

ESTRUTURAS DE AGREGADOS FORMADAS POR POLÍMEROS, SURFACTANTES E ÓLEOS ESSENCIAIS COM ATIVIDADE REPELENTE E LARVICIDA CONTRA *Aedes aegypti*

Aluna: Gabriela Oliva Fonseca
Orientador: Profa. Dra. Ana Maria Percebom

Introdução

Este projeto envolveu o estudo do efeito da adição de óleos na estrutura líquido-cristalina interna de agregados Núcleo-Casca, formados por sais complexos de um surfactante catiônico + copolímero com um bloco aniônico e outro bloco neutro. Óleos naturais com propriedades repelentes e larvicidas também foram utilizados, porém, apesar de serem muito importantes devido à preocupação atual em relação ao mosquito *Aedes aegypti*, estes óleos têm um efeito de curta duração por serem muito voláteis. Desta forma, o projeto busca avaliar a capacidade destes agregados de incorporarem e liberarem controladamente os óleos essenciais.

Objetivos

O principal objetivo foi o estudo das estruturas destes agregados Núcleo-Casca e como elas são afetadas quando são carregadas com substâncias hidrofóbicas. Para isso, foram utilizados óleos essenciais naturais com atividade de repelente e larvicida contra o mosquito *Aedes aegypti*. Desta forma, foi possível explorar o potencial destes agregados para incorporação de moléculas hidrofóbicas em meio aquoso, assim como sua posterior liberação prolongada.

Metodologia

Preparo do sal complexo: Foi utilizado o surfactante catiônico cloreto de hexadeciltrimetilamônio, CTAC, além de copolímeros dibloco de poli ácido metacrílico-*b*-polióxido de etileno, PMAA_m-*b*-PEO_n. Foram comparados diferentes copolímeros com diferentes graus de polimerização *m* e *n*, ou seja, variando o comprimento dos blocos. Realizou-se o cálculo da razão estequiométrica entre as moléculas de surfactante catiônico e os monômeros aniônicos de ácido metacrílico. Esta mistura estequiométrica foi utilizada para obtenção do sal complexo CTAPMA-*b*-PEG. Desta forma, chegou-se à auto-associação do sal na forma de agregados núcleo-casca [1]. Com base na capacidade de incorporação, foram selecionados os copolímeros PMAA₃₅-*b*-PEO₂₅ e PMAA₄₇₇-*b*-PEO₆₉₈ para os preparos das soluções.

Incorporação dos óleos essenciais: foram testados diferentes métodos, a fim de encontrar a forma que combine maior eficiência de incorporação e maior estabilidade. Observou-se que o gotejamento lento do óleo essencial sobre a solução de sal complexo sob agitação magnética, é suficiente para garantir a incorporação de substâncias hidrofóbicas, sem a necessidade de uso de métodos mais energéticos como ultrassom ou agitação mecânica. Para comparação, foi realizada a adição do óleo a água pura, à solução de surfactante sem a adição do polímero, e a dispersões dos sais complexos CTAPMA₃₅-*b*-PEG₂₅ e CTAPMA₄₇₇-*b*-PEG₆₉₈. As concentrações máximas de incorporação a estas soluções foram de 0,39%, 0,41%, 6,8% e 6,12%, respectivamente. Devido a isso, o óleo de laranja foi estudado apenas em soluções contendo os complexos destes polímeros com o surfactante CTAC. Para isso,

foram preparadas soluções de sal complexo com diferentes concentrações de óleo de laranja até sua incorporação máxima. Estas amostras foram utilizadas nas etapas seguintes.

Caracterização: para caracterizar as estruturas formadas, as amostras foram analisadas principalmente através de duas técnicas: Espalhamento de luz dinâmico (DLS), para obtenção do raio hidrodinâmico, e espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), para indicação da organização das moléculas de surfactante no interior do núcleo do agregado. No caso de formação de cristal-líquido, foi possível identificar a estrutura cristalina. Estes dados permitiram sistematizar e compreender o efeito do método de preparo e da adição dos óleos essenciais na estrutura dos agregados formados.

Análise dos Resultados: os melhores agregados formados foram com o complexo de CTAC e os copolímeros PMAA_m-*b*-PEO_n. O óleo de laranja apresentou maior incorporação nessas estruturas do que em soluções contendo apenas surfactante. De acordo com as curvas de SAXS obtidas, foi possível avaliar se a solução observada poderia ser considerada um cristal líquido ou não. Avaliou-se, primeiramente, a solução de CTAPMA₄₇₇-*b*-PEG₆₉₈, a qual apresentou micelas bem organizadas, com organização cúbica. Dessa forma, essa solução pôde ser caracterizada como um cristal líquido, identificados pela presença de 3 picos no gráfico gerado. Foi possível avaliar também a mesma solução com a adição do óleo de laranja. Diferentes concentrações de óleo foram estudadas, sendo elas de 2 % a 6,12 %. No gráfico gerado, as micelas se encontraram mais separadas, não aparentando ser um cristal líquido. Para a menor incorporação, a distância entre as micelas foi de 4,20 nm e para a maior incorporação, a distância foi de 5,26 nm.

Conclusões

O estudo teórico permitiu uma maior compreensão das estruturas dos agregados Núcleo-Casca, além da forma como esses agregados são afetados quando carregados com substâncias hidrofóbicas. Foi possível realizar o preparo de diferentes sais complexos, mesclando polímeros/surfactantes diferentes.

As estruturas com melhores formações foram selecionadas e utilizadas para incorporação com um dos óleos essenciais disponíveis, o óleo de laranja. Incorporações máximas e intermediárias do óleo foram realizadas e, além disso, também foi estudada a incorporação do óleo apenas em água ou na solução de CTAC e água. As curvas de SAXS e os dados de DLS também foram estudados para melhor compreensão das estruturas formadas.

Ainda será necessário realizar os experimentos com outros óleos essenciais, estudando suas diferenças quando comparados com o óleo de laranja já testado. Além disso, é importante que haja uma avaliação da duração da liberação dos voláteis na formulação definida como mais eficiente, podendo levar ao envio dessas formulações para a FIOCRUZ com finalidade de testes que as avaliem como repelente e larvicida, principalmente em termos de eficácia e de duração do efeito.

Referências

1 - VITORAZI, L.; Berret, J.-F.; Loh, W. Self-Assembly of Complex Salts of Cationic Surfactants and Anionic-Neutral Block Copolymers. Dispersions with Liquid-Crystalline Internal Structure. *Langmuir* 2013, 29, 14024–14033.