

MATERIAL SUPLEMENTAR

Detalhes da síntese dos alquil poliglicosídeos derivados da amilose

Ativação do carbono anomérico

Em um balão, imerso em um banho de gelo e sal, contendo anidrido acético (0,53 mol), foi adicionado ácido perclórico (0,3 mL) sob agitação. O banho foi removido e, após a mistura atingir a temperatura ambiente, adicionaram-se os malto oligossacarídeos peracetilados secos e pulverizados (MOP) (0,07 mol). Nesta etapa do procedimento a temperatura foi controlada entre 30-40 °C. Em seguida, a mistura foi resfriada a 20 °C seguida da adição de fósforo vermelho (0,125 mol) e do bromo (1,13 mol), gota a gota. Sob agitação, adicionou-se lentamente 4,5 mL de água destilada. A mistura permaneceu em repouso por 2 h, à temperatura ambiente, até que a reação de obtenção do produto brominado e acetilado (BMOP) fosse completada. Para extração do BMOP do meio reacional, foi adicionado CH₂Cl₂ (~40 mL). A fase orgânica (CH₂Cl₂) contendo o BMOP foi separada da fase aquosa por filtração e submetida aos procedimentos para isolamento do produto puro. Inicialmente, o filtrado foi lavado com vigorosa agitação com porções de gelo-água. A camada orgânica foi escoada para um recipiente contendo solução saturada de NaHCO₃ (65 mL) e gelo triturado, sendo em seguida transferida para um funil de separação. A camada de CH₂Cl₂ foi transferida para um frasco contendo MgSO₄ (1,25 g), o qual foi removido por filtração após 10 min. O solvente foi removido por roto evaporação (60 °C), obtendo-se uma massa xaroposa e espessa que se cristalizou posteriormente. O solvente em excesso foi eliminado (60 °C) em linha de vácuo. O sólido foi pulverizado em solução 2:1 éter de petróleo seco: éter dietílico seco. A mistura foi filtrada e lavada com éter de petróleo-éter dietílico e em seguida com éter dietílico gelado. O produto, obtido com um rendimento de 80%, foi recristalizado e estocado em atmosfera de N₂ no congelador.

Reação de condensação entre as partes hidrofílicas e hidrofóbicas

As condições usadas previamente por Ricardo (1996)^{1S}, usando um excesso do álcool (Cx, onde x = 10,16 e/ou 18) comparado ao brometo derivado do malto oligossacarídeo peracetilado

(BMOP) foi neste trabalho modificado devido a instabilidade deste açúcar. Para esta síntese o BMOP foi reagido em excesso. Drierite (CaSO_4) foi usado neste método para remover água presente no sistema. O clorofórmio também foi substituído por diclorometano (DCM) uma vez que nenhuma diferença foi encontrada em sua função (solvente inerte), além disso, o DCM é menos tóxico. BMOP (5,0 g), carbonato de prata (Ag_2CO_3) (1,8 g), sulfato de cálcio (CaSO_4) (10 g) e DCM seco (20 mL) foram colocados em um balão de três saídas, equipado com agitador, funil de adição e sistema para borbulhar N_2 . O recipiente reacional foi envolvido com papel alumínio e todas as operações foram realizadas na ausência de luz. O sistema foi agitado por aproximadamente 30 min para garantir a completa ausência de água. Hexadecanol (C_{16}) (3,0 g) dissolvido em DCM (30 mL) foi colocado no funil de adição e então adicionado gota a gota por um período de 1 hora. A agitação foi então continuada por um período de 48 horas. O DCM foi então removido da mistura reacional por roto-evaporação sendo o sólido, remanescente, lavado várias vezes em funil de placa sinterizada com metanol para remover o brometo de prata produzido e o CaSO_4 . O filtrado foi roto-evaporado para remoção do metanol, resultando em uma massa viscosa amarela composta de C_{16} e BMOP que não reagiram e o hexadecil glicosídeo acetilado (AMOP). O BMOP que não sofreu glicosidação é hidrolizado pela água presente durante a reação de Köenig-Knorr para formar o malto oligossacarídeo peracetilado (MOP) ou durante a lavagem da mistura reacional com metanol. A mistura obtida (7,8 g) foi então colocada em um banho com gelo, sendo agitada para evitar qualquer precipitação dos produtos poliméricos.

