

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SURFACTANTES ALQUILFENIL POLIGLICOSÍDICOS A PARTIR DA AMIOLOSE E ALQUIL FENÓIS EXTRAÍDOS DO LCC NATURAL**Francisco C. F. de França^{ab}, Ethaniêda de L. Coelho^b, Antônia F. J. Uchôa^b, Francisco H. A. Rodrigues^{bc}, Maria E. N. P. Ribeiro^{b*}, Sandra de A. Soares^b e Nágila M. P. S. Ricardo^b**^aFaculdade de Educação, Ciências e Letras do Sertão Central, Universidade Estadual do Ceará, 63900-000 Quixadá – CE, Brasil^bDepartamento de Química Orgânica e Inorgânica, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 60451-970 Fortaleza – CE, Brasil^cCentro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Estadual Vale do Acaraú, 62040-730 Sobral – CE, Brasil

Recebido em 30/09/2015; aceito em 01/03/2016; publicado na web em 25/05/2016

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ALKYLPHENYL POLYGLYCOSIDIC SURFACTANTS FROM AMYLOSE AND ALKYL PHENOLS EXTRACTED FROM NATURAL CNSL. The surfactants were synthesized by condensing the obtained oligosaccharides of amylose and alkyl phenols extracted from the natural cashew nut shell liquid (nCNSL). The Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) data showed aromatic ring bands, glycosidic rings, olefins and paraffins. The Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (NOESY) experiments showed that the conformation of the glycosidic units is of the type ⁴C₁ with an α anomeric configuration. The values of Gibbs free energy of micellization (ΔG_{mic}°) indicate that the spontaneity of formed micelles are cardanyl oligoglycosides > cardyl oligoglycosides > anacardyl oligoglycosides. The surface tension (γ) measurements showed that critical micelle concentration (cmc) values were low for surfactants. The study γ versus $\ln c$ (g dm⁻³) indicated that the aggregation behavior of the surfactants is dependent on their structural characteristics, as well as their thermal behavior. The area per molecule (A) values indicates that cardyl oligoglycosides are likely to form aggregates smaller than cardanyl oligoglycosides and anacardyl oligoglycosides. The critical packing parameter (cpp) indicates that the aggregates are of the vesicles and bilayers.

Keywords: synthesis; characterization; alkylphenyl polyglycosidic surfactants; amylose; natural CNSL.

INTRODUÇÃO

Surfactantes derivados de carboidratos e óleos vegetais são de interesse especial por causa de sua produção a partir de recursos renováveis e suas propriedades ecológicas favoráveis (eles são, por exemplo, biodegradáveis). Estas propriedades os tornam interessante como substitutos de outros agentes tensoativos que são potencialmente prejudiciais à saúde e ao ambiente.¹ Membros importantes desta família são alquil poliglicosídeos (APGs), os quais têm sido relatados por aproximadamente 120 anos.² Alquil poliglicosídeos são considerados surfactantes verdes e bons substitutos dos bio-surfactantes que são eficazes para acelerar e melhorar a qualidade da compostagem, mas que são caros e tem uso proibido em adubos microbianos.³ Alquil poliglicosídeos também têm atraído interesse na suplementação dietética de animais.⁴ Os surfactantes aniônicos como o lauril sulfato de sódio e o dodecil sulfato de sódio são extensivamente utilizados em cosméticos, embora sejam irritantes para a pele.^{5,6} Dessa forma, há a necessidade de novos surfactantes substitutos que não sejam tão agressivos e os alquil poliglicosídeos, surfactantes não-iônicos, apresentam-se como bons candidatos.⁷ A síntese inicial de alquil poliglicosídeos era e ainda é realizada por dois tipos de matéria prima: carboidratos e álcoois graxos derivados do petróleo.⁸ No entanto, novos materiais têm substituído os álcoois graxos derivados do petróleo por óleos vegetais.⁹

Neste trabalho optou-se pela utilização de materiais única e exclusivamente de origem vegetal. Os carboidratos utilizados foram extraídos do amido da batata inglesa e o óleo utilizado foi o líquido da casca da castanha do caju (LCC). A amilose foi escolhida como carboidrato para a síntese dos surfactantes, pois ela é um

homopolissacarídeo linear do amido. Ela é vantajosa com relação aos heteropolissacarídeos, pois apresenta apenas como único monômero a glicose. O LCC foi escolhido por ser rico em meta alquil fenóis que podem ser utilizados como porção hidrofóbica dos surfactantes. O LCC e seus constituintes são empregados há sete décadas em pesquisas relacionadas à transformação destes materiais em moléculas de alto valor agregado.¹⁰⁻¹⁷ Esses produtos apresentam várias propriedades importantes do ponto de vista industrial, ambiental, farmacológico ou biológico, tais como: molhabilidade, atoxicidade, baixo valor de cmc, propriedades emulsificantes, boas propriedades dermatológicas, biocompatibilidade, biodegradabilidade, boas propriedades carreadoras e solubilizadoras de drogas¹⁸ e são sintetizados por uma rota sintética verde.¹⁹

Os meta alquil fenóis do LCC utilizados neste trabalho foram: o ácido anacárdico, o cardanol e o cardol. Na literatura já existem trabalhos com surfactantes alquil poliglicosídeos derivados do cardanol,²⁰ no entanto, nenhum trabalho com o ácido anacárdico ou o cardol.

PARTE EXPERIMENTAL**Materiais**

Metanol (Synth); Ácido clorídrico (Merck); Peneira molecular 4A (Merck) n-Butanol (Synth); Nitrogênio (White Martins); Diclorometano (Synth); Hidróxido de sódio (Merck); Hexano (Synth); Acetato de etila (Synth); Trifluoreto de boro dietil-eterato (Merck); Cloreto de Sódio (Merck); Hidróxido de Cálcio (Merck), Hidróxido de amônio (Synth); 4-metil-2,6-di-terc-butilfenol (Merck); Sulfato de sódio anidro (Merck); Ácido acético glacial (Synth); Ácido sulfúrico (Synth); Anidrido acético (Synth); Etanol (Synth); Hidróxido de potássio (Merck); Fenoltaleína (Merck); Bicarbonato de sódio

*e-mail: elenir.ribeiro@ufc.br

(Merck); Trimetilamina (Synth); Acetonitrila (Synth). Todos os solventes foram utilizados como recebidos, sem purificação prévia.

O LCC técnico foi proveniente da fábrica de castanha CIONE (Fortaleza-Ce) e o LCC natural foi obtido a partir das cascas de castanhas provenientes da EMBRAPA (Fortaleza-Ce), clones CCP09. O LCC^{21,22} e seus constituintes^{23,24} foram extraídos segundo metodologia pré-estabelecida. A amilose foi isolada a partir do amido extraído da batata inglesa (*Solanum tuberosum* L.) segundo Whistler,²⁵ pré-tratada, acetilada e hidrolisada segundo metodologia estabelecida.²⁶⁻²⁹ Os alquilfenil glicosídeos foram sintetizados pelo método de George John e colaboradores sem nenhuma modificação.³⁰ Detalhes da síntese dos alquilfenil glicosídeos podem ser encontrados no material suplementar.

Determinação do grau de substituição (GS) e percentagem de acetilação (PA)

O grau de substituição (GS)³¹ e a percentagem de acetilação (PA)³² foram calculados a partir das seguintes expressões:

$$GS = (162 \times (PA) / [4300 - 42 \times (PA)]) \quad (1)$$

$$PA = \left[\frac{\{mL(\text{branco}) - mL(\text{amostra})\} \times M(\text{HCl}) \times 0,043 \times 100}{m_{\text{amostra}}(\text{g})} \right] \quad (2)$$

em que: mL branco é o volume gasto na titulação da amilose após tratamento com KOH 1 mol L⁻¹; mL amostra é o volume gasto na titulação dos triacetatos após tratamento com KOH 1 mol L⁻¹; Molaridade do HCl = 0,501; m_{amostra} é a massa da amostra.

