

ANNE CAROLINE GUIMARÃES VELOSO

**TERMODINÂMICA DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR ENTRE
NANOBLENDA DE POLIDIACETILENO-COPOLÍMERO TRIBLOCO E
SURFACTANTES IÔNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Magister Scientiae.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2014**

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e
Classificação da Biblioteca Central da UFV

T

V432t
2014

Veloso, Anne Caroline Guimarães, 1988-

Termodinâmica de interação intermolecular entre
nanoblenda de polidiacetileno-copolímero tribloco e surfactantes
iônicos / Anne Caroline Guimarães Veloso. – Viçosa, MG, 2014.
xix, 65f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Agentes ativos de superfícies. 2. Polidiacetilenos.
3. Copolímeros tribloco. 4. Microcalorimetria. 5. Nanossensor.
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

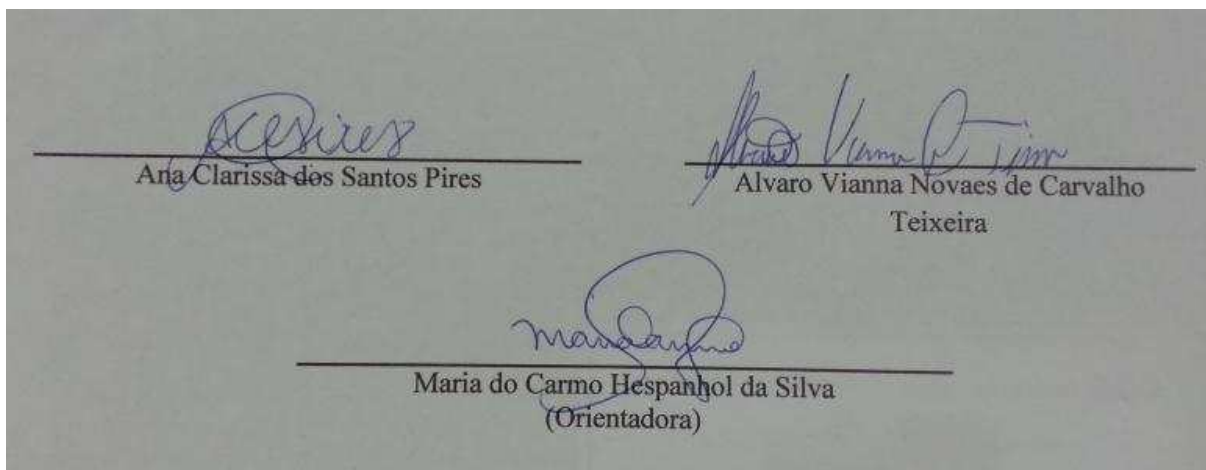
CDD 22. ed. 668.1

ANNE CAROLINE GUIMARÃES VELOSO

**TERMODINÂMICA DE INTERAÇÃO INTERMOLECULAR ENTRE
NANOBLENDAS DE POLIDIACETILENO-COPOLÍMERO TRIBLOCO E
SURFACTANTES IÔNICOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de Magister Scientiae.

APROVADA: 26 de fevereiro de 2014.



Ac. Pires

Ana Clarissa dos Santos Pires

Alvaro Vianna Novaes de Carvalho Teixeira

Alvaro Vianna Novaes de Carvalho
Teixeira

Maria do Carmo Hespanhol da Silva

Maria do Carmo Hespanhol da Silva
(Orientadora)

À minha Mãe, in memoriam, dedico este trabalho.

“Se uma pequena luz te atrai segue-a. Se te conduz ao pântano, logo sairás dele. Mas se não a segues, toda a vida te mortificarás pensando que talvez fosse a tua estrela”

Sêneca

“Aqueles que se sentem satisfeitos sentam-se e nada fazem. Os insatisfeitos são os únicos benfeitores do mundo.”

Walter S. Landor

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar pelas tormentas.

À minha mãe, in memoriam, meu maior exemplo de coragem, integridade e força. Muito obrigada pelo amor incondicional, e por ter me tornado, pelo exemplo, a pessoa que sou.

À minha amada família, meus irmãos: Ana, Isaú e Ezequiel, e meu sobrinho Guilherme. Muito obrigada por serem meu alicerce e pelo infinito amor, apesar de me matarem de inveja com os constantes churrascos feitos a 700 Km.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica pela oportunidade oferecida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de mestrado e auxílio financeiro. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA) pelo auxílio financeiro.

A Prof^ª. Maria do Carmo pela orientação, pelo apoio em momentos tão difíceis, pelos ensinamentos e pelo exemplo de profissionalismo.

Ao Prof. Luis Henrique pela co-orientação, pela paciência e pelas discussões de resultados.

Aos professores Ana Clarissa e Alvaro, que aceitarem o convite para participar desta defesa.

Aos queridíssimos amigos do QUIVECOM, por tornarem os dias tão divertidos. Aos queridos Igor, Juan, Pamela, Rodrigo, Raquel, Magally, Ângela, Cecília e Andrés pelas crises de riso. À todos da família Transformai, pelo companheirismo e acolhida.

Ao Guilherme e Gabriel pelas medidas no ITC, e Dario, pela última curva de resposta colorimétrica.

À Fabiana, em especial, por genuinamente duvidar. E sempre me desafiar a ir além.

À todos que por meu descuido não foram citados, e que me ajudaram nesta jornada, muito obrigada.

BIOGRAFIA

Anne Caroline Guimarães Veloso, filha de Isaú Ferreira Veloso e Maria Eva Guimarães Veloso, nasceu em 04 de julho de 1988, na cidade de Montes Claros, Minas Gerais.

Em fevereiro de 2006 ingressou no curso de Engenharia Química da Faculdade de Ciência e Tecnologia de Montes Claros. Em 2007, iniciou atividades como analista de laboratório na empresa Vallée, onde permaneceu até setembro de 2010.

Em dezembro de 2011 graduou-se em Bacharelado em Engenharia Química.

Em fevereiro de 2012, iniciou o curso em nível de Mestrado no Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, na Universidade Federal de Viçosa, se submentendo a defesa de dissertação em fevereiro de 2014.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
Capítulo 1: Revisão de Literatura.....	1
1. Introdução.....	1
1.1. Surfactantes	1
1.1.1. Aplicações dos surfactantes.....	3
1.1.2. Mercado	5
1.1.3. Impacto ambiental	5
1.1.4. Legislação	6
1.1.5. Métodos analíticos	7
2. Sensores químicos.....	7
2.1. Polidiacetilenos	8
2.1.1. Mudança cromática.....	10
2.1.2. Formas de agregação	13
2.1.3. Aplicações dos polidiacetilenos para a detecção de surfactantes	16
3. Copolímeros tribloco.....	17

4. Resposta colorimétrica.....	17
5. Microcalorimetria de titulação isotérmica (ITC).....	18
6. Referências Bibliográficas.....	21

Capítulo 2: Nanoblendas de polidiacetileno e copolímero tribloco como potencial nanossensor para surfactantes: termodinâmica de interação intermolecular.....

Resumo.....	27
Abstract.....	28
1. Introdução	29
2. Parte experimental.....	31
2.1. Síntese das nanoblendas de ácido 10,12-pentacosadiinóico (PCDA).....	31
2.2. Síntese das nanoblendas de ácido 10,12-tricosadiinóico (TCDA).....	32
2.3. Síntese das nanoblendas de PCDA- copolímero L64-surfactante.....	33
2.4. Resposta colorimétrica (RC) dos surfactantes.....	34
2.5. Medida de variação de entalpia aparente de interação	34
3. Resultados e Discussão	35
3.1. Resposta colorimétrica da nanoblenda causada por diferentes surfactantes	37
3.2. Influência da concentração do copolímero tribloco nas nanoblendas sobre a resposta colorimétrica	42
3.3. Influência da estrutura química do copolímero tribloco na interação nanoblenda-surfactante.....	44

3.4. Efeito da estrutura da região hidrofílica do surfactante sobre a RC.....	47
3.5. Interação nanoblenda PCDA 1,0 mM – L64 0,1 % (m/m) com o surfactante com duas caudas hidrofóbicas brometo de dodecildimetilamônio.....	50
3.6. Efeito da estrutura dos monômeros de diacetileno sobre a resposta colorimétrica induzida por surfactantes piridínico.....	53
3.7. Efeito da concentração do diacetileno sobre a resposta colorimétrica.....	58
3.8. Efeito da presença de surfactantes catiônicos na síntese de nanoblendas de PCDA	60
4. Conclusão.....	61
5. Referências Bibliográficas	62

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1: Revisão de Literatura

- Figura 1.** Esquema básico de um surfactante. Região hidrofóbica ou cauda, e região hidrofílica ou cabeça..... 2
- Figura 2.** (a) Estrutura do brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB). (b) Estrutura do dodecil sulfato de sódio (SDS). (c) Estrutura do surfactante N-dodecil-N,N-dimetil betaína em sua forma zwitteriônica. (d) Estrutura do poli(oxietileno) p-octilfenil ... 3
- Figura 3.** Polimerização dos monômeros de diacetileno sob radiação UV. Inicialmente, os monômeros estão isolados, havendo formação de uma cadeia principal com duplas e triplas alternadas após irradiação..... 9
- Figura 4.** Etapas da síntese das vesículas de ácido 10,12-pentacosadiinóico (PCDA). Etapas de auto estruturação e polimerização sob radiação UV..... 10
- Figura 5.** Espectro de vesículas de PCDA frente à adição do surfactante HDP 11
- Figura 6.** Mudança da forma eno-ino para butatrieno..... 12
- Figura 7.** Transformação de diacetilenos (a) a polidiacetileneos (b), seguido pela mudança na conformação da cadeia principal (c)..... 12

Figura 8. Diferentes formas de agregação dos monômeros de diacetileno. (a) Filmes. (b) Micelas. (c) Vesículas	13
Figura 9. Preparação de microfibras PDA- trimetil amina – PEO, mudança cromática frente ao gás cloro.....	14
Figura 10. Preparação de sensor por gotejamento.	15
Figura 11. Estrutura básica dos copolímeros tribloco.....	17
Figura 12. Foto da parte externa do ITC.....	19
Figura 13. Esquema básico do ITC.....	20
Capítulo 2: Nanoblendas de polidiacetileno e copolímeros tribloco como potencial nanossensor para surfactantes: termodinâmica de interação	
Figura 1. Espectro eletrônico de nanoblenda de PCDA sem HDP (azul) e com HDP (vermelho).	36
Figura 2. Alteração de ligações duplas e triplas alternadas para a estrutura do butatrieno.....	37
Figura 3. RC da NPL6401 em função da concentração do HDP, à 25 °C	38

Figura 4. Estrutura do surfactante HDP.....	39
Figura 5. Estrutura do surfactante DPC.....	40
Figura 6. RC NPL6401 em função da concentração dos surfactantes HDP ou DPC, à 25 °C.....	41
Figura 7. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL6401 e os surfactantes HDP ou DPC, à 25 °C no ITC.....	42
Figura 8. RC da NPL6401, NPL6405, NPL641, NPL642 em função da concentração de HDP, à 25 °C.....	43
Figura 9. RC da NPL6401, NPL6405, NPL641, NPL642 em função da concentração de DCP, à 25 °C.....	44
Figura 10. RC NPP12301 em função da concentração dos surfactantes HDP ou DPC à 25 °C.....	45
Figura 11. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPP12301 e os surfactantes HDP ou DPC, à 25 °C no ITC.....	47
Figura 12. RC NPL641 em função da concentração dos surfactantes DTAB, SDS ou DPC, à 25 °C.....	48

Figura 13. (a). Estrutura do SDS, (b) DTAB..	49
Figura 14. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL641 e os surfactantes DTAB, SDS ou DPC, à 25 °C no ITC.	49
Figura 15. RC NPL6401 em função da concentração do surfactante DDAB, à 25 °C.	50
Figura 16. Estrutura do DDAB	51
Figura 17. RC NPL6401 em função da concentração do surfactante DTAB, à 25 °C.	51
Figura 18. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL6401 e DDAB, à 25 °C no ITC.	52
Figura 19. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL6401 e o surfactante DTAB, à 25 °C no ITC.	53
Figura 20. (a) Estrutura do ácido 10,12-tricosadiinóico, (b) estrutura do ácido 10,12-pentacosadiinóico	54
Figura 21. RC NPL6401 e NTL6401 em função da concentração do HDP, à 25 °C.	54
Figura 22. RC NPL640 e NTL6401 em função da concentração do DPC, à 25 °C	55

Figura 23. RC NPP12301 e NTP12301 em função da temperatura.....	56
Figura 24. RC NPP12301 e NTP12301 em função da concentração de HDP, à 15°C.	57
Figura 25. RC NP P12301 e NTP12301 em função da concentração de DPC, à 15°C.	58
Figura 26. RC NP3L6401 em função da concentração de HDP, à 25°C.....	59
Figura 27. RC NP3L641 em função da concentração de HDP, à 25°C.....	59
Figura 28. (a) Fotografia da NPL6401DPC4 e NPL6401HDP04, incolores após irradiação. (b) Fotografia NPL6401HDP02 azul após irradiação	61

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2: Nanoblendas de polidiacetileno e copolímeros tribloco como potencial nanossensor para surfactantes: termodinâmica de interação

Tabela 1. Informações dos copolímeros utilizados..... 32

Tabela 2. Parâmetros das sínteses das nanoblendas..... 33

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BAS – Azul de metileno
CG – Cromatografia gasosa
cmc – Concentração micelar crítica
CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente
DB – Azul dissulfito
DBAS – Substância ativa ao azul dissulfito
DDAB – Brometo de dodecildimetilamônio
DPC – Cloreto de dodecilpiridínio
DTAB – Brometo de dodecil trimetil amônio
EAM UV-vis – Espectrometro de absorção molecular na região do ultra violera/visível
EO – Óxido de etileno
HDP – Cloreto de hexadecilpiridínio
HDTMA-Br – Brometo de hexadecil trimetil amônio
HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência
ITC – Microcalorimetria de Titulação Isotérmica
IUPAC – União Internacional da Química Pura e Aplicada
LAS – Alquil benzeno sulfonato linear
MBAS – Substância ativa para azul de metileno
MM – Massa molar
N-DBSS – N-dodecil benzeno sulfonato de sódio
NP – Nanoblenda de ácido 10,12-pentacosadifinóico
NT – Nanoblenda de ácido 10,12-tricosadifinóico
PCDA – Ácido 10,12-pentacosadiinóico
PDA – Polidiacetileno
% (m/m) – Porcentagem massa/massa
PO – Óxido de propileno
RC – Resposta colorimétrica
RMN – Ressonância magnética nuclear

SDS – Dodecil sulfato de sódio

TCDA – Ácido 10,12-tricosadiinóico

UV– Ultra violeta

UV-vis– Ultra violeta e visível

$\Delta_{\text{ap-int}}H$ - Variação de entalpia aparente de interação

RESUMO

VELOSO, Anne Caroline Guimarães, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2014. **Termodinâmica de interação intermolecular entre nanoblenda de polidiacetileno – copolímero tribloco e surfactantes iônicos.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

Em virtude de seu volumoso descarte e da ineficiência no tratamento de efluentes em sua remoção, os surfactantes são um problema ambiental; concentrando-se em ambientes terrestres e aquáticos, levando a um desequilíbrio destes. Faz-se necessário o desenvolvimento de métodos rápidos, de baixo custo, seletivos e que possam ser aplicados in situ. Este trabalho apresenta a síntese de nanoblendas dos polidiacetilenos ácido 10,12-pentacosadiinóico e ácido 10,12-tricosadiinóico e os copolímeros tribloco L64 e P123 para a determinação de surfactantes. Estudou-se a interação destas nanoblendas com os surfactantes dodecil sulfato de sódio, brometo de dodecil trimetil amônio, cloreto de dodecilpiridínio, cloreto de hexadecilpiridínio e brometo de dodecil dimetil amônio através do parâmetro espectroscópico resposta colorimétrica e da variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$). As nanoblendas foram capazes de distinguir surfactantes diferentes por apenas 4 átomos de carbonos na cauda hidrofóbica, assim como surfactantes com diferentes cargas e estruturas da região hidrofílica. A transição colorimétrica ocorreu em função de interações hidrofóbicas, com a $\Delta_{ap-int}H$ variando de $-17,5$ a $22,0$ kJ mol^{-1} . Foi possível determinar surfactantes em concentrações muito baixas, da ordem de $0,010$ mmol kg^{-1} . A concentração e a natureza do copolímero, assim como a concentração e o tipo de diacetileno afetaram fortemente as características das nanoblendas sintetizadas, resultando em respostas distintas frente aos surfactantes. Oferecendo desta forma a possibilidade de modular as características das nanoestruturas a um tipo e concentração específicos de surfactante. Com este trabalho foi possível aumentar o conhecimento sobre as estruturas de polidiacetileno, assim como propor um sensor sensível e seletivo a surfactantes.

ABSTRACT

VELOSO, Anne Caroline Guimarães, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february of 2014. **Thermodynamics of intermolecular interaction between nanoblend of polydiacetylene - triblock copolymer and ionic surfactants.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

Due to its bulk disposal and inefficient effluent treatment in their removal, surfactants are an environmental problem; concentrating on terrestrial and aquatic environments, leading to an imbalance on these. It becomes necessary to develop rapid, cheap and selective methods that can be applied in situ. This work presents the synthesis of nanoblends of polydiacetylenes 10,12-pentacosadiynoic acid and 10,12-tricosadiynoic acid, with L64 and P123 triblock copolymers for the determination of surfactants. It was studied the interaction of these nanoblends with the surfactants sodium dodecyl sulfate, dodecyl trimethyl ammonium bromide, dodecylpyridinium chloride, hexadecylpyridinium chloride and dodecyl dimethyl ammonium bromide through spectroscopic parameter colorimetric response and apparent interaction enthalpy change. The nanoblends were able to distinguish different surfactants only about 4 carbon atoms in the hydrophobic tail, as well as fillers and surfactants with different structures of the hydrophilic region. The colorimetric transition occurred due to hydrophobic interactions, with $\Delta_{\text{ap-int}}H$ ranging -17,5 to 22,0 kJ mol⁻¹. It was possible to determine surfactants at very low concentrations, of about 0.010 mmol kg⁻¹. The concentration and nature of the copolymer as well as the concentration and type diacetylene strongly affect the characteristics of the synthesized nanoblends, resulting in different responses to the surfactants. Thus offering the possibility to modulate the characteristics of the nanostructures to a specific type type and surfactant concentration. With this work was possible to increase the knowledge about structures polidiacetileno, and to propose a sensitive and selective sensor to surfactants.

Capítulo 1

Revisão de Literatura

1. Introdução

Diante da larga utilização, e proporcional descarte de surfactantes no meio ambiente, é crescente a preocupação em conhecer e monitorar a presença destes compostos em matrizes como água, solo e efluentes.