Reação de desacetilação

Quando a temperatura atingiu 1°C , 40 mL de uma solução de metóxido de sódio (MeONa) em metanol foi adicionada. A reação de desacetilação foi então deixada por 1 hora e depois foi terminada pela adição de pequenas porções de CO_2 sólido. A mistura reacional agora consistindo do hexadecil glicosídeo (AMO) APG- C_{16} , C_{16} , e malto oligossacarídeo (MO). A insolubilidade do MO em clorofórmio significa que ele pode ser removido facilmente da mistura por filtração. A solução do APG- C_{16} e C_{16} em clorofórmio foi então lavada com água em um funil de separação. Uma emulsão foi formada, provavelmente devido às moléculas de surfactante emulsificarem o clorofórmio em água. As camadas de água e clorofórmio separam depois de deixadas em repouso por algumas horas, permitindo isolar a camada de água contendo o surfactante. A camada orgânica (CHCl_3) foi lavada duas vezes mais com água. As lavagens foram coletadas juntas, e a água, removida por liofilização, rendendo o produto

surfactante puro (48%). O mesmo procedimento foi realizado para a síntese do APG-C₁₀ e APG-C₁₈ e foram obtidos em 53 e 36% de rendimento respectivamente.

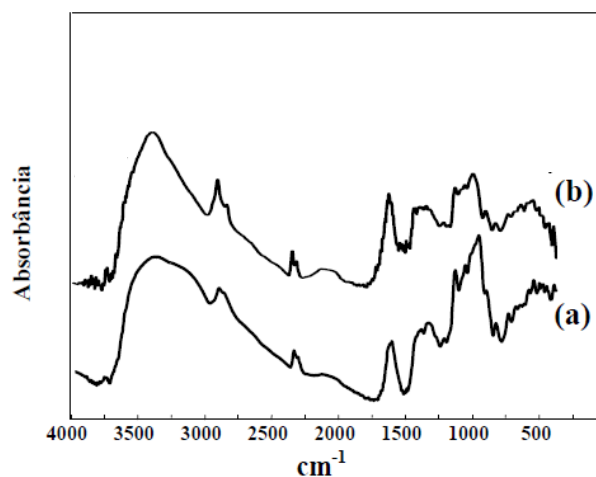


Figura 1S. FTIR para o amido (a), amilose (b)