Os valores 162 e 43 são relativos ao peso molecular do anidro D-glicose e ao peso molecular do grupo acetil, respectivamente. O valor 42 refere-se ao peso molecular do grupo acetil após a saída de um hidrogênio, ao se ligar a anidroglicose. O grau de substituição também foi determinado por RMN ¹H pela seguinte expressão:³³

$$GS = \frac{7 \int H_{CH_3}}{3 \sum \int H_{CH_{2mi}, gluc.}} \quad (3)$$

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

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

Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C (RMN ¹H e RMN ¹³C)

Os alquilfenil oligoglicosídeos foram caracterizados por espectroscopia, RMN ¹H e RMN ¹³C. As atribuições dos sinais de absorção de RMN ¹H e RMN ¹³C foram realizadas pelas técnicas HMQC e COSY, e a conformação das unidades glicosídicas dos grupos cabeça hidrofílicos confirmadas pela técnica NOESY. Os espectros de RMN ¹H e RMN ¹³C em solução (clorofórmio deuterado para materiais acetilados, LCC e seus componentes, água deuterada para os surfactantes e DSS como padrão interno) foram obtidos em um equipamento Bruker Avance 300, com transformada de Fourier, funcionando a 300 MHz na frequência do hidrogênio, e a 75 MHz para RMN ¹³C.

Tensão superficial

Para as medidas da tensão superficial (γ) foi utilizada uma balança de torção da White Elec. Inst. Co. LTD. Todas as medidas

foram feitas a 30 ± 0,1 °C. Parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir das isotermas de tensão superficial de equilíbrio *versus* logaritmo natural da concentração (Eqs 4-10).³⁴⁻³⁸ A partir das isotermas de γ versus $\ln c$ (g dm⁻³) foi determinado o excesso interfacial,

$$\Gamma = -(1/RT) (\partial\gamma/\partial \ln c) \quad (4)$$

em que: ($\partial\gamma/\partial \ln c$) é obtido a partir das inclinações das curvas; R é a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹); T é a temperatura em Kelvin.

E a área por molécula (A) é calculada por:

$$A = (1/\Gamma) \times (1/N_A) \quad (5)$$

em que: N_A é o número de Avogadro.

π é a pressão interfacial, a qual é calculada por:

$$\pi = (\gamma - g_{cmc}) \quad (6)$$

em que: γ é a tensão superficial da água pura; g_{cmc} é o valor da tensão superficial das soluções dos surfactantes (Figura 12S e Tabela 3).

Os valores de concentração micelar crítica (cmc) podem ser encontrados no ponto onde as duas curvas lineares se cruzam nas isotermas. Os valores do parâmetro crítico de empacotamento (PCE) foi calculado pela equação:

$$PCE = v/A/c \quad (7)$$

em que: v é o volume da cadeia alquílica; lc é o comprimento para a cadeia alquílica estendida.

As incógnitas v e lc são determinados pelas seguintes expressões:

$$v = (27,4 + 26,9nc') \times 10^{-3} \text{ (nm}^3\text{)} \quad (8)$$

$$lc = 0,15 + 0,1265nc' \text{ (nm)} \quad (9)$$

em que: nc' o número de átomos de carbono por cadeia no núcleo micelar.

A energia livre de Gibbs de micelização (ΔG_{mic}°) é determinada pela seguinte fórmula:

$$\Delta G_{mic}^{\circ} = RT(\ln cmc) \quad (10)$$

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A massa molar média de todos os surfactantes foi estimada através de cromatografia de permeação em gel (GPC). As soluções preparadas (0,4 %) foram injetadas (0,5 μ L), com fluxo de 1,0 mL por minuto em sistema de duas colunas em série da Phenomenex, do tipo Phenogel LINEAR/MIXED 5U com 7,80 x 300 mm, sendo utilizado tolueno como fase móvel à temperatura ambiente. A curva de calibração foi construída utilizando-se padrões de poliisopreno com massas molares em intervalo de grandeza de 1.130 g/mol a 2.160.000 g/mol. Foi utilizado cromatógrafo SHIMADZU LC-10AD, com detectores de índice de refração (RID-6A) e ultravioleta (UV-VIS SPD-10AV).

Análise térmica (TGA e DSC)

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

Difração de raios-X

Os padrões de difrações de raios-X dos produtos e intermediários foram obtidos em um difratômetro de raios-X da marca Philips MDR Pro com uma fonte geradora de 40 kV e 220 mA usando tubo de cobre como alvo. As amostras foram pulverizadas e depositadas na superfície de um suporte contendo graxa de silicone como fixador, em seguida o suporte foi introduzido no equipamento para a efetuação das medidas. Para tratamento dos dados foi utilizado o programa de refinamento dbws9807 o qual utiliza o método Rietveld para identificação das fases presentes em amostras pulverizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A acetilação da amilose foi confirmada pelo aparecimento de quatro bandas características dos grupos acetilas³⁹ (1751 cm^{-1} , 1365 cm^{-1} , 1234 cm^{-1} e 1036 cm^{-1}). A banda fraca em torno de 3500 cm^{-1} ocorreu, provavelmente, devido a grupos OH remanescentes na molécula, considerando-se que o grau de substituição (GS) do polímero foi de $\sim 2,8$.

As atribuições das bandas características mais representativas para os alquilfenil glicosídeos foram:⁴⁰ Cardil: FTIR/KBr (cm^{-1}) – 3449 (νOH); 2926, 2847 (νCH_2); 1455 (δCH_2 , δCH_3); 1368 (δCH_2); 1150 ($\nu\text{C-O}$); 951 (δCH alceno), 899 ($\nu\text{C}_1\text{H}$); 776 (δCH , 3H adj.); Cardanil: FTIR/KBr (cm^{-1}) – 3474 (νOH); 2926, 2848 (νCH_2); 1438 (δCH_2 , δCH_3); 1368 (δCH_2); 1229 ($\nu\text{C-O}$, ωCH_2 , τCH_2); 1150 ($\nu\text{C-O}$); 942 (δCH alceno), 899 ($\nu\text{C}_1\text{H}$); 750 (δCH , 4H adj.); Anacardil: FTIR/KBr (cm^{-1}) – 3474 (νOH); 2952, 2848 (νCH_2); 1751 ($\nu\text{C=O}$); 1646 ($\nu\text{C=C}$); 1438 (δCH_2 , δCH_3); 1378 (δCH_2); 1211 ($\nu\text{C-O}$, ωCH_2 , τCH_2); 1133 ($\nu\text{C-O}$); 951 (δCH alceno), 899 ($\nu\text{C}_1\text{H}$); 760 (δCH , 3H adj.).

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

Grau de substituição (GS) e percentagem de acetilação (PA)

A percentagem de acetilação (PA) foi calculada usando a Eq. 1³² obtendo-se uma percentagem de acetilação de aproximadamente 43%. O grau de substituição (GS) dos malto oligosacarídeos peracetilados obtidos a partir da acetólise do triacetato de amilose foi determinado por titulação de retorno pela Eq. 2³¹ e por RMN ^1H pela Eq. 3³³ e o valor encontrado foi de 2,8 em ambos os métodos empregados.

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Notou-se três picos com uma distribuição de massa unimodal nos cromatogramas de GPC para o LCC técnico e para o cardanol (Figura 1S). Observam-se ainda dois ombros no cromatograma para o LCC técnico. O pico em 21,76 mL foi atribuído ao cardanol. Os outros observados foram um a 23,71 mL e outro a 25,98 mL, sendo este último também observado para o cardanol técnico.⁴¹ Notou-se dois picos com uma distribuição de massa unimodal nos cromatogramas de GPC para os alquilfenil poliglicosídeos sintetizados (Figuras 2S-4S). Observa-se ainda um ombro no primeiro pico dos cromatogramas para o anacardil e cardil. Os ombros observados nos cromatogramas de GPC do anacardil e cardil provavelmente se devem ao fato de os cromatogramas possuírem baixa resolução, seletividade e eficiência ruins (uma seletividade ruim implica que os picos não se separam suficientemente enquanto que uma eficiência ruim implica em picos

largos), por isso, não houve a separação dos picos e, sendo assim, observou-se apenas um pico e um ombro ao invés de dois picos. Os dois principais picos observados no cromatograma GPC do anacardil poliglicosídeo foram em torno de 20,2 e 23,4 mL (Figura 2S). Os principais picos do cromatograma GPC para o cardil poliglicosídeo foram 20,3 e 23,5 mL e os dois picos correspondentes para o cardanil poliglicosídeos foram 21,1 e 23,6 mL.

