

# RETICULAÇÃO SUPRAMOLECULAR DE MICELAS GIGANTES

**Palavras-Chave:** [reologia], [coloides], [surfactante catiônico]

**Autores:**

**RAÍ ANTONIO SOARES DOS SANTOS [UNICAMP]**

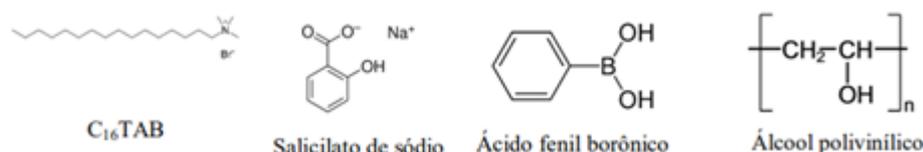
**Prof. Dr. EDVALDO SABADINI (orientador) [UNICAMP]**

## INTRODUÇÃO

A combinação em solução aquosa de surfactantes catiônicos com compostos aromáticos (co-solutos) pode resultar na formação de micelas que apresentam comprimentos de centenas de nanômetros, denominadas micelas gigantes. O crescimento do agregado está associado com a inserção do anel aromático entre as cabeças positivas das moléculas dos surfactantes, diminuindo assim a repulsão eletrostática entre elas. Este processo depende totalmente da estrutura molecular do co-soluto (planaridade, interações cátion-pi do anel, etc).<sup>[1]</sup>

Um grande desafio neste tema envolve o aumento da viscosidade das soluções de micelas gigantes e como este processo decorre. Normalmente, em sistemas poliméricos, isto pode ser feito pela introdução de algum grau de reticulação das cadeias. No entanto, processos de reticulação que ocorrem em micelas gigantes, devem levar em conta os aspectos supramoleculares do agregado.

O projeto consistiu em analisar um sistema de micelas gigantes, contendo o surfactante catiônico cloreto de cetil trimetil amônio, C<sub>16</sub>TAB, associado aos co-solutos salicilato de sódio (NaSal) e ácido fenilborônico (AFB), representados na Figura 1. Foram feitas amostras de micelas gigantes com diferentes pH's e proporções entre co-solutos. O álcool polivinílico, PVA, indicado na Figura 1, foi usado na tentativa de promover a reticulação das micelas gigantes.

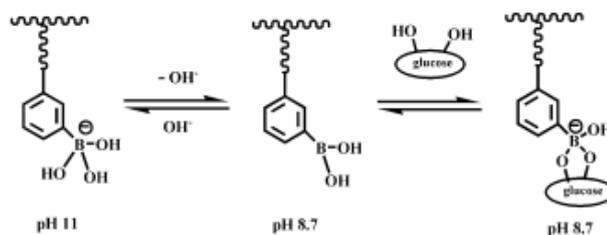


**Figura 1.** Representação das estruturas moleculares dos reagentes utilizados no projeto.

A literatura demonstra que ambos os co-solutos aromáticos são capazes de promover a formação de micelas gigantes<sup>[2,3]</sup>, porém existe competição termodinâmica favorecendo a entrada de salicilato entre as cadeias de C<sub>16</sub>TAB.

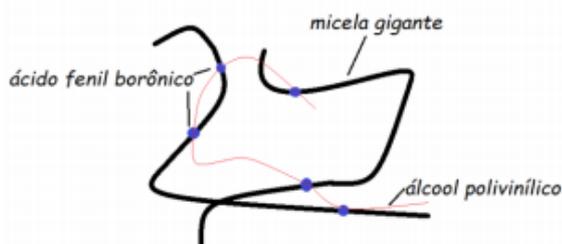
O AFB incorporado às micelas gigantes teria como objetivo promover a reticulação supramolecular, através de interações com grupos OH- do PVA. A interação do AFB incorporado

em micelas gigantes de C<sub>16</sub>TAB com hidroxilas de moléculas de glicose já foi demonstrada anteriormente (Figura 2).<sup>[4,5]</sup>



**Figura 2.** Representação da interação AFB com grupos hidroxila de glicose. Retirada da Referência<sup>[4]</sup>.

A Figura 3 contém uma representação esquemática do que é esperado para o sistema estudado no projeto. As micelas gigantes seriam formadas majoritariamente por conta da presença de salicilato e com pontos dopados de AFB, sendo que os últimos representariam os locais de interação com o polímero PVA, promovendo assim, uma reticulação supramolecular das micelas gigantes.