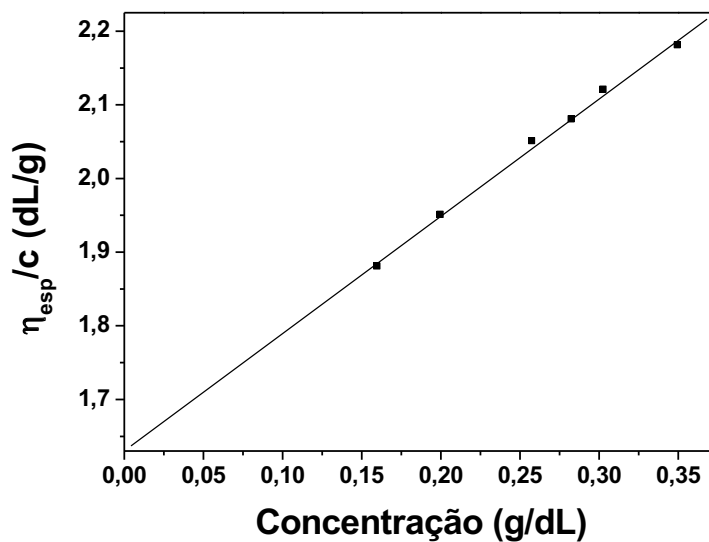


Figura 2S. Viscosidade intrínseca da amilose em DMSO à 25 °C

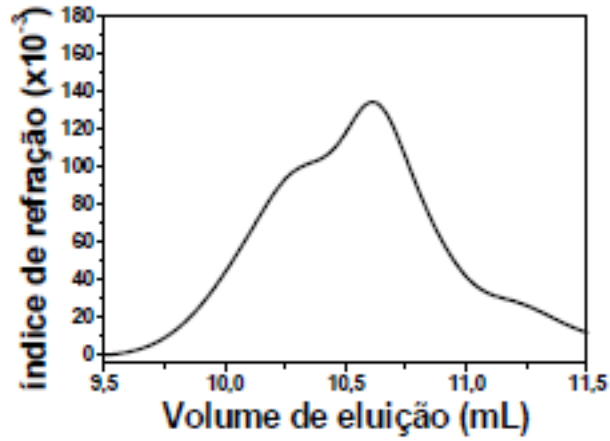


Figura 3S. Cromatograma de GPC para o APG-C₁₀

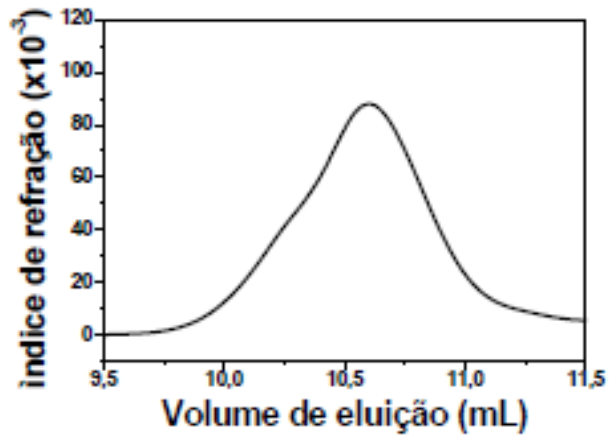


Figura 4S. Cromatograma de GPC para o APG-C₁₆

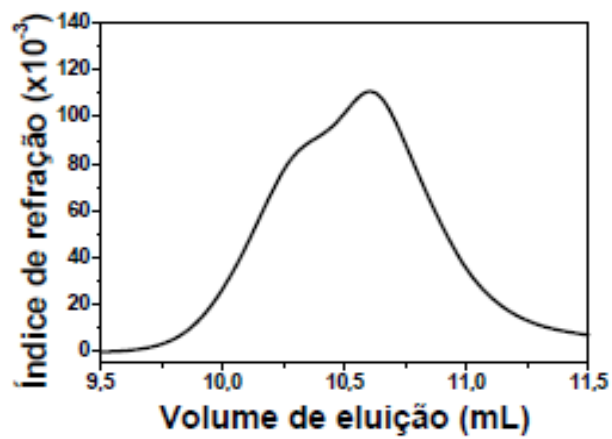


Figura 5S. Cromatograma de GPC para o APG-C₁₈

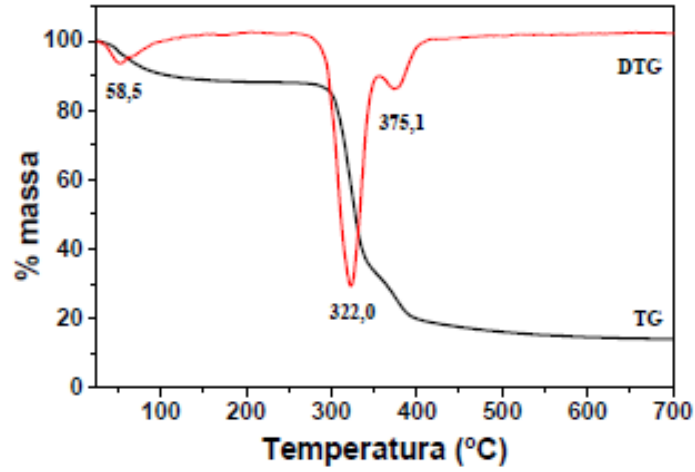


