

Síntese de nanoblendas polidiacetileno/copolímero tribloco L64 e sua termodinâmica de interação com surfactantes piridínicos

Anne Caroline Guimarães Veloso (PG), Beatriz M. Fontoura (IC), Maria do Carmo Hespagnol da Silva (PQ), Luis Henrique Mendes da Silva (PQ) *luhen@ufv.br

Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa

Palavras Chave: Nanoblenda, PDA, HDP, DPC, ITC.

Introdução

Polidiacetilenos (PDAs) são polímeros conjugados, formados a partir da reação de adição 1,4 de monômeros de diacetileno sob radiação ultravioleta. Após polimerização, as estruturas formadas desenvolvem coloração azul. Esta coloração pode ser modificada para vermelho, através de estímulos como pH, temperatura e surfactantes. Esta propriedade crômica viabiliza o uso deste material como um sensor. O presente trabalho propõe a síntese de uma nanoestrutura formada por PDA e o copolímero poli(óxido de etileno)₁₃-poli(óxido de propileno)₃₀-poli(óxido de etileno)₁₃, denominado L64. Foi também investigada a termodinâmica de interação intermolecular da nanoblenda com o surfactante (surf) cloreto de hexadecilpiridínio (HDP, CH₃(CH₂)₁₄CH₂-C₅H₅NCl) ou cloreto de dodecilpiridínio (DPC, CH₃(CH₂)₁₀CH₂-C₅H₅NCl), através dos parâmetros resposta colorimétrica (RC) e variação da entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$).

Resultados e Discussão

A nanoblenda foi sintetizada misturando-se 1,0 mM de ácido 10,12-pentacosadiinóico com 0,10 % (m/m) de L64. Esta mistura foi sonicada e filtrada (0,45 μ m). O filtrado foi deixado em repouso por 12 h e irradiado à 254 nm até aparecimento de coloração azul, sendo esta a nanoblenda (NPDA). Medidas de espalhamento de luz dinâmico da NPDA mostraram presença de agregados com diâmetro médio de 53 \pm 4 nm. Este é maior do que moléculas do L64 e menor que as vesículas de PDA, indicando tratar-se de nanoblenda formada por L64-PDA. A Figura 1 mostra a RC (eq. 1) X [HDP] ou [DPC].

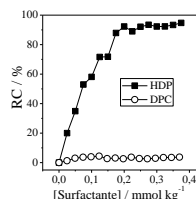


Figura 1. RC da nanoblenda em função da [HDP] ou [DPC]

$$RC = \left(\frac{\left(\frac{A_{azul}}{A_{azul} + A_{verm,a}} \right) - \left(\frac{A_{azul}}{A_{azul} + A_{verm,b}} \right)}{\left(\frac{A_{azul}}{A_{azul} + A_{verm,a}} \right)} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: A_{azul} e A_{verm} são as absorbâncias em 640 e 540 nm, respectivamente e os índices a e b se referem as absorbâncias antes e depois da perturbação.

37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Na ausência de surf, o PDA encontra-se na sua forma azul. Para o HDP, com o aumento da [HDP], há um aumento linear na RC, até atingir um patamar em 0,2 mmol kg⁻¹, onde o número de moléculas que sofreram transição permanece constante (RC = 100 %). Já para o DPC, na faixa de 0 a 0,370 mmol kg⁻¹, a transição colorimétrica é inferior a 5 %. A transição colorimétrica ocorre devido às interações NPDA-HDP de natureza eletrostática e, ou hidrofóbica. Tendo em vista que os surf apresentam a mesma cabeça hidrofílica e diferem apenas por 4 átomos de carbono na cauda hidrofóbica, a grande diferença na RC entre os dois surf é causada por interações de natureza hidrofóbica. Para confirmar essa hipótese foram realizadas medidas de microcalorimetria. A Figura 2 mostra a $\Delta_{ap-int}H$ da NPDA com o surf HDP ou DPC. Na curva do DPC, os valores médios da $\Delta_{ap-int}H$ são de 0,10 kJ mol⁻¹ colaborando com os resultados da RC, que mostram uma baixa interação nanoblenda-DPC.

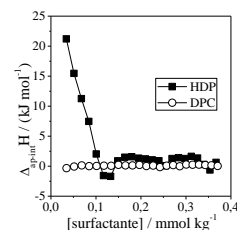


Figura 2. $\Delta_{ap-int}H$ com adição dos surfactantes, realizado a 25°C. Para o HDP, o valor da $\Delta_{ap-int}H$ é alto, 22 kJ mol⁻¹, ficando cada vez menos positiva com o aumento da [HDP], até atingir um patamar (0,15 mmol kg⁻¹). A faixa de concentração anterior ao patamar, corresponde à tendência crescente do gráfico de RC, que também atinge um patamar nesta região. A $\Delta_{ap-int}H$ sendo positiva demonstra que a interação nanoblenda-HDP é entropicamente dirigida o que é uma das condições para interação hidrofóbica ocorrer.

Conclusões

Um novo nanossensor foi desenvolvido capaz de distinguir dois surfactantes catiônicos muito semelhantes HDP e DPC. Esta capacidade advém de um efeito hidrofóbico causado por 4 átomos de carbono presentes na cauda dos surfactantes.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES, INCTAA e FINEP.