**Figura 3.** Representação das cadeias de micelas gigantes contendo AFB, reticuladas com PVA.

## METODOLOGIA

### a) Preparo de amostras

Os cálculos de cada componente foram ajustados de modo padronizado, através de planilhas no Excel. Soluções-estoque 200 mmol kg<sup>-1</sup> de C<sub>16</sub>TAB e 200 mmol kg<sup>-1</sup> de NaSal foram preparadas para os sistemas de micela gigante. Para o caso de AFB, o sólido foi inserido em dessecador para posterior utilização. Água deionizada foi utilizada como solvente e cada uma das amostras possui 50g. Devido à baixa solubilidade de AFB em água e maior afinidade com C<sub>16</sub>TAB, o procedimento foi dividido em duas etapas, com dias alternados.

Cerca de 25g da solução-estoque de C<sub>16</sub>TAB 200 mmol kg<sup>-1</sup> foi adicionado em diferentes recipientes. Posteriormente, em todas as amostras foi adicionado água em diferentes proporções, de acordo com a planilha elaborada. O intuito da adição variada foi para que as concentrações de surfactante e co-solutos se mantivessem ajustadas em 50g. Desta maneira, as amostras de menor concentração de NaSal (solução-estoque) tiveram maior quantidade de água adicionada. A

seguir, adicionou-se AFB (sólido anidro), de acordo com o indicado na planilha. Cada amostra ficou sob regime de agitação magnética por dois dias, utilizando uma chapa multipontos.

Após esta etapa. Foi adicionado o conteúdo da solução estoque de NaSal 200 mmol kg<sup>-1</sup>: através de balança analítica.

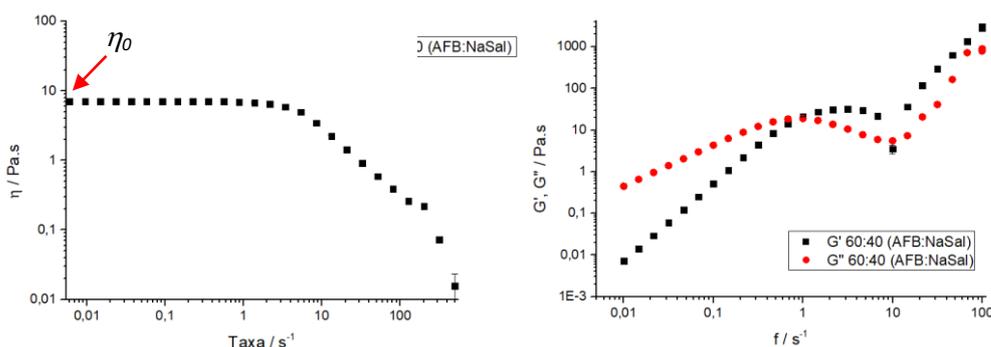
Através de pHmetro eletrônico, usando soluções de ácido e base, o pH das soluções foram ajustadas nos valores desejados (6, 8, 10 e 12).

#### b) Estudos reológicos

Após o procedimento de preparo ser completado, as análises de reologia foram realizadas no reômetro Mars III. Nesta etapa, cada uma das amostras foi analisada através da geometria Z41 e recipiente copo Z43.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais dados obtidos após a análise reológica foram sobre as curvas de fluxo e ensaios oscilatórios de frequência para as amostras de micelas gigantes mistas, exemplificados nas Figuras 4.



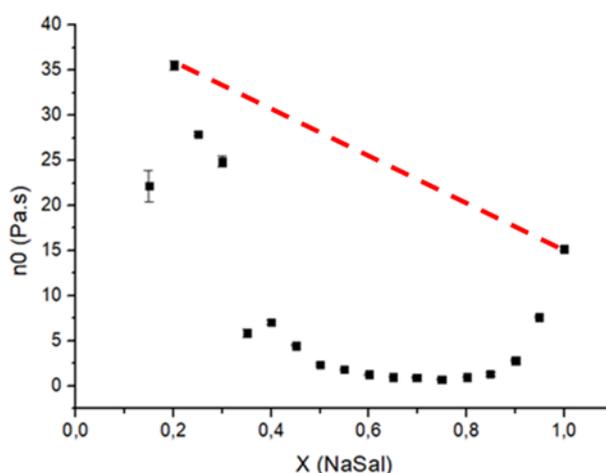
**Figura 4.** Exemplos obtidos experimentalmente de curva de fluxo (à esquerda) e oscilatório de frequência (à direita). Os dados correspondem à amostra de proporção 60:40 entre os co-solutos aromáticos AFB:NaSal, em que solução equimolar de 100 mol Kg<sup>-1</sup> de surfactante e co-soluto foram usadas. A viscosidade no platô newtoniano está indicada pela seta.

