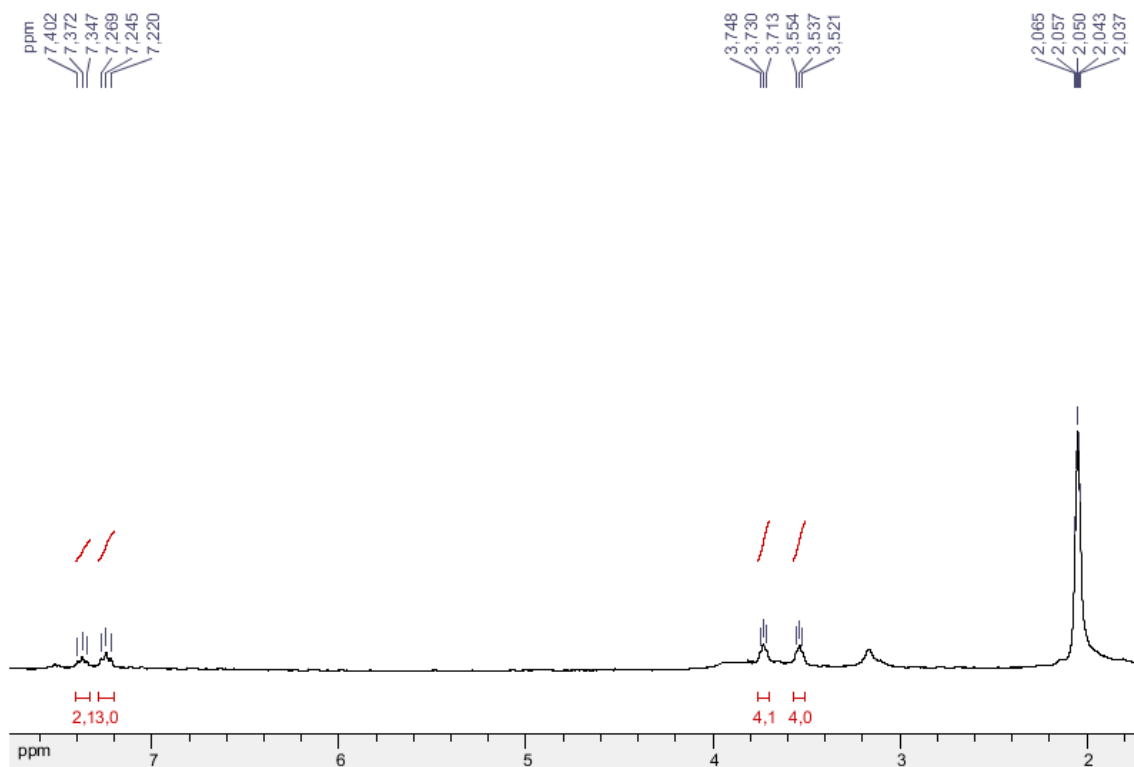


Figura 1. Espectro de RMN de ^1H da amida **6b** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz).

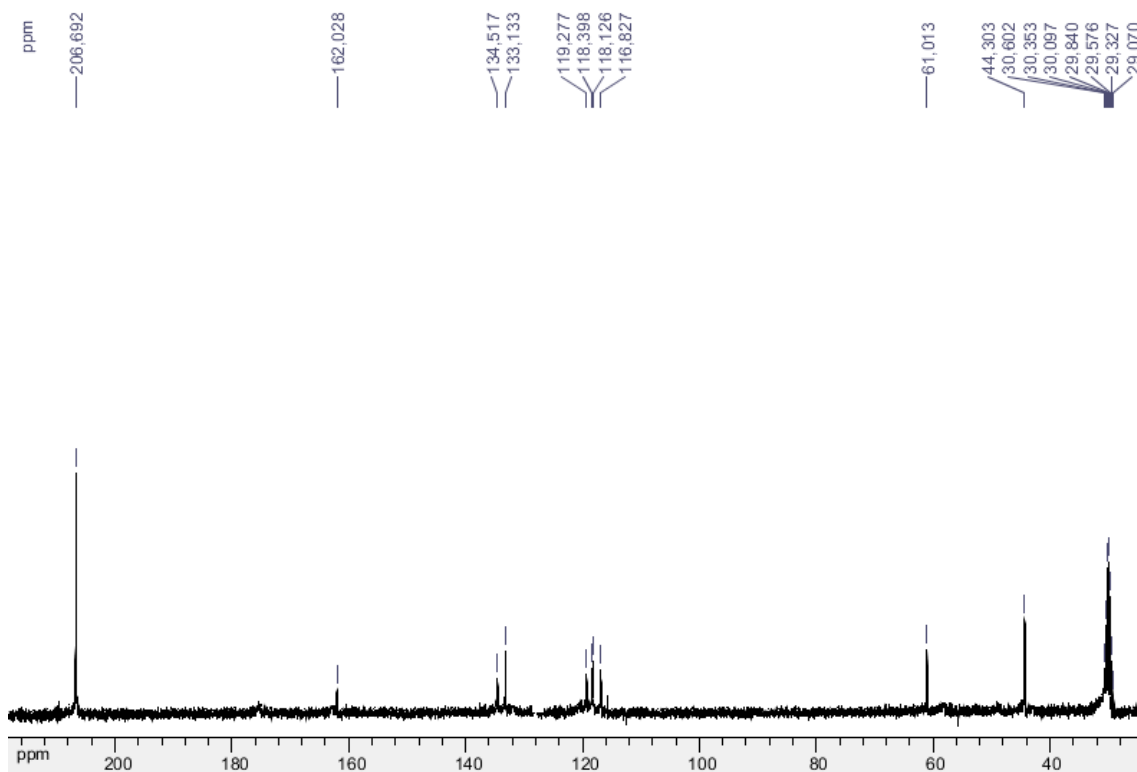
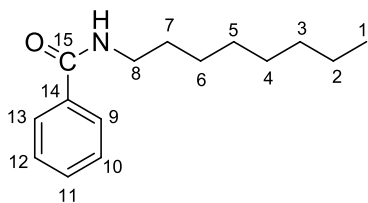


Figura 2. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **6b** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75 MHz).

6c



Nomenclatura: *N*-octilbenzamida

FM: C₁₅H₂₃NO

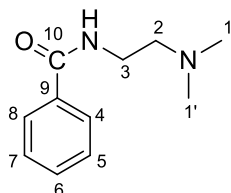
MM: 209,24 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,87 (t; *J*= 7,2 Hz; 3H; H₁); 1,25 (m; 10H; H₂₋₆); 1,56 (m; 2H; H₇); 3,40 (q; *J*= 6,0 Hz; 2H; H₈); 6,58 (sl; 1H; NH); 7,43 (m; 3H; C₁₀₋₁₂); 7,77 (m; *J*= 8,4 Hz; 2H; C_{9,13}).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 14,2 (C₁); 22,7-31,9 (C₂-C₇); 40,3 (C₈); 127,0 (C_{9,13}); 128,6 (C_{10,12}); 131,4 (C₁₁); 135,0 (C₁₄); 167,7 (C₁₅).

6d



Nomenclatura: *N*-(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: C₁₁H₁₆N₂O

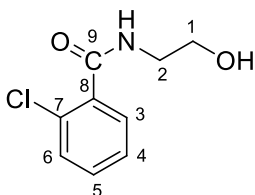
MM: 192,26 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CD₃OD, 300 MHz): δ 2,29 (s; 6H; H_{1,1'}); 2,56 (t, *J*= 5,7 Hz, 2H; H₂); 3,51 (q, *J*= 5,7 Hz; 2H; H₃); 7,21 (sl, 1H, NH); 7,40 (m, 3H, H₅₋₇); 7,80 (d, *J*= 7,2 Hz, 2H, H_{4,8}).

RMN de ¹³C (CD₃OD, 75 MHz): δ 37,2 (C₂); 44,9 e 45,0 (C_{1,1'}); 57,9 (C₃); 127,2-133,0 (C₄₋₉); 167,7 (C₁₀).

7a



Nomenclatura: 2-cloro-*N*-(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: C₉H₁₀ClNO₂

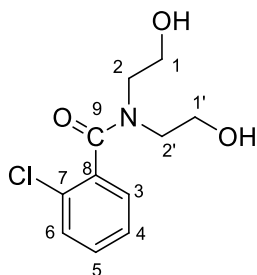
MM: 199,63 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 3,62 (q; $J= 6,0$ Hz; 2H; H_2); 3,84 (t; $J= 6,0$ Hz; 2H; H_1); 6,78 (m, 1H; NH); 7,34 (m; 3H; H_{3-5}); 7,62 (m; 1H; H_6).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 42,9 (C_2); 61,2 (C_1); 127,3 (C_4); 130,3 (C_3); 130,4 (C_6); 130,8 (C_8); 131,7 (C_5); 135,0 (C_7); 167,7 (C_9).

