

SENSORES TERMOCRÔMICOS POLIMÉRICOS IRREVERSÍVEIS BASEADOS EM POLIDIACETILENO

Grasielli A. A. Bastos¹; Matheus R. F. Bernardes²; Pedro S. C. de Oliveira³; Paulo F. R. Ortega⁴; Rodrigo L. Lavall⁵; João Paulo C. Trigueiro⁶

1 Grasielli A. A. Bastos, Bolsista CNPq, Química UFMG, Belo Horizonte - MG; grasielli.almeida@hotmail.com

2 Matheus F. R. Bernardes, Bolsista FAPEMIG, Química UFMG, Belo Horizonte – MG; matheusrbernardes@hotmail.com

3 Pedro S. C. de Oliveira, Bolsista FAPEMIG, Química UFMG, Belo Horizonte – MG; candiottopedro@live.com

4 Paulo F. R. Ortega: Pesquisador do CEFET-MG, Campus Belo Horizonte, Belo Horizonte – MG; paulofernando.ortega@hotmail.com

5 Rodrigo L. Lavall: Pesquisador da UFMG, Campus Pampulha, Belo Horizonte – MG; rodrigollavall@gmail.com

6 João Paulo C. Trigueiro: Pesquisador do IFMG, Campus Betim; Betim – MG; joao.trigueiro@ifmg.edu.br

RESUMO

Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo que responde a uma determinada substância ou ambiente com seletividade e instantaneamente. Sensores químicos ideais devem ser baratos, portáteis e com uma seletividade perfeita, ou seja, não devem responder a presença de outros componentes de uma matriz ou condição para a qual não foram projetados. A distinção das quantidades de um analito ou de diferentes intensidades de perturbação externa (pressão, temperatura, umidade, por exemplo) são também importantes para um sensor, que deve apresentar uma ampla faixa de detecção, alta sensibilidade (capacidade de distinguir duas concentrações ou intensidades de perturbações próximas) e baixo limite de detecção (capacidade de detectar baixas concentrações molares). O presente trabalho descreve o desenvolvimento e a preparação de novos materiais termocrômicos poliméricos no estado sólido baseados em transição colorimétrica irreversível e em temperatura controlada. O material sólido sofre mudança de coloração do tom azul para vermelho de modo irreversível a partir do aquecimento externo. A faixa de temperatura de transição pode ser controlada pelo uso de diferentes matrizes poliméricas. O método de síntese e obtenção das substâncias ativas responsáveis pela mudança de coloração em matriz polimérica adequada permite o controle da temperatura de transição em estado sólido. O dispositivo desenvolvido pode ser destinado ao sensoriamento térmico e fiscalização do armazenamento de produtos de diversos setores industriais tais como o de alimentos, farmacêutico, cosmético e químico, que exigem controle de temperatura durante o processamento, armazenagem e transporte.

INTRODUÇÃO:

Um sensor químico pode ser definido como um dispositivo que responde a uma determinada substância ou ambiente com seletividade e instantaneamente. Sensores químicos ideais devem ser baratos, portáteis e com uma seletividade perfeita, ou seja, não devem responder a presença de outros componentes de uma matriz ou condição para a qual não foram projetados. A distinção das quantidades de um analito ou de diferentes intensidades de perturbação externa (pressão, temperatura, umidade, por exemplo) são também importantes para um sensor, que deve apresentar uma ampla faixa de detecção, alta sensibilidade (capacidade de distinguir duas concentrações ou intensidades de perturbações próximas) e baixo limite de detecção (capacidade de detectar baixas concentrações molares).

Os polidiacetenos (PDAs) têm recebido muita atenção nas últimas décadas por serem considerados “polímeros inteligentes” capazes de atuar como sensores cromáticos para uma ampla gama de alvos químicos, biológicos e ambientais tais como: íons metálicos, solventes orgânicos, gases, surfactantes, hidrocarbonetos, enzimas, ânions, proteínas, vírus, bactérias, temperatura, umidade e corrente elétrica. Os PDAs são polímeros π -conjugados, compostos por ligações duplas e triplas alternadas, formados a partir dos monômeros de diacetileno (DA) polimerizados em uma reação topotática do tipo 1,4 induzida por radiação ultravioleta (UV). Além disso, para que a reação ocorra, as moléculas de DA devem ser organizadas em agregados supramoleculares de modo a obter o alinhamento de seus orbitais p (distância de 5 Å com ângulo de emparelhamento de 45°) que favorecem a fotopolimerização. Dentre os agregados supramoleculares já obtidos têm-se as formas vesiculares (lipossomas), micelares, lamelares, filmes de Langmuir-Blodgett/Langmuir-Schaefer, nanobastões, nanotubos e nanofibras¹. Sendo um polímero π -conjugado, os PDAs possuem coloração azul típica, em sua conformação planar, com máxima absorção ao redor de 640 nm. Ao ser perturbada, a conformação dos PDAs é modificada ocorrendo a redução do comprimento de conjugação e, conseqüentemente, a transição cromática também é alterada, de azul para vermelho (com máxima absorção ao redor de 540 nm).