Tendo em vista que alguns métodos analíticos padrão são morosos, pouco seletivos e fazem uso de um grande volume de solventes orgânicos, é estratégico desenvolver sensores rápidos, seletivos, de baixo custo e que sejam fáceis de operar.

Uma alternativa para a detecção e ou determinação de analitos estratégicos são os sensores de polidiacetileno. Já utilizados como sensor de temperatura,¹⁻³ estresse mecânico,⁴ interação com surfactantes,⁵⁻⁸ alterações no pH,⁹ campo magnético e interações específicas com moléculas biológicas,^{2,10,11} solventes orgânicos,¹²⁻¹⁵ e metais.¹⁶

Uma vez que as diferentes arquiteturas das estruturas de diacetileno respondem de forma distinta frente aos estímulos, é importante o estudo e o desenvolvimento de novas formas de autoagregação destas moléculas; sendo as nanoblendas de polidiacetileno e copolímero tribloco uma alternativa como nanossensor.

1.1. Surfactantes

Do inglês surface active agents, surfactantes ou tensoativos são compostos que do ponto de vista termodinâmico são capazes de alterar as propriedades termodinâmicas da

interface. Como ilustrado na Figura 1, estruturalmente os surfactantes são substâncias anfifílicas, apresentando uma parte hidrofílica, composta por grupos iônicos ou não iônicos de elevada polaridade, e uma parte hidrofóbica, geralmente uma cadeia alquílica.¹⁷

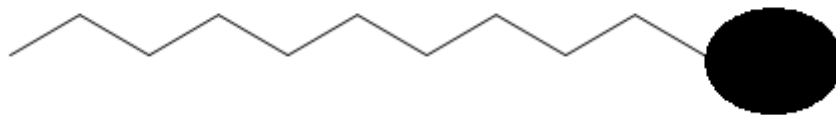


Figura 1. Esquema básico de um surfactante. Região hidrofóbica ou cauda, e região hidrofílica ou cabeça.

Dentre os surfactantes utilizados comercialmente, a grande maioria é sintetizada à partir de derivados de petróleo. Existem também surfactantes naturais ou biosurfactantes, sintetizados por plantas, microrganismos e pelo ser humano.¹⁷

Os surfactantes podem ser classificados em função da carga da sua região hidrofílica, sendo divididos em catiônicos; aniônicos; anfóteros ou zwitteriônicos; não iônicos ou neutros. Os surfactantes catiônicos, Figura 2 a, em solução aquosa apresentam carga positiva; enquanto os aniônicos, Figura 2 b, carga negativa. Os do tipo anfótero podem apresentar cargas positivas, negativas ou não apresentarem carga dependendo do pH do meio, Figura 2 c. Já os surfactantes neutros não apresentam carga quando em solução, Figura 2 d.

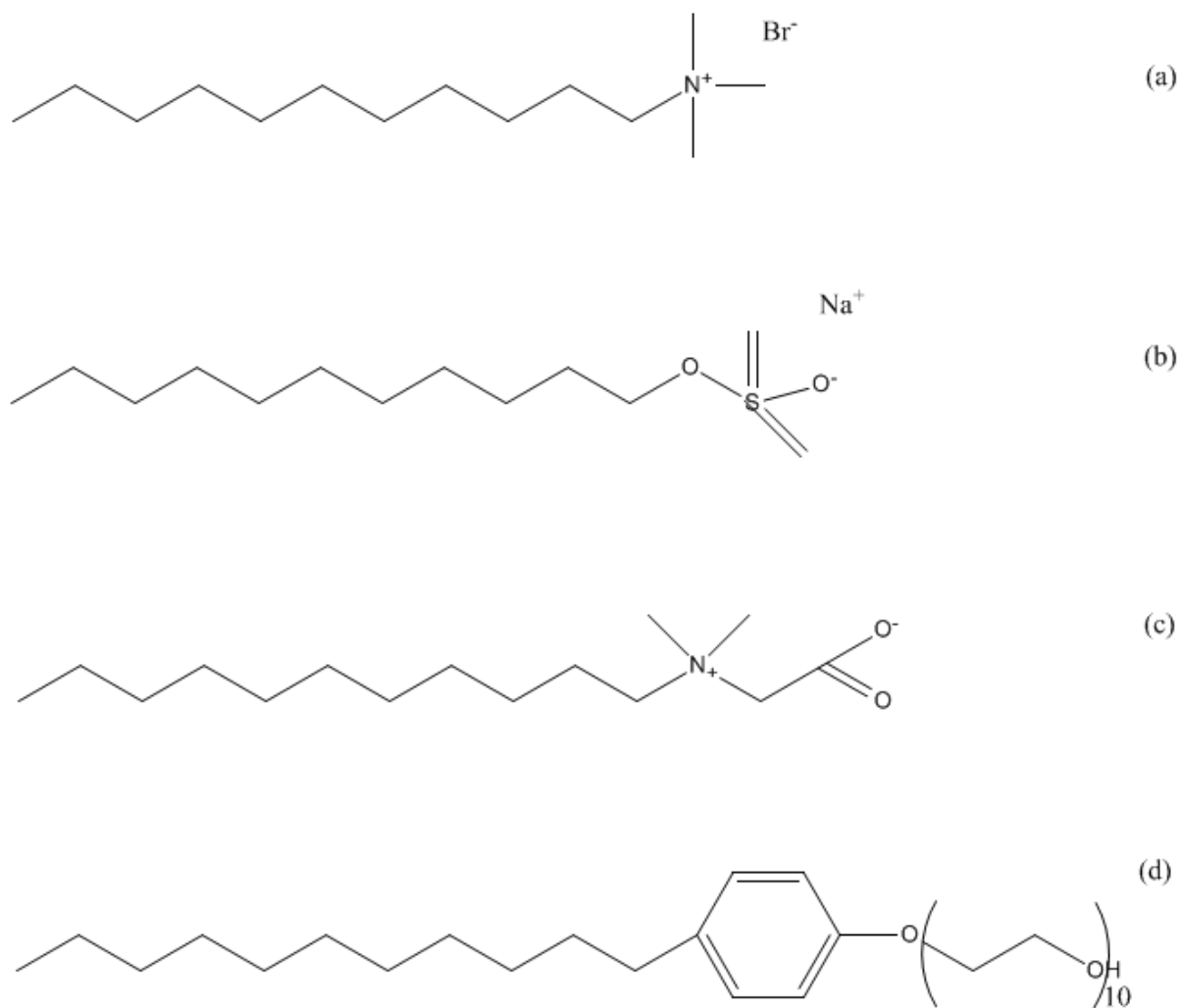


Figura 2. (a) Estrutura do brometo de dodecil trimetilamônio (DTAB), um surfactante catiônico. (b) Estrutura do dodecil sulfato de sódio (SDS), aniônico. (c) Estrutura do surfactante N-dodecil-N,N-dimetil betaína em sua forma zwitteriônica. (d) Estrutura do poli(oxietileno) p-octilfenil, não iônico.

1.1.1. Aplicações dos surfactantes

O uso de tensoativos é muito diversificado, sendo estes utilizados como agentes emulsificantes, espumantes, detergentes, dispersantes e solubilizantes.¹⁷ Surfactantes catiônicos de amônio quaternário são utilizados em preparações farmacêuticas e cosméticas, sendo o brometo de miristil trimetil amônio utilizado em colírios oculares e o brometo de

benzalcônio em desinfetantes.¹⁸ No trabalho de Branzoi e colaboradores,¹⁹ o brometo de dodecil trimetilamônio e brometo de hexadecil trimetilamônio (HDTMA-Br) foram utilizados na inibição da corrosão do metal ferro, frente à presença de ácido clorídrico. Já o surfactante brometo de dodecil dimetilamônio (DDAB) foi utilizado na síntese de argilas especiais.²⁰

Quanto aos surfactantes catiônicos piridínicos, destaca-se o cloreto de hexadecil piridínio (HDP), que é utilizado em formulações para higiene bucal, apresentando ação bactericida. Ao seu uso prolongado ou em altas concentrações, são atribuídas reações adversas, como ulcerações, manchas, coloração nos dentes e língua, ardência, sensibilidade e mau paladar.²¹ Trabalhos sinalizam o uso do HDP como modificador da superfície da palha de cevada, utilizando-a na remoção de emulsões de óleo de águas residuais.^{22,23} O cloreto de dodecil piridínio (DPC) é utilizado em formulações cosméticas como antimicrobiano, antiestático e desodorizante.²⁴

Na área alimentar, doenças oriundas de contaminações no processo de fabricação são evitadas com o uso de surfactantes na limpeza dos utensílios. Estes inibem a formação do biofilme de bactérias patogênicas e também agem como bactericidas. O surfactante hidrocloreto de alquildiamonoetilglicina é utilizado para a desinfecção de utensílios.²⁵ O trabalho de Li e colaboradores correlaciona a eficiência de desinfecção dos surfactantes cloreto de benzalcônio e hidrocloreto de alquildiaminoetil glicina quanto as bactérias patogênicas *Escherichia coli* O26, *Pseudomonas aeruginosa*, em superfícies contendo molho de atum, molho de carne e leite.²⁶

Já os surfactantes aniônicos como os alquilbenzeno sulfonatos, são utilizados em detergentes domésticos, na indústria têxtil e agricultura.²⁷ Na área da petroquímica, o surfactante dodecilaquil sulfato é utilizado para a recuperação aprimorada de petróleo, uma vez que diminui a tensão interfacial, permitindo a mobilidade do petróleo residual.²⁸ Outro

surfactante de destaque é o dodecil sulfato de sódio (SDS). Este surfactante aniônico pertence à classe dos alquilbenzenos sulfonatos lineares (LAS), sendo largamente utilizado como detergente e dispersante.²⁹

1.1.2. Mercado

O mercado de surfactantes é expressivo. A estimativa de produção mundial de surfactantes é de 13 milhões de toneladas,³⁰ com previsão de consumo de 1,2 milhões de toneladas apenas para a América Latina no ano de 2014.³¹

1.1.3. Impacto ambiental

O descarte de surfactantes são de grandes proporções, em função do vultoso consumo, tornado-se um problema ambiental, tendo em vista que as plantas de tratamento de efluentes não são eficientes na sua remoção.³²⁻³⁴

O uso de tensoativos é responsável pelo surgimento de reações alérgicas e inflamações.¹⁸ Além disso, o equilíbrio em ambientes aquáticos e terrestres, é fortemente afetado pela presença de surfactantes mesmo em pequenas concentrações.³⁵ Os surfactantes são responsáveis por formação de espumas em rios e efluentes, além de agir como mediadores para outros poluentes, como pesticidas, compostos organoclorados e produtos de petróleo.³⁶ Alterações endócrinas em peixes estão relacionadas à contaminação com surfactantes do tipo alquilfenóis. Contaminações estas que podem ser estendidas ao ser humano através da cadeia alimentar.³⁷

No trabalho de Camacho-Muñoz, são avaliados os níveis de contaminação por surfactante em efluentes industriais e domésticos de Sevilha, Espanha, assim como a sazonalidade do nível e do tipo de surfactante encontrado.³⁸ Neste trabalho, as concentrações de alquilbenzenos sulfonatos variaram de 1155 a 9200 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluente não tratados, apresentando valores inferiores a 770 $\mu\text{g L}^{-1}$ em efluentes tratados. A eficiência de remoção dos alquilbenzenos sulfonatos nas estações de tratamento avaliadas foi superior a 96 %, sendo a remoção de nonilfenóis etoxilatos inferior a 20 %.

1.1.4. Legislação

Em termos de legislação em produtos de limpeza, segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), Decreto Nº 79.094, de 05 de janeiro de 1977, não é permitida a fabricação ou comercialização de saneante de qualquer natureza, contendo tensoativo aniônico não-biodegradável,³⁹ sendo o termo “biodegradável” esclarecido apenas em 1995, com a Portaria 120 de 24 de novembro. Segundo este documento, os produtos são considerados satisfatórios quando apresentam grau de biodegradação igual ou superior à referência, que é o surfactante n- dodecilbenzeno sulfonato de sódio (N-DBSS).⁴⁰

Quanto à água, segundo Resolução nº 20 de 18 de junho de 1986, o nível máximo permitido de tensoativos que reagem com azul de metileno é de 0,5 mg MBAS L^{-1} , para águas classe 1. Sendo águas de classe 1 as que apresentam características desejáveis para a manutenção da sobrevivência e reprodução de organismos aquáticos.⁴¹ Uma vez que apenas parte dos surfactantes aniônicos reagem com o azul de metileno e os surfactantes catiônicos não reagem, esta legislação é muito limitada.

O método padrão adotado para a determinação de surfactantes aniônicos é descrito no “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater” e é chamado de MBAS. As

etapas consistem na formação de um par iônico entre o surfactante e o azul de metileno, com posterior extração líquido-líquido seguida por leitura no espectrômetro de absorção molecular na região do ultra violeta e visível (EAM UV-vis). Porém este é um método não específico, cuja sensibilidade varia de 0,5 – 2 mg L⁻¹.⁴² Para surfactantes catiônicos são seguidas as mesmas etapas, mudando-se apenas o azul de metileno (BAS) por azul dissulfito (DB), sendo o método padrão DBAS.⁴³ Tanto o MBAS quanto o DBAS requerem grande tempo para sua execução, fazem uso de grandes quantidades de clorofórmio (45 mL por determinação) e demandam uma grande quantidade de vidrarias para a sua execução.^{44,45}

1.1.5. Métodos analíticos

Já existem diversos métodos alternativos para a determinação de surfactantes, porém, estes requerem etapas prévias de pré-concentração em função das pequenas concentrações dos surfactantes, além de utilizarem equipamentos onerosos.^{18,44,46-58} Surge então a necessidade de desenvolver métodos de determinação que sejam rápidos, de baixo custo, e que sejam aplicáveis para análises in situ. O desenvolvimento de sensores para a detecção de surfactantes contempla todos estes requisitos.

2. Sensores químicos

Sensores químicos, segundo a IUPAC, são dispositivos capazes de transformar informações químicas em um sinal analiticamente útil.⁵⁹ A grande utilização de sensores,^{60,61} deve-se ao fato de que estes apresentam uma resposta rápida aos estímulos, são simples, fáceis de operar, requerem pequena quantidade de amostra, apresentam baixo custo, podem

ser utilizados em campo e em geral, dispensam análises laboratoriais e instrumentos complexos.

Um sensor é composto basicamente por um receptor e um transdutor. No receptor, a informação química é transformada em uma forma de energia que pode ser mensurada pelo transdutor. Já o transdutor possibilita a transformação desta energia em um sinal analiticamente útil. O transdutor, ao contrário do receptor, não apresenta seletividade.

Ainda segundo a IUPAC, os sensores são classificados quanto ao princípio de funcionamento do transdutor. Nesta classificação, os sensores podem ser divididos em: ópticos, eletroquímicos, elétricos, sensíveis à massa, magnéticos, termométricos e com outras propriedades físicas.⁵⁹

Dentre os sensores ópticos, os do tipo colorimétrico são largamente utilizados devido à sua simplicidade. Nestes, o estímulo causa uma mudança de cor visualmente perceptível. Uma substância estratégica para o desenvolvimento de sensores colorimétricos são os polidiacetilenos.

2.1. Polidiacetilenos

Polidiacetilenos (PDA) são polímeros conjugados, formados a partir da reação de adição 1-4 de monômeros de diacetileno sob radiação ultravioleta (UV).¹¹ A Figura 3 ilustra a fotopolimerização dos monômeros de diacetileno, com formação da cadeia principal com duplas e triplas alternadas.

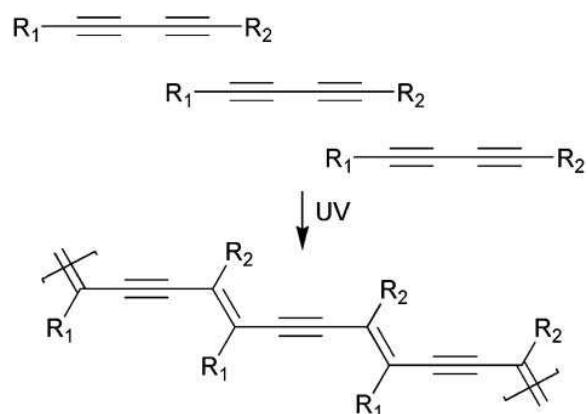


Figura 3. Polimerização dos monômeros de diacetileno sob radiação UV. Inicialmente, os monômeros estão isolados, havendo formação de uma cadeia principal com duplas e triplas alternadas após irradiação.

A primeira síntese de PDAs foi feita em 1969, por Wegner,⁶² sendo utilizado como sensor colorimétrico apenas em 1993 por Charych.⁶³ A Figura 4 ilustra as etapas da síntese de uma estrutura autoorganizada de PDA, chamada vesícula. Os monômeros inicialmente se autoorganizam, havendo posterior radiação UV, com a formação de uma cadeia principal de duplas e triplas alternadas.

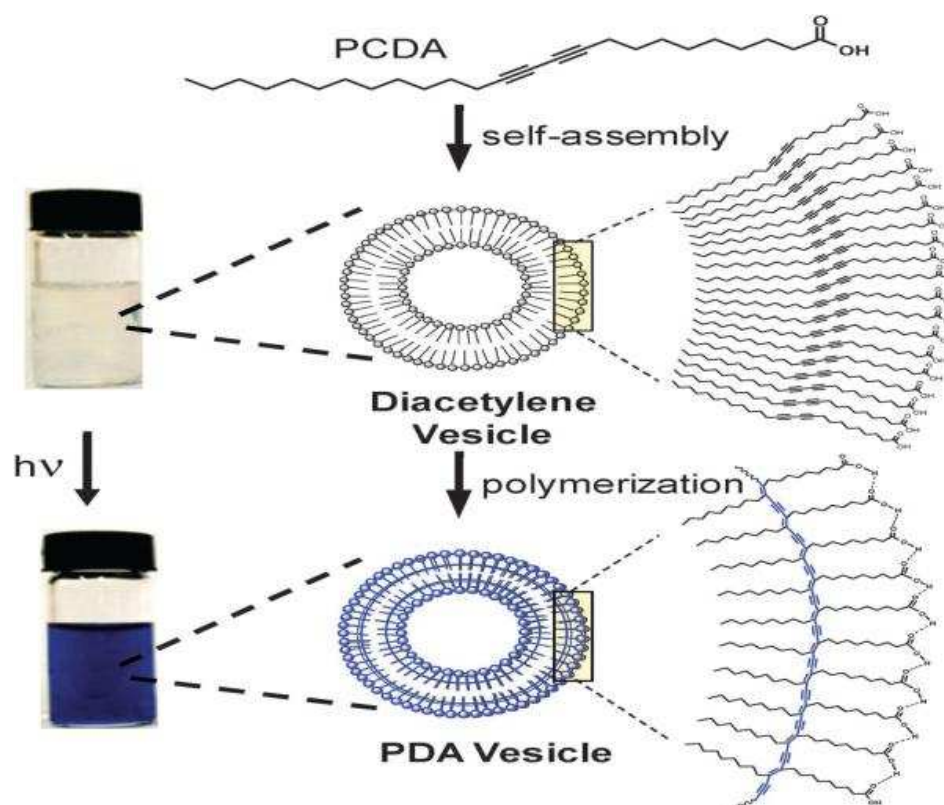


Figura 4. Etapas da síntese das vesículas de ácido 10,12-pentacosadiinóico (PCDA). Etapas de auto estruturação e polimerização sob radiação UV.