7b



Nomenclatura: 2-cloro-*N*-bis(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{ClNO}_3$

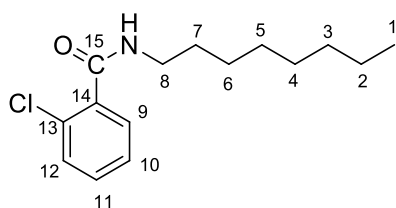
MM: 243,63 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H (CD_3OD , 300 MHz) δ : 3,8 (m; 8H; $\text{H}_{2,2'}$; $\text{H}_{1,1'}$); 3,51 (m; 2H; H_1); 7,34 (m; 4H; H_{3-6}).

RMN de ^{13}C (CD_3OD , 75 MHz): δ 53,2 (C_2); 60,4 (C_1); 128,4 (C_4); 129,6 (C_3); 130,7 (C_6); 131,2 (C_8); 131,7 (C_5); 137,2 (C_7); 137,2 (C_7); 171,4 (C_9).

7c



Nomenclatura: 2-cloro-*N*-benzamida

FM: $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{ClNO}$

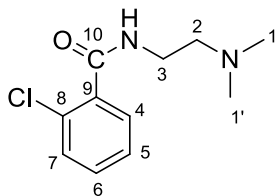
MM: 267,69 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0,88 (t; $J= 6,9$ Hz; 3H; H_1); 1,28 (m; 10H; H_{2-6}); 1,60 (m, 2H; H_7); 3,44 (q; $J= 6,9$ Hz; 2H; H_8); 6,30 (sl; 1H; NH); 7,32 (m, 3H; C_{9-11}); 7,62 (m; 1H; C_{12}).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 14,2 (C_1); 22,8 (C_2); 27,1 (C_3); 29,4 (C_4); 29,4 (C_5); 29,6 (C_6); 31,9 (C_7); 40,3 (C_8); 127,2 (C_{10}); 130,3 (C_9); 130,7 (C_{12}); 131,2 (C_{11}); 132,7 (C_{14}); 135,2 (C_{13}); 166,6 (C_{15}).

7d



Nomenclatura: 2-cloro-*N*-(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: C₁₁H₁₅ClN₂O

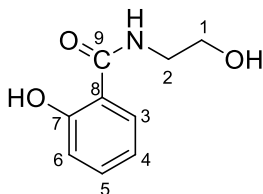
MM: 226,70 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 2,26 (s; 6H; C_{1,1'}); 2,52 (t; *J*= 5,7 Hz; 2H; H₂); 3,53 (q, *J*= 5,7 Hz; 2H; H₃); 6,87 (sl; 1H; NH); 7,34 (m; 2H; C_{4,5}); 7,45 (m; 2H; C_{6,7}).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 37,6 (C₂); 45,2 (C_{1,1'}); 57,7 (C₃); 126,7 (C₅); 127,1 (C₄); 130,3 (C₇); 131,2 (C₉); 132,7 (C₆); 135,7 (C₈); 166,8 (C₁₀).

8a



Nomenclatura: 2-hidroxi-*N*-(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: C₉H₁₁NO₃

MM: 181,19 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CD₃OD, 300 MHz): δ 3,34 (t; *J*= 6,0 Hz; 2H; H₂); 3,54 (m, 2H; H₁); 6,66 (m; 2H; H_{4,6}); 7,15 (m; 1H; H₅); 7,59 (m; 1H; H₃).

RMN de ¹³C (CD₃OD, 75 MHz): δ 43,8 (C₂); 62,5 (C₁); 118,2 (C₈); 119,5 (C₆); 120,5 (C₄); 121,1 (C₃); 130,0 (C₅); 135,5 (C₇); 162,5 (C₉).

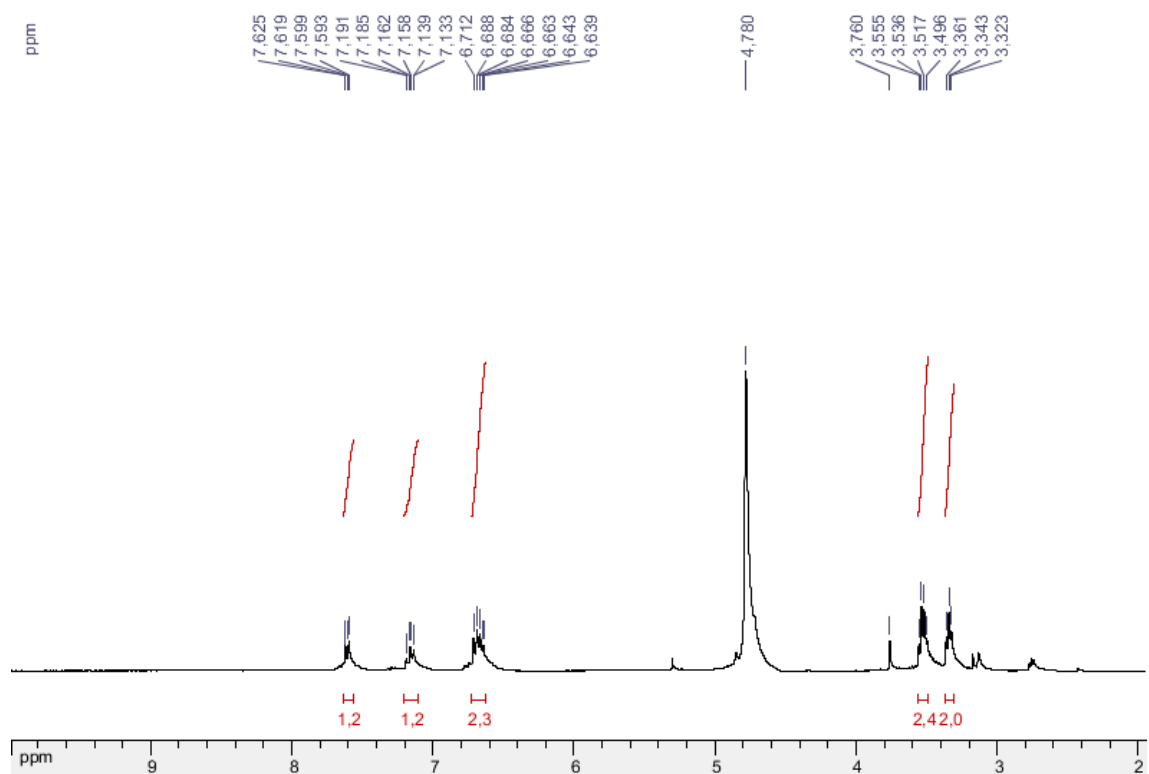


Figura 3. Espectro de RMN de ^1H da amida **8a** (CD_3OD , 300 MHz).

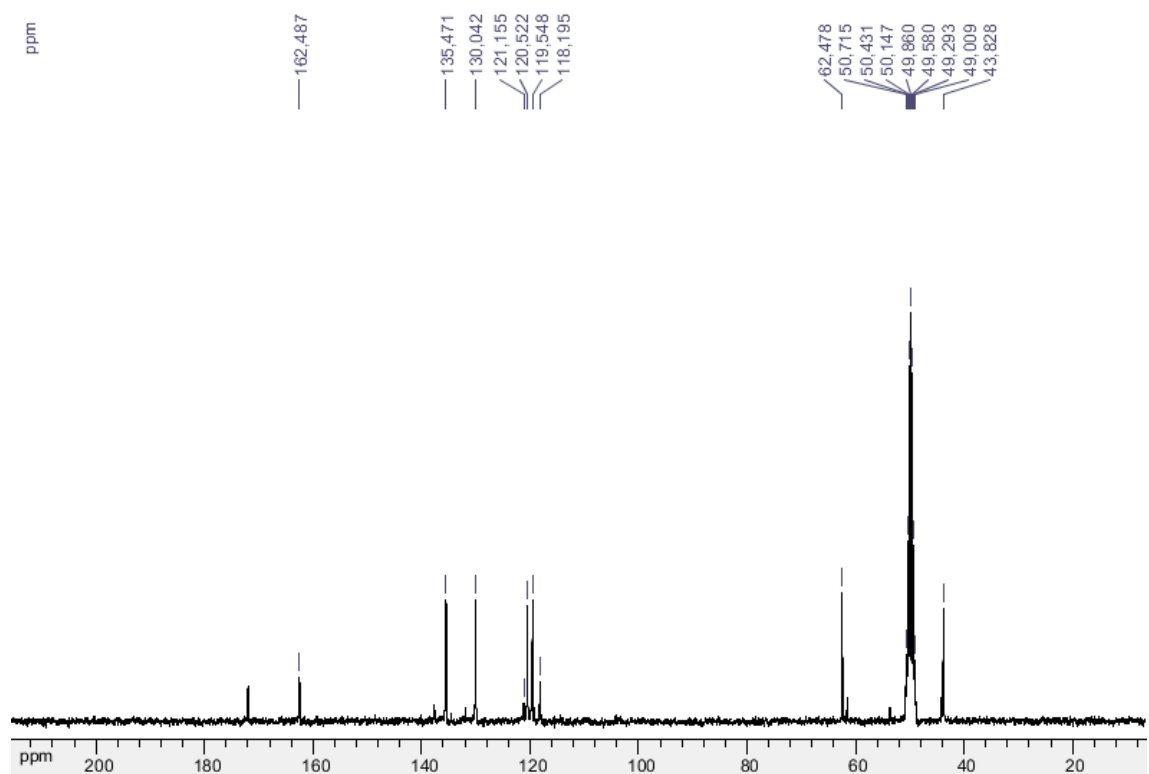
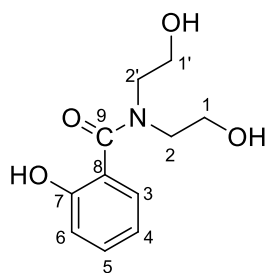


Figura 4. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **8a** (CD_3OD , 75 MHz).