Figura 6S. Curvas TG e DTG para a amilose da batata

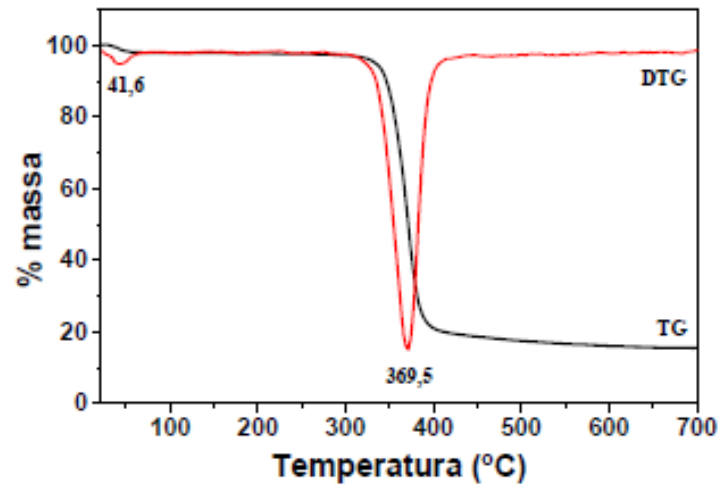


Figura 7S. Curvas TG e DTG para o triacetato de amilose

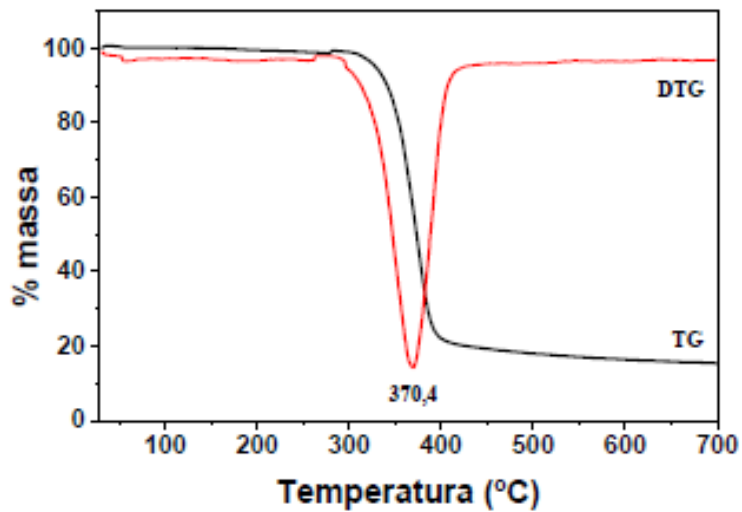


Figura 8S. Curvas TG e DTG para o triacetato de amilose hidrolisado

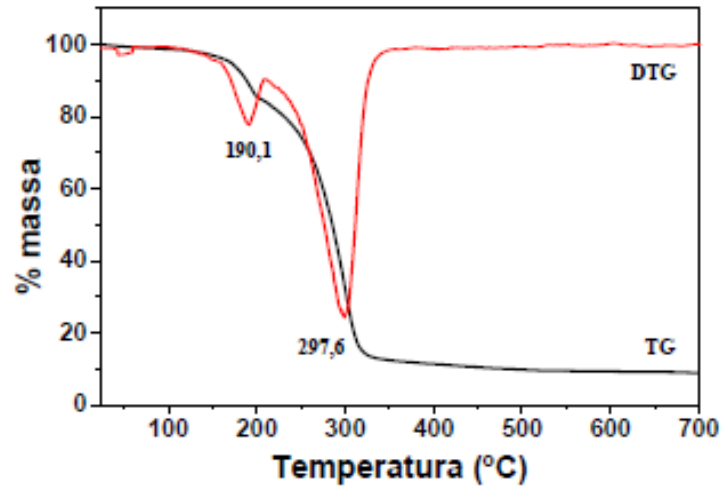


Figura 9S. Curvas TG e DTG para o APG-C₁₀

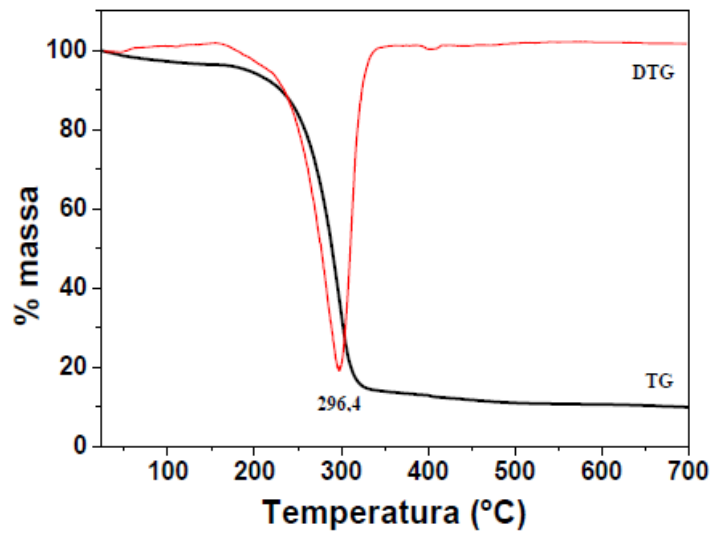