Análise térmica (TGA e DSC)

As curvas TGA para LCC, cardanol e cardol naturais exibiram eventos principais em 283 °C, 252 °C e 235 °C respectivamente^{42,43} (Figura 5S). O LCC apresentou outro evento em aproximadamente 208 °C, mostrando que o cardol e o cardanol são mais estáveis do que o próprio LCC. Isto pode ser explicado com base nas diferenças estruturais. Os dados indicam que à medida que o percentual de compostos insaturados nos constituintes do LCC aumenta, as temperaturas dos eventos principais de decomposição (T_D) diminuem, indicando o efeito da composição no comportamento térmico. A menor estabilidade do LCC pode ser explicada levando-se em consideração que seu componente majoritário é o ácido anacárdico (aprox. 90%), o qual apresenta um processo de descarboxilação em aproximadamente 180-200 °C (ver ombro “208 °C” na curva DTGA na Figura 6S). Nas curvas TGA e DTGA, o primeiro evento está associado à perda de voláteis, enquanto que o segundo e o terceiro evento estão associados aos processos de decomposição propriamente ditos. Para os surfactantes no estado puro, inicialmente, precede a etapa de decomposição a quebra da estrutura supramolecular, isto é, a ruptura de ligações de hidrogênio entre os grupos cabeça e as forças de van der Waals entre as caudas hidrofóbicas. Os valores encontrados sugerem uma interação intermolecular maior nos agregados puros dos surfactantes cardil (156 °C) e anacardil (155 °C) do que no cardanil (150 °C). Os valores ligeiramente maiores para o anacardil e cardil oligoglicosídeos foram associados às diferenças estruturais, uma vez que os surfactantes, além da cadeia hidrocarbônica no C-3, apresentam grupos substituintes diferentes no anel benzênico. Comparando-se os glicosídeos e materiais de partida, observou-se um comportamento térmico completamente diferente para os glicosídeos (Figuras 7S e 8S): as temperaturas de pico (DTGA) nos dois principais eventos de decomposição dos surfactantes são bem menores (diferença cerca de 60-120 °C na primeira etapa de decomposição) que aquelas correspondentes para os respectivos materiais de partida (Figuras 5S-6S). Isto está associado à formação de mesofases (cristais líquidos sensíveis a mudanças de temperatura e concentração do solvente) devido à segregação das partes hidrófilas e hidrofóbicas dos surfactantes nos agregados antes que qualquer processo de decomposição seja iniciado. A “ausência” de “ordem” nos “cristais” dos surfactantes torna-os mais susceptíveis a decomposição e por isso se decompõem a temperaturas mais baixas do que os respectivos materiais de partida.

As curvas DSC para os materiais de partida mostram que o cardol natural (163,1 °C) entra em ebulição a uma temperatura menor do que aquelas para o cardanol natural (205,7 °C) e ácido anacárdico (218,4 °C) (Figura 9S). Como estes materiais são misturas de compostos com diferentes graus de insaturações, o menor ponto de ebulição do cardol pode ser explicado com base na composição destes materiais, uma vez que o número de ligações duplas em um determinado material determina sua fluidez. Como se sabe da literatura, a maior composição de dieno e trieno é encontrada no cardol e cardanol, apresentando o cardol um maior percentual destes constituintes, o que justifica menores temperaturas de ebulição para o cardol e cardanol, respectivamente. Como o ácido anacárdico tem percentuais menores destes constituintes insaturados ele apresenta um valor de T_c bem maior (T_c cardol < T_c cardanol < T_c ác. anacárdico).

Dados da literatura mostram que, para o cardanil poliglicosídeo, cujo grau de insaturação varia de 0 a 3, T_f varia de 143 a 96 °C e T_{g-1} varia de 77,8 a -25,4 °C respectivamente, devido ao aumento na fluidez das cadeias com o aumento do grau de insaturações.⁴⁴ Neste trabalho verificou-se que T_f varia entre 131,7 a 126,2 °C, enquanto que T_{g-1} varia de 77,9 a 70 °C (Figura 10S). Comparando-se os valores de T_f e T_{g-1} dos cardanil glicosídeos sintetizados pelo grupo de Shimizu⁴⁴ com os valores encontrados para os cardil, cardanil e anacardil oligoglicosídeos sintetizados neste trabalho, podemos observar que os valores de T_{g-1} para cardil, cardanil e anacardil oligoglicosídeos (77,9 °C, 66,6 °C e 72,6 °C respectivamente) estão próximos daquele do cardanil glicosídeo saturado (77,8 °C). Entretanto, os valores de T_f (Figura 10S) (131,3 °C, 131,7 °C e 126,2 °C respectivamente) estão próximos daquele para o cardanil glicosídeo monoeno (132,0 °C).

Difração de raios-X

Observa-se que o pó do cardil oligoglicosídeo mostra-se mais cristalino que o cardanil oligoglicosídeo. A Figura 11S mostra os padrões de difração de raios-X para a amilose, anacardato de cálcio, cardil oligoglicosídeo, e cardanil oligoglicosídeo. Observou-se que os difratogramas das amostras dos alquilfenil oligoglicosídeos exibiram picos de difração característicos de porções oligossacarídicas (11,4° a 22,8°) e lipídicas (26,7° a 45,7° respectivamente). Picos de difração característicos de amilose de baixo peso molecular, semelhantes àqueles encontrados na literatura,⁴⁵ foram observados tanto na amilose utilizada neste trabalho quanto nos seus derivados alquilfenil glicosídicos obtidos a partir do hidrolizado desta. Estes picos estão situados em: $2\theta = 11,6^\circ, 15,1^\circ, 17,0^\circ, 19,6^\circ, \text{ e } 22,8^\circ$. Também foram observados nas amostras dos surfactantes picos característicos da porção hidrofóbica, semelhantes àqueles encontrados no anacardato de cálcio⁴⁶ em $2\theta = 28,7^\circ, 29,4^\circ, 34,2^\circ, 36,0^\circ, 39,5^\circ, 43,2^\circ \text{ e } 47,2^\circ$.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os principais sinais de absorção de RMN ^1H e ^{13}C (Figuras 1-4) observados nos espectros dos alquilfenil oligoglicosídeos estão listados na Tabela 2⁴⁷ e os principais sinais de absorção de RMN ^1H e ^{13}C para o LCC natural e seus constituintes estão listados na Tabela 1.

Os espectros de correlação, COSY (Figuras 5) e HMQC (Figuras 6), foram poderosas ferramentas na elucidação das estruturas dos surfactantes sintetizados. As principais correlações 2D estão na Tabela 2.

Os picos cruzados do espectro NOESY mostraram que a conformação preferida das unidades glicosídicas nos grupos cabeça são do tipo $^4\text{C}_1$ com uma configuração anomérica α . No espectro NOESY (Figura 7) foram observadas as seguintes relações espaciais (valores em ppm): unidades glicosídicas: (5,32 - 4,74; H1' - H2'); (5,44 - 4,11; H3' - H5'); (5,32 - 3,98; H1' - H4'); (4,54 - 4,31; H6' - H6''); (4,74 - 3,98; H2' - H4').