8b



Nomenclatura: 2-hidroxi-*N*-bis(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: C₁₁H₁₅NO₄

MM: 225,24 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CD₃OD, 300 MHz): δ 3,09 (m; 8H; H_{2,2'}); 3,73 (m; 4H; H_{1,1'}); 6,86 (m; 1H; H₆); 7,21 (m; 2H; H₄₋₅); 7,78 (d; 1H; *J* = 8,6 Hz; H₃).

RMN de ¹³C (CD₃OD, 75 MHz): δ 58,1 (C₂); 60,7 (C₁); 117,1 (C₆); 118,9 (C₈); 120,7 (C₄); 131,6 (C₃); 133,7 (C₇); 162,6 (C₉).

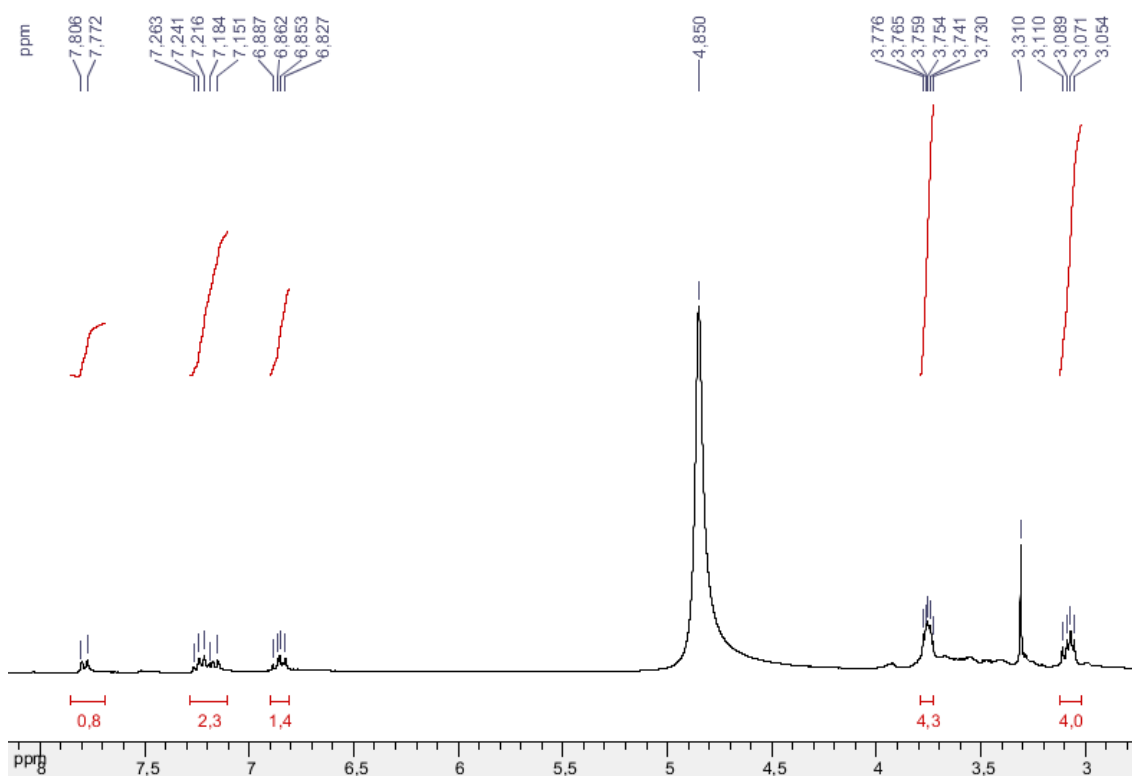


Figura 5. Espectro de RMN de ¹H da amida **8b** (CD₃OD, 300 MHz).

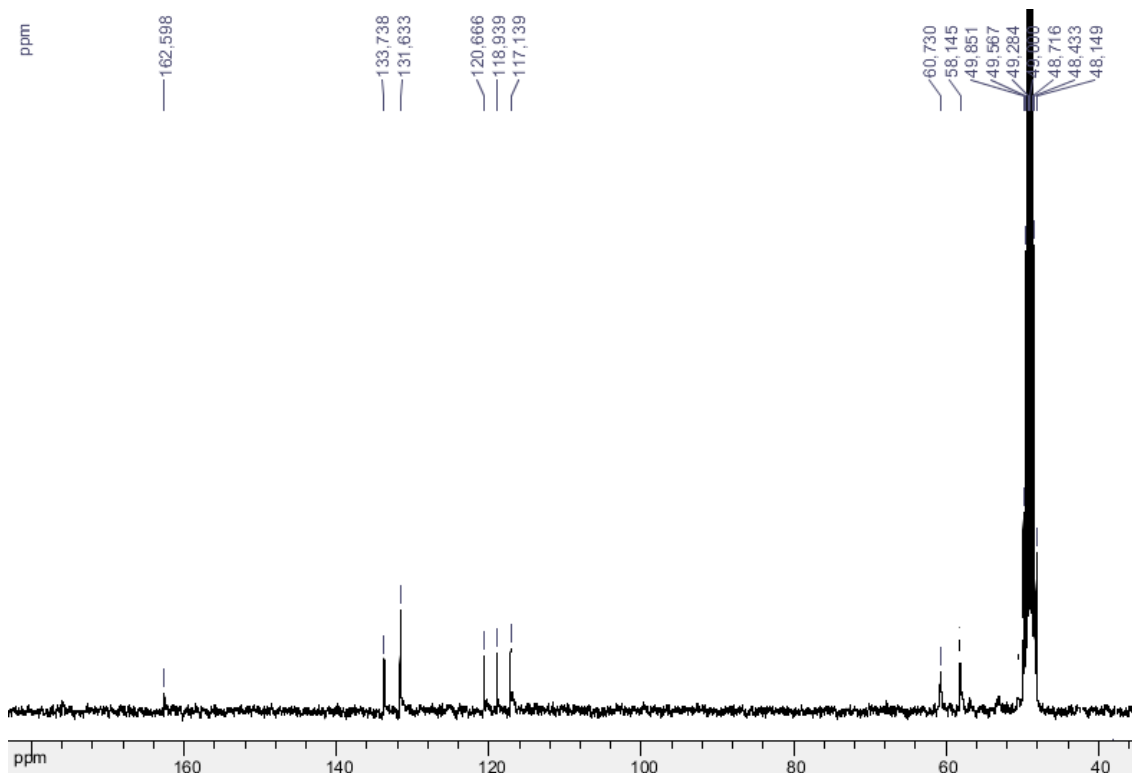
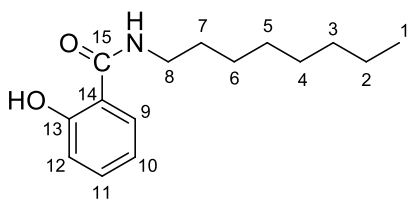


Figura 6. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **8b** (CD_3OD , 75 MHz).

8c



Nomenclatura: 2-hidroxi-*N*-octilbenzamida

FM: $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2$

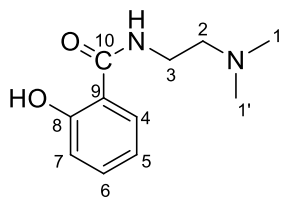
MM: 249,35 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 0,88 (t; $J=6,9$ Hz; 3H; H_1); 1,28 (m; 10H; H_{2-6}); 1,60 (m; 2H; H_7); 3,44 (q; $J=6,9$ Hz; 2H; H_8); 6,30 (sl; 1H; NH); 7,32 (m; 3H; C_{10-12}); 7,62 (m; 1H; C_9).

RMN de ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz): δ 14,3 (C_1); 22,7 (C_2); 26,6 (C_3); 27,2 (C_4); 29,1 (C_5); 29,4 (C_6); 31,9 (C_7); 40,2 (C_8); 117,3 (C_{14}); 118,7 (C_{12}); 125,4 (C_{10}); 130,7 (C_9); 134,3 (C_{11}); 134,5 (C_{13}); 161,8 (C_{15}).