Figura 10S. Curvas TG e DTG para o APG-C₁₆

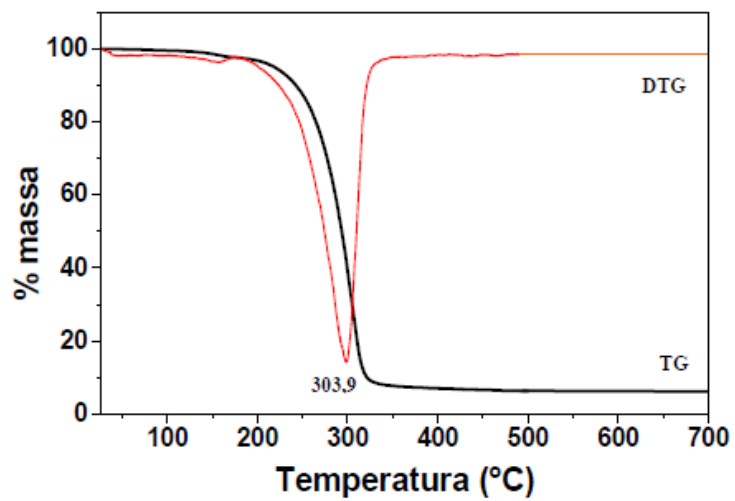


Figura 11S. Curvas TG e DTG para o APG-C₁₈

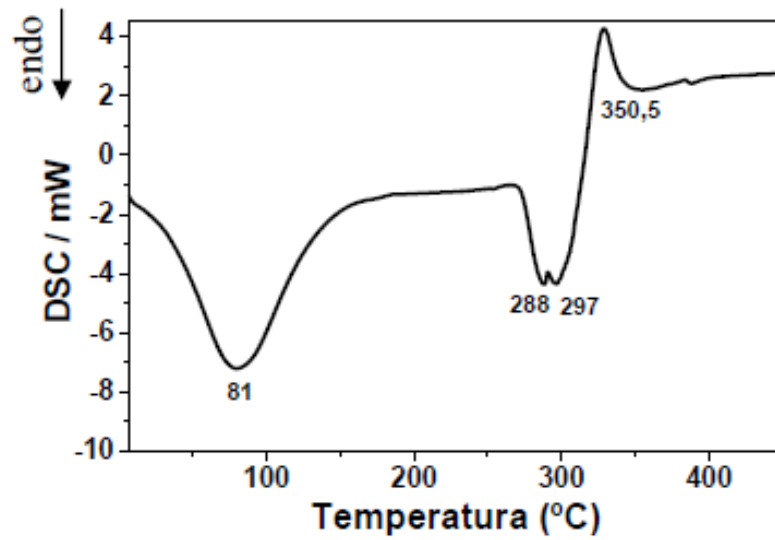


Figura 12S. Curva DSC para a amilose da batata

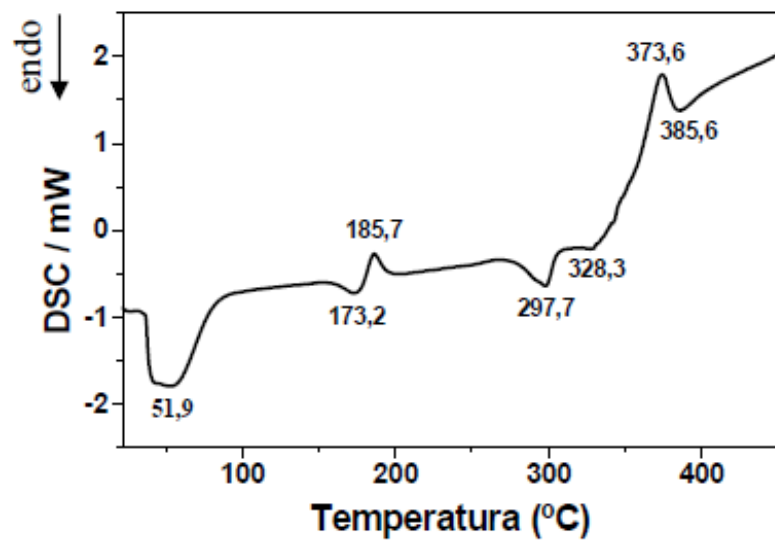


Figura 13S. Curva DSC para o triacetato de amilose

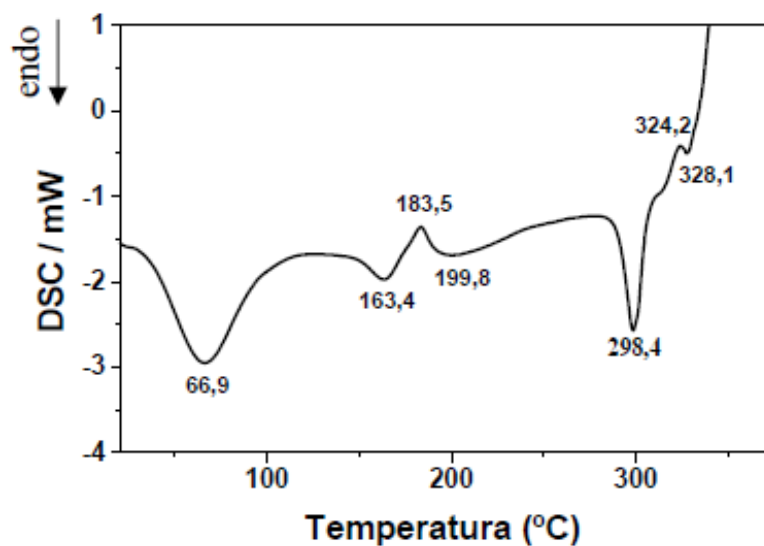


Figura 14S. Curva DSC para o hidrolisado do triacetato de amilose