A formação da cadeia principal, que só ocorre se os monômeros estiverem estruturalmente organizados no momento da radiação, leva à estabilidade física da estrutura, além de aumentar a resistência mecânica e a estabilidade térmica.⁶⁴

2.1.1. Mudança cromática

Estruturas de PDA apresentam propriedades crômicas, podendo passar de uma coloração azul para vermelho frente a estímulos externos. Esta propriedade gera um grande interesse por este material.⁶⁵ Os monômeros de diacetileno formam uma solução incolor, que após polimerização apresentam uma coloração azul, cujo espectro apresenta pico

característico com máximo em aproximadamente 640 nm.⁶⁶ A absorção da radiação destas estruturas ocorre via transição π - π^* .

A Figura 5 ilustra a mudança no espectro de absorção molecular na região visível de uma vesícula de PCDA, frente à adições sucessivas do surfactante HDP, realizado por nosso grupo de pesquisa. A vesícula na sua forma azul, anterior ao estímulo, apresenta máximo de absorção em 640 nm. Com a adição de HDP, começa a aparecer outro pico em 510 nm, ao passo que o pico em 640 nm diminui. Quando a vesícula está em sua forma vermelha, apenas o pico em 510 nm é observado. Os valores máximos de absorção variam em função das características do PDA, da forma de estruturação em que se encontram e do estímulo externo.⁶⁷

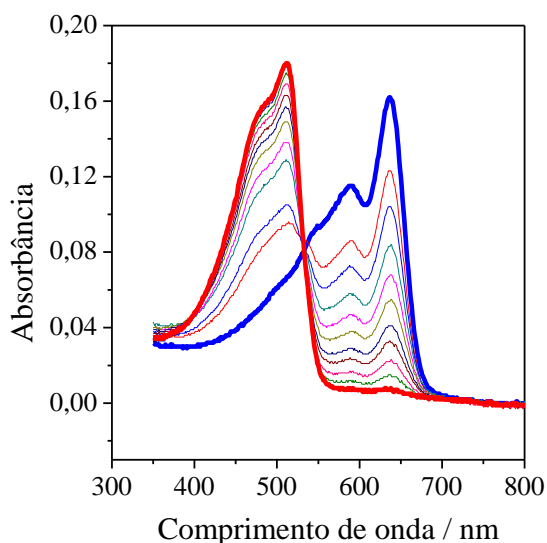


Figura 5. Espectro de vesículas de PCDA frente à adição do surfactante HDP.

Várias teorias tentam elucidar o mecanismo pelo qual ocorre a mudança cromática. Os primeiros trabalhos atribuíam esta transição à transformação da forma alternada eno-ino em estruturas butatrieno, nas quais há três ligações duplas em sequência.^{68,69} A Figura 6 ilustra

esta mudança. Porém estudos com espectroscopia RAMAN e RMN provaram que a forma eno-ino está presente na forma azul e na forma vermelha das estruturas.^{70,71}



Figura 6. Mudança da forma eno-ino para butatrieno.

A outra teoria credita a transição colorimétrica a uma mudança conformacional na estrutura conjugada do polidiacetileno;⁶⁴ sendo a mais aceita atualmente.⁶² A cadeia principal apresentaria uma conformação linear na sua forma azul, passando a uma conformação mais enovelada na forma vermelha. Estudos de RMN ratificam esta teoria.^{68,69} A Figura 7 ilustra esta mudança conformacional.

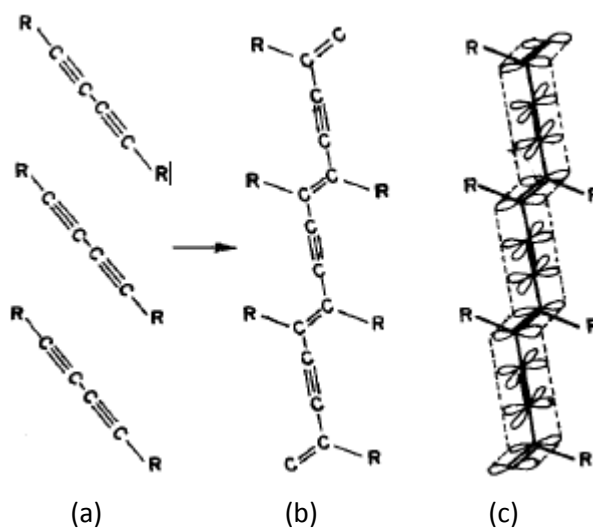


Figura 7. Transformação de diacetilenos (a) a polidiacetileneos (b), seguido pela mudança na conformação da cadeia principal (c).

2.1.2. Formas de agregação

Os monômeros de diacetileno podem se agregar em estruturas supramoleculares de uma, duas ou três dimensões, sendo que cada uma oferece diferentes aplicações para estes materiais. Além disso, é possível modificar a cadeia hidrocarbônica dos polímeros através de reações simples, inserindo grupos funcionais à sua estrutura.⁶⁶ A Figura 8 ilustra algumas das formas de agregação dos polidiacetilenos: filmes moleculares, micelas e vesículas.

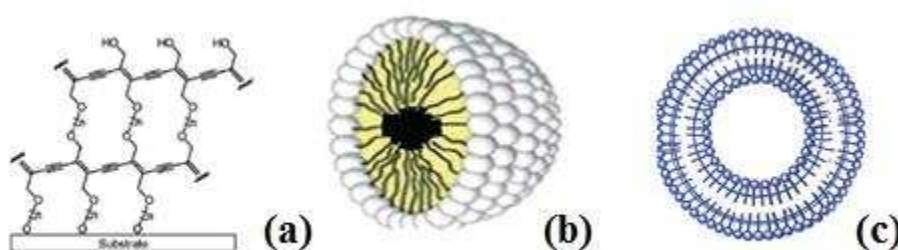


Figura 8. Diferentes formas de agregação dos monômeros de diacetileno. (a) Filmes. (b) Micelas. (c) Vesículas.

Diversas estratégias de produção são utilizadas na formação de estruturas de diacetileno; porém a arquitetura final formada ainda é de difícil controle.⁶⁶ Estruturas unidimensionais de PDA já são utilizadas como sensores na detecção de adulterações na gasolina,¹⁵ e na detecção de solventes orgânicos.^{12,13} No trabalho de Jeon⁷² e colaboradores foram sintetizadas fibras unidimensionais do polímero PDA modificadas com trimetilamina e incorporadas a poli(óxido de etileno), utilizando a técnica de eletrofiação para a detecção de gás cloro. A Figura 9 ilustra o processo de preparação das microfibras, assim como a mudança cromática frente ao gás cloro na concentração de 2 ppm. Em linhas gerais, uma solução polimérica estoque contendo o PDA é ejetada de uma seringa devido à uma diferença de potencial aplicada à seringa. As fibras são formadas em um jato e direcionadas por forças

eletrostáticas a uma tela onde são coletadas. O solvente orgânico é então evaporado, e então procede-se a radiação UV, com desenvolvimento da coloração azul; que muda para vermelho na presença do gás cloro.

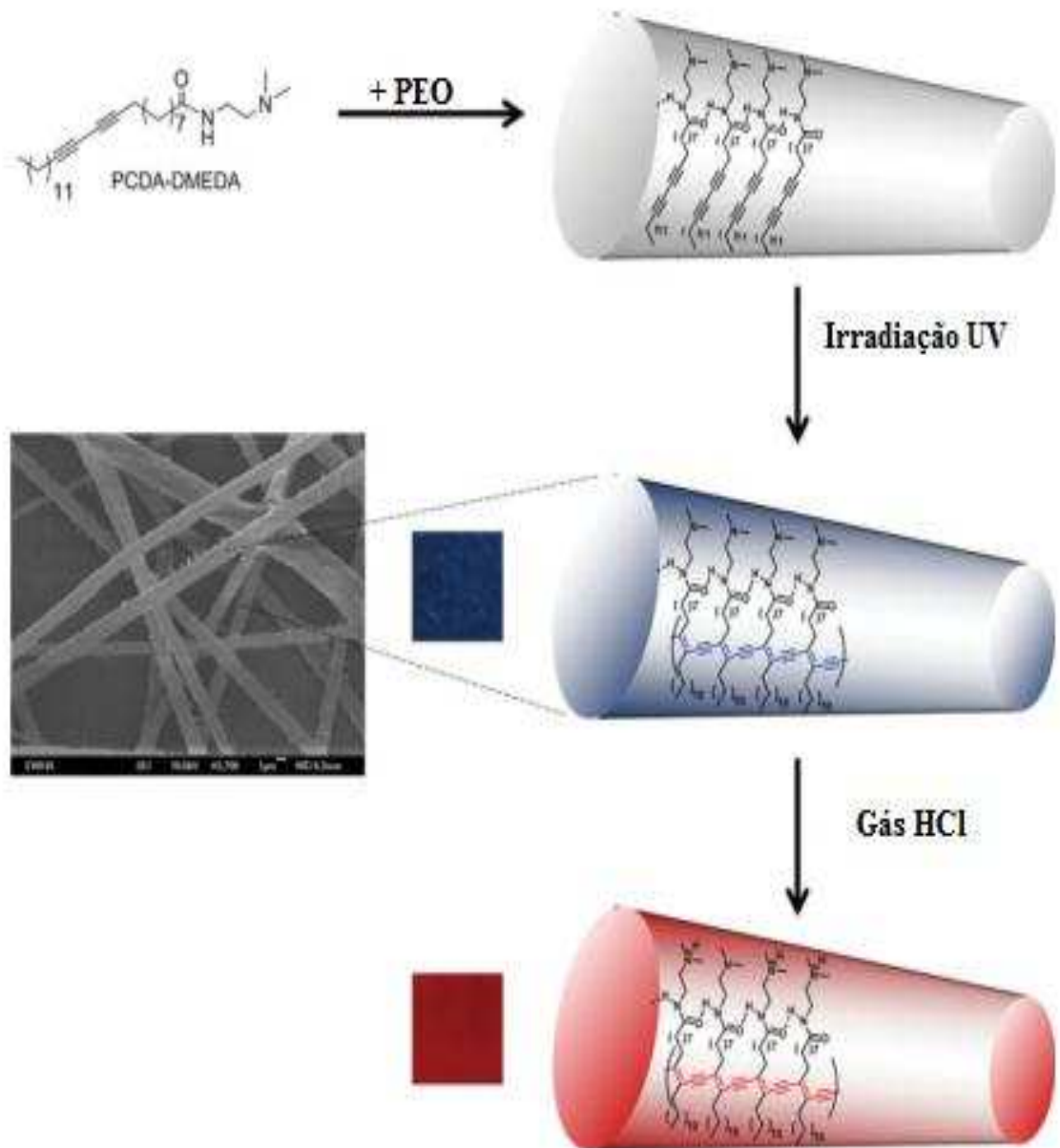


Figura 9. Preparação de microfibras PDA- trimetil amina – PEO, mudança cromática frente ao gás cloro.

Estruturas bidimensionais de monômeros de diacetileno já são aplicadas como sensores para compostos orgânicos voláteis.^{14,65} No trabalho de Eaidkong e colaboradores, foram preparadas estruturas bidimensionais de PDA em uma plataforma de papel filtro para a determinação de compostos orgânicos voláteis. A preparação dos sensores, Figura 10, foi realizada através do gotejamento do PDA disperso em solvente adequado sobre o papel filtro, sendo então deixado em repouso em sala escura até evaporação do solvente, com posterior irradiação UV.

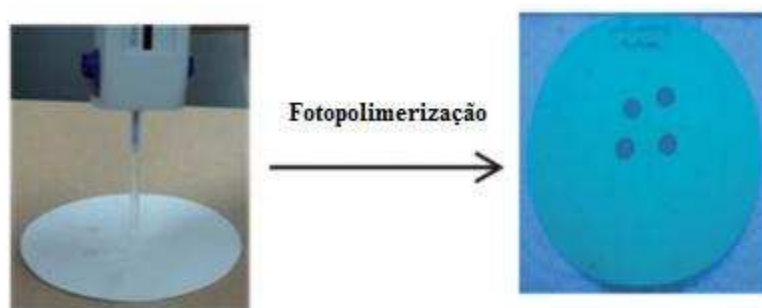


Figura 10. Preparação de sensor por gotejamento.

Quanto às estruturas tridimensionais, podemos citar os cristais de polidiacetileno, as micelas e as vesículas. Em comparação com as estruturas bidimensionais, as em três dimensões são superiores, tendo em vista que apresentam maior área de contato, além de um maior número de sítios de interação.⁶⁶ Vesículas de PDA já são utilizadas na detecção de mudanças no pH e presença de *Escherichia coli*,⁹ detecção de íons cobre,¹⁶ e na detecção de explosivos de trinitrotolueno.⁷³

A síntese de vesículas se dá por meio da solubilização dos monômeros em solvente orgânico com posterior evaporação deste e adição de água. O sistema é então acondicionado a 4 °C durante uma noite, para que haja a orientação das moléculas sendo, então, irradiado.⁷⁸

Pires e colaboradores⁷⁴ estudaram a interação entre vesículas de PCDA - colesterol – esfingomiéline e diversos solventes orgânicos; obtendo respostas distintas frente aos solventes utilizados.

2.1.3. Aplicações dos polidiacetilenos para detecção de surfactantes

O primeiro trabalho a reportar o uso de vesículas de PDA para a detecção de surfactantes foi publicado por Su e colaboradores⁵ em 2004. Foi avaliada a interação entre vesículas de PDA e os surfactantes SDS, DTAB e Triton X-100, demonstrando que a maior interação ocorre com o DTAB, em virtude da carga positiva de sua região hidrofílica. Thongmalai e colaboradores⁷ sintetizaram vesículas de PDA funcionalizado com aminas e grupos amônio conseguindo mudanças de azul para vermelho para a detecção dos surfactantes dodecanato de sódio, SDS e dodecil benzeno sulfato. Chen e colaboradores⁷⁵ sintetizaram um filme de PDA modificado com grupamentos imidazólio, conseguindo detectar de forma seletiva os surfactantes aniônicos SDS e dodecil benzeno sulfato. Su e colaboradores¹⁰ sintetizaram vesículas de PDA funcionalizadas com dismiristoil fosfato de colina, estudando a interação destas com surfactantes catiônicos, não iônicos e aniônicos, reportando que a interação vesícula-surfactante se dá por interações eletrostáticas e hidrofóbicas. Para a determinação de surfactantes catiônicos, Chen e colaboradores⁷⁶ sintetizaram vesículas de PDA modificado com hidróxi benzaldeído, conseguindo detectar os surfactantes cloreto de cetiltrimetilamônio e DTAB. No trabalho de Lee e colaboradores,⁸ foram utilizados PDAs funcionalizados com ácido benzóico para a síntese de vesículas; conseguindo-se a detecção dos surfactantes catiônicos DTAB, brometo de hexadecil piridínio, cloreto de cetiltrimetilamônio e cloreto de benzil cetildimetilamônio.

3. Copolímeros tribloco

Copolímeros tribloco são macromoléculas formadas por três blocos de segmentos poliméricos. A Figura 11 ilustra a estrutura básica dos copolímeros tribloco, formados por um bloco central de óxido de propileno (PO) de característica hidrofóbica, e blocos laterais de óxido de etileno (EO) de características hidrofílicas.

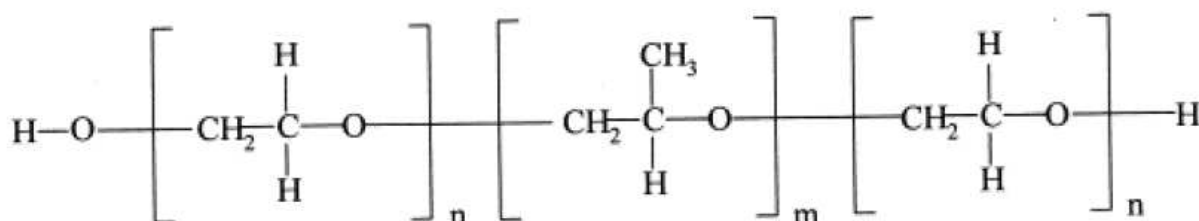


Figura 11. Estrutura básica dos copolímeros tribloco.

Conhecidos comercialmente como poloxamers ou pluronic os copolímeros triblocos são muito versáteis, podendo apresentar diferentes proporções EO/PO e massas molares, gerando macromoléculas com diferentes balanços hidrofóbico/hidrofílico e concentração micelar crítica (cmc).⁷⁹

4. Resposta colorimétrica

Uma das formas de avaliar a extensão da transição colorimétrica é através do parâmetro espectroscópico resposta colorimétrica (RC). Proposto por Charych indica a porcentagem de polidiacetilenos que passaram de azul para vermelho.⁶³ O cálculo baseia-se nos valores máximos de absorvância da estrutura no ponto “0”, ou seja, anterior ao estímulo, e no ponto “1”, quando já há estímulo. Como já mostrado na Figura 5, há uma mudança no

espectro eletrônico da estrutura de PDA, havendo diminuição dos valores de absorvância em 640 nm e aumento em 510 nm a medida que a concentração de HDP aumenta.

A Equação 1 ilustra o cálculo de resposta colorimétrica,

$$RC = \left(\frac{\left(\frac{A_{640}}{A_{640} - A_{510}} \right)_0 - \left(\frac{A_{640}}{A_{640} - A_{510}} \right)_1}{\left(\frac{A_{640}}{A_{640} - A_{510}} \right)_0} \right) \quad (1)$$

sendo A_{640} o valor da absorvância no comprimento de onda máximo na região do azul e A_{510} o valor da absorvância no comprimento de onda máximo na região do vermelho. E os índices 0 e 1, respectivamente, os estados anterior e posterior ao estímulo.

5. Microcalorimetria de titulação isotérmica (ITC)

A microcalorimetria de titulação isotérmica (ITC) mede a quantidade de energia na forma de calor que é liberada ou absorvida na mistura de duas soluções. É uma técnica muito sensível, conseguindo medir fluxos de energia da ordem de 10^{-9} J.⁸⁰ A Figura 12 mostra a foto do microcalorímetro CSC 4200.



Figura 12. Foto da parte externa do ITC.