8d



Nomenclatura: 2-hidroxi-*N*-(2-(dimetilamino)etil)benzamida

FM: C₁₁H₁₆N₂O₂

MM: 208,26 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 2,32 (s; 6H; H₁ e H_{1'}); 2,59 (t; *J* = 6,0 Hz; 2H; H₂); 3,53 (q, *J* = 6,0 Hz; 2H; H₃); 6,94 (m; 1H; H₇); 6,99 (m; 1H; H₅); 7,34 (m; 1H; H₆); 7,45 (m; 2H; H₄).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 36,7 (C₂); 45,2 (C₁); 57,6 (C₂); 114,6 (C₉); 118,7 (C₇); 126,0 (C₅); 134,2 (C₄); 161,6 (C₉).

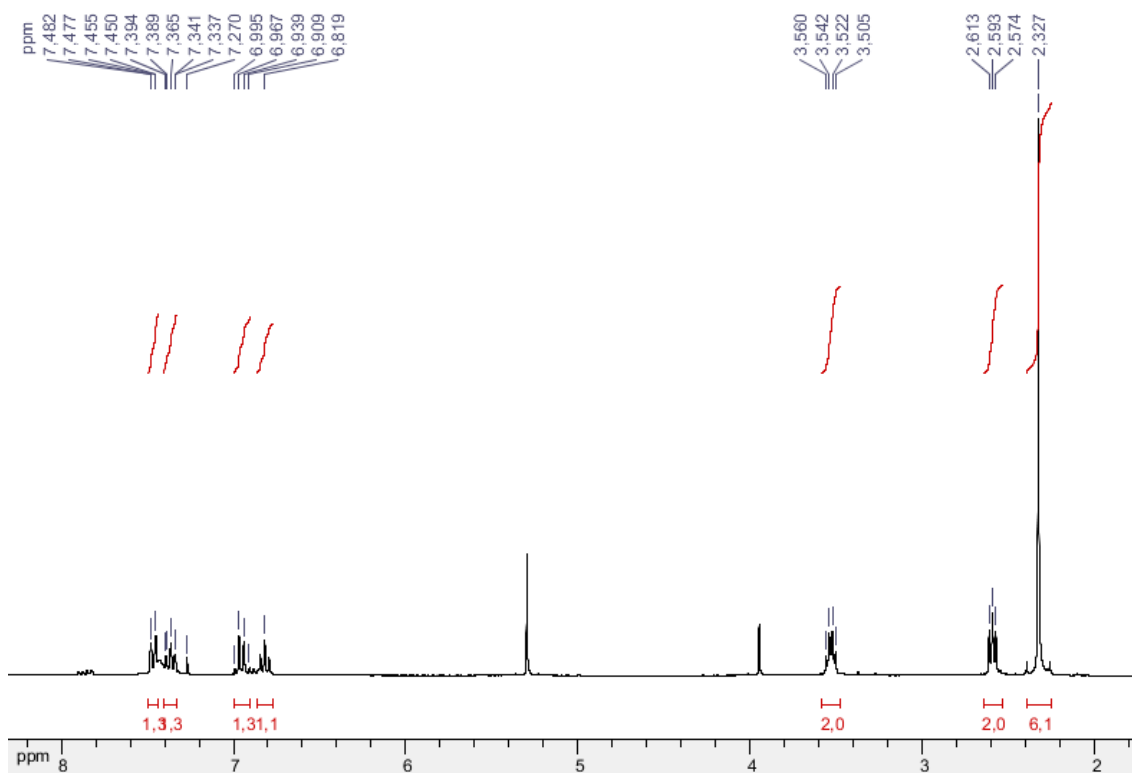


Figura 7. Espectro de RMN de ¹H da amida **8d** (CDCl₃, 300 MHz).

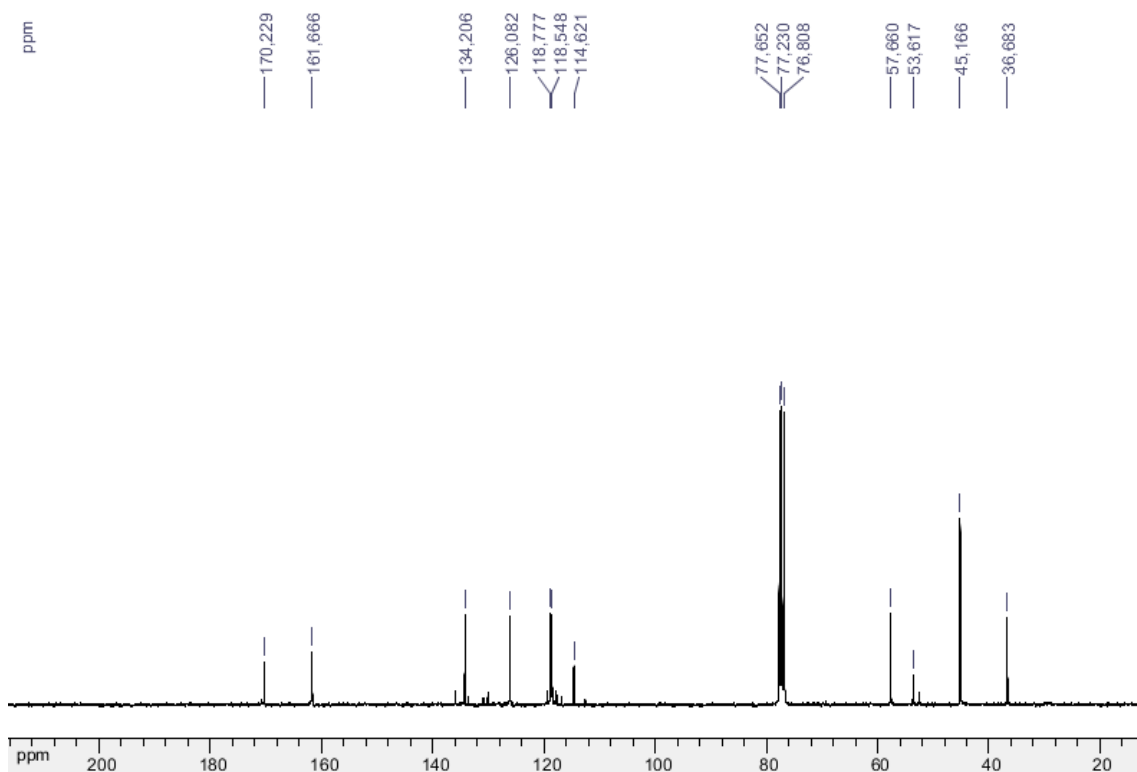
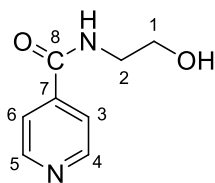


Figura 24. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **8d** (CDCl_3 , 75 MHz).

9a



Nomenclatura: *N*-(2-(hidroxietil)isonicotinamida

FM: $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$

MM: 166,18 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H (CDCl_3 , 300 MHz): δ 3,64 (q; $J = 5,4$ Hz; 2H; H_2); 3,85 (t; $J = 5,4$ Hz; 2H; H_1); 7,64 (m; 2H; $\text{H}_{3,6}$); 8,72 (m, 2H; $\text{H}_{4,5}$).

RMN de ^{13}C (CD_3OD , 75 MHz): δ 49,4 (C_2); 55,7 (C_1); 118,1-118,3 ($\text{C}_{3,6}$); 134,8-134,9 (C_7); 156,4 (C_8).