Comportamento de agregação em solução

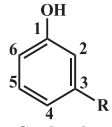
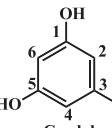
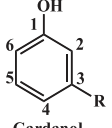
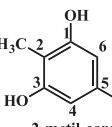
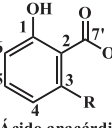
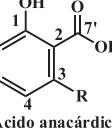
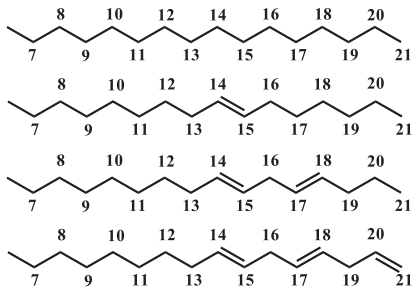
Os dados da Tabela 3 mostram que os valores de cmc ($8,2 \times 10^{-4}$ mol/L⁻¹; $6,9 \times 10^{-4}$ mol/L⁻¹; $9,2 \times 10^{-4}$ mol/L⁻¹ e $9,2 \times 10^{-4}$ mol/L⁻¹) variam quando a estrutura do surfactante é modificada, indicando o efeito das estruturas dos surfactantes no comportamento de agregação. O cardanil apresentou menor valor de cmc seguido pelo cardil, anacardil e sal de sódio do cardanol sulfonado ($\text{cmc}_{\text{cardanil}} < \text{cmc}_{\text{cardil}} < \text{cmc}_{\text{anacardil}} \approx \text{cmc}_{\text{sal de sódio do cardanol sulfonado}}$). Os valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{mic}}$ foram -17,9 kJ mol⁻¹, -18,3 kJ mol⁻¹, -17,6 kJ mol⁻¹ e -17,6 kJ mol⁻¹ para cardil, cardanil, anacardil e sal de sódio do cardanol sulfonado respectivamente ($\Delta G^{\circ}_{\text{mic cardanil}} < \Delta G^{\circ}_{\text{mic cardil}} < \Delta G^{\circ}_{\text{mic anacardil}} \approx \Delta G^{\circ}_{\text{mic sal de sódio do cardanol sulfonado}}$), o que indica que o cardanil glicosídeo forma micelas

mais espontaneamente do que o cardil e este forma micelas mais espontaneamente do que o anacardil. Já o processo de formação de micelas do anacardil e do sal de sódio do cardanol sulfonado apresentam a mesma espontaneidade, pois apresentam o mesmo valor da energia livre de Gibbs. Os dados de área por molécula (A) indicam que os surfactantes anacardil oligoglicosídeo e cardanil oligoglicosídeo ocupam na interface áreas aproximadamente 1,6 e 1,5 vezes maiores do que aquela do surfactante cardil oligoglicosídeo, respectivamente, e o sal de sódio do cardanol sulfonado apresenta área 1,8 vezes maior do que a do cardil ($A_{\text{cardil}} < A_{\text{cardanil}} < A_{\text{anacardil}} < A_{\text{sal de sódio do cardanol sulfonado}}$). Isto revela um empacotamento mais denso, demonstrando uma maior interação das moléculas do surfactante cardil nos agregados formados em solução. Como o sal de sódio do cardanol sulfonado apresenta um grupo volumoso no C-4 (Figura 13S) próximo à cadeia alquílica, devido a dissociação do sal, este grupo encontra-se muito mais hidratado, prevalecendo as forças de hidratação repulsivas aumentando a área disponível para a molécula surfactante. O anacardil oligoglicosídeo apresenta maior valor de A do que o cardil oligoglicosídeo, pois apresenta um grupo carboxílico volumoso no C-2 (Figura 13S), o qual, devido à ionização, deve estar mais hidratado, enquanto que o cardil oligoglicosídeo apresenta apenas uma hidroxila pequena e não ionizável no C-5 (Figura 13S) que provavelmente deve estar menos hidratada. Na cmc do anacardil oligoglicosídeo existem menos moléculas deste por área interfacial, pois possui maior valor de A e, por conseguinte, o maior valor de cmc em relação ao cardil oligoglicosídeo, o qual possui menor A e, por isso, deve haver mais moléculas deste por área interfacial, justificando o menor valor de cmc. Já o cardanil oligoglicosídeo não apresenta nenhum grupo no C-2 e C-5 (Figura 13S) e, desta forma, deve estar menos hidratado do que o anacardil oligoglicosídeo e o cardil oligoglicosídeo e, por isso, este possui menor valor de A do que o Anacardil oligoglicosídeo. No entanto, ele deveria ter valor de A menor do que a do cardil oligoglicosídeo também, o que não foi observado. Tal resultado deve-se, provavelmente, ao fato do cardil oligoglicosídeo estar mais intimamente empacotado, já que possui uma hidroxila no C-5 que favorece a formação de ligações de hidrogênio intermolecular, favorecendo um maior empacotamento e, portanto, menor área deste.

A Tabela 4 apresenta os dados dos parâmetros críticos de empacotamento (PCE) e sua correlação com os tipos de agregados formados. Os valores de PCE indicam que o sal de sódio do cardanol sulfonado forma agregados com empacotamento menos denso do que o anacardil, e este forma agregados com empacotamento menos denso do que o cardanil, que, por sua vez, forma agregados com empacotamento menos denso do que o cardil ($\text{PCE}_{\text{sal de sódio do cardanol sulfonado}} < \text{PCE}_{\text{anacardil}} < \text{PCE}_{\text{cardanil}} < \text{PCE}_{\text{cardil}}$). Os valores de PCE indicam que os tipos de agregados preferenciais são do tipo bicamadas e/ou vesículas as quais são estruturas intermediárias que antecedem a formação de nanoestruturas do tipo: nanofios, nanofitas, nanolâminas e/ou tubos dependendo das estruturas dos grupos hidrofílico e hidrofóbico e do número de insaturações neste último.⁴⁴

Os possíveis tipos de agregados formados pelos surfactantes previstos pelos valores de PCE são consistentes com os dados reportados na literatura. Considerando o modelo micelar proposto pela literatura e tendo como base os dados obtidos das isotermas de tensão superficial *versus* logaritmo natural da concentração, foi proposto um modelo micelar para os surfactantes sintetizados evidenciando o efeito da estrutura dos oligoglicosídeos no comportamento de agregação (Figura 14S). Como os grupos carboxila e hidroxila no anacardil e cardil, respectivamente, são hidrofílicos, considerou-se que os grupos fenilas destes estariam mergulhados no manto hidrofílico, enquanto que o grupo fenila do cardanil estaria mergulhado no núcleo hidrofóbico, o que justificaria a repulsão hidrofóbica entre estes no núcleo micelar

Tabela 1. Principais absorções para carbonos e hidrogênios do anel aromático e cadeia lateral dos principais constituintes do LCC em clorofórmio deuterado

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

^ad_c = 128,5 + Σ_iZ_i, ^bd_h = 7,27 + Σ_iZ_i, onde Z_i é um incremento por cada substituinte Z_i, d_c = 2,3 + Σ_iZ_i + Σ_iS_i + Σ_iK_i, Z é a constante para o substituinte, S é uma correção estérica e K é um incremento conformacional para substituintes γ, d_c = 123,3 + 10,6n_α + 7,2n_β – 1,5n_γ – 7,9n_α – 1,8n_β + 1,5n_γ – 1,1(cis), onde o último termo é uma correção a ser considerada no caso de uma olefina cis, d_c = -2,3 + 9,1n_α + 9,4n_β – 2,5n_γ + 0,3n_δ.

e, portanto, maior área para o cardanil oligoglicosídeo relativamente ao cardil. Com base em dados da literatura a previsão da formação de nano estruturas para estes materiais não é mera especulação, uma vez que já é experimentalmente comprovado que glicosídeos (sintéticos ou naturais) com grupos alquil fenílicos de cadeia longa contendo uma, duas ou três ligações duplas *cis*, tal como nos surfactantes sintetizados neste trabalho, naturalmente formam nano estruturas.^{48,49}

CONCLUSÃO

A ressonância magnética nuclear comprovou a formação dos alquilfenil glicosídeos, uma vez que nos espectros foram observados picos de absorção característicos de carbonos e prótons alifáticos, olefínicos e aromáticos. Os picos cruzados do espectro bidimensional nuclear overhauser effect spectroscopy (NOESY) mostraram que a

conformação preferida das unidades glicosídicas nos grupos cabeça são do tipo ⁴C₁ com uma configuração anomérica α. O comportamento térmico dos materiais de partida e dos surfactantes mostra que os últimos são menos estáveis termicamente. Verificou-se a seguinte ordem de estabilidade térmica: Cardanol > Cardol > Líquido da casca da castanha de caju natural (LCCn) > Cardil ≈ Anacardil > Cardanil. O estudo da isoterma de tensão superficial *versus* logaritmo natural da concentração indicou que o comportamento de agregação dos alquilfenil glicosídeos é dependente de suas características estruturais. O cardanil apresentou menor valor de concentração micelar crítica (cmc) seguido pelo cardil, anacardil e sal de sódio do cardanol sulfonado (cmc_{cardanil} < cmc_{cardil} < cmc_{anacardil} ≈ cmc_{sal de sódio do cardanol sulfonado}). A ausência de um mínimo nas curvas que representam as isotermas de tensão superficial *versus* ln da concentração indica a pureza dos surfactantes. Os valores de energia livre de Gibbs de micelização (ΔG^o_{mic}) indicam

