

Paola Dornel da Silva, Cilãine V. Teixeira

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Introdução

Surfactantes são estruturas anfílicas que se agregam quando em solução aquosa, formando micelas, que maximizam o contato da parte hidrofílica com a água e minimizam o da parte hidrofóbica. O surfactante natural Quillaja Saponina (QS), extraído da casca de uma árvore chilena, é formado por um centro de triterpeno (apolar) e duas cadeias de açúcar (polar) ao redor (Figura 1).

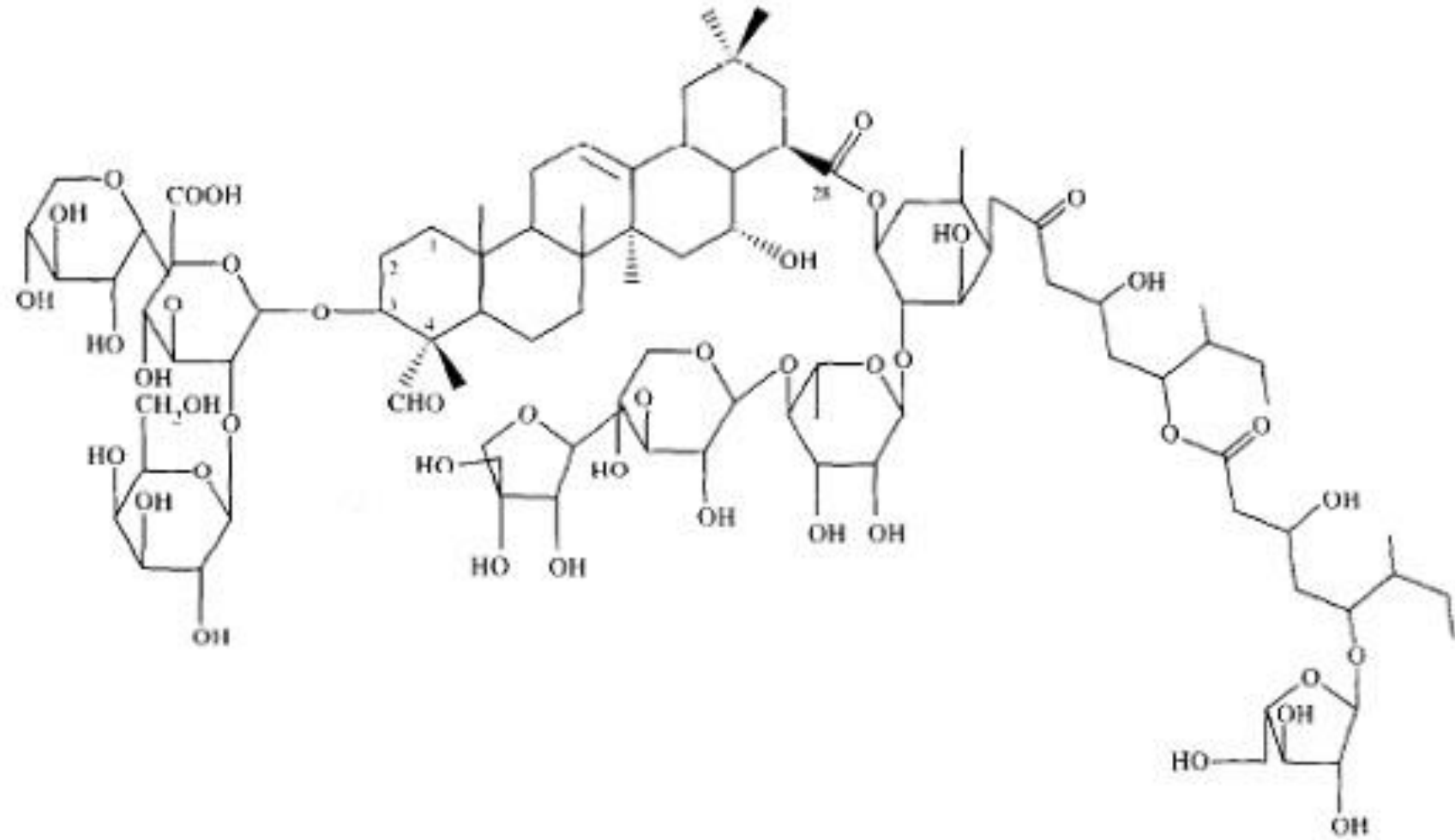


Figura 1 - Estrutura da molécula Quillaja saponina.



Figura 2 – Esquema de como as moléculas dos surfactantes se organizam em uma micela.