Considerando o sensoriamento químico empregando PDAs, os trabalhos mais recentes empregam a modificação química dos monômeros para que estes contêm grupos capazes de interagir de forma seletiva com o analito. Os PDAs obtidos com esses monômeros modificados mudam sua conformação ao interagir quimicamente com o analito e manifestam a transição cromática. Como primeiro exemplo, alguns autores incorporaram grupos alquino e azida em monômeros de ácido 10,12-pentacosadiínico (PCDA) e prepararam vesículas de PDA para a detecção seletiva de íons cobre em solução². Em outro trabalho, monômeros de PCDA foram modificados para a incorporação do grupo imidazólio, adquirindo atividade antibacteriana. Esse grupo é capaz de interagir eletrostaticamente com a membrana celular de bactérias patogênicas MRSA e ESBL-EC causando a morte dos microorganismos¹. Além disso, a interação das bactérias com os PDAs modificados também pode ser acompanhada visualmente devido a mudança de coloração da suspensão.

Outra aplicação tecnológica dos PDAs foi vislumbrada recentemente para o reconhecimento de impressões digitais e patenteada em 2014. Esse documento relata a fabricação de compósitos de PDA sensíveis a umidade segregada pelos poros da pele³. Em outra patente de 2014, monômeros de PCDA foram auto-organizados para formar lipossomas de PCDA contendo moléculas de fosfoetanolamina e hemocisteína, mimetizando membranas celulares. Além de serem sensíveis ao pH, essas lipossomas podem encapsular fármacos e permitir sua liberação controlada, a qual pode ser acompanhada através da mudança colorimétrica ou fluorescente dos PCDA⁴.

Considerando a influência da temperatura, todas as nanoestruturas de PDA sofrem transições cromáticas com o aquecimento¹. O aumento da temperatura é capaz de alterar os estados conformacionais do polímero reduzindo o seu comprimento de conjugação. Esses estados ainda possuem energias quantizadas para cada PDA que terá uma faixa de transição cromática única. Atualmente alguns autores modificam monômeros de DA para a obtenção de PDAs com transição cromática reversível a fim de empregá-los em dispositivos de imagem⁵. Por outro lado, a transição cromática irreversível também é desejada em PDAs, tornando-os úteis para aplicação como sensores em diversos setores industriais tais como o de alimentos, farmacêutico, cosmético e químico, que exigem controle de temperatura durante o processamento, armazenagem e transporte.

Para o aproveitamento desses sensores irreversíveis de PDAs é desejado que sua transição cromática seja controlada. Em 2017, alguns autores obtiveram êxito nesse controle ao prepararem suspensões de PDA a partir de soluções contendo copolímeros tribloco⁶. A interação destes copolímeros com os PDAs geram nanoblendas com transições cromáticas dependentes do grau de hidrofobicidade do copolímero. Com essa abordagem, os autores conseguiram produzir sensores de transição cromática irreversível para uma ampla faixa de temperaturas (25 a 60 °C) de modo simples e sem modificação química dos monômeros. Entretanto, esses novos materiais foram obtidos em suspensão, o que limita sua aplicabilidade. Portanto, a consolidação tecnológica dos PDAs como sensores termocrômicos ainda é dependente da obtenção de PDAs estáveis, com transição cromática controlável e em estado sólido.

METODOLOGIA:

Materiais e Reagentes:

Para a preparação dos sensores foi utilizado um monômero específico da classe dos polidiacetilenos* adquirido da empresa Sigma-Aldrich. Foram utilizados 3 diferentes substratos poliméricos designados neste trabalho de substrato 1, 2 e 3*.