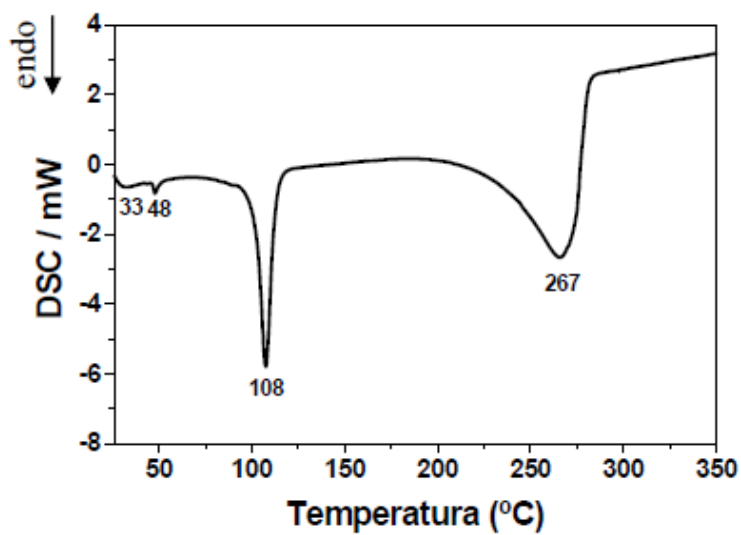


Figura 15S. Curva DSC para o APG-C₁₀

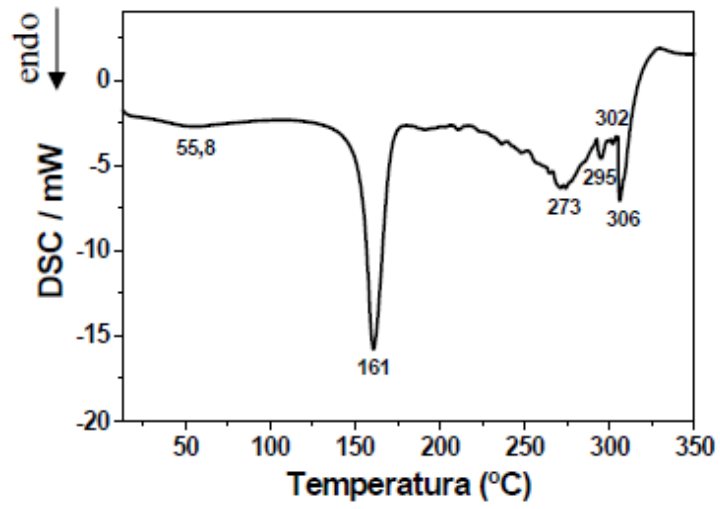


Figura 16S. Curva DSC para o APG-C₁₆

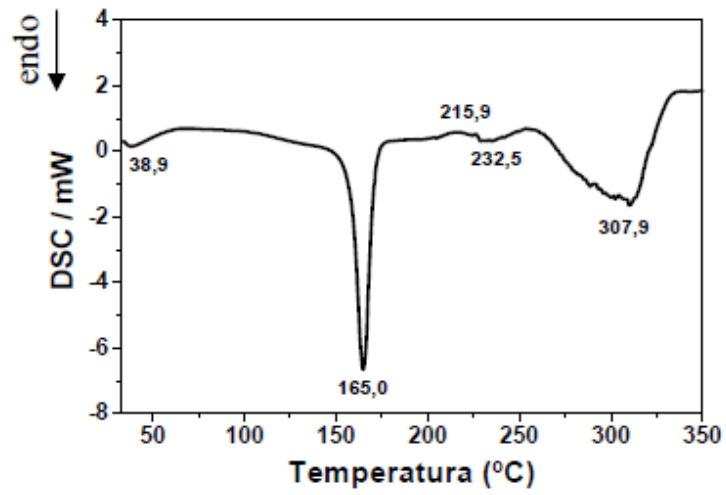


Figura 17S. Curva DSC para o APG-C₁₈

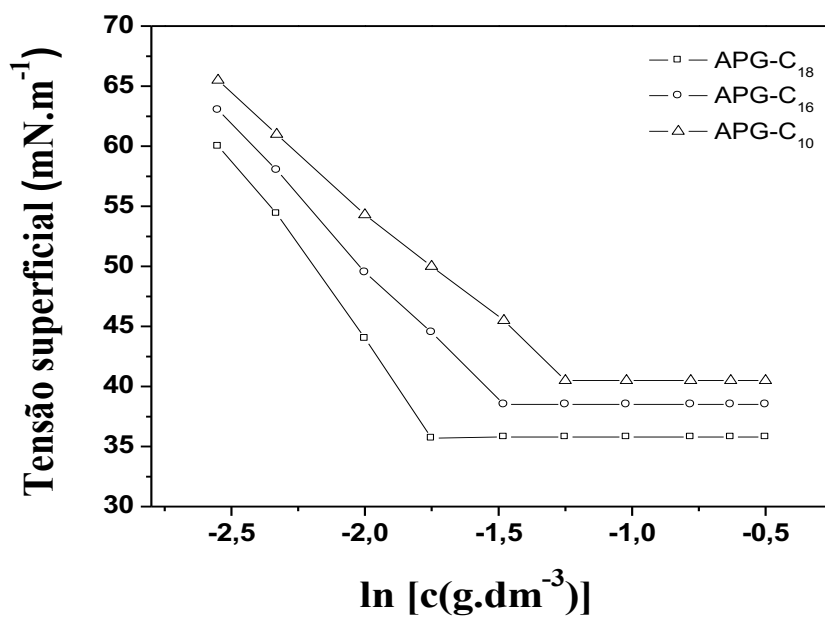


Figura 18S. Isoterma de tensão superficial versus $\ln c$ para o APG-C₁₀, APG-C₁₆ e APG-C₁₈

