INFLUÊNCIA DO CONFINAMENTO ESTRUTURAL NA CINÉTICA QUÍMICA: ESTUDO DE REAÇÕES EM MICELAS GIGANTES REVERSAS

Palavras-Chave: CINÉTICA, MICELAS GIGANTES REVERSAS, NANORREATORES, REAÇÕES CONFINADAS

Autores(as):
THIAGO PEREIRA GALVÃO, IQ – UNICAMP
Dra. HILDA CAMILA NASCIMENTO NOGUEIRA (coorientadora), IQ – UNICAMP
Prof. Dr. EDVALDO SABADINI (orientador), IQ – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Nanorreatores formados por sistemas auto-organizados são ambientes confinados nos quais as reações ocorrem com pouco ou nenhum solvente. Deste modo, a utilização destes sistemas como *soft-templates* abre novas possibilidades para o desenvolvimento de processos em ambientes espacialmente restritos[1-3]. Especialmente as micelas reversas, que são amplamente conhecidos na catálise micelar, ganharam importância por apresentar vantagens como aumento da taxa de reação, seletividade aprimorada e aplicações para uma diversidade de reações[4]. No entanto, a literatura é majoritariamente focada em nanorreatores micelares esféricos e o impacto potencial da anisotropia das reações permanece inexplorado. Neste sentido, a utilização de micelas gigantes reversas (MGRs) surge como um meio reacional a ser explorado para o estudo das implicações do confinamento nas reações químicas.

As MGRs são sistemas compostos, em sua maioria, pelo fosfolipídeo lecitina (**Figura 1A**), um solvente orgânico e água. Tipicamente, a adição de uma quantidade mínima de água promove a alteração da geometria da molécula anfifílica, favorecendo a formação de cilindros. A principal força que estabiliza essas micelas é a ligação de hidrogênio entre os grupos hidrofílicos do surfactante e da água (**Figura 1B**). Para simplificarmos o entendimento, a quantidade de água adicionada é representada pelo parâmetro W_0, que se trata da razão molar água/surfactante.

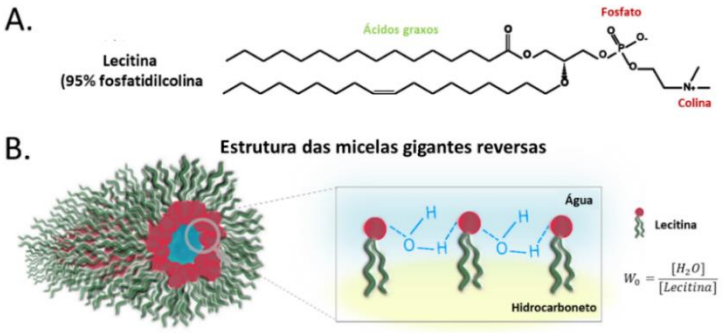

Figura 1 – (NOGUEIRA, 2025). A) Estrutura da fosfatidilcolina, principal componente de lecitina (95%). B) Representação esquemática da estrutura das micelas gigantes reversas.

As propriedades das MGRs dependem do W_0 e do solvente que constitui o meio contínuo[5-7]. Foi demonstrado que a energia coesiva do hidrocarboneto impacta no diâmetro do canal das MGRs e, no seu limite de expansão[8]. Dessa forma, a possibilidade de manipular o ambiente aquoso confinado permite-nos avaliar a influência do grau de confinamento nos mecanismos de reação. Assim, a escolha do hidrocarboneto permite modificar as características do nanorreator, visando atender às necessidades específicas de diferentes reações.

Para avaliar a influência do confinamento estrutural na cinética química foi escolhida a reação de descoramento do indicador violeta cristal (CV, do inglês *Crystal violet*), que, em solução, na sua forma catiônica (CV^+), apresenta coloração roxa intensa (caracterizada por uma absorbância com máximo em 584 nm), e, em meio básico, ao reagir com OH^- forma-se um carbinol incolor (CVOH), conforme ilustra a **Figura 2**. A literatura discute diferentes formas de alteração da taxa na qual esta reação acontece[9]. Entretanto, o efeito do confinamento sobre a cinética dessa reação permanece inexplorado.