Equipamentos

Para a preparação dos sensores termocrômicos foi utilizada balança analítica Shimadzu AU220, controlador de temperatura C-MAG HS 7 Ika IKA e sonificador Sonics vibra-cell VC 505. A medição de temperatura foi realizada utilizando pirômetro ótico Mira LASER -50° a 380 °C. Os espectros de absorção no UV foram obtidos em um espectrofotômetro UV-2700 Shimadzu com porta amostra para sólido. Foi utilizado um sistema de polimerização por UV em 254 nm.

Parte experimental

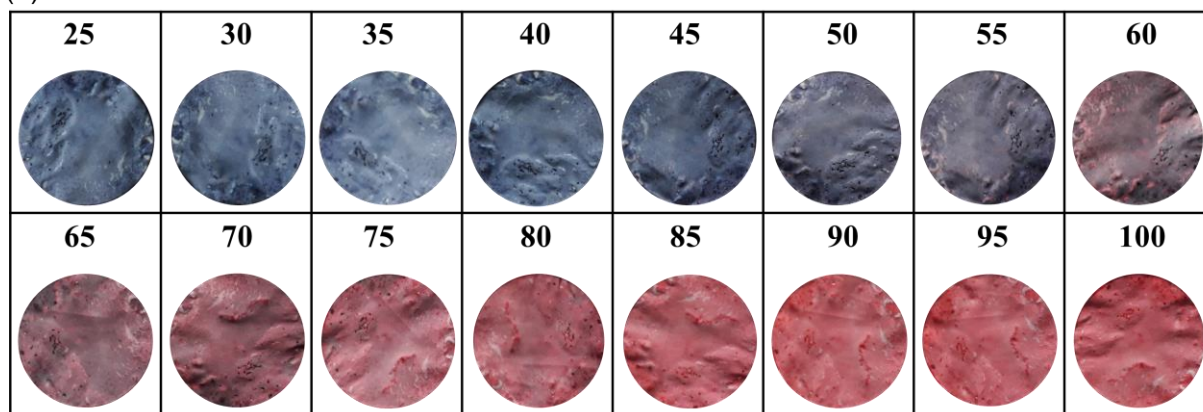
O monômero específico da classe dos polidiacetilenos* foi dissolvido em solvente orgânico adequado*, o qual foi posteriormente evaporado utilizando fluxo de gás N₂. Posteriormente foi adicionado água deionizada ao sistema até a obtenção de uma solução de concentração específica*. Os sistemas

resultantes foram sonicados por 10 minutos em ultrassom de ponta até a obtenção de uma solução clara, a qual foi imediatamente filtrada. As soluções foram estocadas até 4°C para induzir a cristalização das membranas. A polimerização dos monômeros foi realizada usando radiação UV de 254 nm por 5 min. A quantificação da resposta colorimétrica (CR) dos sensores preparados foi analisada em espectrofotômetro UV-Vis com um controle de temperatura de 15 até 70°C com intervalos regulares de 5 °C entre as temperaturas registradas. Os espectros foram obtidos entre 200 e 800 nm depois dos sistemas atingirem o equilíbrio térmico.

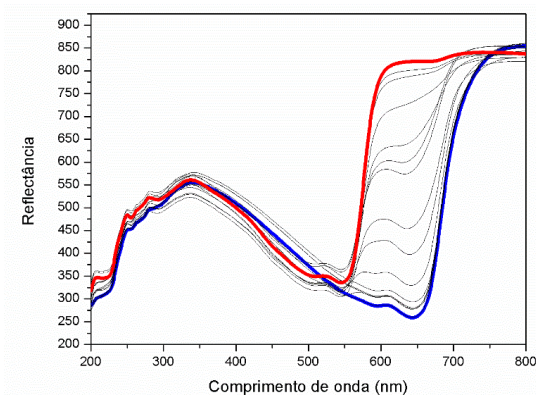
RESULTADOS E DISCUSSÕES:

Filmes poliméricos foram obtidos auto-organizando monômeros de ácido 10,12-pentacosadiinoico em substratos específicos. Todos os filmes foram submetidos a um aquecimento entre 25 e 100 °C. Fotografias e espectros eletrônicos de refletância na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram registradas durante o aquecimento em intervalos de 5 °C para cada tipo de substrato específico utilizado. A partir dos espectros eletrônicos, as respostas colorimétricas (RC) dos filmes também foram calculadas. Os valores de RC indicam, quantitativamente, a extensão da transição cromática do azul para vermelho no material em porcentagem. As Figuras 1, 2 e 3 mostram as fotografias (a), os espectros eletrônicos (b) e as curvas de RC (c) em função da temperatura para os filmes de PDA obtidos em diferentes substratos.