A microcalorimetria é uma técnica robusta, fornecendo em um único experimento os parâmetros termodinâmicos entalpia, entropia, constante de ligação e estequiometria. A aplicação desta técnica ao estudo da interação das nanoblendas permite avaliar a variação da entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre as nanoblendas e os surfactantes.

A Figura 13 ilustra o esquema básico de um ITC. Em um ambiente de temperatura altamente controlada, encontram-se em equilíbrio térmico duas celas microcalorimétricas, uma de referência e outra de amostra. À cela de amostra são adicionadas quantidades sucessivas do titulante. Quando as soluções se misturam, processos termodinâmicos envolvendo o rompimento e a formação de ligações acontecem, fazendo com que a temperatura do sistema varie. Para que este entre novamente em equilíbrio, surge um fluxo de energia na forma de calor entre sistema e vizinhança, que pode ser detectado pelas termopilhas. Uma diferença de potencial elétrico é medida nos terminais das termopilhas quando a energia na forma de calor flui através destes, permitindo-se determinar a quantidade de energia que foi liberada ou absorvida no processo.

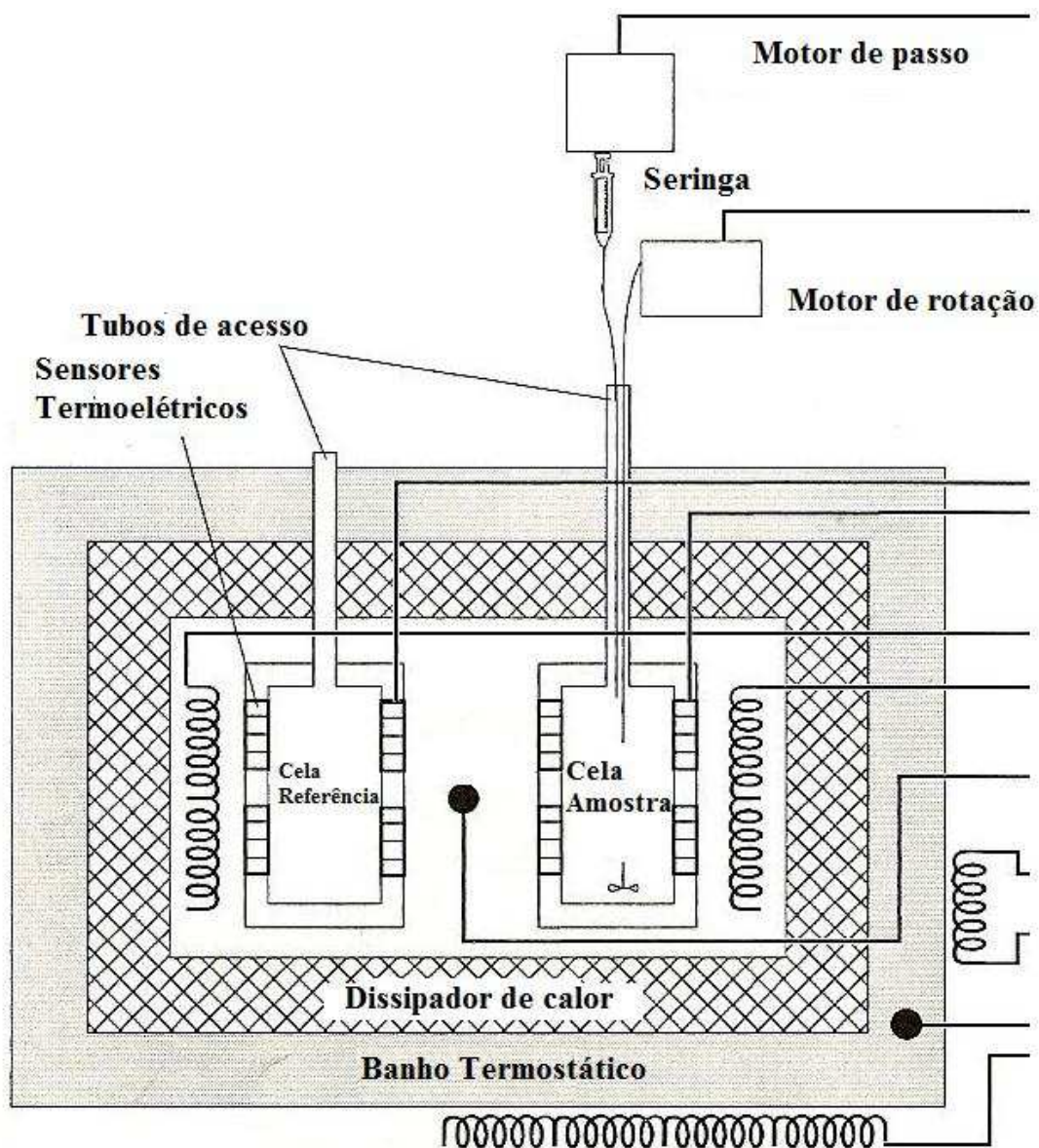


Figura 13. Esquema básico do ITC.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver nanoblendas de polidiacetileno com copolímeros tribloco e aplicá-las de forma inédita para a determinação de surfactantes. Os únicos relatos de síntese de nanoblendas de polidiacetileno e copolímeros tribloco são do nosso grupo. Ortega⁷⁷ sintetizou nanoblendas de PCDA e ácido 10,12-tricosadiinóico (TCDA) utilizando os copolímeros triblocos L35, L64, P123, F68 e F127, avaliando a interação das

nanoblendas frente à variação de temperatura e adição de álcalis e ácidos. Castrillon⁷⁸ avaliou a interação entre nanoblendas de polidiacetilenos e copolímero tribloco com benzeno, solventes orgânicos e melamina. No trabalho de Gou e colaboradores³ são sintetizadas vesículas concencionais de PDA, sendo a estas posteriormente adicionadas soluções de copolímero tribloco para uso como sensor de temperatura; neste caso ao contrário do nosso grupo, o copolímero tribloco não participa da síntese.

6. Referências Bibliográficas

1. Wu, Si.; Niu, L.; Shen, J.; Zhang, Q.; Bubeck, C.; *Macromolecules* **2009**, 42, 362.
2. Kim, K.-W.; Choi, H.; Lee, G. S.; Ahn, D. J.; Oh, M.-K.; *Colloids Surf., B* **2008**, 66, 213.
3. Gou, M.-L.; Guo, G.; Zhang, J.; Men, K.; Song, J.; Luo, F.; Zhao, X.; Qian, Z.; Wei, Y.; *Sens. Actuators, B* **2010**, 150, 406.
4. Lee, S. S.; Chae, E. H.; Ahn, D. J.; Ahn, K. H.; Yeo, J.-K.; *Korea-Aust. Rheol.J.* **2007**, 19, 43.
5. Su, Y. L.; Li, J. R.; Jiang, L.; *Colloids Surf., B* **2004**, 39, 113.
6. Su, Y. L.; Li, J. R.; Jiang, L.; Cao, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 284, 114.
7. Thongmalai, W.; Eaidkong, T.; Ampornpun, S.; Mungkarndee, R.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 41, 16391.
8. Lee, K. M.; Moon, J. H.; Jeon, H.; Chen, X.; Kim, H. J.; Kim, S.; Kim, S.-J.; Lee, J. Y.; Yoo, J.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 17160.
9. Yuan, Z.; Hanks, T. W.; *Polymer* **2008**, 23, 5023.
10. Su, Y. L.; Li, J. R.; Jiang, L.; *Colloids Surf., A* **2005**, 257-8, 25.
11. Pires, A. C. S.; Soares, N. F. F.; Andrade, N. J.; Silveira, M. F.A.; Carvalho, A. F.; *Food Bioprocess Technol.* **2010**, 3, 172.

12. Yoon, J.; Jung, Y.-S.; Kim, J.-M.; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 209.
13. Yoon, J.; Chae, S. K.; Kim, J.-M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3038.
14. Eaidkong, T.; Mungkarndee, R.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S.; *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 5970.
15. Lee, J.; Balakrishnan, S.; Cho, J.; Jeon, S. -H.; Kim, J.-M.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 2648.
16. Xu, Q.; Lee, K. M.; Wang, F.; Yoon, J.; *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15214.
17. Nitschke, M.; Pastore G.M.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 772.
18. Zheng, L.-Q.; Yu, X.-D.; Xu, J.-J.; Chen, H.-J.; *Talanta* **2014**, 118, 90.
19. Branzoi, V.; Branzoi, F.; Baibarac, M.; *Mater. Chem. Phys.* **2000**, 65, 288.
20. Kwolek, T.; Hodorowicz, M.; Stadnicka, K.; Czaokiewicz, J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, 264, 14.
21. Alves, D., Costa, A. L.; Almeida, R. F.; Carvalho, J. F. C.; Felino, A.; *Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial* **2012**, 53, 181.
22. Ibrahim, S.; Wang, S.; Ang, H. A.; *Biochem. Eng. J.* **2010**, 49, 78.
23. Ibrahim, S.; Ang, H. A.; Wang, S.; *Bioresour. Technol.* **2009**, 100, 5744.
24. <http://www.cosmeticanalysis.com/cosmetic-ingredients/laurylpyridinium-chloride.html/>, acessada em Fevereiro de 2014.
25. Kawakura-Sato, K.; Wachino, J.; Kondo, T.; Ito, H.; Arakawa, Y.; *J. Antimicrob. Chemother.* **2010**, 65,1975.
26. Li, R.; Kuda , T.; Yano, T.; *Food Sci. Technol .;* no prelo.
27. Pena-Pereira, F.; Duarte, R. M. B. O.; Trindade, T.; Duarte, A. C.; *J. Chromatogr. A* **2013**, 1229, 25.
28. Ko, K.M.; Chon, B. H.; Jang, S. B.; Jang, H. Y.; *J. Ind. Eng. Chem. (Seoul, Repub. Korea). A* **2014**, 20, 228.

29. Yüksel, E.; Şengil, İ.A.; Özacar M.; J. Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.) **2009**, 152, 347.
30. Edser, C.; Focus on Surfactants **2008**, 11, 1.
31. <http://www.freedom.inf.br/>, acessada em Janeiro de 2014.
32. Gomez, S.; Petrovic, M.; Barceló, D.; J. Chromatogr. A **2004**, 1052, 111.
33. Céspedes, R.; Lacorte, S.; Ginebreda, A.; Barceló, D.; Environ. Pollut. **2008**, 153, 384.
34. Hanif, M. N.; Adnan, S. N. N.; Latif, T. M.; Zakaria, Z.; Adbdullahand, M. P.; Othman, M. R.; World Appl. Sci. J. **2012**, 17, 970.
35. Murphy, M.G., Al-Khalidi, M.; Crocker, J. F. S.; Lee, S. H.; O'Regan, P.; Acott, P. D.; Chemosphere **2005**, 59, 235.
36. Ariapad, A.; Zanjanchi, M.A.; Arvand, M.; Desalination **2012**, 284, 142.
37. Ying, G.-G.; Environ. Int. **2006**, 32, 417.
38. Camacho-Muñoz, D.; Martín, J.; Santos, J. L.; Aparicio, I.; Alonso, E.; Sci. Total Environ. **2014**, 468, 977.
39. http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/Antigos/D79094.htm, acessada em Janeiro de 2014.
40. <http://www.pragas.com.br/legislacao/bancodedados/port120-95.php>, acessada em Janeiro de 2014.
41. <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res86/res2086.html>, acessada em Janeiro de 2014.
42. Penteado, J.C.P.; El Seoud, O.A; Carvalho, L.R.F.; Quim. Nova **2006**, 29, 1038.
43. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2002:0485:FIN:EN:PDF>, acessada em Janeiro de 2014.
44. Wangkarm, S.; Soisungnoen, P.; Rayanakorn, M.; Grudpan, K.; Talanta **2005**, 67, 686.
45. Ródenas-Torralba, E.; Reis, B. F.; Morales-Rubio, A.; de la Guardia, M.; Talanta **2005**, 66, 591.

46. Larsson N.; Otremska, P.; Villar, M.; Jönsson, J. A.; Membranes. **2011**, 1, 299.
47. Lara-Martín, P.A.; Gómes-Parra, A.; González-Mazo, E.; J. Chromatogr. A **2006**, 1114, 205.
48. Lara-Martín, P.A.; González-Mazo, E.; Brownawell, B.J.; J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 4799.
49. Moldovan, Z., Avram, V.; Marincas, O.; Petrov, P.; Terner, T.; J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 343.
50. Herrero-Martínez, J. M.; Simó-Alfonso, E. F.; Ramis-Ramos, G.; Eletrophoresis **2003**, 24, 681.
51. Gomez, V.; Ferreres, L.; Pocurull, E.; Borrull, F.; Talanta **2011**, 84, 859.
52. Guo, P., Guan, Z.; Wang, W.; Chen, B.; Huang, Y.; Talanta **2011**, 84, 587.
53. Akyüz, M.; Talanta **2007**, 71, 471.
54. Rico-Rico, A.; Droge, S. T. J.; Widmer, D.; Hermens, J. L. M.; J. Chromatogr. A **2009**, 1216, 2996.
55. Arvand, M., Bozorgzadeh, E.; Shariati, S.; Zanjanchu, M. A.; Anal. Methods **2012**, 4, 2272.
56. Im, S.H.; Jeong, Y.H.; Ryoo, J.J.; Anal. Chim. Acta **2008**, 619, 129.
57. Malenovic, A., Ivanovic, A.; Medenica, M.; Jancic, B.; Acta Chim. Slov. **2004**, 51, 559.
58. Ding, W.-H.; Tsai, P.-C.; Anal. Chem. **2003**, 75, 1792.
59. Hulanicki, A.; Gla, S.; Ingman, F.; Pure Appl. Chem. **1991**, 63, 1247.
60. Liang, A.; Liu, Q.; Wen, G.; Jiang, Z.; TrAC, Trends Anal. Chem. **2012**, 37, 32.
61. Li, C.; Numata, M.; Takeuchi, M.; Shinkai, S.; Angew. Chem., Int. Ed. **2005**, 44, 6371.
62. Sun, X.M.; Chen, T.; Huang, S. Q.; Li, L.; Peng, H. S.; Chem. Soc. Rev. **2010**, 39, 4244.
63. Charych, D.H.N.; Spevak, J. O.; Bednarskit, W. M. D.; Science **1993**, 261, 585.

64. Reppy, M.A.; Pindzola, B.A.; Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) **2007**, 42, 4317.
65. Lee, J.; Yarimaga, O.; Lee, C. H.; Choi, Y.-K.; Kim, J.-M.; Adv. Funct. Mater. **2011**, 21, 1032.
66. Yarimaga, O.; Jaworski, J.; Yoon, B.; Kim, J.-M.; Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) **2012**, 48, 2469.
67. Okada, S.; Peng, S.; Spevak, W.; Charych, D.; Acc. Chem. Res. **1998**, 31, 229.
68. Chance, R. R.; Baughman, R. H.; Muller, H.; Eckhardt, C. J. J.; Chem. Phys. **1977**, 67, 3616.
69. Carpick, R.W.; Sasaki, D. Y.; J. Phys-Condens. Mat. **2004**, 16, R679.
70. Seki, K.; Furuyama, T.; Kawasumi, T.; Sakurai, Y.; Ishii, H.; Kajikawa, K.; Ouchi, Y.; Masuda, T.; J. Phys. Chem. B. **1997**, 101, 9165.
71. Bäsler, H.; Sixl, H.; Enkelmann; V. Adv. Polym. Sci., ed HJ Cantow. **1984**, Springer.
72. Jeon, H.; Lee, J.; Kim, M. H.; Yoon, J.; Macromol. Rapid Commun.. **2012**, 33, 972.
73. Jaworski, J.; Yokoyama, K.; Zueger, C.; Chung, W.-J.; Lee, S.-W.; Majumdar, A.; Langmuir **2011**, 27, 3180.
74. Pires, A. C. S.; Soares, N. F. F.; da Silva, L. H. M.; da Silva, M. C. H.; Mageste, A. B. Soares, R. F.; Teixeira, A. V. N. C.; Andrade, A. J.; J. Phys. Chem. B **2010**, 114, 13365.
75. Chen, X.; Kang, S.; Kim, M. J.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Chi, B.; Kim, S.-J.; Lee, J. Y.; Yoon, J.; Angew. Chem., Int. Ed. **2010**, 49, 1422.
76. Chen, X.; Lee, J.; Jou, M. J.; Kim, J.-M.; Yoon, J.; J. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) **2009**, 23, 3434.
77. Ortega, P. F. R.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2013.
78. Castrillon, E. D. C.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2013.
79. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A.; Macromolecules **1994**, 27, 2414.

80. Mageste, A. B.; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2009.

Capítulo 2

Nanoblendas de polidiacetileno e copolímeros tribloco como potencial nanossensor para surfactantes: termodinâmica de interação

Resumo

Foram sintetizadas novas nanoestruturas dos polidiacetileno ácido 10,12-pentacosadiinóico ou ácido 10,12-tricosadiinóico, com os copolímeros tribloco L64 e P123. A interação dessas nanoblendas com os surfactantes dodecil sulfato de sódio, cloreto de hexadecilpiridínio, cloreto de dodecilpiridínio, brometo de dodecil trimetil amônio e brometo de dodecil dimetil amônio foi determinada através de medidas espectroscópicas e microcalorimétricas. A força motriz da interação nanoblenda-surfactante foi de natureza hidrofóbica com variação de entalpia aparente de interação com valores entre -17,5 e 22,0 kJ mol⁻¹. As nanoblendas mostraram-se aptas a serem aplicadas como nanossensores para a diferenciação de surfactantes com estruturas muito semelhantes, como o cloreto de hexadecilpiridínio e o cloreto de dodecilpiridínio que diferem apenas por 4 átomos de carbono na cauda hidrofóbica.

Palavras-chave: surfactantes, polidiacetileno, copolímeros tribloco, microcalorimetria, nanossensor.

Abstract

New nanostructures of polydiacetylenes 10,12-pentacosadiynoic acid or 10,12-tricosadiynoic acid, with L64 and P123 triblock copolymers were synthesized. The interaction of these nanoblends with surfactants sodium dodecyl sulfate, hexadecylpyridinium chloride, dodecylpyridinium chloride, dodecyl trimethyl ammonium bromide and dodecyl dimethyl ammonium bromide was determined by spectroscopic and microcalorimetric measurements. The driving force of nanoblend-surfactant interaction was hydrophobic nature with variation of apparent interaction enthalpy between $-17,5$ and $22,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. The nanoblends shown to be capable of being applied as nanosensors for the differentiation of surfactants with very similar structures as hexadecylpyridinium chloride and dodecylpyridinium chloride that differ by only four carbon atoms in the hydrophobic tail.

Keywords: surfactants, polydiacetylene, triblock copolymer, microcalorimetry, nanosensor.

