

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).

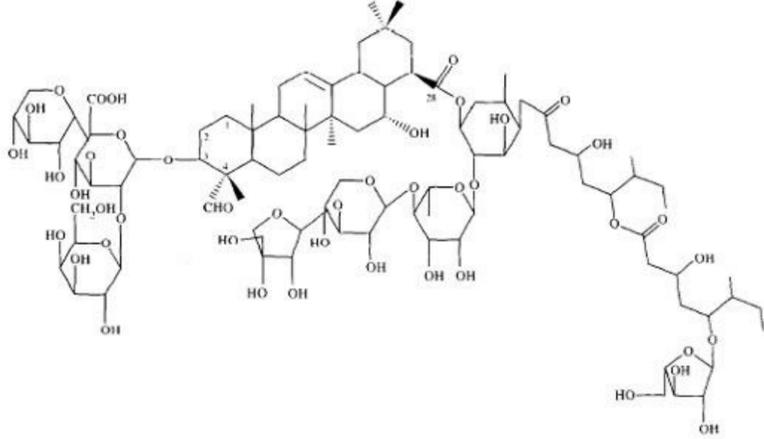


Figura 1 - Estrutura da molécula Quillaja saponina.



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  $\chi^2$ .

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  $\chi^2$ , foram utilizados pontos de  $q$  maiores que  $0,02 \text{ \AA}^{-1}$ .

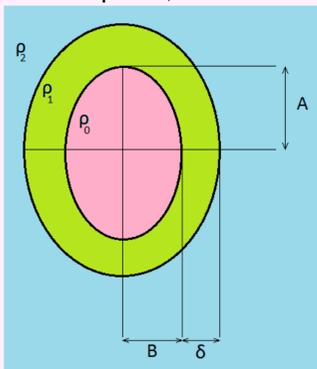


Figura 4. Modelo do elipsoide. A parte interna é a região apolar e a parte que a circunda é a camada polar. O solvente é representado em azul.

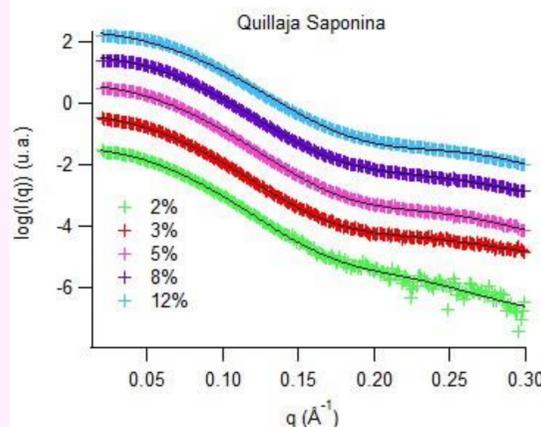


Figura 5. Ajustes do fator de forma de elipsoide às curvas

### 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.

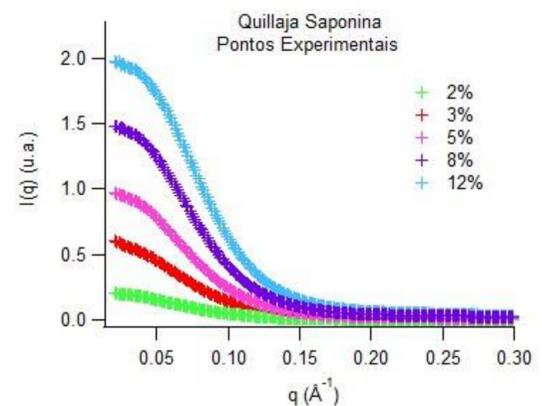


Figura 3 – Gráfico com os pontos experimentais da curva de espalhamento

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  $2\theta$  o ângulo de espalhamento,  $\delta$  é a espessura da camada polar,  $\rho_0$ ,  $\rho_1$  e  $\rho_2$  são as densidades eletrônicas da região apolar, polar e do solvente, respectivamente.

O cálculo leva em conta a média orientacional através das integrais em  $\beta$  e  $\alpha$ .

### 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
$\delta$ (Å) ( $\pm 0,5$ )	20,0	20,1	19,2	18,3	18,0
$\rho_1$ (elétrons/Å <sup>3</sup> )	0,429	0,431	0,431	0,437	0,414
$\rho_2$ (elétrons/Å <sup>3</sup> )	0,338	0,340	0,340	0,342	0,339
Volume Parafínico (Å <sup>3</sup> )	11 613	8 187	9 447	12 034	8 181
$\chi^2$	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  $\zeta$  indicaram o valor médio de  $-20 \text{ mV}$  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  $70 \text{ \AA}$ , 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