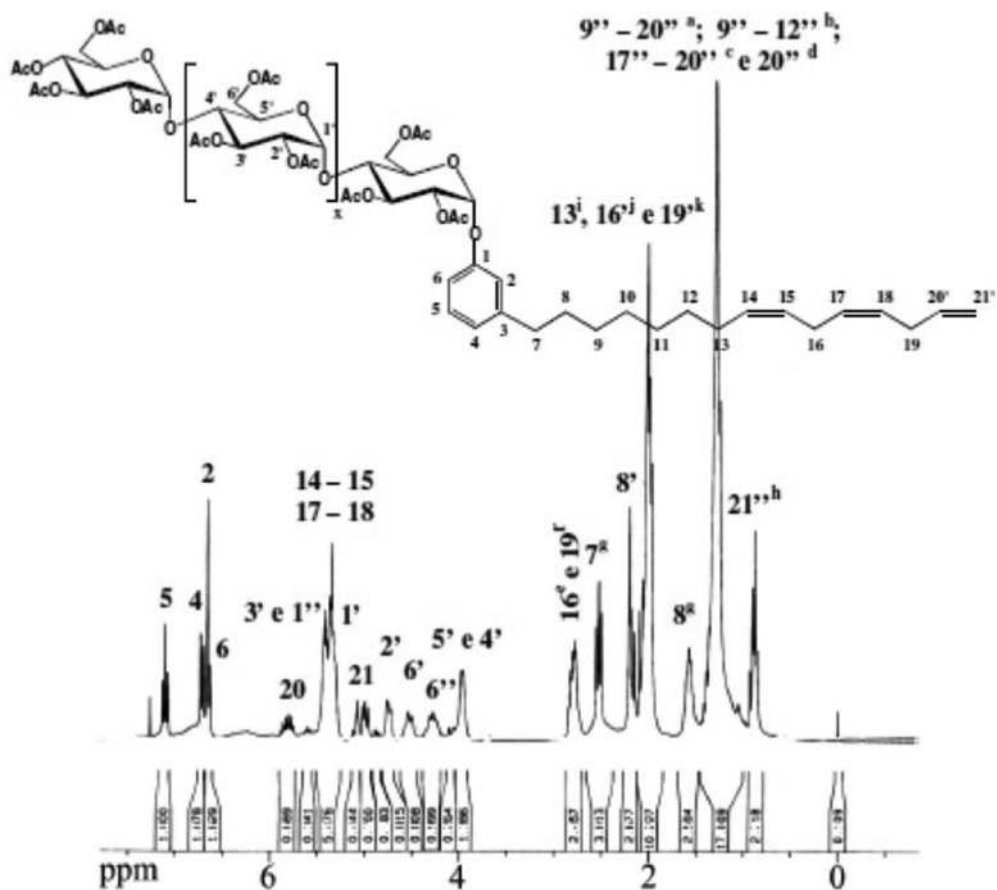


Figura 1. Espectro RMN ^1H do Cardanil oligoglicosídeo em clorofórmio deuterado



Figura 2. Espectro RMN ^1H do Cardil oligoglicosídeo em clorofórmio deuterado

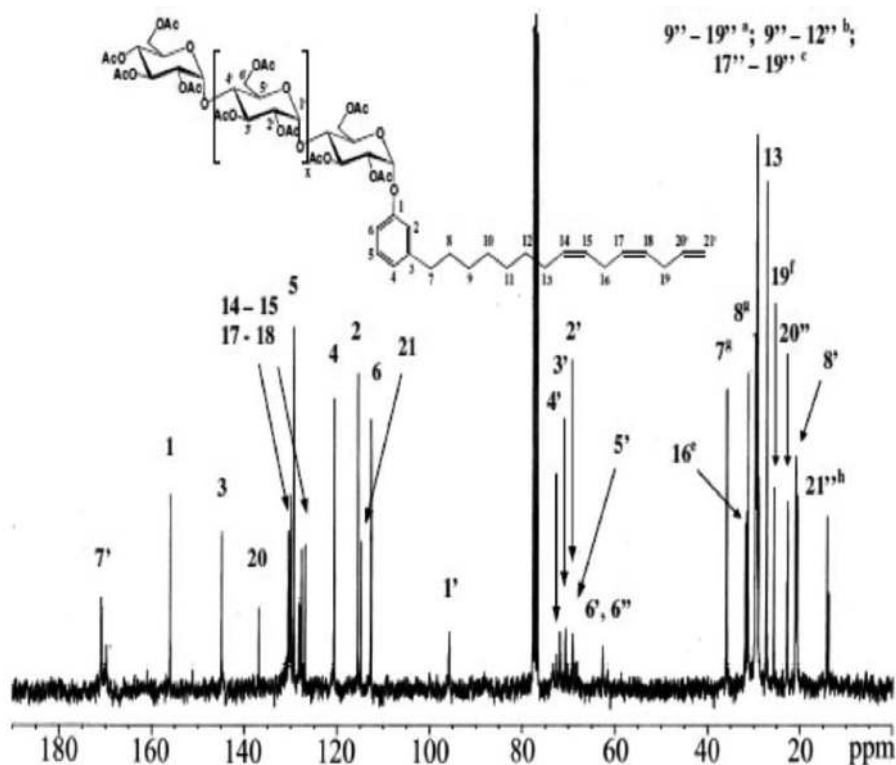


Figura 3. Espectro RMN ^{13}C do Cardanil oligoglicosídeo em clorofórmio deuterado

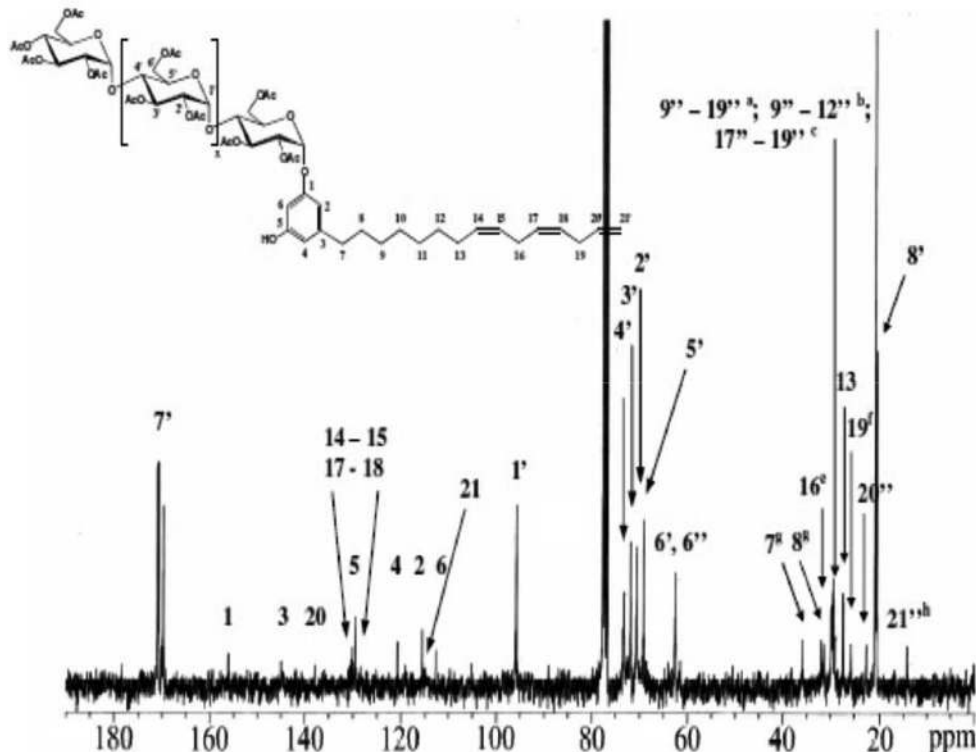


Figura 4. Espectro RMN ^{13}C do Cardil oligoglicosídeo em clorofórmio deuterado

que o cardanil glicosídeo forma micelas mais espontaneamente do que o cardil e este forma micelas mais espontaneamente do que o anacardil. Já o processo de formação de micelas do anacardil e do sal de sódio do cardanol sulfonado apresentam a mesma espontaneidade, pois apresentam o mesmo valor de ΔG°_{mic} (ΔG°_{mic} cardanil < ΔG°_{mic} cardil < ΔG°_{mic} anacardil \approx ΔG°_{mic} sal de sódio do cardanol sulfonado). Os valores de área por molécula (A) indicam que os cardil oligoglicosídeos provavelmente

formam agregados menores do que os cardanil e anacardil oligoglicosídeos, e o sal de sódio do cardanol sulfonado apresenta área por molécula maior do que os demais surfactantes ($A_{cardil} < A_{cardanil} < A_{anacardil} < A_{sal\ de\ s\acute{o}dio\ do\ cardanol\ sulfonado}$). Os valores de parâmetro crítico de empacotamento (PCE) indicam que o sal de sódio do cardanol sulfonado forma agregados com empacotamento menos denso do que o anacardil e este forma agregados com empacotamento menos denso