1. Introdução

Surfactantes são compostos anfifílicos, formados por uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica.¹ Também conhecidos como tensoativos, são amplamente utilizados na fabricação de colírios oculares e desinfetantes,² detergentes domésticos,^{3,4} enxaguantes bucais e diversos outros produtos de limpeza e cuidados pessoais.^{5,6,7} Industrialmente são utilizados como emulsificantes, dispersantes, espumantes, umectantes, agentes de limpeza, solventes e lubrificantes; sendo aplicados no processamento de indústrias têxteis, fabricação de tintas, polpa e papel, adesivos, cosméticos, formulação de pesticidas, floculação de minérios e na recuperação de petróleo.⁸⁻¹²

A estimativa de produção mundial de surfactantes é de 13 milhões de toneladas,¹³ com previsão de consumo de 1,2 milhões de toneladas apenas para a América Latina no ano de 2014.¹⁴ O consumo, e o conseqüente descarte, em escala industrial dos surfactantes, resultam em um grande impacto ambiental, tendo em vista que as plantas de tratamento de efluentes não são eficientes na sua remoção.¹⁵⁻¹⁷

Os surfactantes oriundos de ações antropogênicas, mesmo em pequenas concentrações levam à desequilíbrios em ambientes aquáticos e terrestres, configurando um problema ambiental.¹⁸ Em rios, a formação de espuma e alterações endócrinas de peixes são causados pela presença de surfactantes que também agem como mediadores de outros poluentes.^{8,19}

Frente a este problema ambiental é prioritário monitorar os níveis de surfactantes no meio ambiente. Os métodos padrão para a detecção e, ou determinação de surfactantes catiônicos e aniônicos,^{20,21} são demorados e pouco seletivos, e os métodos alternativos também requerem etapas prévias de pré-concentração e equipamentos caros.^{2,11,22-29} Demanda-se, então, a criação de novos métodos de detecção e, ou de determinação que sejam

simples, de baixo custo e que possibilitem a análise *in situ*. Características estas que podem ser alcançadas com o uso de sensores óticos de polidiacetilenos.

Os polidiacetilenos (PDAs) são polímeros conjugados, formados a partir da reação de adição 1,4 de monômeros de diacetileno sob radiação ultravioleta (UV).³⁰ Este material sintetizado pela primeira vez em 1969 por Wegner,³¹ teve sua primeira utilização como sensor ótico apenas em 1993.³² O grande interesse em relação aos PDAs deve-se às suas propriedades crômicas,³³ sendo estes capazes de mudar de cor (azul para vermelho) frente a estímulos como pH,³⁴ temperatura,³⁵⁻³⁷ estresse mecânico,³⁸ surfactantes,^{12,39,40} solventes orgânicos,⁴¹⁻⁴⁴ material biológico^{34,45} e metais.⁴⁶

Os PDAs podem se agregar em estruturas supramoleculares de uma, duas ou três dimensões,³³ formando micelas, filmes, vesículas e cristais. Cada forma de agregação responde diferentemente aos estímulos permitindo, assim, as mais diversificadas aplicações. Su e colaboradores⁴⁰ em 2004 foram os primeiros a estudar a transição colorimétrica de vesículas de PDA em função da concentração de surfactantes, seguido por outros trabalhos.^{12,47-50} Thongalai e colaboradores¹² desenvolveram um sensor de papel revestido com PDA funcionalizado com aminas primárias, secundárias e grupos amônio, conseguindo a detecção dos surfactantes aniônicos. Chen e colaboradores⁴⁷ produziram uma suspensão de PDA, aplicando-a na detecção de surfactantes catiônicos, demonstrando a influência da carga e do tamanho da cadeia do surfactante na transição colorimétrica. Lee e colaboradores⁵¹ sintetizaram PDAs funcionalizados com ácido benzóico, aplicando suspensão destes para a detecção de surfactantes catiônicos, reportando transições colorimétricas de azul para violeta, azul para laranja e azul para amarelo. Estes trabalhos demonstraram que é possível a detecção e, ou determinação de surfactantes utilizando estruturas de polidiacetileno.

A arquitetura mais aplicada de estruturas de PDA são as vesículas.³³ Todavia, estas apresentam desvantagens quanto ao uso de solventes orgânicos na síntese, sendo esta

trabalhosa e demorada. Além disso, as vesículas são estáveis apenas por um período de tempo reduzido.

Neste trabalho foi desenvolvida uma nova nanoestrutura de PDA formada pela mistura destas moléculas com copolímero tribloco, que são macromoléculas formadas por três blocos de polímeros, cuja estrutura química pode ser representada por $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$, sendo EO, segmentos de óxido de etileno e PO unidades repetitivas de óxido de propileno.⁵² Também foi avaliada a potencial aplicação destas nanoblendas como sensor ótico para a determinação dos surfactantes: dodecil sulfato de sódio (SDS), cloreto de hexadecilpiridínio (HDP), cloreto de dodecilpiridínio (DPC), brometo de dodecil trimetil amônio (DTAB) e brometo de dodecil dimetil amônio (DDAB). Para melhor entendimento das interações intermoleculares entre as nanoblendas e os diferentes surfactantes foram realizadas medidas de microcalorimetria de titulação isotérmica (ITC). Esta técnica permite a determinação da variação de entalpia aparente de interação $\Delta_{ap-int}H$,³⁰ sendo amplamente utilizada na determinação de muitos processos em virtude de sua alta sensibilidade, uma vez que detecta fluxos de energia da ordem de 10^{-9} J.⁵³ É uma técnica robusta, fornecendo em um único experimento os parâmetros termodinâmicos entalpia, entropia, constante de ligação e estequiometria.⁵⁴

2. Parte Experimental

2.1. Síntese das nanoblendas de ácido 10,12-pentacosadiinóico (PCDA)

No preparo da solução de copolímero tribloco, pesou-se quantidade adequada deste, completando-se a massa até 100,0 g com água deionizada, obtendo-se soluções em

concentração, % (m/m). Na Tabela 1 estão descritos os copolímeros $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ utilizados, assim como suas respectivas massas molares e informações gerais.

Tabela 1. Informações dos copolímeros utilizados

Copolímero	Número de segmentos EO (n)	Número de segmentos PO (m)	MM/ g mol ⁻¹	Fabricante	Lote
L64	2 x 13	31	2900	Aldrich	MKBF4936V
P123	2 x 19	69	5800	Aldrich	15224L0

Para a síntese da nanoblenda, foram pesados 0,0148 ou 0,0500 g de PCDA SIGMA-ALDRICH, ≥ 97 %, a fim de obter concentrações finais de PCDA iguais a 1,00 ou 3,37 mM respectivamente. Adicionou-se a cada massa 40 mL da solução do copolímero 0,100; 0,500; 1,00 ou 2,00 % (m/m). Em seguida, a suspensão resultante foi sonicada com 60 % de potência em ultrassom de ponteira, SONICS & MATERIALS INC, modelo VC750.

A suspensão foi imediatamente filtrada em um filtro de PVDF de 0,45 μ m. O filtrado foi acondicionado em geladeira durante 12 h. Após este tempo, irradiou-se a solução a 254 nm por tempo adequado. Tanto o tempo de sonicação quanto o de irradiação foram escolhidos como sendo o momento no qual o espectro eletrônico da nanoblenda sintetizada ficasse sempre o mesmo em função do tempo. A Tabela 2 ilustra os parâmetros de todas as sínteses das nanoestruturas.

2.2. Síntese das nanoblendas de ácido 10,12-tricosadiinóico (TCDA)

Pesou-se 0,0138 g de TCDA, Sigma – Aldrich, ≥ 98 e adicionou-se 40 mL de solução de copolímero 0,100 % (m/m). A mistura foi sonicada por 6 e 8 minutos para L64 e P123, respectivamente e filtrados. As misturas foram acondicionadas por 12 h em geladeira. A

irradiação foi feita por 5 e 6 minutos para obter as nanoblendas de L64 e P123 respectivamente.

Tabela 2. Parâmetros da síntese das nanoblendas

Tipo de nanoblenda	Abreviatura	Tempo de sonicação/ min	Irradiação/ min
PCDA 1,00 mM – L64 0,100 % (m/m)	NPL6401	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 0,500 % (m/m)	NPL6405	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 1,00 % (m/m)	NPL641	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 2,00 % (m/m)	NPL642	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 0,100% - DTAB 7,0 mM	NPL6401DTAB	10	25
PCDA 1,00 mM – L64 0,100% - DPC 7,38 mM	NPL6401DPC7	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 0,100% - DPC 3,69 mM	NPL6401DPC4	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 0,100% - DPC 1,845 mM	NPL6401DPC2	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 0,100% - HDP 0,425 mM	NPL6401HDP04	10	20
PCDA 1,00 mM – L64 0,100% - HDP 0,2125mM	NPL6401HDP02	10	20
PCDA 3,37 mM – L64 0,100 % (m/m)	NP3L6401	10	125
PCDA 1,00 mM – P123 0,100 % (m/m)	NPP12301	10	7

2.3. Síntese das nanoblendas de PCDA- copolímero L64-surfactante

Pesou-se quantidade adequada dos surfactantes catiônicos HDP, DPC, DTAB, DDAB (Sigma – Aldrich, MM 339,99; 265,88; 308,34; 364,46 g mol⁻¹, respectivamente), completando-se a massa até 100 g com água deionizada. Pesou-se 0,100 g de L64, adicionou-se solução de surfactante previamente preparada até massa total de 100 g. Obtendo-se solução de L64 0,100 % em surfactante DTAB 7,0 mM, DPC 7,38 ou 3,69 ou 1,845 mM, HDP 0,425

ou 0,2125 mM. Posteriormente, seguiu-se as mesmas etapas da síntese das demais nanoblendas, Tabela 2.

2.4. Resposta colorimétrica (RC) dos surfactantes

Preparou-se uma solução de copolímero pesando-se uma quantidade adequada de copolímero tribloco, completando-se até massa de 100 g com água deionizada de tal forma a obter concentrações variando de 0,100 a 2,00 % (m/m). Preparou-se soluções de surfactante pesando-se uma quantidade adequada de surfactante e completando-se até massa de 20,0 g com a solução de copolímero tribloco previamente preparada, resultando em solução de surfactante nas concentrações de 0,016 mmol kg⁻¹ a 5,00 mol kg⁻¹.

Acondicionou-se as soluções de copolímero tribloco e surfactantes em um banho termostático CIENTEC CT-282 a 25 °C. Ainda em banho termostático, em um número escolhido de tubos de ensaio, adicionou-se um volume fixo de nanoblenda, volumes crescentes de solução de surfactante e volume suficiente de solução de copolímero tribloco para que todos os tubos apresentassem volume final idêntico. Desta forma, todos os tubos apresentaram a mesma concentração de nanoblenda, concentrações idênticas de copolímero tribloco e concentrações crescentes de surfactante.

Os espectros eletrônicos das soluções resultantes foram obtidos através do EAM Shimadzu, modelo UV-2550, utilizando controle de temperatura. As leituras foram realizadas no intervalo de 190 a 900 nm.

2.5. Medida de variação da entalpia aparente de interação

A variação de entalpia aparente de interação nanoblenda-surfactante foi medida em um microcalorímetro de titulação isotérmica, modelo CSC 4200, com controle de temperatura realizado com o banho termostático Cientec, CT 281-28. O equipamento conta com duas celas microcalorimétricas de 1,8 mL, sendo uma de referência e outra de amostra. Em todos os experimentos a cela de referência era preenchida com água deionizada.

Primeiramente fez-se a titulação adicionando-se alíquotas de 10 μL a cela de amostra contendo nanoblenda pura. Em uma segunda titulação adicionou-se alíquotas de 10 μL de solução de surfactante concentrado na cela de amostra contendo nanoblenda pura. Por último adicionou-se alíquotas de 10 μL de solução de surfactante concentrado na cela de amostra contendo solução de. A energia envolvida na primeira titulação refere-se ao processo de diluição da nanoblenda; este apresentou valores desprezíveis, sendo desconsiderado no cálculo. Desta forma, no cálculo de variação de entalpia aparente de interação nanoblenda-surfactante considerou-se a energia envolvida na segunda titulação nanoblenda-surfactante descontando-se a terceira titulação copolímero-surfactante.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra os espectros eletrônicos da NPL6401. O espectro em azul refere-se à nanoblenda sem a adição de surfactante. Já o espectro em vermelho, refere-se à nanoblenda com adição de surfactante. Neste caso todos os polidiacetilenos já passaram da coloração azul para a vermelha.

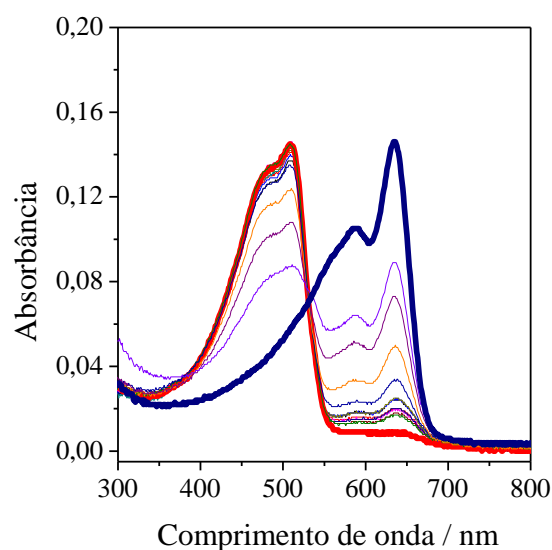


Figura 1. Espectro eletrônico de nanoblenda de PCDA sem HDP (azul) e com HDP (vermelho).

Na ausência da perturbação, a nanoblenda de PCDA na forma azul apresenta pico com máximo de absorção em 640 nm. Já a nanoblenda na sua forma vermelha, isto é, quando todos os polidiacetilenos passaram de azul para vermelho, apresenta pico com máximo de absorção em 510 nm. Dependendo do polidiacetileno e do estímulo externo, os valores máximos de absorção mudam.⁵⁴ Para esta mesma nanoblenda de PCDA, a forma vermelha induzida pela adição do surfactante cloreto de dodecilpiridínio (DPC), apresenta máximo de absorção em 540 nm.

A coloração azul das nanoestruturas de polidiacetileno é atribuída à extensão da ligação π conjugada, da cadeia principal de duplas e triplas alternadas.³⁰ Diversos trabalhos buscam elucidar o mecanismo de transição colorimétrica. Alguns estudos justificam que a mudança colorimétrica se dá devido à mudança da cadeia principal com duplas e triplas alternadas, para a forma de butatrieno, com três ligações duplas em sequência.^{55,56} A Figura 2 ilustra esta mudança. Porém, estudos posteriores com espectroscopia RAMAN e RMN

comprovaram que a forma eno-ino está presente tanto na forma azul quanto na forma vermelha.^{57,58}



Figura 2. Alteração de ligações duplas e triplas alternadas para a estrutura do butatrieno.

Outra hipótese, que é a mais aceita atualmente, credita a mudança de cor a uma mudança conformacional na estrutura conjugada do polidiacetileno.⁵⁹ Na forma azul, a cadeia principal apresentaria uma conformação mais linear, enquanto a forma vermelha uma conformação não-linear. Estudos envolvendo RMN suportam esta teoria.^{55,60}

3.1. Resposta colorimétrica da nanoblenda causada por diferentes surfactantes

A resposta colorimétrica (RC) é um parâmetro espectroscópico muito importante. Proposto inicialmente por Charych e colaboradores³¹ em 1993, indica a porcentagem de monômeros de diacetileno que sofreram transição de azul para vermelho. Pode-se então avaliar a interação das moléculas de polidiacetileno com determinado analito, relacionando-se a resposta colorimétrica com a concentração do analito em questão. RC pode ser calculada pela Equação 1:

$$RC = \left(\frac{\left(\frac{A_{\text{azul}}}{A_{\text{azul}} - A_{\text{verm}}} \right)_0 - \left(\frac{A_{\text{azul}}}{A_{\text{azul}} - A_{\text{verm}}} \right)_1}{\left(\frac{A_{\text{azul}}}{A_{\text{azul}} - A_{\text{verm}}} \right)_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

sendo A_{azul} o valor da absorbância no comprimento de onda máximo de absorbância na região do azul e A_{verm} o valor da absorbância no comprimento de onda máximo na região do vermelho. E os índices “0” e “1” respectivamente os estados anterior e posterior ao estímulo.

A Figura 3 mostra a resposta colorimétrica de moléculas de polidiacetileno presentes na nanoblenda de PCDA 1,0 mM – L64 0,100 % (m/m) (NPL6401) em função da concentração do surfactante HDP, a 25 °C, sendo a leitura feita imediatamente após a mistura. Na ausência do surfactante todas as moléculas de polidiacetileno encontravam-se numa conformação que produzia uma coloração azul intensa às nanoblendas. Com o aumento da concentração do HDP ocorre o aumento linear do número das moléculas de polidiacetileno na cor vermelha. A partir de 0,200 mmol kg⁻¹ de HDP, o número de moléculas que sofreram a transição do azul para vermelho permanece constante.

Tendo em vista o aparecimento da coloração azul na síntese, podemos concluir que o L64 não impede auto-organização dos diacetilenos.

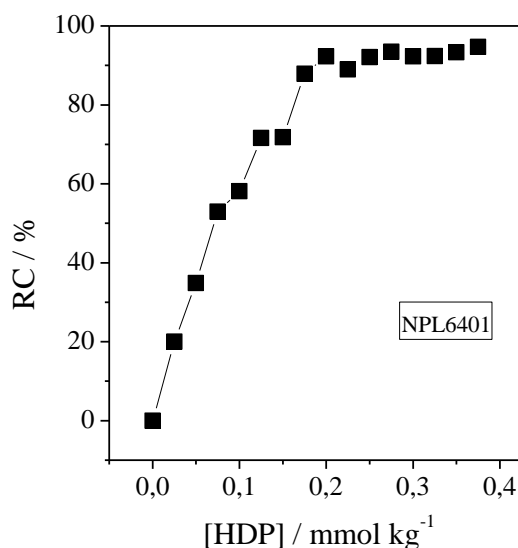


Figura 3. RC da NPL6401 em função da concentração do HDP, à 25 °C.

Este resultado demonstra a interação intermolecular entre as nanoblendas de polidiacetileno e o surfactante HDP. O surfactante HDP é um cátion cuja estrutura química é mostrada na Figura 4, com concentração micelar crítica (cmc) igual 0,9 mM.⁶¹ Como as concentrações mínimas para haver interação nanoblenda-HDP são menores do que 0,9 mM, podemos concluir que a interação intermolecular ocorre entre as nanoblendas e os monômeros de HDP, excluindo assim qualquer hipótese de interação entre nanoblendas e micelas.