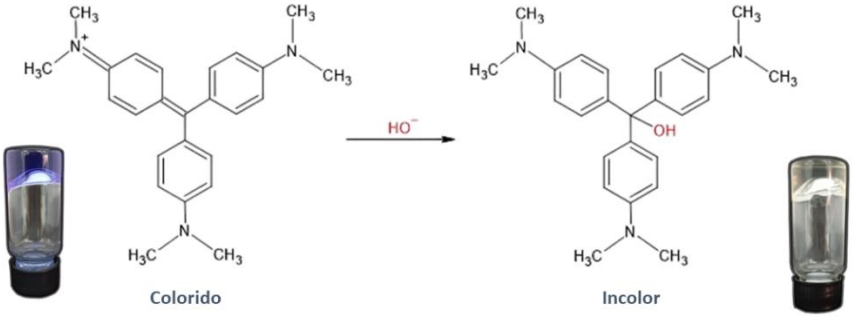

Figura 2 – Reação de adição nucleofílica da hidroxila ao violeta cristal, formando um carbinol incolor.

Dessa forma, o presente projeto de pesquisa propõe a investigação da influência de diferentes graus de confinamento estrutural sobre a taxa de reação utilizando a adição nucleofílica do CV como sistema modelo. Para tal, as reações serão realizadas nos canais aquosos das MGRs formadas em hidrocarbonetos de diferentes energias coesivas. Uma vez bem-sucedida, a investigação do papel do confinamento na cinética reacional proporciona uma oportunidade de avanço na compreensão das relações entre estrutura e propriedades em sistemas nanoestruturado.

METODOLOGIA:

Preparação dos sistemas e reações

A lecitina de soja (composta por 95% de fosfatidilcolina) foi dissolvida nos solventes orgânicos octano, nonano, decano e undecano sob agitação magnética por aproximadamente 3 horas em temperatura ambiente. Após a solubilização dos sistemas, foi adicionada a solução aquosa de CV^+, de acordo com o $W_0 = [Água]/[Lecitina] = 3$, seguida por agitação suave *overnight*, e temperatura constante, para completa homogeneização. A massa total das soluções foi calculada com base no diagrama de fases proposto por Angelico e o número de mols foi mantido fixo para cada sistema[10].

Desta forma, obtivemos sistemas de MGRs formadas em octano, nonano, decano e undecano, fixando a quantidade de solução de CV^+ em $W_0 = 3$. A concentração de lecitina foi fixada em 1,3 mM, as concentrações dos solventes, em 35 mM, e a solução de CV^+ em 20 mM. A reação foi feita a partir da geração de gás amônia (NH_3), geradora de OH^-, a partir do aquecimento de 10 mL de uma solução de hidróxido de amônio P.A (NH_4OH). A amônia produzida foi armazenada em um frasco *Schlenk*, saturando-o por 30 minutos, e em seguida, permeando este gás em cada sistema analisado

Para avaliarmos a potencialidade do uso das MGRs como nanorreatores realizou-se as reações nos sistemas preparados, bem como em uma solução aquosa de CV^+ (portanto em volume livre), contendo a mesma quantidade de cristal violeta das MGRs.

Reologia

As medidas foram realizadas utilizando os reômetros Haake MARS 40 e 60 com geometria placa-placa com 35 mm de diâmetro. A temperatura foi controlada a 25 °C utilizando banho termostático e sistema Peltier. Um *solvente trap* foi utilizado para minimizar a evaporação de solvente dos sistemas. Os experimentos oscilatórios foram realizados na região de viscoelasticidade linear, determinada por medições de varredura de amplitude de deformação, na faixa de 10^{-2} a 10^{1} Pa. A varredura de frequência foi realizada com tensão de cisalhamento constante igual a 0,5 Pa de 10^{-2} a 10^{2} Hz. As curvas de fluxo foram obtidas na faixa de taxa de cisalhamento de 10^{-2} a 10^{2} s^{-1}.

Espectroscopia UV-Vis

Os sistemas foram analisados em um espectrofotômetro UV-Vis 8453 Hewlett Packard no comprimento de onda de 584 nm em cubetas de vidro e de quartzo com caminho óptico de 10 mm. A temperatura foi mantida em 25 °C. Durante o monitoramento da cinética, os espectros foram coletados durante cerca de 10 horas a cada 10 min

enquanto os sistemas estavam expostos à amônia com a utilização de um frasco *Schlenk* saturado. A mudança de cor dos sistemas ocorre a medida que a amônia difunde pelo sistema. Portanto, as variações nas intensidades de absorbância estão relacionadas com a área sondada pelo espectrofotômetro, conforme ilustrado na **Figura 3**.