Tabela 2. Principais absorções e correlações para carbonos e hidrogênios para o cardilil oligoglicosídeo, cardamil oligoglicosídeo e anacardil oligoglicosídeo (em clorofórmio deuterado)

Cardilil oligoglicosídeo										Cardamil oligoglicosídeo										Anacardil oligoglicosídeo									
RMN ¹³ C			RMN ¹ H			Correlações 2D				RMN ¹³ C			RMN ¹ H			Correlações 2D				RMN ¹³ C			RMN ¹ H			Correlações 2D			
¹³ C	BB (δ)	H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY	¹³ C	BB (δ)	H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY	¹³ C	BB (δ)	H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY	¹³ C	BB (δ)	H	(δ)	COSY	HMQC	NOESY		
1	156,13	1	6,34		115,55		1	156,00	1	6,66		115,52		1	163,4	1	6,85		123,0		1	163,4	1	6,85		123,0			
2	115,55	2	6,34		120,75		2	115,52	2	6,66		120,69		2	111,3	2	7,41		135,4		2	111,3	2	7,41		135,4			
3	144,90	3	6,34		112,69		3	136,95	3	6,65		112,67		3	147,9	3	6,95		116,0		3	147,9	3	6,95		116,0			
4	120,75	4	6,34		95,84		4	120,69	4	6,72		95,76		4	123,0	4	5,26		95,78		4	123,0	4	5,26		95,78			
5	129,47	5	6,34		70,68		5	129,40	5	7,11		70,66		5	135,4	5	4,70		70,61		5	135,4	5	4,70		70,61			
6	112,69	6	6,32		71,97		6	112,67	6	6,65		71,89		6	116,0	6	5,39		71,90		6	116,0	6	5,39		71,90			
1'	95,84	1'	5,27		73,31		1'	95,76	1'	5,32		73,74		1'	95,78	1'	3,92		73,28		1'	95,78	1'	3,92		73,28			
2'	70,68	2'	4,71		69,19		2'	70,66	2'	4,11		69,13		2'	70,61	2'	4,04		69,12		2'	70,61	2'	4,04		69,12			
3'	71,97	3'	5,40		62,63		3'	71,89	3'	4,51		62,66		3'	71,90	3'	4,22		62,55		3'	71,90	3'	4,22		62,55			
4'	73,31	4'	3,93		4,50		4'	73,74	4'	3,98		4,55		4'	73,28	4'	4,49		4,49		4'	73,28	4'	4,49		4,49			
5'	69,19	5'	4,01		36,04		5'	69,13	5'	4,11		36,04		5'	69,12	5'	3,07		36,62		5'	69,12	5'	3,07		36,62			
6'	62,63	6'	4,25				6'	62,66	6'	4,51				6'	62,55	6'	1,69				6'	62,55	6'	1,69					
7	36,04	6''	4,50				7	35,98	6''	4,55				7	36,62	6''				7	36,62	6''							
7'	170,95	7	2,51		29,92		7'	171,01	7	2,54		29,92		7'	170,90	7	1,37		30,03		7'	170,90	7	1,37		30,03			
7''		7''					7''		7''					7''	176,1	7''				7''	176,1	7''							
8	31,48	7''			31,48		8	31,92	7''			31,92		8	32,20	7''				8	32,20	7''							
8'	20,74	8	1,56				8'	20,97	8	1,57				8'	30,03	8'				8'	30,03	8'							
9''	29,92	8'					9''	29,86	8'			29,86		9''	29,90	8'				9''	29,90	8'							
10''		9''	1,23				10''		9''	1,06				10''	29,66	9''				10''	29,66	9''							
11''		10''					11''		10''					11''	29,54	10''				11''	29,54	10''							
12''	29,17	11''			29,17		12''	29,10	11''			29,10		12''	29,50	11''				12''	29,50	11''							
13	27,41	12''	1,37		27,41		13	27,34	12''	1,43		27,34		13	27,50	12''	1,51		29,54		13	27,50	12''	1,51		29,54			
14	130,14	13	2,08		130,14		14	130,90	13	2,11		130,90		14	130,65	13	2,12		27,50		14	130,65	13	2,12		27,50			
15	129,90	14	5,27		129,90		15	129,97	14	5,32		129,97		15	129,58	14	5,40		130,65		15	129,58	14	5,40		130,65			
16	31,97	15	5,40		129,90		16	31,90	15	5,44		129,90		16	31,78	15	5,44		129,58		16	31,78	15	5,44		129,58			
17	128,31	16	2,76		128,31		17	128,31	16	2,81		128,31		17	127,87	16	2,87		129,58		17	127,87	16	2,87		129,58			
18	127,00	17	5,27		128,31		18	126,95	17	5,32		128,31		18	127,09	17	5,40		127,87		18	127,09	17	5,40		127,87			
19	25,77	18	5,40		127,00		19	25,78	18	5,44		126,95		19	25,85	18	5,44		127,09		19	25,85	18	5,44		127,09			
20''	22,84	19	2,76		25,77		20''	22,91	19	2,81		25,78		20''	22,92	19	2,87		127,09		20''	22,92	19	2,87		127,09			
21''	14,29	20''	1,23		22,84		21''	13,92	20''			25,78		21''	14,36	20''			25,85		21''	14,36	20''			25,85			
20	137,30	21''	0,91		14,29		20	136,95	21''	0,94		13,92		20	136,80	21''	0,99		25,85		20	136,80	21''	0,99		25,85			
21		20	5,82		137,30		21	114,83	20	5,83		136,95		21	114,81	20	5,89		25,85		21	114,81	20	5,89		25,85			
		21	4,93						21	5,04		114,83				21	5,11		14,36				21	5,11		14,36			