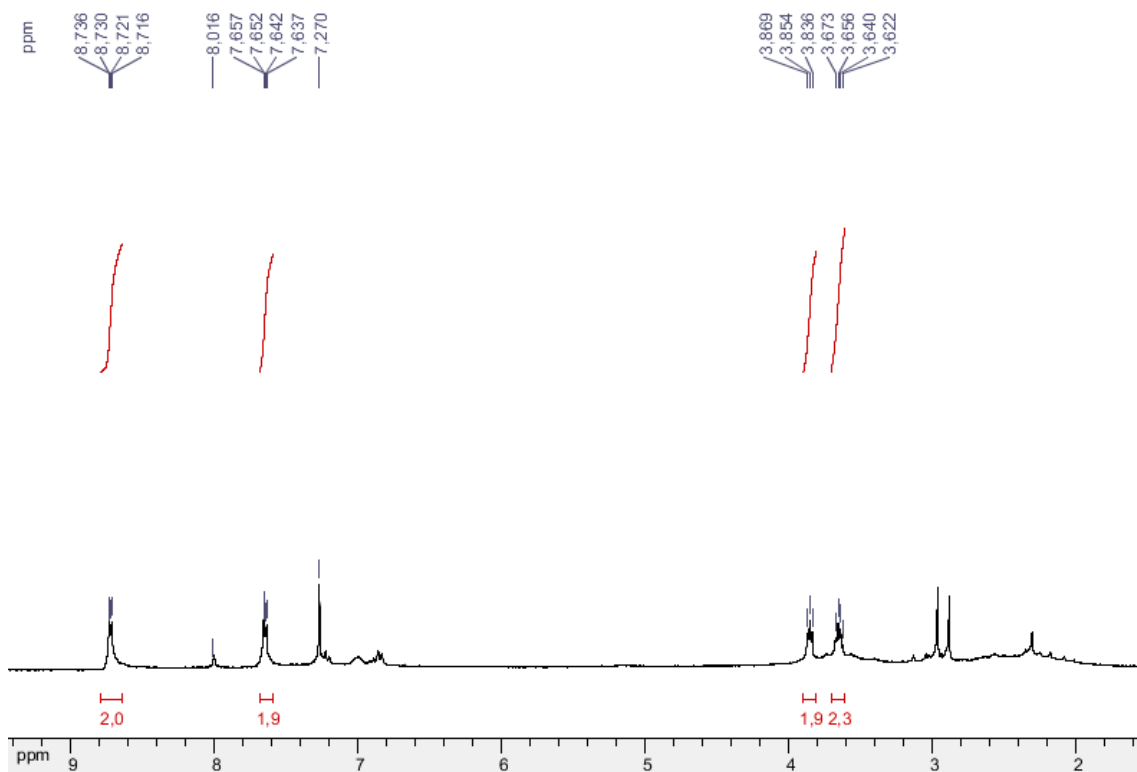


Figura 8. Espectro de RMN de ^1H da amida **9a** (CDCl_3 , 300 MHz).

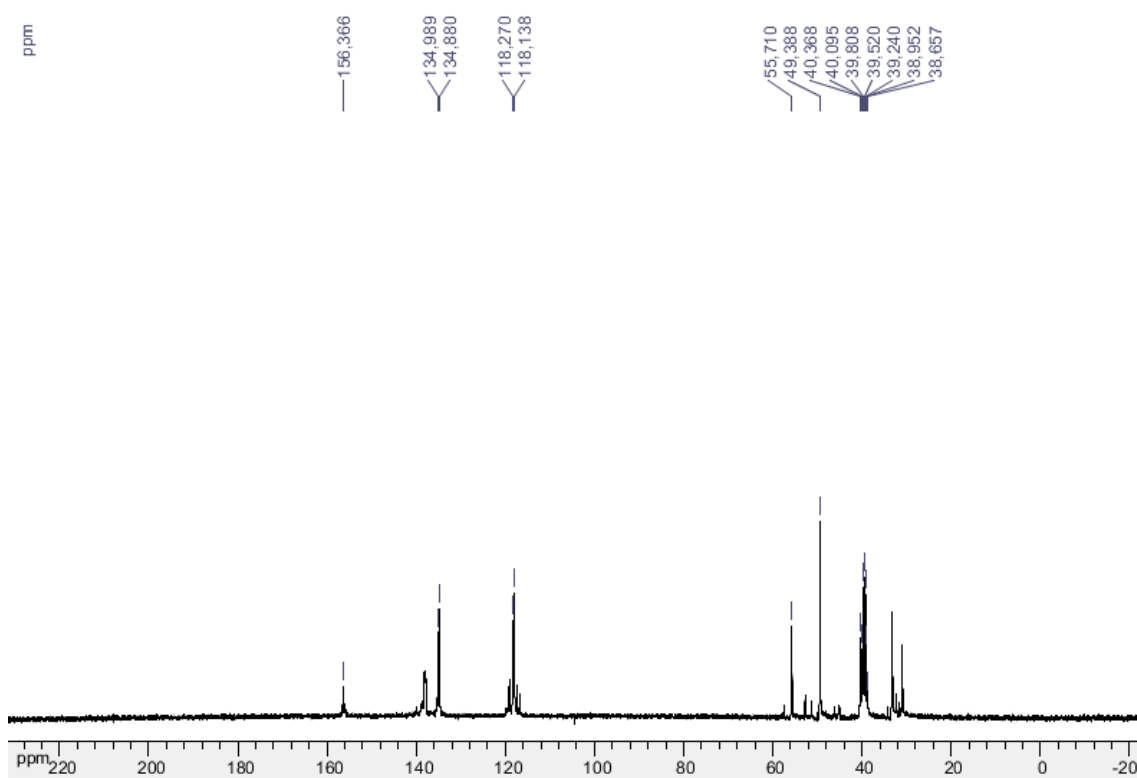
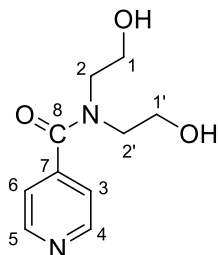


Figura 9. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **9a** (CD_3OD , 75 MHz).

9b



Nomenclatura: *N*-(2-bis(hidroxi)etil)isonicotinamida

FM: C₁₀H₁₄N₂O₃

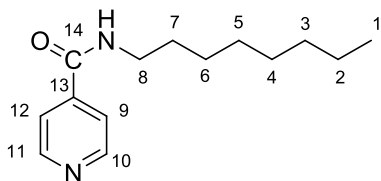
MM: 210,23 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (MeOD, 300 MHz): δ 3,13 (t; *J*= 4,8 Hz; 4H; C_{2,2'}); 3,77 (t; *J*= 4,8 Hz; 4H; C_{1,1'}); 7,81 (d; *J*= 6,0 Hz; 2H; H_{4,5}); 8,72 (d; *J*= 6,0 Hz, 2H; H₃₋₆).

RMN de ¹³C (MeOD, 75MHz): δ 57,9 (C₂); 64,3 (C₁); 124,8 (C₃₋₆); 142,7 (C₇); 150,3 (C_{4,5}); 167,9 (C₈).

9c



Nomenclatura: *N*-octilisonicotinamida

FM: C₁₄H₂₂N₂O

MM: 234,34 g/mol

Estado físico: sólido (f.f.= 154,9-155,6)

RMN de ¹H ((CD₃)₂CO, 300 MHz): δ 0,88 (t, *J*= 6,9 Hz: 3H; H₁); 1,27 (m; 10H; H₂₋₆); 1,56 (m, 2H; H₇); 2,83 (t; *J*= 6,9 Hz; 2H; H_{9,12}); 7,79 (d; 2H; *J*= 4,2 Hz; H_{9,12}); 8,68 (d, 2H; *J*= 4,2 Hz; C₁₀₋₁₁).

RMN de ¹³C ((CD₃)₂CO, 75 MHz): δ 13,9 (C₁); 22,1 (C₂); 25,9 (C₃); 27,1 (C₄); 28,5 (C₅); 29,4 (C₆); 31,2 (C₇); 40,3 (C₈); 122,9 (C_{9,12}); 142,8 (C₁₃); 149,9 (C_{10,11}); 167,2 (C₁₄).

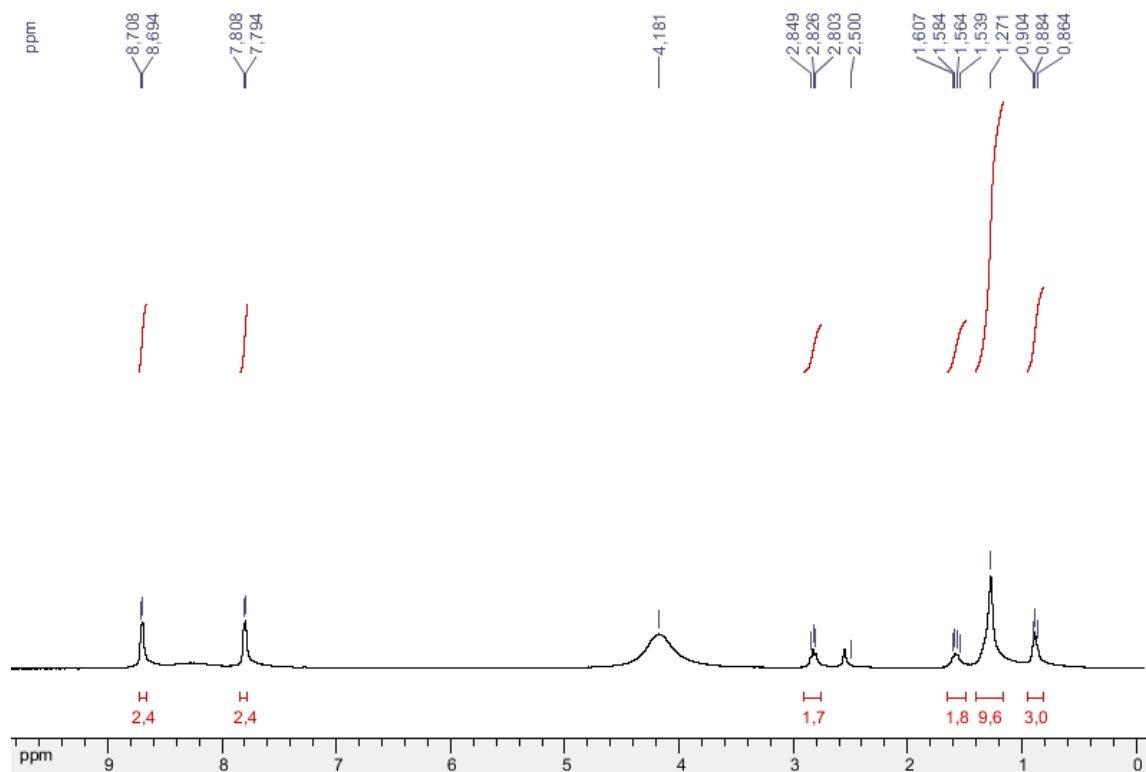


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H da amida **9c** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz).