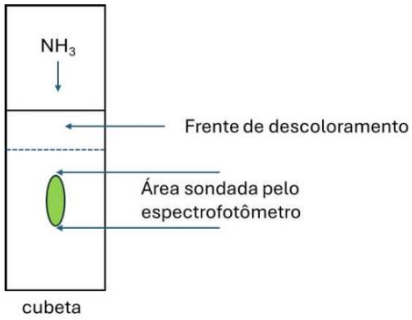

Figura 3 – Representação do avanço da amônia gasosa nas MGRs com a indicação da área da cubeta analisada pelo espectrofotômetro.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Inicialmente, para verificarmos a potencialidade das MGRs como nanorreatores, foi feito um experimento no qual duas cubetas foram expostas ao gás amônia simultaneamente, a primeira contendo o sistema de MGRs em octano $W_0 = 3$ e a segunda, uma solução aquosa de CV^+, ambas com a mesma quantidade. Observa-se na **Figura 4** que após 3 horas formou-se uma interface de descoramento no sistema de MGRs, enquanto a solução aquosa permaneceu inalterada, indicando que a reação é de fato acelerada nos meios confinados.

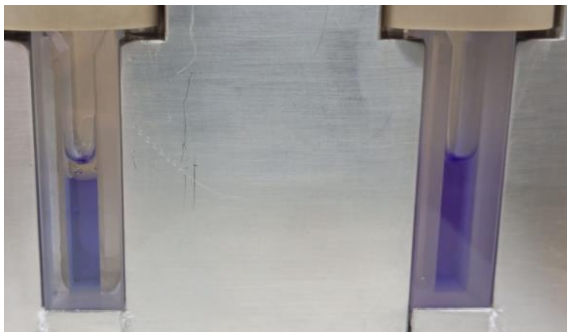

Figura 4 – Teste qualitativo de permeação da amônia em MGR formada em octano, com $W_0 = 3$ (esquerda) e em solução aquosa (direita). Foto tirada 3 horas após o início do descoramento

Além disso, avaliou-se o efeito de modularmos a estrutura das MGRs utilizando diferentes alcanos lineares na cinética da reação. Foram preparados sistemas compreendendo do octano ao undecano e, em seguida, eles foram expostos ao gás amônia (NH_3), conforme é mostrado na **Figura 5A**, obtendo-se os sistemas mostrados antes e após a reação na **Figura 5B**

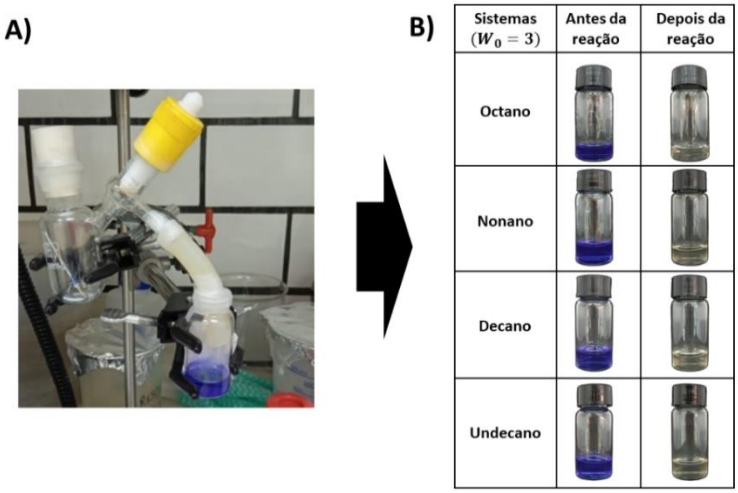

Figura 5 – A) Permeação do gás amônia sobre os sistemas de MGRs. B) Sistemas de MGRs antes após a reação de descoramento do violeta cristal

A caracterização dos sistemas foi realizada a partir de medidas reológicas antes e após a reação. Analisando os gráficos da **Figura 6**, vemos que as curvas de fluxo indicam a tendência esperada, onde as MGRs formadas em alcanos de maior cadeia (maior energia coesiva) apresentam menor viscosidade devido à diminuição do diâmetro do canal aquoso[8]. Caso a reação tivesse causado desorganização ou ruptura nas interações das micelas, isso se refletiria em curvas de fluxo distintas. Como os dados de viscosidade se mostram mesma ordem de grandeza antes e após a reação, é possível inferir que reação não altera as propriedades das MGRs, indicando a sua efetividade como nanorreator.