(a)



(b)



(c)

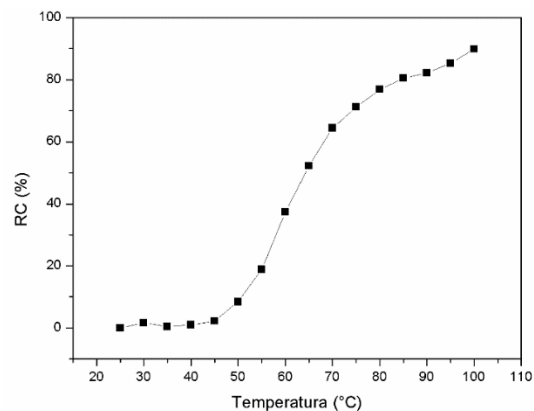
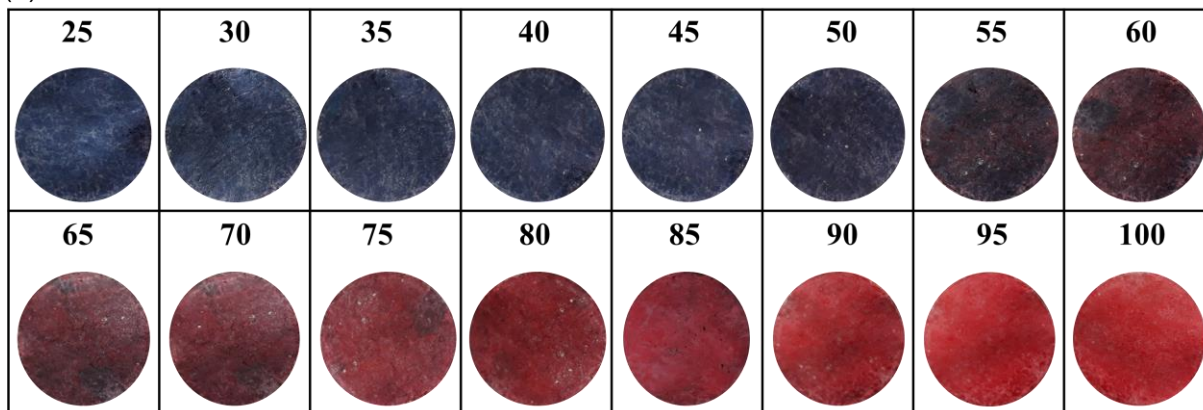


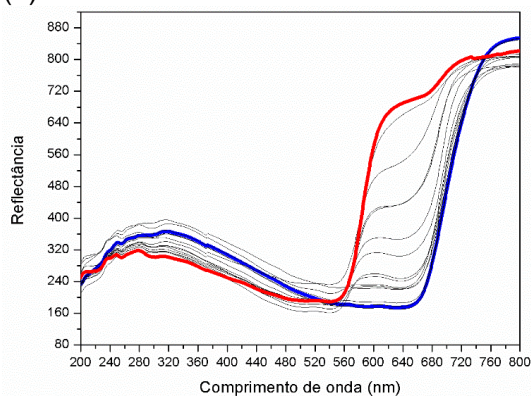
Figura 1 – (a) Filmes poliméricos de PDA auto-organizados para o substrato 1* em diferentes temperaturas. (b) Espectros UV-Vis em modo de refletância em diferentes temperaturas (curva azul –

25 °C; curva vermelha – 100 °C). (c) Resposta colorimétrica da membrana obtida em função da temperatura.

(a)



(b)



(c)