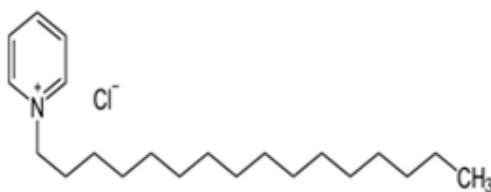


Figura 4. Estrutura do surfactante HDP.

A nanoblenda sem qualquer estímulo externo apresenta moléculas de polidiacetileno na conformação linear estabilizada por uma barreira rotacional, cuja magnitude se deve às interações polidiacetileno-copolímero tribloco e polidiacetileno-polidiacetileno. Dessa forma, os elétrons da ligação π possuem maior espaço para percorrer, absorvendo luz em comprimentos de onda maior, conseqüentemente apresentando coloração azul. Quando ocorre a interação intermolecular nanoblenda-HDP, a conformação das ligações simples carbono-carbono que anteriormente eram todas do tipo trans, passam algumas para a conformação cis. Desta forma, há a redução do espaço livre para os elétrons π , fazendo assim com que apresente coloração vermelha.

A interação nanoblenda-HDP pode ter contribuições de natureza eletrostática, visto que a nanoblenda é carregada negativamente (pH maior que o pKa de ácidos carboxílicos), enquanto os monômeros de HDP possuem cargas positivas em sua molécula. Além dessas

interações eletrostáticas também as interações hidrofóbicas podem contribuir para as transições colorimétricas observadas nas nanoblendas.

Para avaliarmos as contribuições relativas entre a interação hidrofóbica e a interação eletrostática para a interação nanoblenda-HDP, estudamos a transição colorimétrica das mesmas nanoblendas descritas anteriormente em função da concentração do surfactante DPC. Este surfactante possui a mesma estrutura básica do HDP, exceto que possui uma cauda com 4 carbonos a menos, Figura 5.

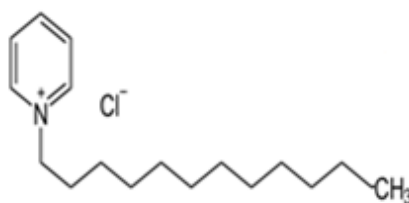


Figura 5. Estrutura do surfactante DPC.

A Figura 6 mostra a RC das moléculas de polidiacetileno presentes na NPL6401 em função da concentração dos surfactantes HDP ou DPC.

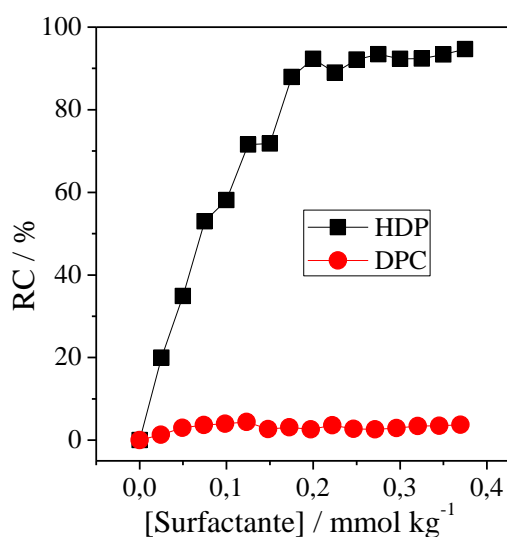


Figura 6. RC NPL6401 em função da concentração dos surfactantes HDP ou DPC, à 25 °C.

Em toda faixa de concentração estudada para o surfactante DPC (0 – 0,370 mmol kg⁻¹), apenas 5 % das moléculas de polidiacetileno sofreram transição colorimétrica de azul para vermelho, demonstrando assim que a interação nanoblenda-DPC é muito menos intensa do que a nanoblenda-HDP. Como a cabeça hidrofílica do HDP e do DPC é a mesma, podemos concluir que a interação eletrostática tem pequena contribuição para a interação nanoblenda-surfactantes catiônicos piridínicos. Por possuírem regiões ou caudas hidrofóbicas distintas podemos concluir que a principal contribuição para a interação nanoblenda-surfactante piridínico é de natureza hidrofóbica.

As interações hidrofóbicas caracterizam-se pela interação entre moléculas ou partes de moléculas que por interagirem fracamente com a água preferem interagir entre si objetivando a liberação de moléculas de água que as solvatam, visando o aumento da entropia do sistema. Em geral interações hidrofóbicas possuem valores de entalpia próximos a zero ou positivas. Para confirmar esta análise, realizamos experimentos de microcalorimetria objetivando a obtenção dos valores de variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre nanoblendas de PCDA e os surfactantes HDP ou DPC (Figura 7).

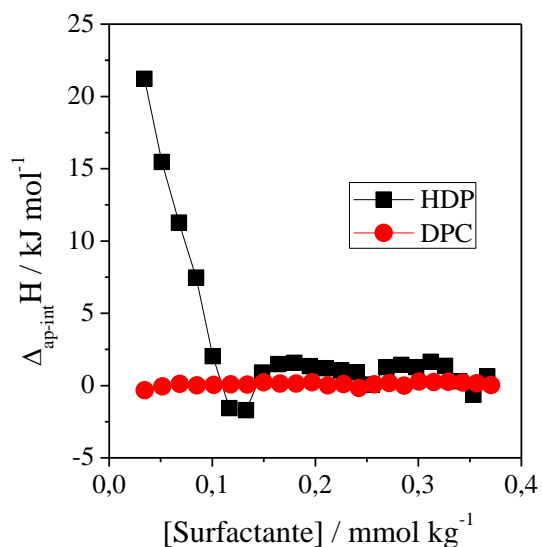


Figura 7. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL6401 e os surfactantes HDP ou DPC, à 25 °C no ITC.

O surfactante DPC apresenta valores médios de $\Delta_{ap-int}H$ de 0,10 kJ mol⁻¹ colaborando assim com os resultados de resposta colorimétrica que indicam uma fraca interação entre as nanoblendas e o surfactante DPC.

Já para o surfactante HDP a $\Delta_{ap-int}H$ é alta (22,0 kJ mol⁻¹) para concentrações iniciais do surfactante tornando-se cada vez menos positiva a medida que aumenta a concentração do HDP. A faixa de concentração de surfactante em que ocorre a mudança abrupta do $\Delta_{ap-int}H$ é a mesma na qual ocorre a variação acentuada da resposta colorimétrica.

3.2. Influência da concentração do copolímero tribloco nas nanoblendas sobre a resposta colorimétrica

Outro parâmetro avaliado foi a influência da concentração do copolímero tribloco formador da nanoblenda sobre a RC. Sintetizou-se nanoblendas de PCDA 1,00 mM, variando-se a concentração de L64 de 0,100, 0,500, 1,00 e 2,00 %. Obtendo-se respectivamente as nanoblendas: NPL6401, NPL6405, NP L641, NPL642. A Figura 8 mostra a RC destas nanoblendas com o surfactante HDP.

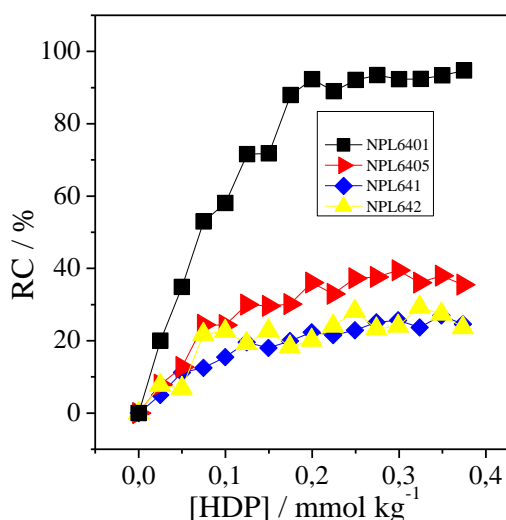


Figura 8. RC da NPL6401, NPL6405, NPL641, NPL642 em função da concentração de HDP, à 25 °C.

Observa-se uma relação inversa entre concentração do copolímero na nanoblenda e RC. A nanoestrutura com 0,100 % (m/m) de L64 apresentou a melhor resposta, chegando a quase 100 % para a concentração de 0,150 mmol kg⁻¹, enquanto as outras não atingiram 40 % de transição colorimétrica para esta mesma concentração. As nanoblendas mais concentradas em relação ao L64, 1,0 e 2,0 % (m/m), apresentaram respostas similares.

Nanoblendas sintetizadas com concentrações maiores de copolímero tribloco possuem regiões hidrofóbicas com volumes cada vez maiores devido à processos de agregação que ocorrem entre as macromoléculas de L64 quando sua concentração é aumentada. Esta maior

região hidrofóbica ocasiona uma diminuição na densidade volumétrica de polidiacetileno presentes na região hidrofóbica, privilegiando assim a interação PCDA-L64 e reduzindo a interação PCDA-PCDA. Estas modificações nestas interações promovem uma mudança na barreira rotacional alterando, assim, a resposta colorimétrica. Assim uma mesma concentração de surfactante resultará em uma menor RC, uma vez que haverá uma menor probabilidade de haver interação surfactante-polidiacetileno.

Para o surfactante DPC a interação nanoblenda-surfactante foi fraca, independente da concentração de copolímero tribloco (Figura 9).

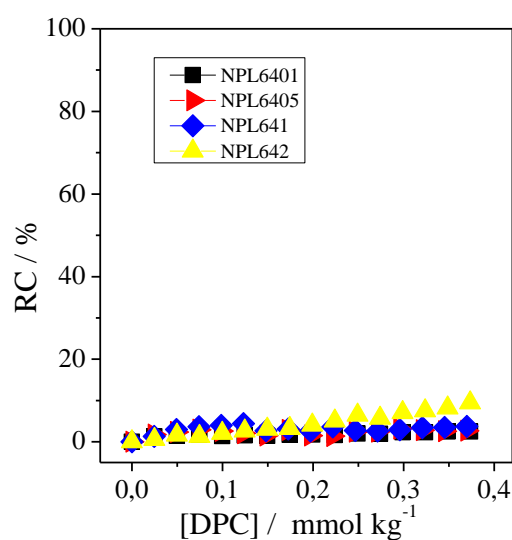


Figura 9. RC da NPL6401, NPL6405, NPL641, NPL642 em função da concentração de DCP, à 25 °C.

3.3. Influência da estrutura química do copolímero na interação nanoblenda-surfactante

Moléculas de copolímero tribloco podem ser sintetizadas com diferentes proporções entre os grupos óxido de propileno (hidrofóbico) e óxido de etileno (hidrofílico), modificando assim o balanço hidrofóbico e hidrofílico que essas macromoléculas apresentam. O copolímero L64 possui uma fórmula estrutural $(EO)_{13}-(PO)_{31}-(EO)_{13}$ e o P123 $(EO)_{19}-(PO)_{69}-(EO)_{19}$. Assim, fica evidente que nanoblendas feitas de L64 possuirão regiões hidrofóbicas menores do que nanoblendas feitas com P123.

A Figura 10 mostra a resposta colorimétrica dos surfactantes HDP e DPC com a NPP12301. Ao contrário do observado no comportamento da nanoestrutura com o copolímero L64, a diferença entre as respostas colorimétricas dos dois surfactantes não é tão acentuada. Na nanoestrutura com o P123 o HDP apresenta resposta máxima inferior a 60 %, ao contrário da nanoestrutura de L64, onde a resposta colorimétrica era próxima a 100 %. Para o DPC, houve um aumento na resposta colorimétrica da nanoestrutura de P123 em relação à de L64, isto é enquanto a RC para a NPP12301 a RC chega a mais de 30 % para uma concentração de $0,150 \text{ mmol kg}^{-1}$ de DPC para a NPL6401 na mesma concentração de DPC a RC foi inferior a 10 %.

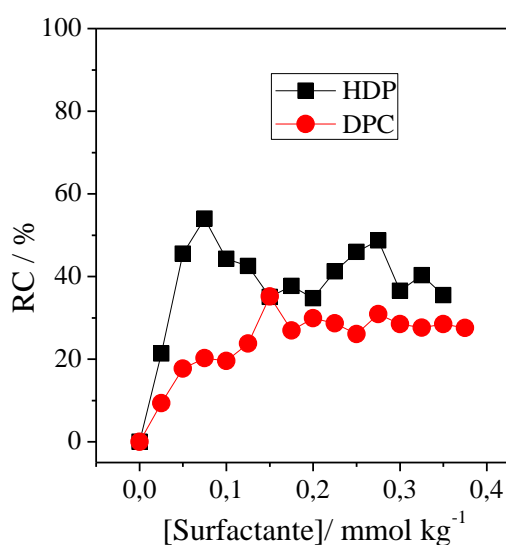


Figura 10. RC NP P12301 em função da concentração dos surfactantes HDP ou DPC, à 25°C.

A pequena diferença entre a RC dos dois surfactantes frente à nanoblenda de P123 pode ser explicada devido às características dos copolímeros. Como enfatizado anteriormente, a nanoblenda de P123 possui regiões hidrofóbicas mais volumosas, o que torna a interação PCDA-PCDA mais fraca e PCDA-copolímero mais intensa. Além disso essa maior região hidrofóbica permite uma interação mais forte com o surfactante que possui menor cauda hidrofóbica. Como observado anteriormente a interação nanoblenda surfactante piridínico é dirigida por interações hidrofóbicas, fazendo assim com que quanto maior a hidrofobicidade das nanoblendas, maior será a interação com o surfactante, e conseqüentemente esses nanossensores apresentarão uma resposta colorimétrica mais acentuada.

Para o HDP, a resposta colorimétrica frente à nanoestrutura de P123 foi inferior à observada com a nanoestrutura de L64. Uma vez que o P123 apresenta uma região hidrofóbica mais que duas vezes superior ao L64, e ambas as nanoblendas apresentam a mesma quantidade de polidiacetileno. Na nanoestrutura de P123 os polidiacetilenos estarão em menor densidade. Desta forma, será necessária uma maior concentração de HDP para efetivar a transição colorimétrica do polidiacetileno.

A Figura 11 apresenta a $\Delta_{ap-int}H$ da NPP12301 em função da concentração dos surfactantes HDP ou DPC. Enquanto a $\Delta_{ap-int}H$ para a interação NPL6401 - HDP era endotérmica caracterizando por isso uma interação hidrofóbica no caso do NPP12301 a interação ocorre com liberação de energia. Essa mudança acentuada de comportamento deve-se à diferença estrutural entre os dois copolímeros, visto que as moléculas do P123 possuem uma região hidrofóbica maior do que as moléculas de L64 causando, assim, uma menor variação de entropia configuracional durante o processo de interação intermolecular. Para o DPC o $\Delta_{ap-int}H$ foi aproximadamente igual a $-2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ sendo mais exotérmico e de magnitude maior do que na interação com a nanoblenda de L64. Novamente esse resultado

demonstra que a maior região hidrofóbica do copolímero P123 permite uma interação intermolecular mais intensa com o DPC do que a região hidrofílica.

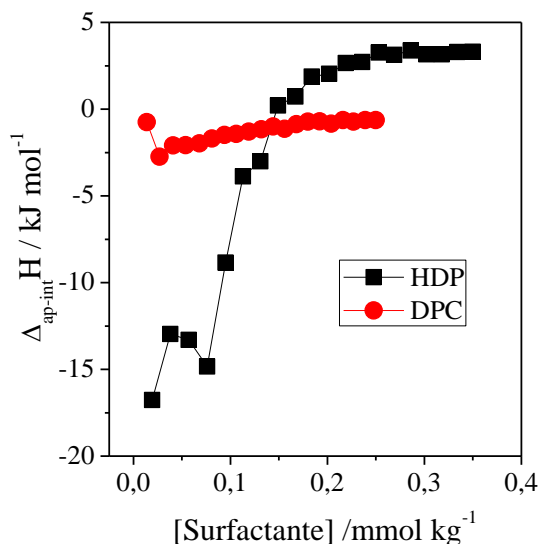


Figura 11. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPP12301 e os surfactantes HDP ou DPC, à 25 °C no ITC.

3.4. Efeito da estrutura da região hidrofílica do surfactante sobre a RC

A Figura 12 mostra a resposta colorimétrica da NPL641 em função da concentração dos surfactantes DPC, DTAB ou SDS. Todos os três surfactantes possuem a mesma região hidrofóbica distinguindo-se apenas em relação apenas à estrutura da região hidrofílica (Figura 5 e Figura 13). Foi utilizada a nanoblenda NPL641 ao invés da NPL6401, Figura 17, devido à melhor resposta do DTAB na nanoblenda mais concentrada em copolímero. Em relação aos dois surfactantes catiônicos podemos observar que o surfactante piridínico induziu transições colorimétricas no máximo em 5 % das moléculas, enquanto o surfactante quaternário de amônio induziu 100 % das moléculas de polidiacetileno da cor azul para a cor vermelha, quando a concentração do surfactante chegou a 75,0 mmol kg^{-1} . Esta maior eficiência na

transição colorimétrica do DTAB deve-se ao fato que o grupo funcional trimetilamônio possui a capacidade de realizar interações específicas de ligação de hidrogênio com os grupos carboxílicos das moléculas de polidiacetileno, fornecendo assim energia suficiente para vencer a barreira rotacional, desta forma modificando a coloração das nanoestruturas.

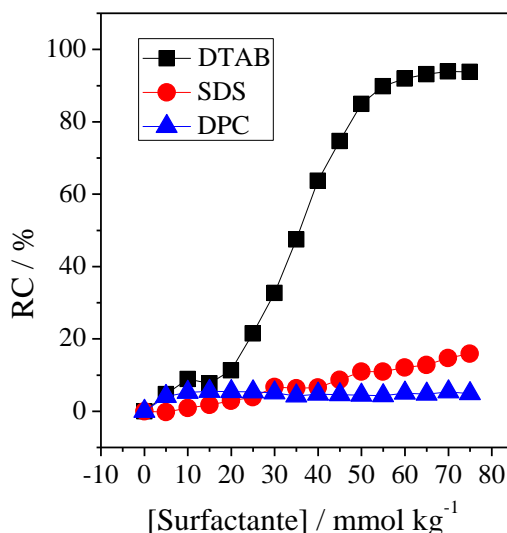


Figura 12. RC NPL641 em função da concentração dos surfactantes DTAB, SDS ou DPC, à 25 °C.

Ao trocarmos surfactantes catiônicos por aniônicos, observamos uma drástica redução da resposta colorimétrica devido principalmente à repulsão eletrostática entre a nanoblenda carregada negativamente (ionização dos grupos carboxílicos) e o grupo funcional sulfato presente no SDS.