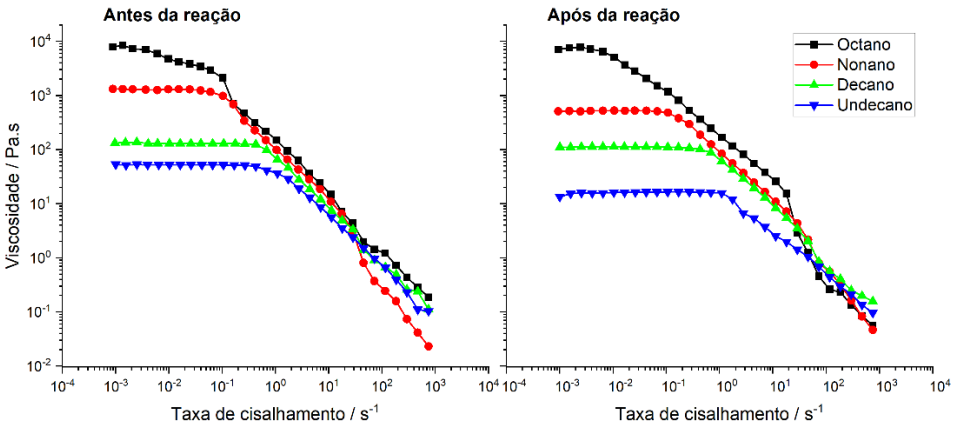

Figura 6 – Curvas de fluxo dos sistemas antes da reação (esquerda) e após a reação (direita)

Em seguida, foi feito o monitoramento *in situ* da cinética a partir da espectroscopia no UV-Vis. Por meio da diminuição da banda de absorção do violeta cristal (584 nm) foi possível monitorar o seu consumo. Os sistemas preparados foram monitorados no UV-Vis por cerca de 5 – 8 h. A **Figura 7A** mostra o decaimento da banda de absorção em referente a amostra de octano $W_0 = 3$, mostrando que em t = 0 temos a absorbância máxima em 584 nm, e em t = 290 min, ela chega a zero. Em complemento, observa-se na **Figura 7B** as curvas de absorbância em 584 nm em função do tempo, onde, do octano ao decano, a absorbância mínima é atingida em torno de 3 – 5 h, enquanto o undecano leva aproximadamente 8 h. O processo pode ser dividido em duas partes; um longo platô, seguindo de um rápido decaimento. Na primeira etapa, a amônia difunde através do solvente, até atingir a região de amostragem do espectrofotômetro. Isto indica que a difusão da amônia depende das propriedades intrínsecas do alcano utilizado, onde aqueles de maior viscosidade (os alcanos de maior cadeia carbônica, conforme mostra a **Tabela 1**) tendem a dificultar a permeação do gás no sistema, atingindo maiores tempos de reação. As taxas de reação observadas após os platôs, sugerem que as reações ocorrem mais rápido no octano que em relação ao undecano. No entanto, o efeito do confinamento das MGRs não é o único fator que influencia a cinética reacional, mas sim um conjunto de fatores que ainda precisam ser explorados.