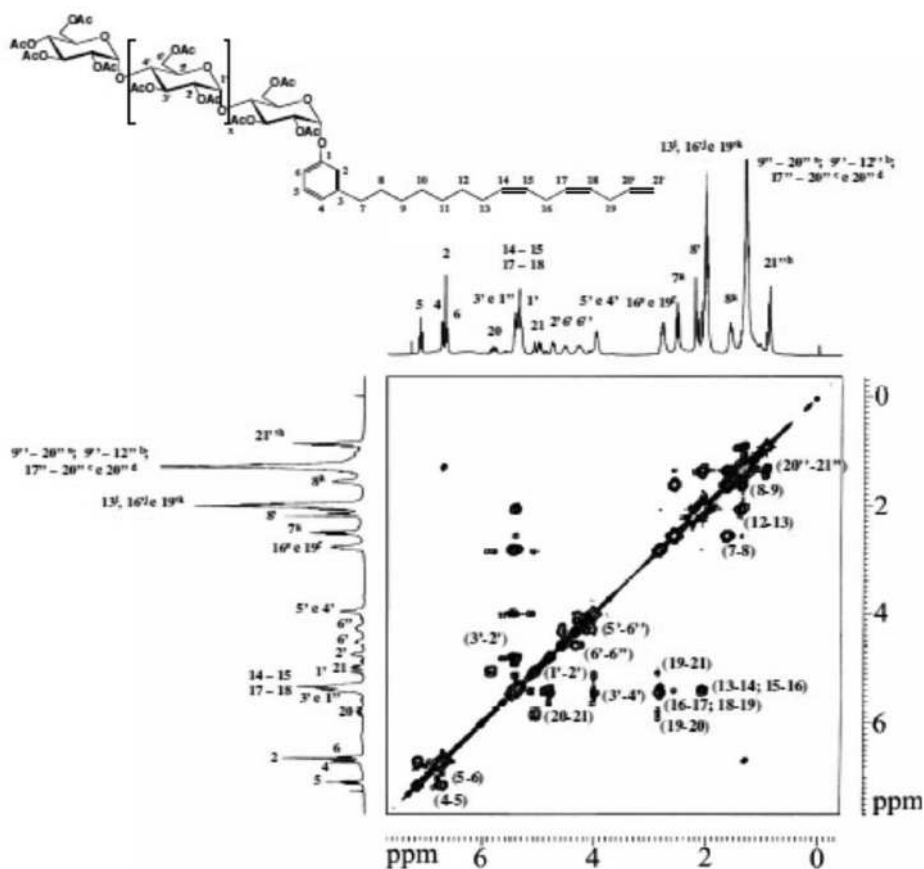


Figura 5. Espectro COSY do Cardanol oligoglicosídeo em clorofórmio deuterado

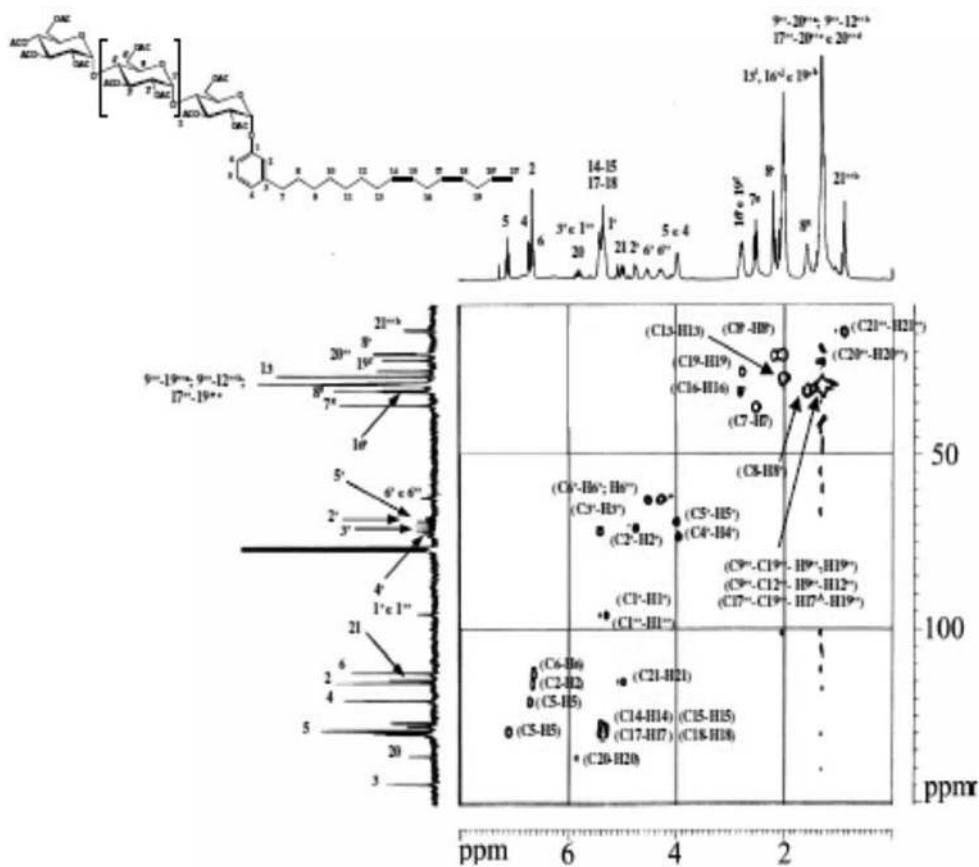


Figura 6. Espectro HMQC do Cardanol oligoglicosídeo em clorofórmio deuterado

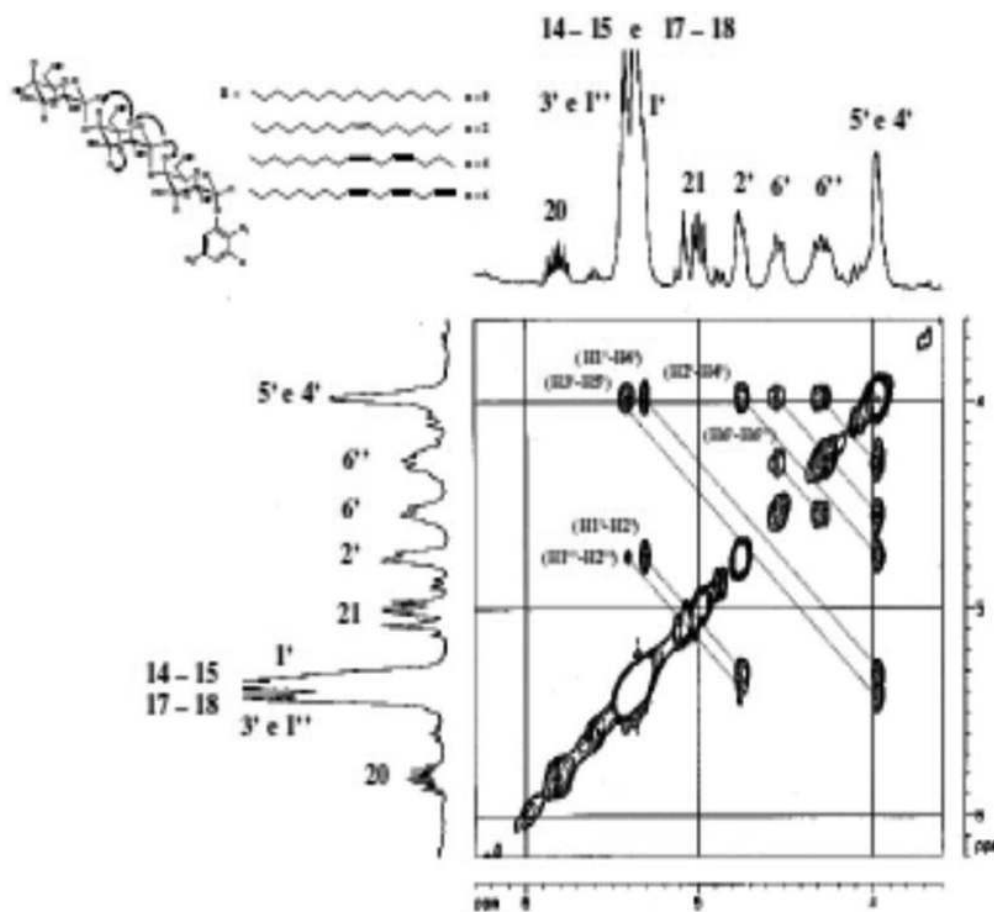


Figura 7. Expansão do espectro NOESY para o Cardanil oligoglicosídeo (grupo cabeça) em clorofórmio deuterado

Tabela 3. Valores de tensão superficial (g_{cmc}), cmc, excesso interfacial (Γ), área por molécula (A) e pressão superficial (π) e energia livre de Gibbs de micelização (ΔG_{mic}°)

anfifílico	g_{cmc} ($mN.m^{-1}$) $\times 10^3$	Cmc ($mol.L^{-1}$) $\times 10^4$	Γ ($mol.m^{-2}$) $\times 10^6$	A (nm^2)	P_{cmc} ($mN.m^{-1}$) $\times 10^3$	ΔG_{mic}° ($kJ.mol^{-1}$)
Cardil	49	8,2	9,218	0,18	23,5	-17,9
Cardanil	42	6,9	6,154	0,27	33,5	-18,3
Anacardil	39	9,2	5,927	0,28	30,5	-17,6
NaSPDP	41	9,2	5,022	0,33	31,5	-17,6

Tabela 4. Valores dos parâmetros críticos de empacotamento "PCE", $A'/A = v/A_c$ para os surfactantes estudados e sua correlação com o tipo de emulsão esperada

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

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

do que o cardanil e o cardanil forma agregados com empacotamento menos denso do que o cardil ($PCE_{sal\ de\ sódio\ do\ cardanol\ sulfonado} < PCE_{anacardil} < PCE_{cardanil} < PCE_{cardil}$). Considerações teóricas sobre os dados de PCE indicam que os principais tipos de agregados são do tipo vesículas e bicamadas, indicando a possibilidade da formação de nanotubos por autoassociação, uma vez que estas estruturas são intermediárias que antecedem a formação de nanoestruturas em solução.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Algumas imagens dos sistemas utilizados neste trabalho e detalhes da síntese dos alquilfenil glicosídeos estão disponíveis em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

CNPq, CAPES, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará (DQOI-UFC).