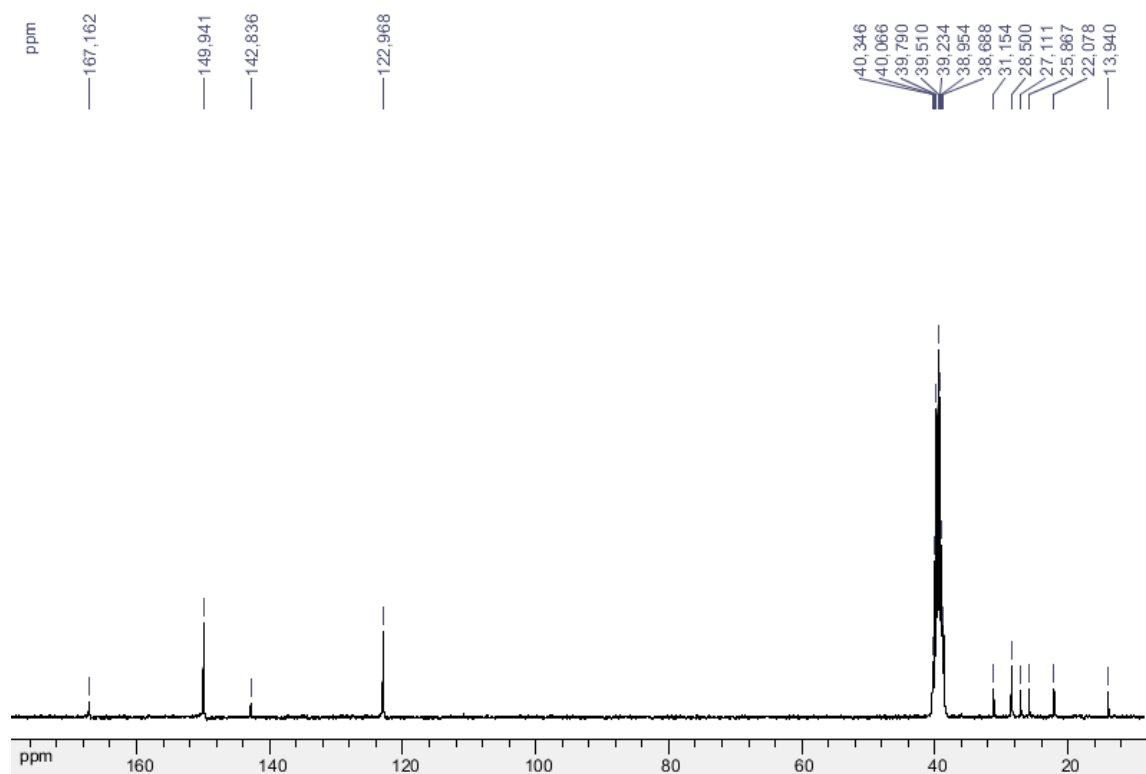
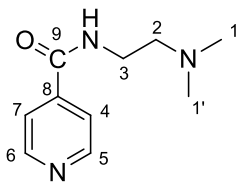


Figura 11. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **9c** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75 MHz).

9d



Nomenclatura: *N*-((2-dimetilamino)etil)isonicotinamida

FM: C₁₀H₁₅N₃O

MM: 193,25 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ¹H (300 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 2,29 (s; 6H; H_{1,1'}); 2,65 (t; *J*= 5,7 Hz; 2H; H₂); 3,00 (t; *J*= 5,7 Hz; 2H; H₃); 7,75 (m; 2H, H_{4,7}); 8,9 (m; 2H; H_{5,6}).

RMN de ¹³C (75 MHz, (CD₃)₂SO) δ: 35,9 (C₂); 44,5 (C_{1,1'}); 55,5 (C₃); 123,0 (C_{5,6}); 143,9 (C₈); 149,8 (C_{5,6}); 167,8 (C₉).

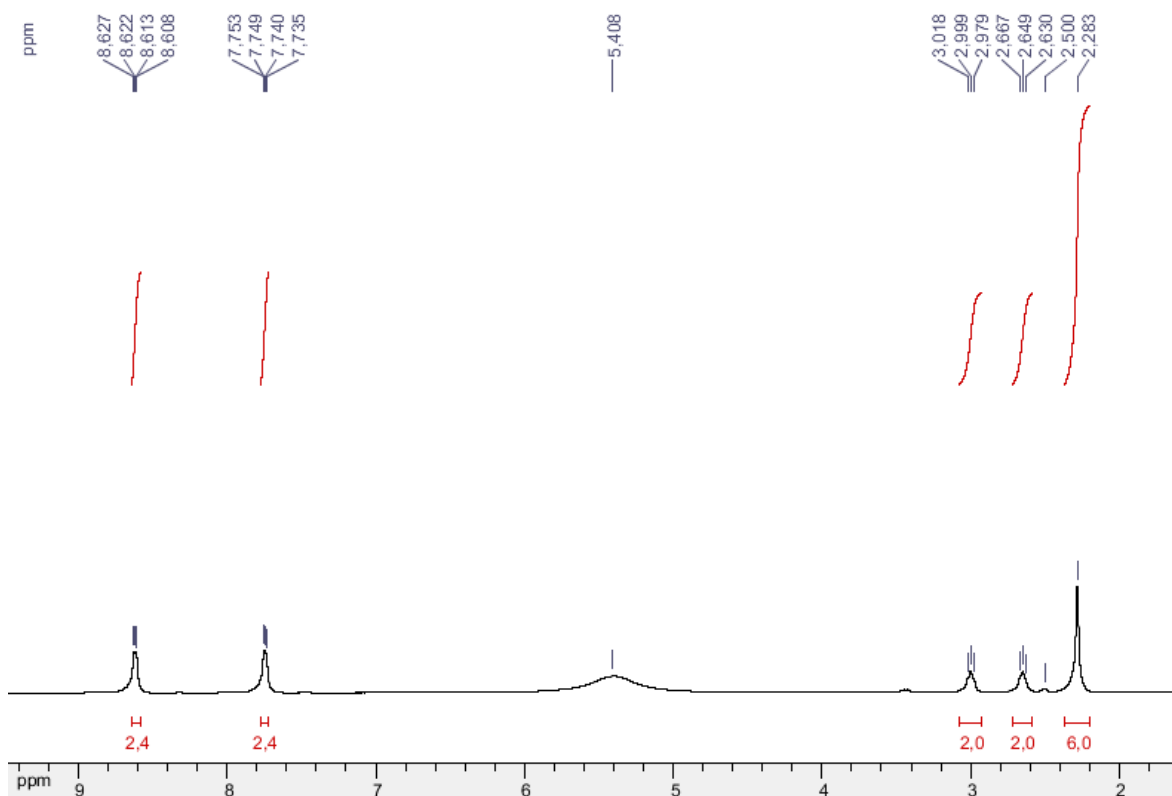


Figura 12. Espectro de RMN de ¹H da amida **9c** ((CD₃)₂SO, 300 MHz).