Variando-se o surfactante usado, sua concentração e as condições do solvente obtém-se um rico polimorfismo de estruturas que têm sido usadas em diversas aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos, alimentícia, e outras áreas tecnológicas. A QS, particularmente, tem a capacidade de se autoassociar na presença de colesterol, característica que a torna extremamente útil no desenvolvimento da indústria alimentícia.

Análise dos Resultados

A análise de dados foi feita através da modelagem da intensidade espalhada. Foi usado o programa Genfit (Generalized Fitting), desenvolvido pelo Prof. Francesco Spinozzi, da Università Politécnica delle Marche, que permite a modelagem conjunta de diversas curvas, fazendo um ajuste generalizado com parâmetros com cálculo de um único χ^2 .

Vários testes foram realizados, e o modelo que resultou no melhor ajuste foi o de elipsoide. Verificamos que a interação entre as partículas devido à carga não influi consideravelmente nos resultados, de modo que a intensidade foi calculada somente com o fator de forma das micelas.

O modelo utilizado (Figura 4) permite que os três eixos do elipsoide sejam diferentes, porém não exclui a possibilidade de que dois deles, ou mesmo todos eles, sejam iguais. Para avaliação da qualidade dos ajustes e cálculo de χ^2 , foram utilizados pontos de q maiores que $0,02 \text{ \AA}^{-1}$.

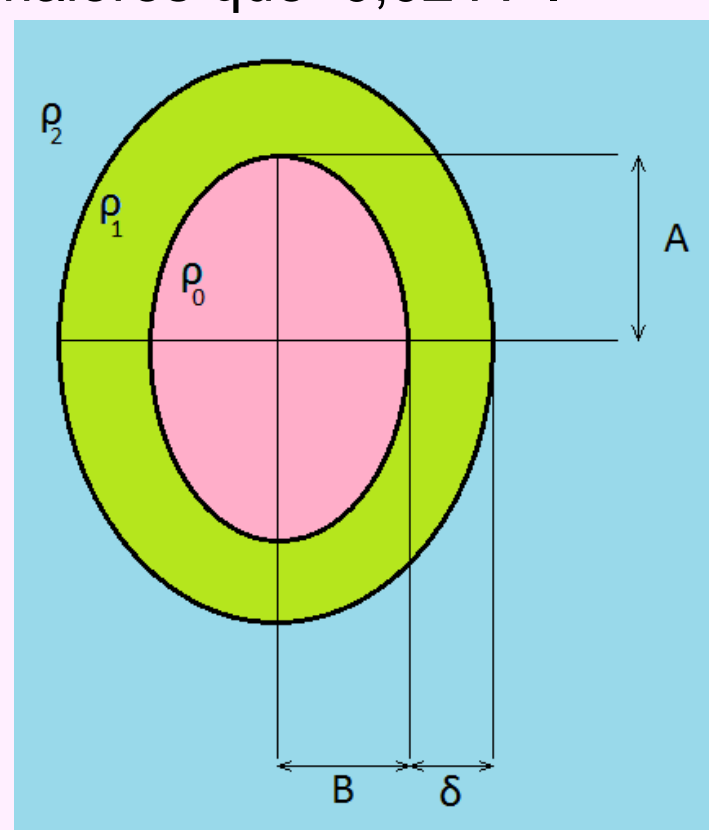


Figura 4. Modelo do elipsoide. A parte interna é a região apolar e a parte que a circunda é a camada polar. O solvente é representado em azul.