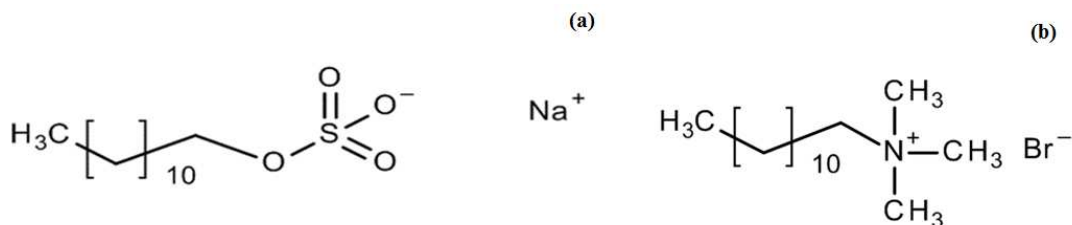


Figura 13. (a). Estrutura do SDS, (b) DTAB.

A Figura 14 mostra a variação de entalpia aparente de interação entre NPL641 e os surfactantes DTAB, SDS ou DPC.

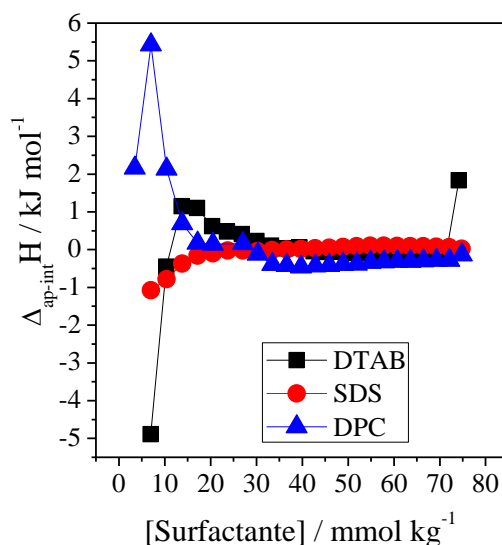


Figura 14. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL641 e os surfactantes DTAB, SDS ou DPC, à 25 °C no ITC.

No caso do SDS os valores de $\Delta_{ap-int}H$ tornam-se cada vez menos exotérmicos, até atingir um patamar com valores próximos a zero em uma concentração de 30,0 mmol kg^{-1} . A pequena variação de energia confirma a pequena interação nanoblenda – SDS, que já havia sido verificada na curva de resposta colorimétrica, Figura 12. Para o DTAB, a $\Delta_{ap-int}H$ assume valores cada vez menos negativos, atingindo um patamar próximo a zero em concentração de 40,0 mmol kg^{-1} . Os valores negativos de $\Delta_{ap-int}H$ mostram a interação favorável entre a nanoblenda-DTAB, interação esta já evidenciada na curva de resposta colorimétrica. Já o DPC, apresenta $\Delta_{ap-int}H$ com valores positivos até concentração de 20,0 mmol kg^{-1} , quando atinge patamar com valores próximos a zero. Tendo em vista os valores endotérmicos da

interação nanoblenda – DPC, esta é uma interação desfavorável entalpicamente, o que justifica a baixa RC, (Figura 12).

3.5. Interação nanoblenda PCDA 1,0 mM – L64 0,1 % (m/m) com o surfactante com duas caudas hidrofóbicas brometo de dodecildimetilamônio

A Figura 15 mostra a resposta colorimétrica da NPL6401 em função da concentração do surfactante DDAB.

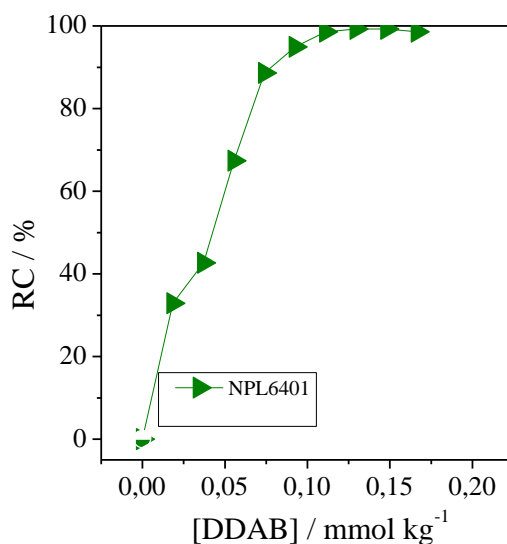


Figura 15. RC NPL6401 em função da concentração do surfactante DDAB, à 25 °C.

O DDAB possui uma estrutura semelhante ao DTAB contendo, entretanto, duas caudas hidrofóbicas aumentando assim o efeito hidrofóbico dos monômeros desse surfactante.

A Figura 16 ilustra a estrutura do surfactante brometo de dodecildimetilamônio.

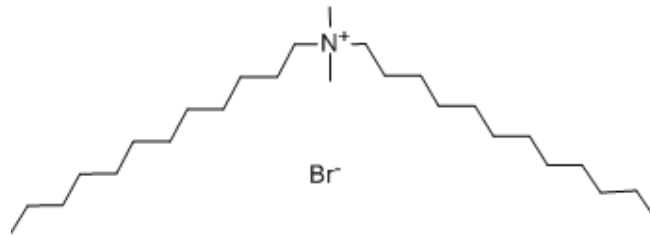


Figura 16. Estrutura do DDAB.

Este surfactante produz uma transição colorimétrica de 100 % numa concentração 0,100 mol kg⁻¹, que é 31 vezes maior que a transição do DTAB nesta mesma concentração. A Figura 17 mostra a resposta colorimétrica da NPL6401 em função da concentração do surfactante DTAB.

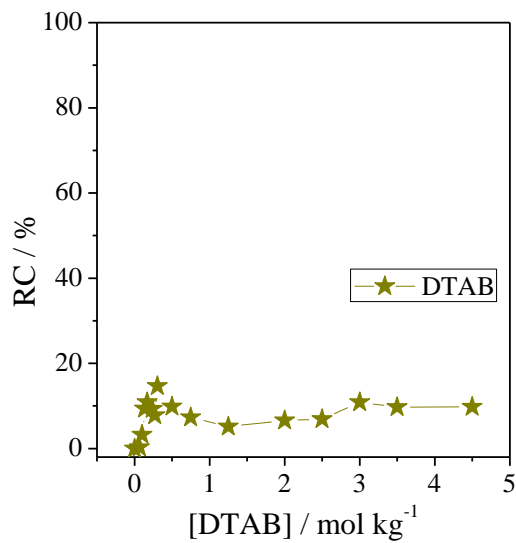


Figura 17. RC NPL6401 em função da concentração do surfactante DTAB, à 25 °C.

Esta maior eficiência na RC do DDAB em relação ao DTAB demonstra a grande contribuição que as interações hidrofóbicas fazem para a interação NPL64-surfactante. A Figura 18 apresenta a $\Delta_{ap-int}H$ entre a NPL6401 em função da concentração do surfactante DDAB.

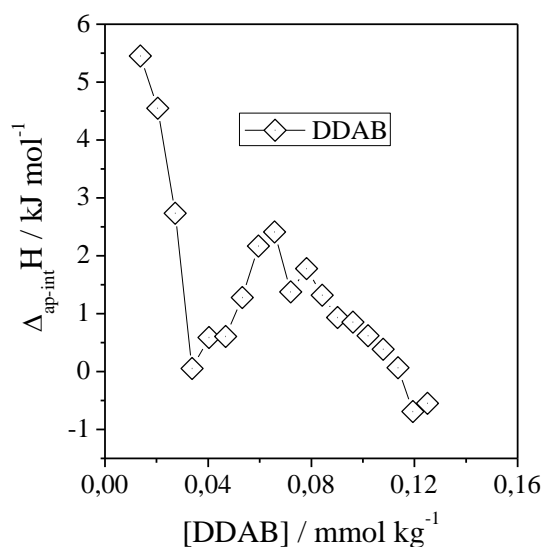


Figura 18. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{ap-int}H$) entre NPL6401 e DDAB, à 25 °C no ITC.

A energia entálpica associada à interação NPL6401- DDAB é entropicamente dirigida com $\Delta_{ap-int}H$ variando entre 0 e 5,5 kJ mol⁻¹, tendo os maiores valores nas menores concentrações do surfactante DDAB. A curva de $\Delta_{ap-int}H$ X [DDAB] mostra dois processos termodinâmicos distintos. Para concentrações baixas de surfactante, entre 0 e 0,0400 mmol kg⁻¹, o aumento da concentração torna menos endotérmico o processo de interação nanoblenda-surfactante. Para concentrações entre 0,0400 e 0,0600 mmol kg⁻¹ o aumento da concentração de surfactante induz um aumento entálpico. Possivelmente esses dois comportamentos distintos deve-se ao fato que em baixas concentrações as moléculas de DDAB interagem com a superfície da nanoblenda, isto é, com os grupos carboxílicos das moléculas de polidiacetileno, enquanto para maiores concentrações deve estar ocorrendo uma inserção das cadeias alquílicas do surfactante no interior da região hidrofóbica das nanoblendas. Também neste caso, a interação ocorre entre os monômeros de DDAB, pois a cmc deste surfactante é de 7,2 mmol kg⁻¹.⁶²

A Figura 19 mostra a $\Delta_{\text{ap-int}}H$ entre a NPL6401 em função da concentração do surfactante DTAB. A média de $\Delta_{\text{ap-int}}H$ foi de $0,016 \text{ kJ mol}^{-1}$, corroborando com os resultados da resposta colorimétrica, que mostram uma fraca interação.

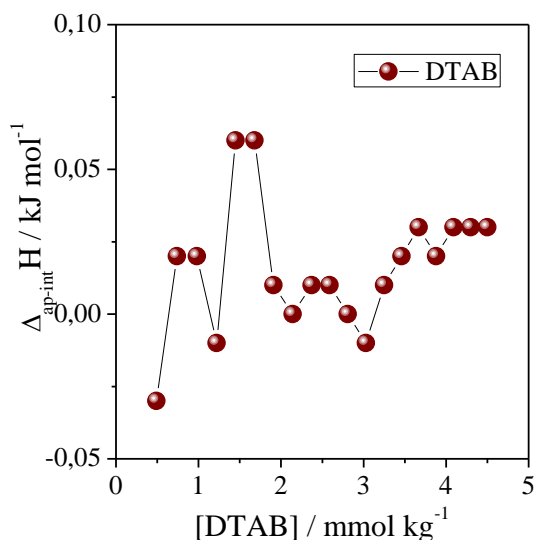


Figura 19. Variação de entalpia aparente de interação ($\Delta_{\text{ap-int}}H$) entre NPL6401 e o surfactante DTAB, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ no ITC.

3.6. Efeito da estrutura dos monômeros de diacetileno sobre a resposta colorimétrica induzida por surfactantes piridínicos

Monômeros de diacetileno possuem diferentes estruturas química permitindo assim a síntese de diferentes nanoestruturas a partir de uma plataforma molecular básica. A Figura 20 mostra duas estruturas diacetilênicas. Na Figura 20 a, temos o ácido 10,12-tricosadiinóico, enquanto na figura 20 b o 10,12-pentacosadiinóico. A única diferença entre eles reside no tamanho da cauda hidrofóbica. O PCDA apresenta 2 carbonos a mais que o TCDA.

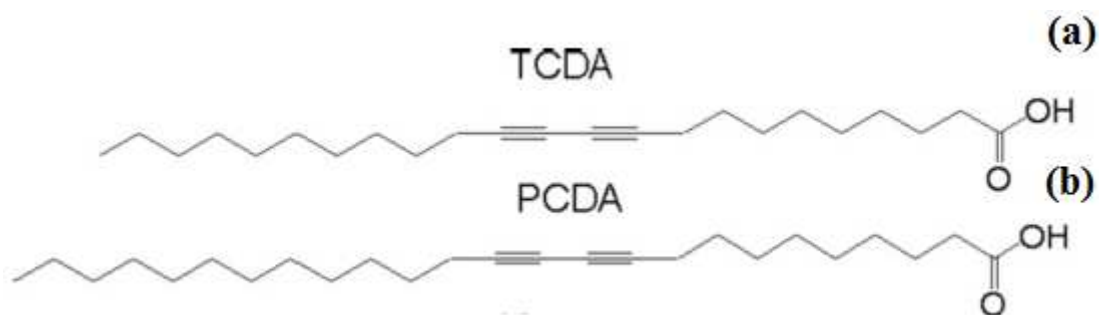


Figura 20. (a) Estrutura do ácido 10,12-tricosadiinóico, (b) estrutura do ácido 10,12-pentacosadiinóico.

Nanoblendas sintetizadas com estes dois diferentes monômeros de diacetileno, podem apresentar diferentes respostas colorimétricas devido à mudança na energia da barreira rotacional causada pela interação diacetileno-diacetileno e, ou diacetileno-copolímero tribloco. A Figura 21 mostra a resposta colorimétrica das NPL6401 ou NTL6401 em função da concentração do HDP.

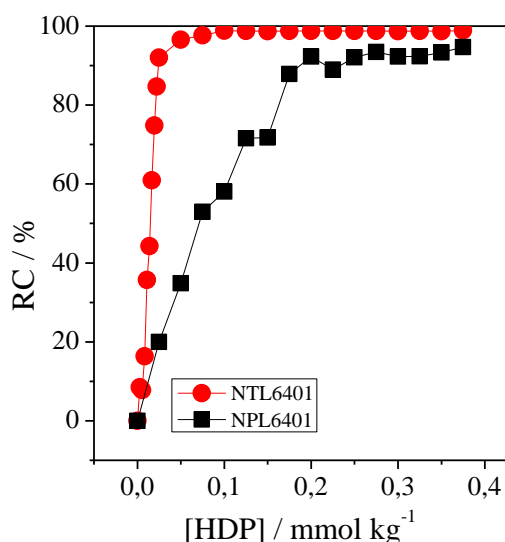


Figura 21. RC NPL6401 e NTL6401 em função da concentração do HDP, à 25 °C.

Para as nanoblendas sintetizadas a partir do monômero de PCDA apenas com a concentração de HDP igual a 0,200 mmol kg⁻¹ é que foi possível alcançar transições

colorimétricas de 100 %. Entretanto para nanoestruturas sintetizadas com TCDA em concentrações iguais a $0,025 \text{ mmol kg}^{-1}$, já obtivemos 100 % de moléculas de polidiacetileno na forma vermelha.

Esta maior sensibilidade das nanoblendas TCDA-L64 em relação às nanoblendas PCDA-L64 é causada pela interação intermolecular TCDA-TCDA e TCDA-L64 presentes nessas nanoestruturas que são mais fracas do que a interação PCDA-PCDA e PCDA-L64, presentes nas nanoblendas PCDA-L64, diferença esta devido ao maior número de átomos de carbono do PCDA em relação ao TCDA, fazendo com que a interação seja mais forte entre as moléculas do primeiro.

A Figura 22 apresenta os resultados para as nanoblendas TCDA-L64 ou PCDA-L64 para o surfactante DPC.

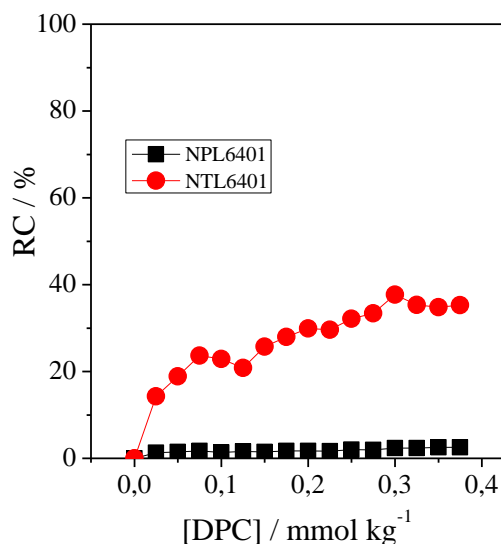


Figura 22. RC NPL640 e NTL6401 em função da concentração do DPC, à 25 °C.

Observa-se que em ambas as nanoblendas, o DPC não promove uma transição colorimétrica elevada nas moléculas de polidiacetileno. Novamente devido às interações menos intensas apresentadas nas nanoblendas de TCDA-L64 a transição colorimétrica destas

nanoestruturas foram um pouco maiores do que para as nanoestruturas PCDA-L64. Segundo Charych e colaboradores³² transições colorimétricas superiores a 15 % já são perceptíveis a olho nu. Sendo, portanto, a NTL6401 aplicável para o desenvolvimento de um sistema de detecção visual para o DPC.

Para determinar a contribuição da interação polidiacetileno-copolímero tribloco para a resposta colorimétrica das nanoestruturas, foram sintetizadas e avaliada a resposta colorimétrica das NPP12301 e NTP12301 em função da concentração de HDP. As medidas experimentais foram feitas a 15 °C porque a 25 °C parte das moléculas de polidiacetileno já haviam sofrido transição colorimétrica como pode ser observado na Figura 23.

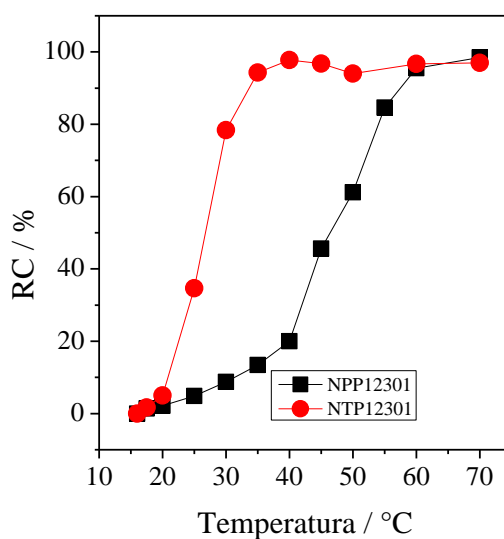


Figura 23. RC NPP12301 e NTP12301 em função da temperatura.

A Figura 24 apresenta a resposta colorimétrica das nanoblendas PCDA-P123 e TCDA-P123 em função da concentração de HDP. Para as nanoblendas de P123 com regiões hidrofóbicas maior, são privilegiadas as interações polidiacetileno-copolímero tribloco em detrimento das interações polidiacetileno-polidiacetileno. Como essas nanoestruturas

apresentaram uma resposta colorimétrica inferior à apresentada para as nanoblendas de L64, somente no que se refere às nanoblenda de PCDA, conclui-se que quanto mais intensa a interação copolímero-polidicetileno maior será a barreira rotacional com conseqüente redução da resposta colorimétrica. Diminuindo, assim, a sensibilidade do nanossensor. Outra vantagem das nanoblendas de L64 em relação às de P123 reside na maior estabilidade térmica, facilitando sua aplicação em detecções in situ.