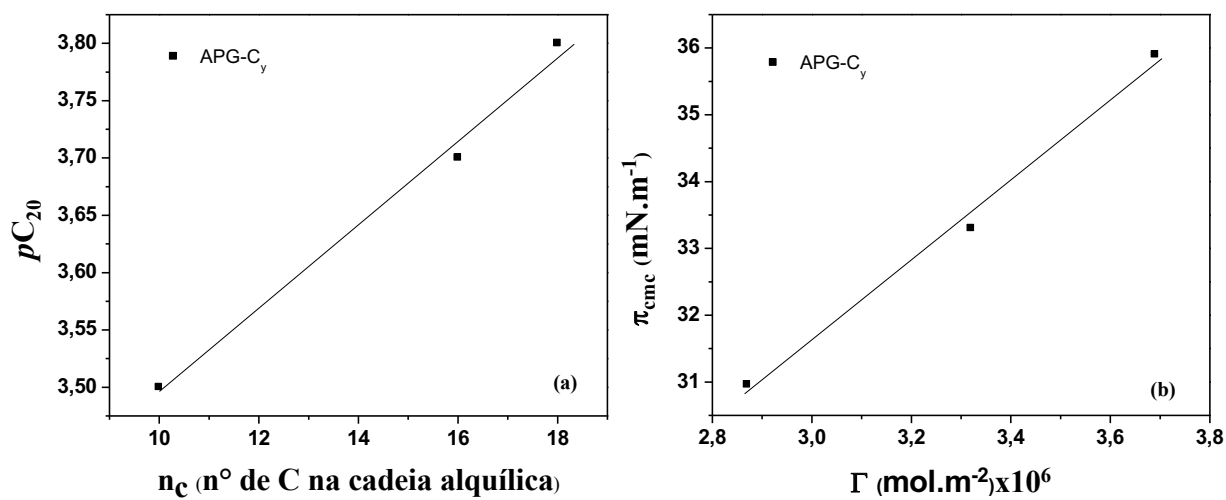


Figura 19S. (a) dependência de pC_{20} com n_c e (b) dependência de π_{cmc} com Γ

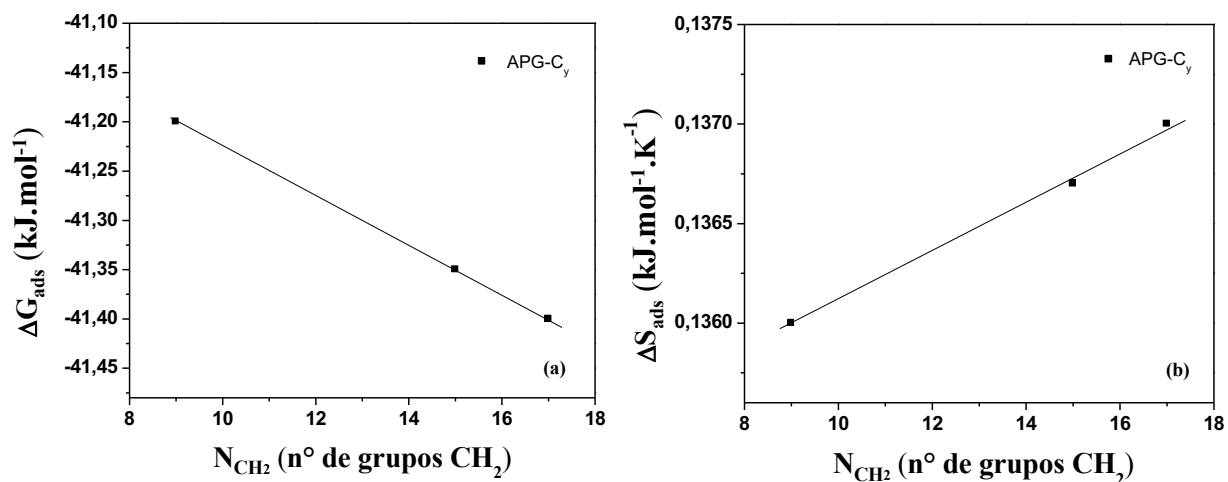


Figura 20S. Dependência linear de (a) ΔG_{ads}° com N_{CH_2} e (b) ΔS_{ads}° com N_{CH_2}

