

Estudo microcalorimétrico da transição colorimétrica em vesículas de polidiacetileno causada por diferentes solventes orgânicos

Ana Clarissa S. Pires¹(PQ), Nilda de F. F. Soares^{1*} (PQ), Luis H. M. Silva²(PQ), Maria do C. H. Silva²(PQ), Aparecida B. Mageste²(PG), Rêmili F. Soares¹ (IC) Álvaro V. N. C. Teixeira³ (PQ).
*nfsoares@ufv.br

¹Departamento de Tecnologia de Alimentos, ²Departamento de Química, ³Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa

Palavras Chave: 10,12 ácido pentacosadiinóico, solvatocromismo, entalpia

Introdução

Polidiacetilenos (PDAs) são polímeros formados pela adição 1,4 de monômeros de diacetilenos, que exibem propriedades cromáticas únicas. PDAs podem ser formados em estruturas auto-organizadas, como vesículas e filmes moleculares¹ e, embora vesículas polidiacetilênicas tenham sido intensivamente estudadas por técnicas espectroscópicas e microscópicas, a termodinâmica envolvida na transição colorimétrica de estruturas auto-organizadas de PDA não foi determinada. Desta forma, este trabalho investiga, pela primeira vez, a variação da entalpia das transições colorimétrica causadas por diferentes solventes

Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra as respostas colorimétricas de 3,0 mL de suspensões de vesículas de PDA e PDA/ES/CO, respectivamente, causadas pela adição de CH₂Cl₂ ou CHCl₃. A resposta colorimétrica (RC) expressa a porcentagem das moléculas de PDA que sofreram a transição de azul para vermelho.

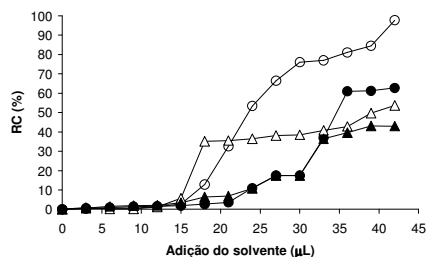


Figura 1 - Resposta colorimétrica (RC) de vesículas de PDA em função da adição de CHCl₃ (○) e CH₂Cl₂ (Δ) e de vesículas de PDA/ES/CO em função da adição de CHCl₃ (●) e CH₂Cl₂ (▲).

O CHCl₃ provocou maior conversão das moléculas de PDA em comparação com o CH₂Cl₂ em ambas as vesículas, indicando que a substituição de um átomo de H por um de Cl causou comportamento distinto em relação a transição espectrofotométrica das moléculas de PDA. Medidas de microcalorimetria de titulação isotérmica foram realizadas objetivando determinar a interação intermolecular responsável pela transição. A figura 2 mostra a entalpia molar aparente de interação, ΔH_{ap} ,

entre os solventes CHCl₃ e CH₂Cl₂ com as vesículas de PDA e PDA/ES/CO

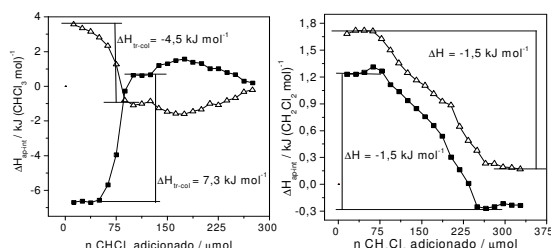


Figura 2. Entalpia molar aparente de interação (ΔH_{ap}) entre vesículas de (■) PDA e (▲) PDA/ES/CO e CHCl₃ (a) e CH₂Cl₂ (b).

A presença dos cossolutos ES e CO afetou a energia de interação entre as vesículas e ambos os solventes. É possível observar que durante a adição dos primeiros 75 μmol de CHCl₃, a variação da entalpia de interação foi aproximadamente constante para as duas vesículas (Figura 2a). O ponto de inflexão observado em ambas as curvas quando, coincide com a quantidade mínima de CHCl₃ necessária para a transição colorimétrica, sendo a variação entálpica referente ao processo termodinâmico de, aproximadamente, + 7,3 kJ mol⁻¹. Esta energia absorvida foi atribuída a transição conformacionais trans-gauche das moléculas de PDA. Quando CH₂Cl₂ foi adicionado aos dois sistemas, a energia liberada foi menor, indicando que as interações intermoleculares destes com as vesículas foram mais fracas comparadas ao CHCl₃. O efeito do CH₂Cl₂ sobre a transição colorimétrica das vesículas não foi influenciado pela presença dos cossolutos.

Conclusões

Não existe um único mecanismo envolvido na interação entre solventes orgânicos clorados e PDAs. A transição colorimétrica induzida por CHCl₃ demonstrou-se entalpicamente dirigida, enquanto a interação com CH₂Cl₂ é entropicamente governada.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPEMIG.

¹ Su, Y.L., Li, J.R., Jiang, L., Cao, J. *J. Coll. Int. Sci.* **2005**, 284, 114-119.