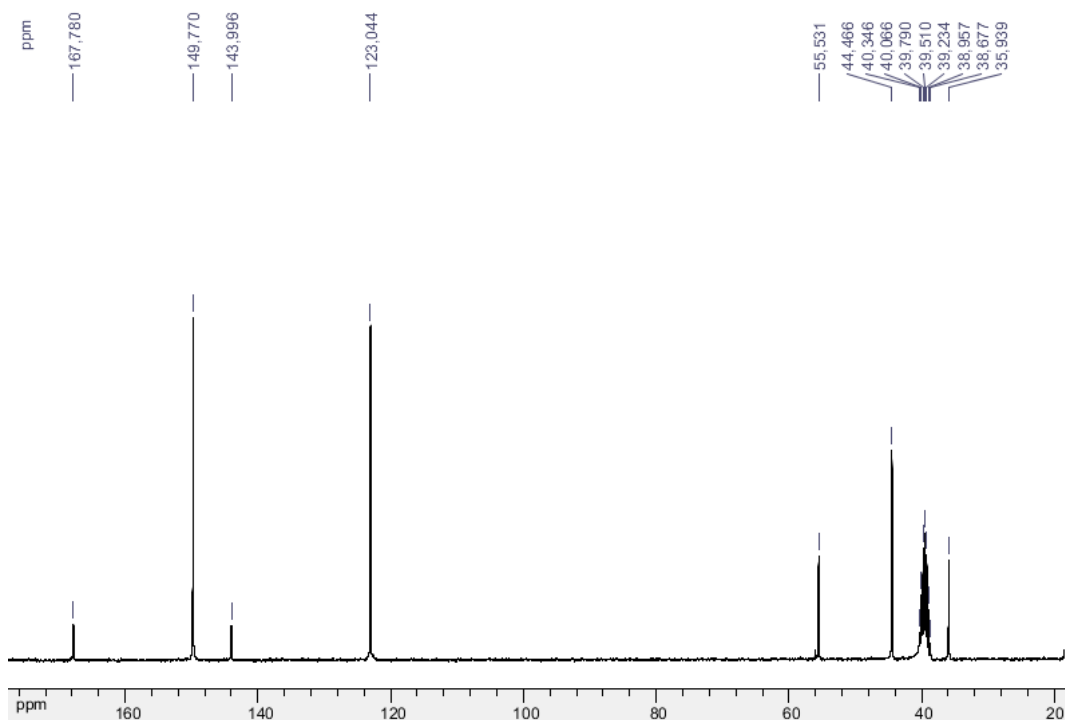
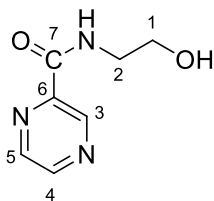


Figura 13. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **9c** ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, 75 MHz).

10a



Nomenclatura: *N*-(2-(hidroxietil)pirazino-2-carboxamida

FM: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$

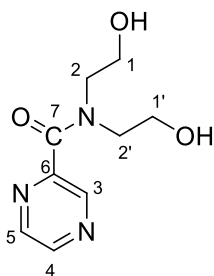
MM: 167,17 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H (CD_3OD , 300 MHz): δ 3,19 (q; $J=5,1$ Hz; 2H; C_2); 3,38 (t; $J=5,1$ Hz; 2H; C_1); 6,80 (sl; 1H; NH); 6,99 (m; 2H; $\text{H}_{4,5}$); 7,38 (m, 1H; H_3).

RMN de ^{13}C (CD_3OD , 75 MHz): δ 42,9 (C_2); 61,8 (C_1); 144,6-149,1 (C_{4-6}); 165,2 (C_7).

10b



Nomenclatura: *N*-(2-bis(hidroxietil)pirazino-2-carboxamida

FM: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$

MM: 211,22 g/mol

Estado físico: óleo

RMN de ^1H ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz): δ 3,14 (t; $J=5,7$ Hz; 4H; $\text{C}_{2,2'}$); 3,75 (m; 4H; $\text{C}_{1,1'}$); 8,55 (d; $J=9,9$ Hz; 2H; H_{4-5}); 9,07 (s, 1H; H_3).

RMN de ^{13}C ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75MHz): δ 62,1 (C_2); 69,4 (C_1); 156,5 (C_3); 157,8 (C_4); 157,9 (C_6); 162,4 (C_5); 182,4 (C_7).

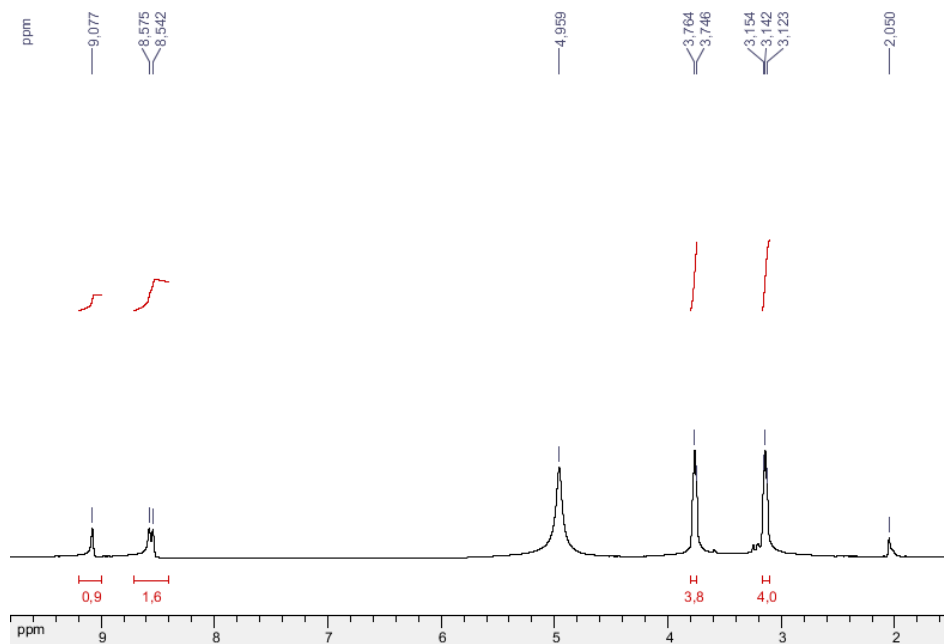


Figura 14. Espectro de RMN de ^1H da amida **10b** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz).

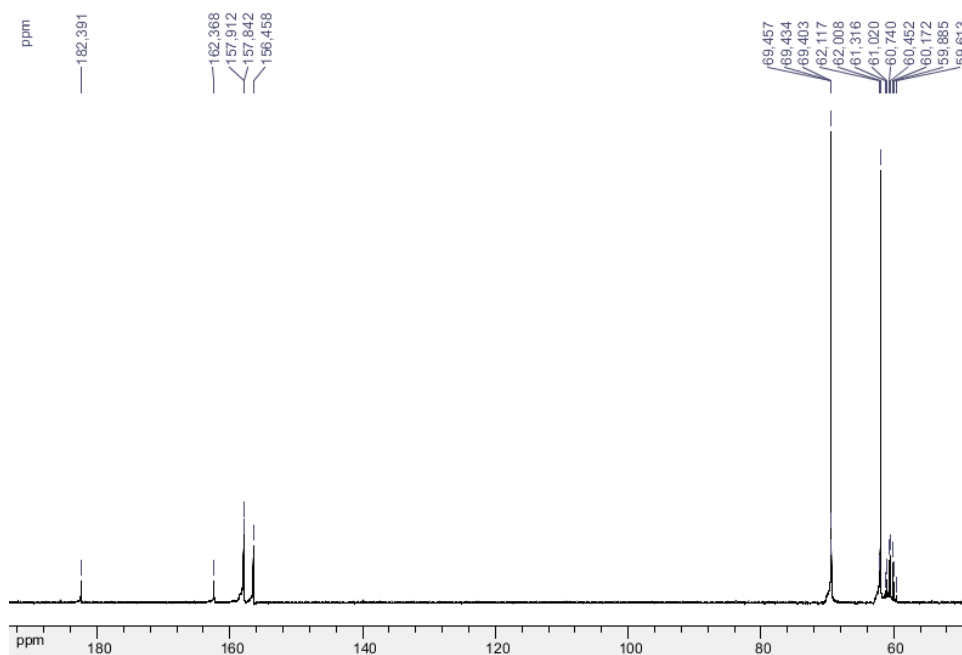
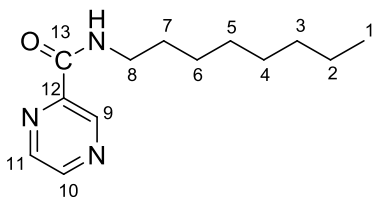


Figura 15. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **10b** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75 MHz).

10c



Nomenclatura: *N*-(2-octil)pirazino-2-carboxamida

FM: C₁₃H₂₁N₃

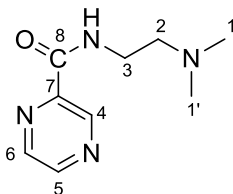
MM: 235,33 g/mol

Estado físico: sólido (f.f. =54,4-57,8°C)

RMN de ¹H (CDCl₃, 300 MHz): δ 0,86 (t; *J*= 6,9 Hz; 3H; H₁); 1,28 (m; 10H; H₂₋₆); 1,63 (m; 2H; H₇); 3,47 (q; *J*= 7,2 Hz; 2H; H₈); 7,82 (sl; 1H; NH); 8,52 (m; 1H; C₁₁); 8,73 (m; 1H; C₁₀); 9,40 (m, 1H, H₉).

RMN de ¹³C (CDCl₃, 75 MHz): δ 14,2 (C₁); 22,8 (C₂); 27,2 (C₃); 29,4 (C₄); 29,4 (C₅); 29,8 (C₆); 31,9 (C₇); 39,7 (C₈); 142,6 (C₉); 144,6 (C₁₀); 144,9 (C₁₂); 147,3 (C₁₁); 163,0 (C₁₃).