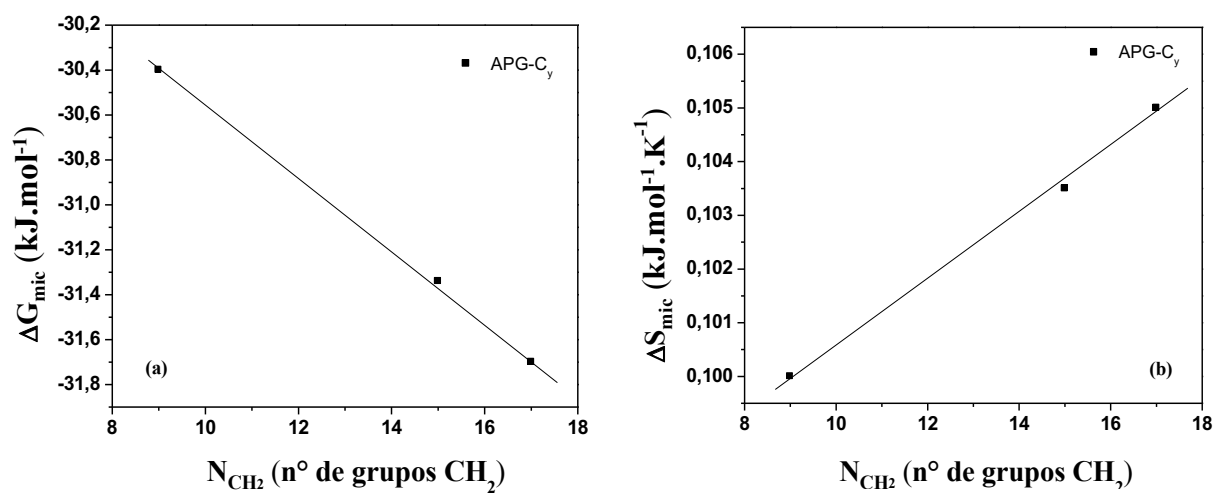


Figura 21S. Dependência linear de (a) ΔG_{mic}° com N_{CH_2} e (b) ΔS_{mic}° com N_{CH_2}

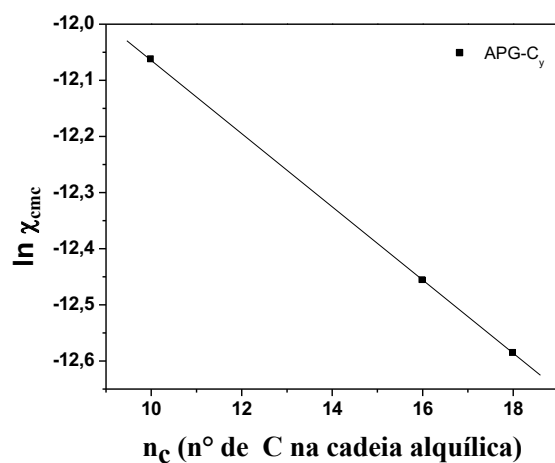


Figura 22S. Dependência de $\ln \chi_{cmc}$ com N_c

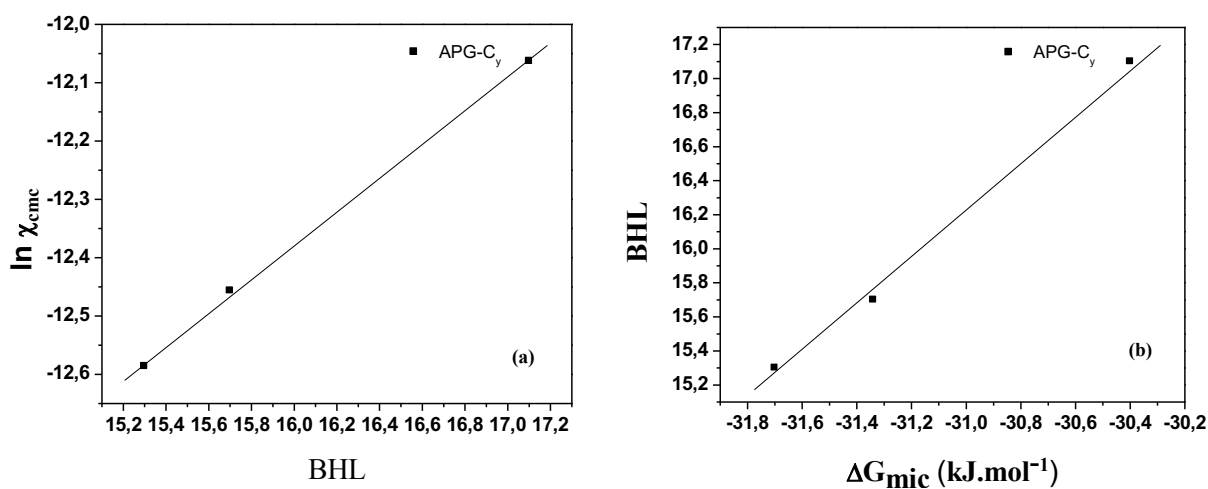


Figura 23S. Relações de Lin e Marszall para os surfactantes sintetizados: (a) relação entre $\ln cmc$ e BHL, (b) relação entre BHL e ΔG_{mic}°

REFERÊNCIAS

1S. Ricardo, N. M. P. S.; Glendinning, A.; Price, C.; *Polym. Eng. Sci.* **1996**, 36, 182.