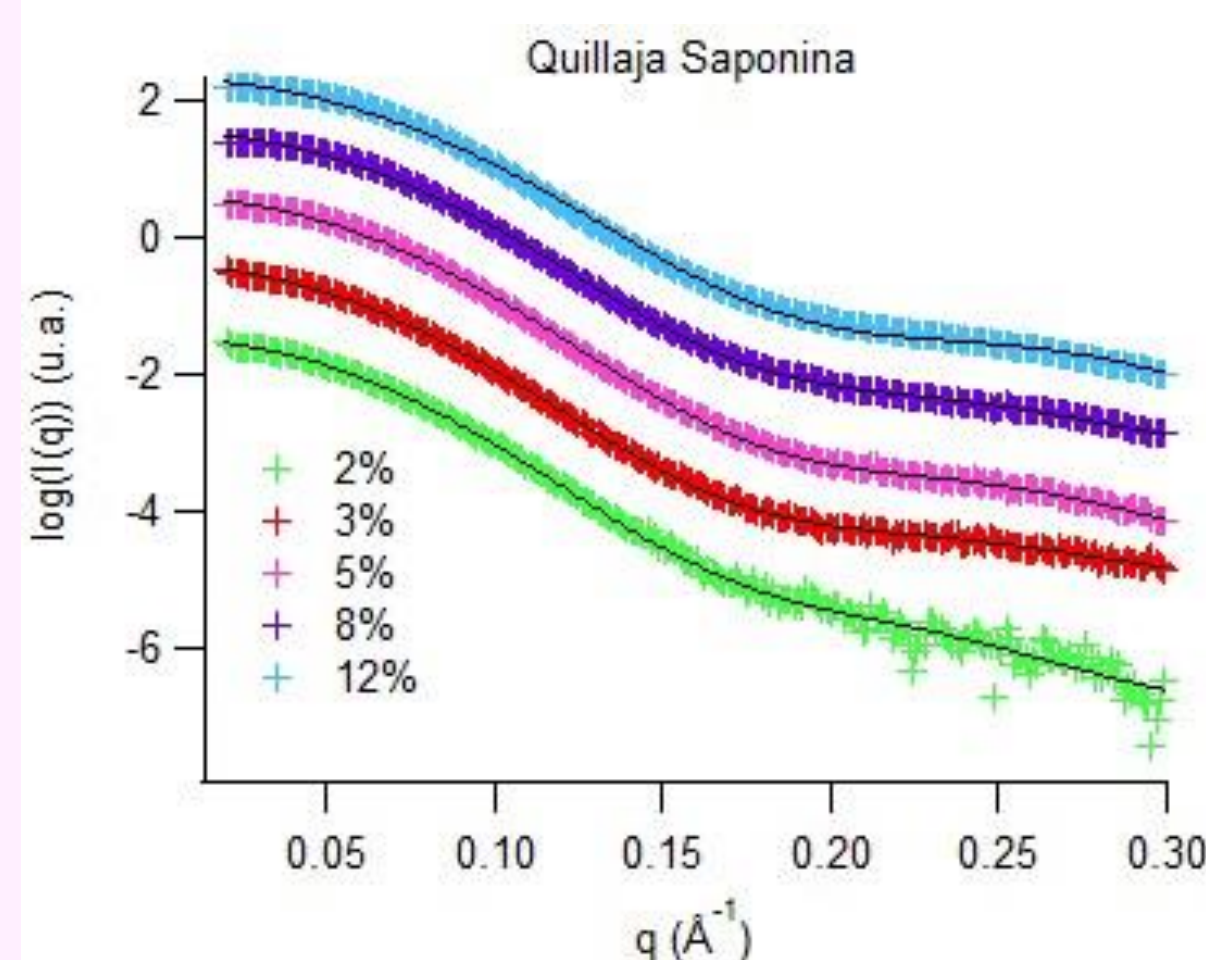


Figura 5. Ajustes do fator de forma de elipsoide às curvas

Objetivo

O objetivo dessa pesquisa é caracterizar as estruturas formadas pelas moléculas de QS em água, determinando seu tamanho, densidades eletrônicas e a interação entre as micelas, para diferentes concentrações, utilizando a técnica de espalhamento de raios x a baixos ângulos (SAXS).

Experimentos

Os experimentos foram realizados na linha de SAXS do síncrotron de Trieste, na Itália, com $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. As curvas foram corrigidas para transmissão e variações do feixe incidente. As amostras de QS foram estudadas nas concentrações de 2, 3, 5, 8 e 12% em peso de QS em água a pH 2. A Figura 3 mostra as curvas de espalhamento obtidas.