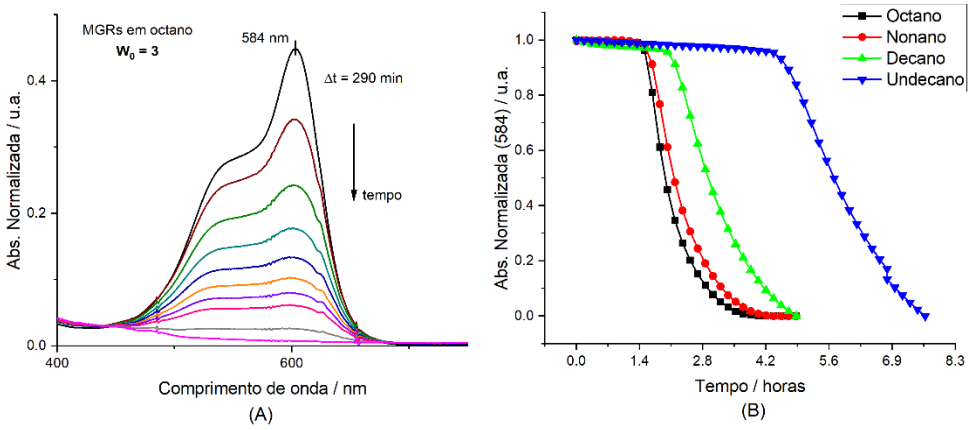

Figura 8 – A) Espectros lidos no decorrer do tempo de permeação da amônia sobre MGRs em octano $W_0 = 3$. B) Curva de decaimento da absorbância em 584 nm em função do tempo de reação (em horas).

Alcano	Viscosidade a 20 °C ($g.cm^{-1}.s^{-1}$)
Octano	0,550
Nonano	0,714
Decano	0,914
Undecano	1,155

Tabela 1 – (LIMA NETO et al., 2010). Dados de viscosidade cinemática dos solventes utilizados

CONCLUSÕES:

Os resultados demonstraram que as micelas gigantes reversas (MGRs) atuam como nanorreatores eficientes, acelerando significativamente a reação de descoramento do violeta cristal (CV) em comparação com o meio aquoso livre. A reologia confirmou a estabilidade estrutural das MGRs após a reação, enquanto os dados de UV-Vis sugerem que o confinamento proporcionado pelas MGRs altera a cinética reacional, no entanto, deve-se considerar que as propriedades do meio contínuo influenciam na taxa de difusão do gás amônia pelos sistemas.

BIBLIOGRAFIA

1. Evans, D. A. & Evans, J. S. Host-guest interactions influence stability of the rebek ‘tennis ball’ dimer complex. Journal of Organic Chemistry 63, 8027–8030 (1998).
2. Miners, S. A., Rance, G. A. & Khlobystov, A. N. Chemical reactions confined within carbon nanotubes. Chem Soc Rev 45, 4727–4746 (2016).
3. Vriezema, D. M. et al. Self-Assembled Nanoreactors. Chem Rev 105, 1445–1490 (2005).
4. Shen, T. et al. Historical Perspective Recent advances on micellar catalysis in water. (2020) doi:10.1016/j.cis.2020.102299.
5. Scartazzini, R. & Luisi, P. L. Organogels from lecithins. J Phys Chem 92, 829–833 (1988).
6. Palazzo, G. Wormlike reverse micelles. Soft Matter 9, 10668–10677 (2013).
7. Nogueira, H.C.N., Silva, L.C.E., Plivelic, T.S., Lutz-Bueno, V. & Sabadini, E. Alkane selection as a critical factor in structuring reverse wormlike micelles. J. Colloid Interface Sci. 684, 170–180 (2025). https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.01.085
8. Nogueira, H. C. N., da Rocha, D. A. V. F. & Sabadini, E. Probing water mobility in confining channels of reverse wormlike micelles. Chemical Communications 59, 5391–5394 (2023).
9. Yes, R., Talman, im, Göktürk, S. & Tunçay, M. Kinetic cosolvent effects on the alkaline fading of crystal violet in the presence of sodium dodecyl sulfate micelles. Physicochem. Eng. Aspects 270, 72–77 (2005).
10. Angelico, R.; Ceglie, A.; Colafemmina, G.; Delfine, F.; Olsson, U.; Palazzo, G. Phase Behavior of the Lecithin/Water/Isooctane and Lecithin/Water/Decane Systems. Langmuir 2004, 20 (3), 619–631. https://doi.org/10.1021/la035603d.
11. Lima Neto, E. G.; Silva, G. P.; Almeida, S. S.; Oliveira, R. P. S.; Marques, J. J.; Silva, G. F. da. Estimativa da viscosidade de hidrocarbonetos presentes no petróleo utilizando contribuição de grupo. In: VI Congresso Nacional de Engenharia Mecânica – CONEM, 2010, Campina Grande. Anais [...]. Campina Grande: ABCM, 2010
12. Nogueira, H. C. N. Reações em meios confinado de micelas gigantes reversas. 2025. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2025.