REFERÊNCIAS

1. Valente, A. J. M.; Nilsson, M.; Söderman, O.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *281*, 218.
2. Fischer, E.; *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2400.
3. Zhang, F.; Gu, W.; Xu, P.; Tang, S.; Xie, K.; Huang, X.; Huang, Q.; *Waste Manage.* **2011**, *31*, 1333.
4. Yuan, Z. Q.; Tang, S. X.; Zeng, B.; Wang, M.; Tan, Z. L.; Sun, Z. H.; Zhou, C. S.; Han, X. F.; Bamikole, M. A.; *J. Anim. Sci.* **2010**, *88*, 3984.
5. Charbonnier, V.; Morrison, B. M.; Paye, M.; Maibach, H. I.; *Food Chem. Toxicol.* **2001**, *39*, 279.
6. Effendy, I.; Maibach, H. I.; *Contact Dermatitis* **1995**, *33*, 217.
7. Desai, S. G.; Hessel, J. F.; Urfer, A. D.; Allen, C. B.; Fischer, S. A.; *US5605683A* **1997**.
8. Rybinski, W. V.; Hill, K.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 1328.
9. Lalitha, K.; Muthusamy, K.; Prasad, Y. S.; Vemula, P. K.; Nagarajan, S.; *Carbohydr. Res.* **2015**, *402*, 158.
10. Gedam, P. H.; Sampathkumaran, P. S.; *Prog. Org. Coat.* **1986**, *14*, 115.
11. Tyman, J. H. P.; Bruce, I. E.; *J. Surfactants Deterg.* **2003**, *6*, 291.
12. Fua, C.; Liua, J.; Xia, H.; Shen, L.; *Prog. Org. Coat.* **2015**, *83*, 19.
13. Darroman, E.; Durand, N.; Boutevin, B.; Caillol, S.; *Prog. Org. Coat.* **2015**, *83*, 47.
14. Swain, J.; Kamalraj, M.; Rao, H. S. P.; Mishra, A. K.; *J. Mol. Struct.* **2015**, *1081*, 124.
15. Kang, H.; Choi, Y. S.; Hong, H.; Ko, T.; Kang, D.; Lee, J. C.; *Eur. Polym. J.* **2014**, *61*, 13.
16. Garg, M. S.; Srivastava, K.; Srivastava, D.; *Prog. Org. Coat.* **2015**, *78*, 307.
17. Massaro, M.; Colletti, C. G.; Noto, R.; Riela, S.; Poma, P.; Guernelli, S.; Parisi, F.; Milioto, S.; Lazzara, G.; *Int. J. Pharm.* **2015**, *478*, 476.
18. Pakpayat, N.; Nielloud, F.; Fortuné, R.; Tourne-Peteilh, C.; Villarreal, A.; Grillo, I.; Bataille, B.; *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2009**, *72*, 444.
19. Guilbot, J.; Kerverdo, S.; Milius, A.; Escola, R.; Pomrehn, F.; *Green Chem.* **2013**, *15*, 3337.
20. Shimizu, T.; John, G.; Fukagawa, A.; Ito, K.; Frusawa, H.; *Int. J. Nanosci.* **2002**, *1*, 465.
21. Garkal, D. J.; Bhande, R. S.; *International Journal of Innovations in Engineering Research and Technology* **2014**, *1*, 1.
22. Tyman, J. H. P.; Johnson, R. A.; Muir, M.; Rokhgar, R.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, *66*, 553.
23. Paramashivappa, R.; Kumar, P. P.; Vithayathil, P. J.; Rao, A. S.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 2548.
24. Kumar, P. P.; Paramashivappa, R.; Vithayathil, P. J.; Rao, P. V. S.; Rao, A. S.; *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 4705.
25. Whistler, R. L.; Smith, R. J.; BeMiller, J. N.; Wolfrom, M. L.; *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Academic Press Inc.: New York, 1964.
26. Golachowski, A.; Zieba, T.; Zeberska, M. K.; Drozd, W.; Grysztyn, A.; Grzechac, M.; *Food Chem.* **2015**, *176*, 350.
27. Colussi, R.; Halal, S. L. M. E.; Pinto, V. Z.; Bartz, J.; Gutkoski, L. C.; Zavareze, E. R.; Dias, A. R. G.; *LWT -- Food Sci. Technol.* **2015**, *62*, 1076.
28. Tejada, Y. V. G.; Moreno, Y. S.; Bustos, F. M.; *Food Bioprod. Process.* **2015**, *94*, 717.
29. Shogren, R. L.; *Carbohydr. Polym.* **1996**, *29*, 51.
30. Uzawa, H.; Zeng, X.; Shimizu, T.; John, G.; Minoura, N.; *EP1512750A1* **2005**.
31. Han, F.; Gao, C.; Liu, M.; Huang, F.; Zhang, B.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *59*, 372.
32. Colussi, R.; Pinto, V. Z.; Halal, S. L. M. E.; Vanier, N. L.; Villanova, F. A.; Silva, R. M.; Zavareze, E. R.; Dias, A. R. G.; *Carbohydr. Polym.* **2014**, *103*, 405.
33. Elomaa, M.; Asplund, T.; Soininen, P.; Laatikainen, R.; Peltonen, S.; Hyvärinen, S.; Urtti, A.; *Carbohydr. Polym.* **2004**, *57*, 261.
34. Coppola, L.; Gordano, A.; Procopio, A.; Sindona, G.; *Colloids Surf., A* **2002**, *196*, 175.
35. Söderberg, I.; Drummond, C. J.; Furlong, D. N.; Godkin, S.; Matthews, B.; *Colloids Surf., A* **1995**, *102*, 91.
36. Israelachvili, J. N.; *Colloids Surf., A* **1994**, *91*, 1.
37. Binks, B. P.; *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21.
38. Bazito, R. C.; Seould, O. A. E.; *Langmuir* **2002**, *18*, 4362.
39. Xu, Y.; Miladinov, V.; Hanna, M. A.; *Cereal Chem.* **2004**, *81*, 735.
40. Yui, H.; Guo, Y.; Koyama, K.; Sawada, T.; John, G.; Yang, B.; Masuda, M.; Shimizu, T.; *Langmuir* **2005**, *21*, 721.
41. Fu, C.; Liu, J.; Xia, H.; Shen, L.; *Prog. Org. Coat.* **2015**, *83*, 19.
42. Papadopoulou, E.; Chrissafis, K.; *Thermochim. Acta* **2011**, *512*, 105.
43. Wilson, L.; Yang, W.; Blasiak, W.; John, G. R.; Mhlu, C. F.; *Energy Convers. Manage.* **2011**, *52*, 191.
44. John, G.; Jung, J. H.; Masuda, M.; Shimizu, T.; *Langmuir* **2004**, *20*, 2060.
45. Chung, H. J.; Jeong, H. Y.; Lim, S. T.; *Carbohydr. Polym.* **2003**, *54*, 449.
46. Guo, Y.; Yui, H.; Minamikawa, H.; Masuda, M.; Kamiya, S.; Sawada, T.; Ito, K.; Shimizu, T.; *Langmuir* **2005**, *21*, 4610.
47. John, G.; Jung, J. H.; Minamikawa, H.; Yoshida, K.; Shimizu, T.; *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 5494.
48. Jung, J. H.; John, G.; Yoshida, K.; Shimizu, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10674.
49. Balachandran, V. S.; Jadhav, S. R.; Vemula, P. V.; John, G.; *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 427.