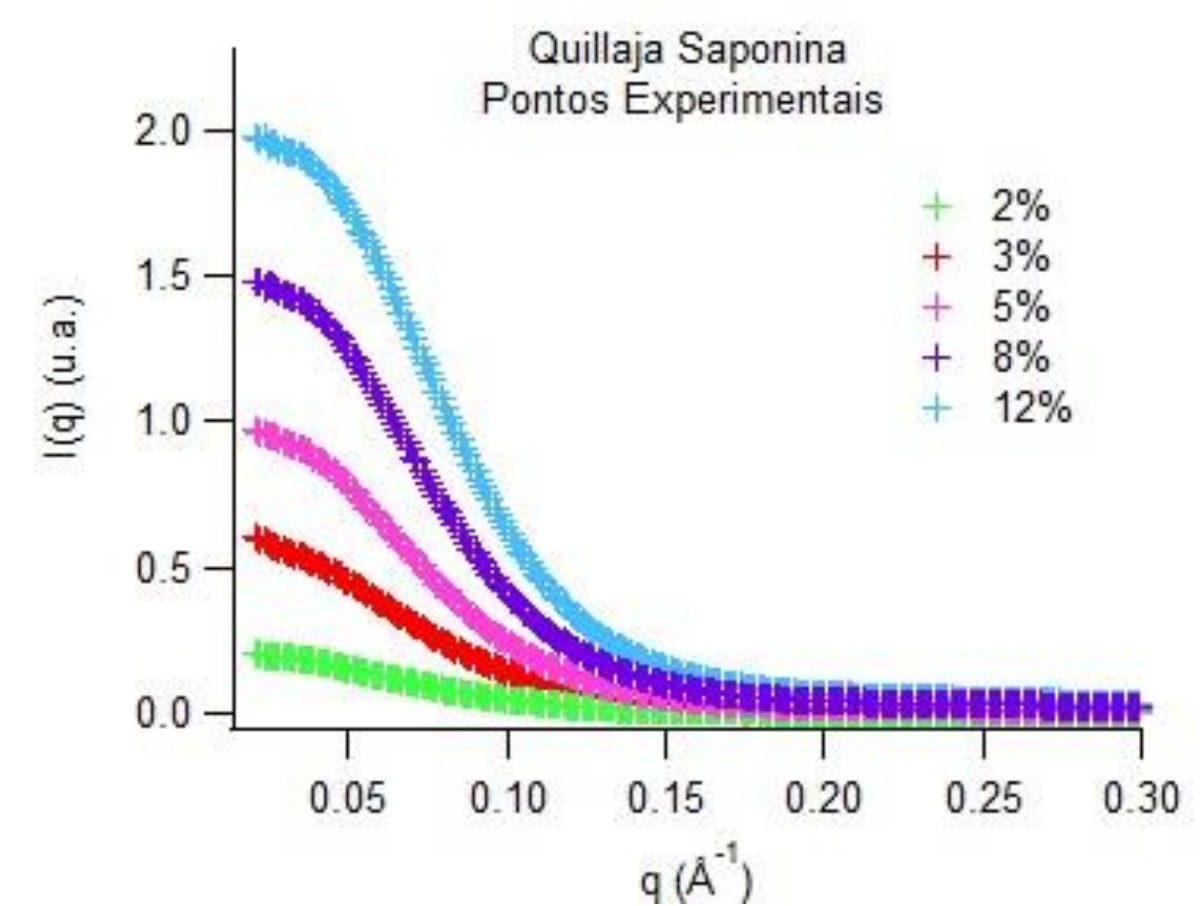


Figura 3 – Gráfico com os pontos experimentais da curva de espalhamento

A intensidade espalhada é dada por: [1]

$$I(q) = P(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \sin \beta d\beta d\alpha \times \left[\frac{4\pi}{3} \sum_{k=0}^1 (A + k\delta)(B + k\delta)(C + k\delta)(\rho_{k+1} - \rho_k) \times \Phi(Q\{(A + k\delta)^2 \sin^2 \alpha + (B + k\delta)^2 \cos^2 \alpha\} \sin^2 \beta + (C + k\delta)^2 \cos^2 \beta)^{1/2} \right]^2$$

Onde A, B e C são os eixos do elipsoide, $\phi(x) = 3 \frac{\sin(x) - x \cos(x)}{x^3}$, $q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$,

sendo 2θ o ângulo de espalhamento, δ é a espessura da camada polar, ρ_0 , ρ_1 e ρ_2 são as densidades eletrônicas da região apolar, polar e do solvente, respectivamente.

O cálculo leva em conta a média orientacional através das integrais em β e α .

Resultados

Parâmetro	2% QS	3% QS	5% QS	8% QS	12% QS
A (Å) ($\pm 0,5$)	8,8	7,1	9,0	13,0	12,5
B (Å) ($\pm 0,5$)	18,7	14,8	13,4	13,0	12,5
C (Å) ($\pm 0,5$)	17,8	18,6	18,7	17,0	12,5
δ (Å) ($\pm 0,5$)	20,0	20,1	19,2	18,3	18,0
ρ_1 (elétrons/Å ³)	0,429	0,431	0,431	0,437	0,414
ρ_2 (elétrons/Å ³)	0,338	0,340	0,340	0,342	0,339
Volume Parafínico (Å ³)	11 613	8 187	9 447	12 034	8 181
χ^2	2,7	6,5	17,4	22,7	7,29

Discussão

As micelas passam da forma elipsoidal para esférica com o aumento da concentração, concordando com simulações por dinâmica molecular, que mostraram uma diminuição da razão axial com o aumento do número de moléculas nas micelas.[2]

Medidas de potencial ζ indicaram o valor médio de -20 mV para todas as concentrações, confirmando a ausência de interação através da carga micelar, verificado por SAXS.

Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz indicam a presença de uma grande população de micelas de raio hidrodinâmico de aproximadamente 70 \AA , e um número muito pequeno de micelas maiores, não detectadas por SAXS.

Referências

- [1] Pedersen, J. S., Advances in Colloid and Interface Science 70, 1997, 171-210.
 [2] Pedebos, C., Pol-Fachin, L., Pons, R., Teixeira, C.V., Verli, H., Molecules, 2014, 19, 3744