A curva de fluxo reflete o perfil pseudoplástico das micelas gigantes, em que um parâmetro um parâmetro característico é o valor da viscosidade da solução no platô,  $\eta_0$ . Este padrão reológico é devido ao sistema estar entrelaçado e conseguir manter esta organização até a taxa de cisalhamento crítica, em que as micelas gigantes irão se alinhar ao fluxo e, por conseguinte, escoar. [6]

Para o ensaio oscilatório de frequência (Figura 4 a direita), em que o módulo elástico ( $G'$ ) e o módulo viscoso ( $G''$ ) estão em função da frequência, foi possível observar para cada amostra o perfil de micelas gigantes: em menores frequências, o módulo viscoso é inferior ao módulo

elástico, no entanto, na medida em que a frequência aumenta, há um ponto de cruzamento a partir do qual,  $G' > G''$ . Desta maneira, com o reômetro aplicando energia ao sistema, as micelas gigantes dissipam energia principalmente através do mecanismo de reptação, em baixas frequências (contribuindo mais para  $G''$ ). O incremento da frequência da excitação mecânica faz a reptação ocorrer em menor amplitude. Assim, as cadeias passam a armazenar energia, contribuindo para o módulo  $G'$ . Este é o processo clássico para soluções poliméricas entrelaçadas, mas no caso das micelas gigantes, o agregado está em um processo dinâmico de quebra - recombinação, conferindo um comportamento reológico único, como mostrado na Figura 6 a direita. [7]

Na Figura 5, é apresentado o gráfico de  $\eta_0$  das soluções equimolares entre surfactante e co-soluto  $100 \text{ mmol kg}^{-1}$ , em função da fração molar dos dois aromáticos, em pH 8, mostrando grandes desvios da idealidade.



**Figura 5.** Viscosidade no platô newtoniano em função da fração molar do co-soluto NaSal, para as soluções equimolar entre surfactante e co-soluto ( $100 \text{ mmol kg}^{-1}$ ). A linha vermelha representa a o comportamento reológico se o sistema se comportasse idealmente.

O AFB possui pKa em torno de 8,7 [1], portanto, a partir de pH 8,7 é esperado que mais de 50% das espécies apresentem com carga negativa. [4] Assim, no pH 8, haverá maior concentração da espécie neutra do AFB, sendo que a complexidade para o entendimento do comportamento reológico é ainda maior, uma vez que haverá três espécies aromáticas interagindo no ambiente micelar. Os estudos nos extremos de pH (6 e 12) não mostraram comparativamente aos estudos em pH 8, grandes variações no comportamento reológico.

Por fim, foi investigado o efeito da adição de PVA no comportamento reológico. Observou-se que com a adição do polímero, observou-se a formação de precipitado e drástica diminuição da viscosidade. Possivelmente o PVA está removendo o AFB das micelas, da mesma forma que é observado para a glicose [3,4,5]. A forte interação entre os dois componentes resulta na formação de um sólido insolúvel. Portanto, para que a reticulação supramolecular seja possível, será necessário investigar outros possíveis polímero que não interagem tão fortemente com o AFB.

## CONCLUSÕES

A combinação de C<sub>16</sub>TAB com os dois co-solutos aromáticos, salicilato de sódio e ácido fenilborônico, resultou na formação de micelas gigantes mistas. O comportamento reológico caracterizado pelas curvas de fluxo e pelos ensaios de oscilação de frequência revelaram o comportamento característico das micelas gigantes. Como o pKa do AFB é de 8,7, na faixa de pH estudada, foi possível investigar os efeitos do AFB na forma neutra e negativa. No entanto, não foi observada grande variação do comportamento reológico, em relação ao pH 8.

Na investigação sobre a reticulação das micelas gigantes por PVA, observou-se que a forte interação do polímero pelo AFB, resultou na precipitação dos componentes, resultado na diminuição da viscosidade das soluções.

---

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Ito, T. H.; Miranda, P. C. M. L.; Morgon, N. H.; Heerdt, G.; Dreiss, C. A.; Sabadini, E., *Langmuir*, **2014**, 30, 11535–1154.
- [2] Huang, Q.; Wang, L.; Yu, H.; Ur-Rahman, K., *J. Control. Release*, **2019**, 305, 50–64.
- [3] Rodrigues, R. K.; da Silva, M. A.; Sabadini, E. *Langmuir*, **2008**, 24, 13875-13879.
- [4] Jin, Q.; Lv, L-P; Liu, G-Y; Xu, J-P, Ji, J., *Polymer*, **2000**, 51, 3068-3074.
- [5] Ma, R.; Yang, H.; Li, Z.; Liu, G.; Sun, X; Liu, X.; An, Y.; Shi, L., *Biomacromolecules*, **2012**, 13, 3409–3417.
- [6] Han, Y.; Feng, Y.; Sun, H.; Li, Z.; Han, Y.; Hongyan Wang, H., *J. Phys Chem. B*, **2011** 115, 6893-6902.
- [7] Calabrese, M.A.; Rogers, S.A.; Murphy, R.P.; Wagner, N.J., *J. Rheol.*, **2015**, 59,1299–1328.