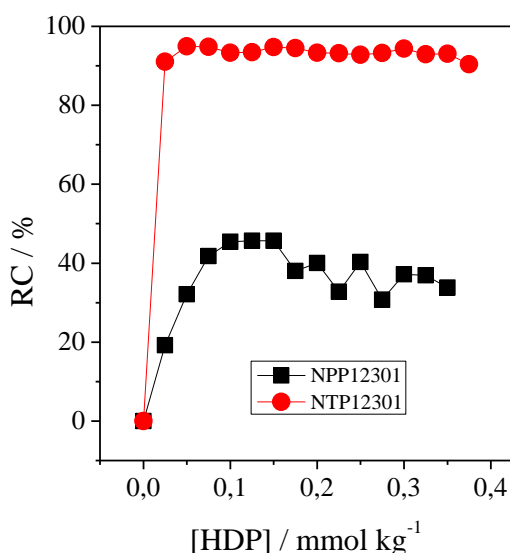


Figura 24. RC NPP12301 e NTP12301 em função da concentração de HDP, à 15°C.

A Figura 25 apresenta a resposta colorimétrica das nanoblendas PCDA-P123 e TCDA-P123 em função da concentração de DPC. Para o DPC, também houve um aumento de transição colorimétrica na nanoblenda de TCDA em relação à nanoblenda de PCDA. Para este surfactante, a NTP12301 apresentou melhor sensibilidade em relação às outras nanoestruturas já discutidas. Este comportamento deve-se ao fato de que a região hidrofóbica do P123 é suficientemente grande para interagir com a cauda hidrofóbica de apenas 12 átomos de carbono, e as interações TCDA-TCDA são mais fracas que PCDA-PCDA; e na nanoblenda de P123, serão favorecidas as interações TCDA-P123 em detrimento às TCDA-TCDA. Nestas

condições, o DPC é capaz de promover transições colorimétricas de quase 50 % para uma concentração de $0,400 \text{ mmol kg}^{-1}$.

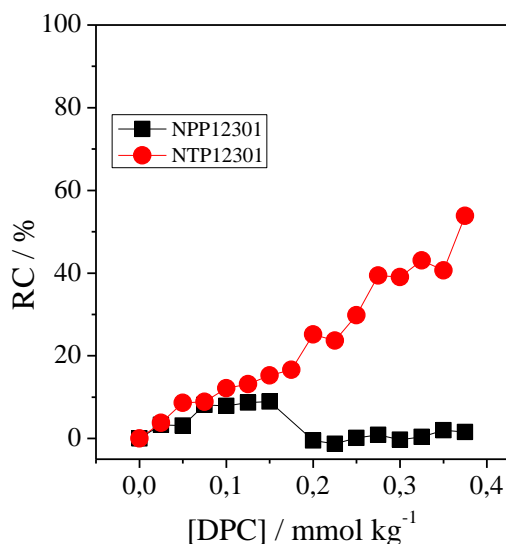


Figura 25. RC NPP12301 e NTP12301 em função da concentração de DPC, à 15°C .

3.7. Efeito da concentração do diacetileno sobre a resposta colorimétrica

Para avaliar a influência da concentração dos monômeros de diacetileno na resposta colorimétrica, foram sintetizadas nanoblendas de PCDA $3,37 \text{ mM}$ – L64 $0,1 \%$ (NP3L6401) e PCDA $3,37 \text{ mM}$ – L64 $1,0 \%$ (NP3L641). A Figura 26 mostra a resposta colorimétrica da NP3L6401 em função da concentração de HDP.

Para a NP3L6401 em função da concentração de HDP, a transição colorimétrica máxima é inferior a 23% , mesmo a uma concentração de $0,350 \text{ mmol kg}^{-1}$. Esta resposta é muito menor em relação à observada na NPL6401 (Figura 3) que alcança 100% a uma concentração de $0,200 \text{ mmol kg}^{-1}$ de surfactante. A Figura 27 mostra a resposta colorimétrica da nanoblenda NP3L641 em função da concentração de HDP.

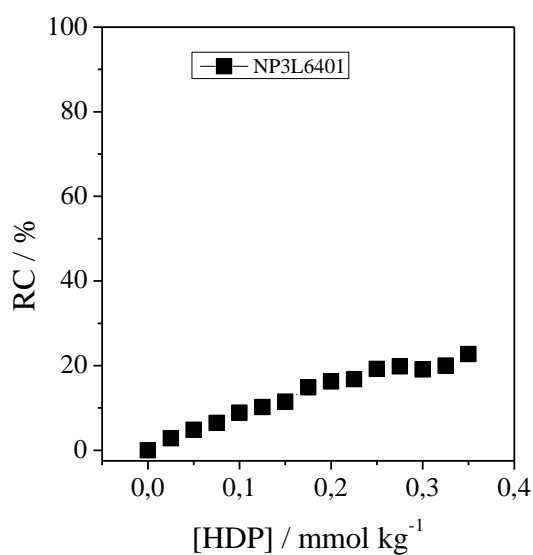


Figura 26. RC NP3L6401 em função da concentração de HDP, à 25°C.

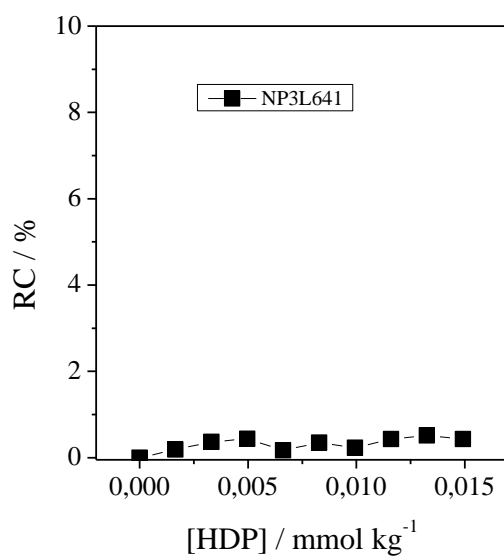


Figura 27. RC NP3L641 em função da concentração de HDP, à 25°C.

Novamente, a transição colorimétrica em função da concentração de HDP da NP3L641 é inferior à observada com a NPL641, (Figura 8). Uma vez que nas nanoblendas de PCDA 3,37 mM há uma maior quantidade de polidiacetilenos, logo, uma maior quantidade de surfactante será requerido para que haja a transição de 100 % dos diacetilenos. Por isso a

reposta observada para as mesmas concentrações de HDP foi inferior na nanoblenda PCDA 3,37 mM em relação à PCDA 1,0 mM, tanto para as concentrações do copolímero em 0,100 e 1,00 % (m/m).

3.8. Efeito da presença de surfactantes catiônicos na síntese de nanoblenda de PCDA

Com o intuito de sintetizar nanoblendas aptas a interagir com surfactantes aniônicos, foram sintetizadas nanoblendas contendo surfactantes catiônicos. Esperava-se que a interação do cátion teoricamente presente na nanoblenda, interagisse com a carga negativa do surfactante aniônico, levando à uma mudança na conformação dos polidiacetilenos, resultando em transição colorimétrica.

Foram sintetizadas as nanoestruturas NPL6401DTAB, NPL6401DPC7, NPL6401DPC4, NPL6401DPC2, NPL6401HDP04 e NPL6401HDP02. Contudo, apenas a NPL6401HDP02 apresentou coloração azul após irradiação. A Figura 28 a, ilustra a ausência de coloração azul das nanoblendas NPL6401DPC4 e NPL6401HDP04. E a Figura 28 b apresenta a NPL6401HDP02, que apresentou coloração azul.

Uma vez que as nanoblendas contendo surfactantes catiônicos na síntese não apresentaram coloração azul, pode-se afirmar que estes interagem com os monômeros de diacetileno, impedindo que estes se auto organizem. E na ausência de auto-organização dos monômeros de diacetileno, não haverá formação da cadeia principal com duplas e triplas alternadas, pós irradiação UV, que conferem a coloração azul.

Já a nanoblenda PCDA 1,0 mM – L64 0,1 % - HDP 0,2125 mM, apresentou coloração azul. Porém, o valor máximo de absorbância foi inferior ao encontrado para a nanoblenda

PCDA 1,0 mM – L64 0,1 %, indicando que parte dos monômeros de diacetileno não conseguiram se auto organizar devido à presença do HDP.

A nanoblenda PCDA 1,0 mM – L64 0,1 % - HDP 0,2125 mM não apresentou mudança de coloração em função da concentração do surfactante aniônico dodecilsulfato de sódio.



Figura 28. (a) Fotografia da NPL6401DPC4 e NPL6401HDP04, incolores após irradiação. (b) Fotografia NPL6401HDP02 azul após irradiação.

4. Conclusão

Nanosensores formados por blendas poliméricas de polidiacetileno+L64 foram sintetizados e aplicados como sensores óticos para a detecção de diferentes surfactantes, mostrando-se eficientes em distinguir surfactantes com estruturas químicas muito semelhantes, como o HDP e o DPC, que diferem apenas por 4 átomos de carbono na cauda hidrofóbica; DTAB do SDS e DPC, que diferem apenas pela estrutura da região hidrofílica; e o DDAB do DTAB, que apresentam diferença apenas na região hidrofóbica. A

hidrofobicidade e a concentração do copolímero formador da nanoblenda afetaram o comportamento da resposta colorimétrica, assim como a estrutura do polidiacetileno e sua concentração. As transições colorimétricas ocorreram, em geral, em valores de $\Delta_{ap-int}H$ positivos, sendo o processo entropicamente dirigido, confirmando assim a contribuição do efeito hidrofóbico para a interação nanoblenda-surfactante. A transição colorimétrica ocorreu de forma instantânea em todos os experimentos, representando uma grande vantagem na aplicação destes sistemas no desenvolvimento de sensores. É possível o desenvolvimento de sensores visuais aptos a detectar o surfactante aniônico SDS em uma concentração de $0,075 \text{ mol kg}^{-1}$ e os surfactantes catiônicos DTAB, DPC, HDP e DDAB em concentrações de $20,000$, $0,100$, $0,010$ e $0,025 \text{ mmol kg}^{-1}$ respectivamente.

5. Referências Bibliográficas

1. Nitschke, M.; Pastore G.M.; Quim. Nova **2002**, 25, 772.
2. Zheng, L.-Q.; Yu, X.-D.; Xu, J.-J.; Chen, H.-J.; Talanta **2014**, 118, 90.
3. Pena-Pereira, F.; Duarte, R. M. B. O.; Trindade, T.; Duarte, A. C.; J. Chromatogr. A **2013**, 1229, 25.
4. Yüksel, E.; Şengil, İ.A.; Özacar M.; J. Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.) **2009**, 152, 347.
5. Alves, D., Costa, A. L.; Almeida, R. F.; Carvalho, J. F. C.; Felino, A.; Revista Portuguesa de Estomatologia, Medicina Dentária e Cirurgia Maxilofacial **2012**, 53, 181.
6. Corada-Fernandez, C.; Lara-Martin, P. A.; Candela, L.; Gonzalez-Mazo, E.; J. Environ. Monit. **2011**, 13, 2010.
7. Jurado, A.; Vázquez-Suñe, E.; Carrera, J.; López de Alda, M.; Pujades, E.; Barceló, D.; J. Sci. Total Environ. **2012**, 440, 82.
8. Ariapad, A.; Zanjanchi, M.A.; Arvand, M.; Desalination **2012**, 284, 142.
9. Li, R.; Kuda, T.; Yano, T.; Food Sci. Technol .; no prelo.
10. Ko, K.M.; Chon, B. H.; Jang, S. B.; Jang, H. Y.; J. Ind. Eng. Chem. (Seoul, Repub. Korea). A **2014**, 20, 228.

11. Gomez, V.; Ferreres, L.; Pocurull, E.; Borrull, F.; Talanta **2011**, 84, 859.
12. Thongmalai, W.; Eaidkong, T.; Ampornpun, S.; Mungkarndee, R.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S.; J. Mater. Chem. **2011**, 41, 16391.
13. Edser, C.; Focus on Surfactants **2008**, 11, 1.
14. <http://www.freedom.inf.br/>, acessada em Janeiro de 2014.
15. González, S.; Petrovic, M.; Barceló, D.; J. Chromatogr. A **2004**, 1052, 111.
16. Céspedes, R.; Lacorte, S.; Ginebreda, A.; Barceló, D.; Environ. Pollut. **2008**, 153, 384.
17. Hanif, M. N.; Adnan, S. N. N.; Latif, T. M.; Zakaria, Z.; Adbdullahand, M. P.; Othman, M. R.; World Appl. Sci. J. **2012**, 17, 970.
18. Murphy, M.G., Al-Khalidi, M.; Crocker, J. F. S.; Lee, S. H.; O'Regan, P.; Acott, P. D.; Chemosphere **2005**, 59, 235.
19. Ying, G.-G.; Environ. Int. **2006**, 32, 417.
20. <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2002:0485:FIN:EN:PDF>, acessada em Fevereiro de 2014.
21. Penteadó, J.C.P.; El Seoud, O.A; Carvalho, L.R.F.; Quim. Nova **2006**, 29, 1038.
22. Larsson N.; Otremska, P.; Villar, M.; Jönsson, J. A.; Membranes. **2011**, 1, 299.
23. Lara-Martín, P.A.; González-Mazo, E.; Brownawell, B.J.; J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 4799.
24. Moldovan, Z., Avram, V.; Marincas, O.; Petrov, P.; Ternier, T.; J. Chromatogr. A **2011**, 1218, 343.
25. Guo, P., Guan, Z.; Wang, W.; Chen, B.; Huang, Y.; Talanta **2011**, 84, 587.
26. Arvand, M., Bozorgzadeh, E.; Shariati, S.; Zanjanchu, M. A.; Anal. Methods **2012**, 4, 2272.
27. Malenovic, A., Ivanovic, A.; Medenica, M.; Jancic, B.; Acta Chim. Slov. **2004**, 51, 559.
28. Im, S.H.; Jeong, Y.H.; Ryoo, J.J.; Anal. Chim. Acta **2008**, 619, 129.
29. Ding, W.-H.; Tsai, P.-C.; Anal. Chem. **2003**, 75, 1792.
30. dos Santos, A. C.; Soares, N. F. F.; de Andrade, N. J.; Silveira, M. F. A.; de Carvalho, A. F.; Food Bioprocess Technol. **2010**, 3, 172.
31. Sun, X.M.; Chen, T.; Huang, S. Q.; Li, L.; Peng, H. S.; Chem. Soc. Rev. **2010**, 39, 4244.
32. Charych, D.H.N.; Spevak, J. O.; Bednarskit, W, M. D.; Science **1993**, 261, 585.

33. Yarimaga, O.; Jaworski, J.; Yoon, B.; Kim, J.-M.; Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) **2012**, 48, 2469.
34. Yuan, Z.; Hanks, T. W.; Polymer **2008**, 23, 5023.
35. Gou, M.; Guo, G.; Zhang, J.; Men, K.; Song, J.; Luo, F.; Zhao, X.; Qian, Z.; Wei, Y.; Sens. Actuators, B **2010**, 150, 406.
36. Wu, S.; Niu, L.; Shen, J.; Zhang, Q.; Bubeck, C.; Macromolecules **2009**, 42, 362.
37. Kim, K.-W.; Choi, H.; Lee, G. S.; Ahn, D. J.; Oh, M.-K.; Colloids Surf., B **2008**, 66, 213.
38. Lee, S. S.; Chae, E. H.; Ahn, D. J.; Ahn, K. H.; Yeo, J.-K.; Korea-Aust. Rheol.J. **2007**, 19, 43.
39. Su, Y. L.; Li, J. R.; Jiang, L.; Colloids Surf. A **2005**, 257-8, 25.
40. Su, Y. L.; Li, J. R.; Jiang, L.; Colloids Surf., B **2004**, 39, 113.
41. Yoon, J.; Chae, S. K.; Kim, J.-M.; J. Am. Chem. Soc. **2007**, 129, 3038.
42. Yoon, J.; Jung, Y.-S.; Kim, J.-M.; Adv. Funct. Mater. **2009**, 19, 209.
43. Eaidkong, T.; Mungkarndee, R.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; Wacharasindhu, S.; J. Mater. Chem. **2012**, 22, 5970.
44. Lee, J.; Balakrishnan, S.; Cho, J.; Jeon, S. -H.; Kim, J.-M.; J. Mater. Chem. **2011**, 21, 2648.
45. Su, Y. L.; Li, J. R.; Jiang, L.; Cao, J.; J. Colloid Interface Sci. **2005**, 284, 114.
46. Xu, Q.; Lee, K. M.; Wang, F.; Yoon, J.; J. Mater. Chem. **2011**, 21, 15214.
47. Chen, X.; Lee, J.; Jou, M. J.; Kim, J.-M.; Yoon, J.; J. Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) **2009**, 23, 3434.
48. Wacharasindhu, S.; Montha, S.; Boonyiseng, J.; Potisatityuenyong, A.; Phollookin, C.; Tumcharern, G.; Sukwattanasinitt, M.; Macromolecules **2009**, 43, 716.
49. Chen, X.; Kang, S.; Kim, M. J.; Kim, Y. S.; Kim, H.; Chi, B.; Kim, S.-J.; Lee, J. Y.; Yoon, J.; Angew. Chem., Int. Ed. **2010**, 49, 1422.
50. Phollookin, C.; Wacharasindhu, S.; Ajavakom, A.; Tumcharern, G.; Ampornpun, A.; Eaidkong, T.; Sukwattanasinitt, M.; Macromolecules **2010**, 43, 7540.
51. Lee, K. M.; Moon, J. H.; Jeon, H.; Chen, X.; Kim, H. J.; Kim, S.; Kim, S.-J.; Lee, J. Y.; Yoo, J.; J. Mater. Chem. **2011**, 21, 17160.
52. da Silva, M. C. H.; da Silva, L. H. M.; Paglioli, F. J.; Coimbra, J. S.; Minim, L. A.; Quim. Nova **2006**, 29, 1332.

53. Süss, D.; Cohen, Y.; Talmon, Y.; *Polymer* **1995**, 36, 1809.
54. Mageste, A. B.; Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Brasil, 2009
55. Okada, S.; Peng, S.; Spevak, W.; Charych, D.; *Acc. Chem. Res.* **1998**, 31, 229.
56. Carpick, R.W.; Sasaki, D. Y.; *J. Phys-Condens. Mat.* **2004**, 16, R679.
57. Chance, R. R.; Baughman, R. H; Muller, H.; Eckhardt, C. J. J.; *Chem. Phys.* **1977**, 67, 3616.
58. Seki, K.; Morisada, I.; Tanaka, H.; Edamatsu, K.; Yoshiki, M.; Tekata, Y., Yokoyama, T.; Ohta, T.; *Thin Solid Films* **1989**, 179, 15.
59. Bäslér, H.; Sixl, H.; Enkelmann; V. *Adv. Polym. Sci.*, ed HJ Cantow. **1984**, Springer.
60. Reppy, M.A.; Pindzola, B.A.; *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2007**, 42, 4317.
61. Lee, D.C.; Sahoo, S. K.; Cholli, A. L.; Sandman, D. J.; *Macromolecules* **2002**, 35, 4347.
62. Mukhim, T.; Dey, J.; Das, S.; Ismail, K.; *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 350, 511.