10d



Nomenclatura: *N*-((2-dimetilamino)etil)pirazino-2-carboxamida

FM: C₉H₁₄N₄O

MM: 194,23 g/mol

Estado físico: sólido (f.f.= 56,2-56,6°C)

RMN de ¹H ((CD₃)₂CO-d₆, 300 MHz): δ 2,24 (s; 6H; H_{1,1'}); 2,52 (t; *J*= 6,3 Hz; 2H; H₂); 3,52 (t; *J*= 6,3 Hz; 2H; H₃); 8,63 (sl; 1H; H₅); 8,80 (sl; 2H; H₆); 9,24 (s; 1H; H₄).

RMN de ¹³C (Acetona-d₆, 75 MHz): δ 45,3 (C₂); 45,5 (C_{1,1'}); 58,7 (C₃); 143,8 (C₄); 148,1 (C₅); 148,3 (C₇); 148,3 (C₆); 163,5 (C₈).

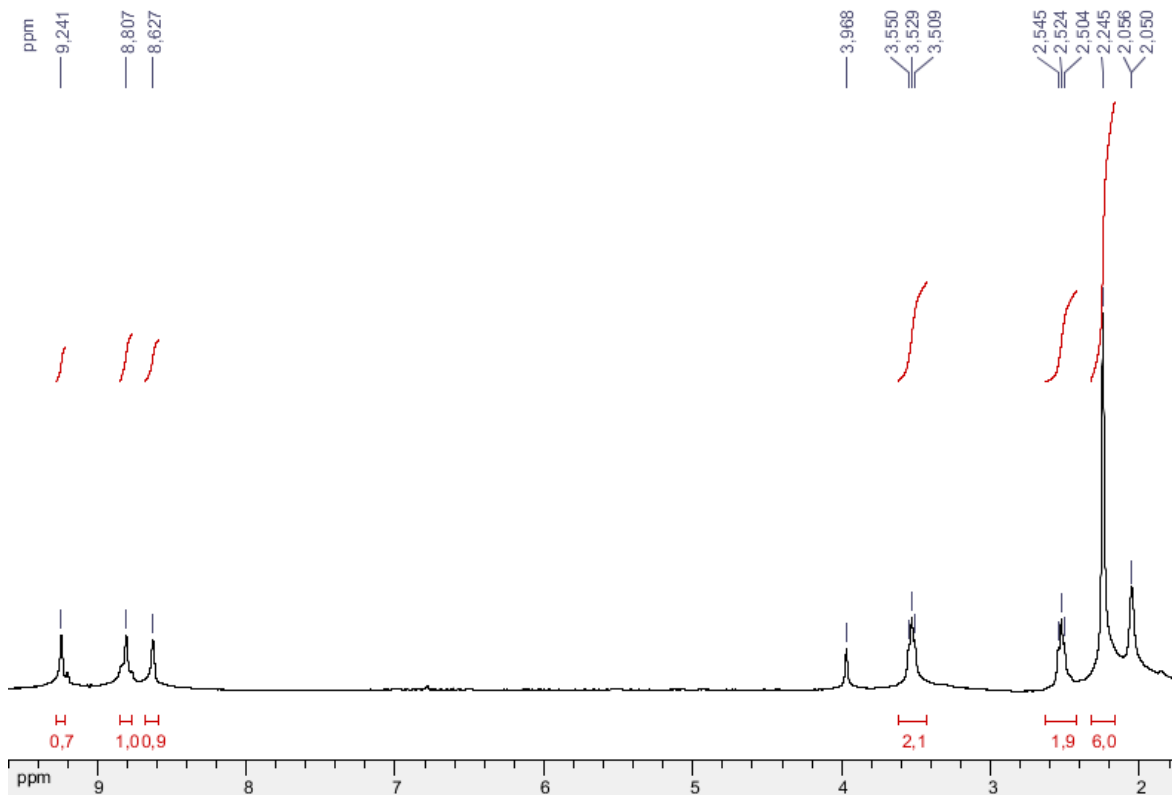


Figura 16. Espectro de RMN de ^1H da amida **10d** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 300 MHz).

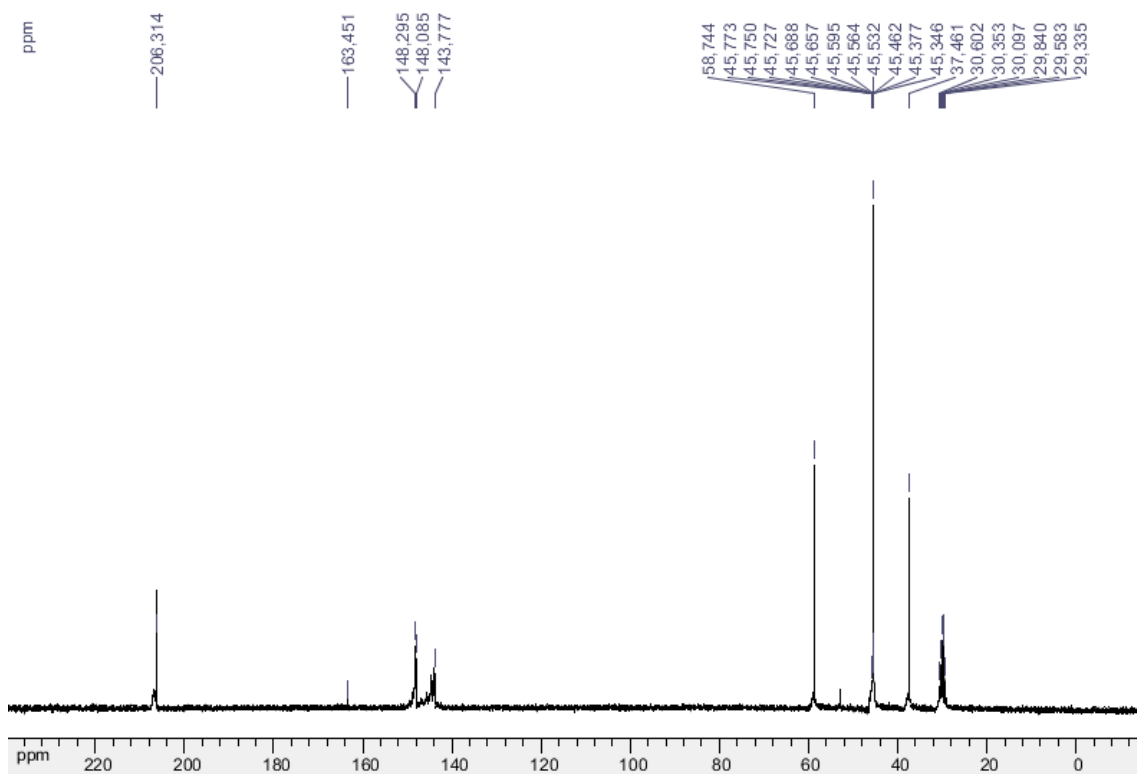


Figura 17. Espectro de RMN de ^{13}C da amida **10d** ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, 75 MHz).

ANEXO 2

Artigos publicados a partir deste trabalho

Spectroscopy Letters, 46:122–127, 2013
Copyright © Taylor & Francis Group, LLC
ISSN: 0038-7010 print/1532-2289 online
DOI: 10.1080/00387010.2012.693569



Raman Spectroscopic Investigation of Carotenoids in Oils from Amazonian Products

Bianca S. Ferreira¹,
Camila G. de Almeida¹,
Mireille Le Hyaric¹,
Vanessa E. de Oliveira¹,
Howell G. M. Edwards²,
and Luiz Fernando C.
de Oliveira¹

ABSTRACT In this work several different natural products from the Amazon forest were analyzed by means of Raman spectroscopy, using the 1064-nm laser line as a way to obtain the spectra. All the oil samples from handmade produced buri, babaçu, and pequi, as well as the refined andiroba, cold-pressed passion flower, and palm oils, were acquired in the local market

Molecules **2011**, *16*, 5875–5885; doi:10.3390/molecules16075875

OPEN ACCESS

molecules

ISSN 1420-3049

www.mdpi.com/journal/molecules

Article

Comparative Properties of Amazonian Oils Obtained by Different Extraction Methods

Bianca Silva Ferreira¹, Camila Guimarães de Almeida¹, Lara Pereira Faza¹,
Angelina de Almeida¹, Cláudio Galuppo Diniz², Vânia Lúcia da Silva²,
Richard Michael Grazul¹ and Mireille Le Hyaric^{1,*}

Catalysis Communications 42 (2013) 25–29



Contents lists available at ScienceDirect

Catalysis Communications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/catcom



Short Communication

Direct aminolysis of triglycerides: A novel use for heterogeneous catalysts

Camila G. de Almeida, Isabella F. de Souza, Rafael A. Sousa, Mireille Le Hyaric^{*}

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, 36036900 Juiz de Fora, MG, Brazil