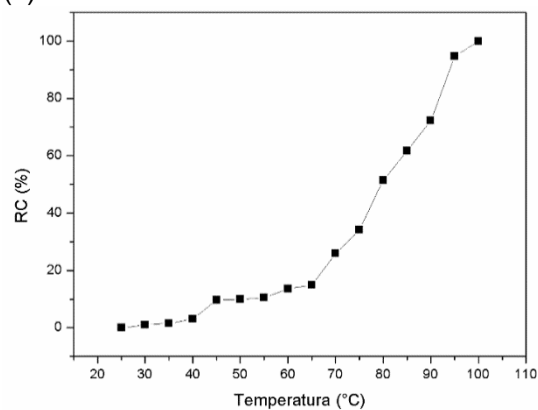
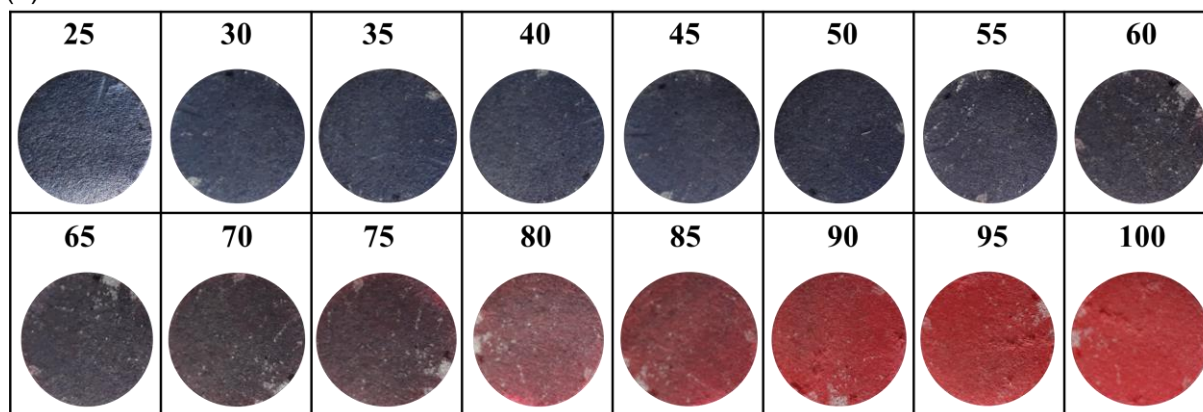
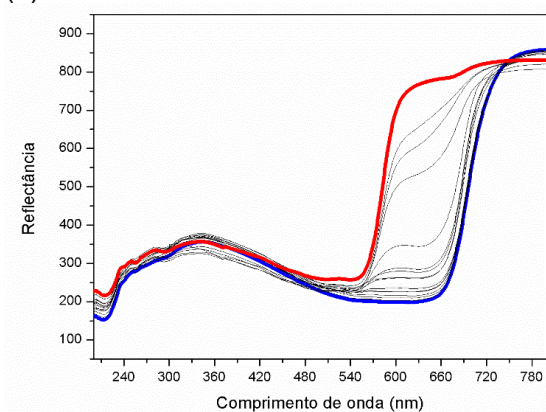


Figura 2 – (a) Filmes poliméricos de PDA auto-organizados para o substrato 2* em diferentes temperaturas. (b) Espectros UV-Vis em modo de refletância em diferentes temperaturas (curva azul – 25 °C; curva vermelha – 100 °C). (c) Resposta colorimétrica da membrana obtida em função da temperatura.

(a)



(b)



(c)

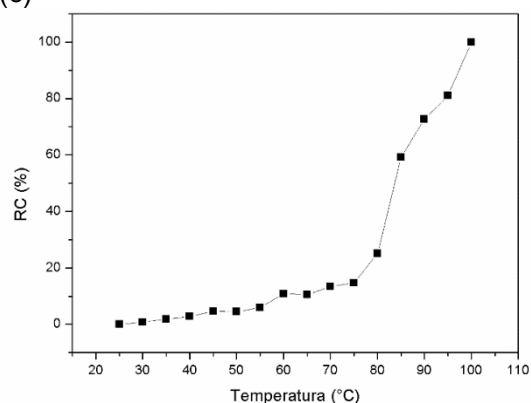


Figura 3 – (a) Filmes poliméricos de PDA auto-organizados para o substrato 3* em diferentes temperaturas. (b) Espectros UV-Vis em modo de refletância em diferentes temperaturas (curva azul – 25 °C; curva vermelha – 100 °C). (c) Resposta colorimétrica da membrana obtida em função da temperatura.

A transição cromática gradual do azul para vermelho pode ser observada em todos os filmes, entretanto os perfis das RC em função da temperatura são distintos e dependentes da natureza da matriz polimérica de cada substrato analisado indicando que os sensores produzidos são eficientes para indicar variações de temperatura.

CONCLUSÕES:

No presente trabalho foi possível preparar sensores termocrômicos poliméricos sólidos irreversíveis baseados em polidiacetileno suportado em diferentes membranas poliméricas. Os sensores foram produzidos baseados na mudança de coloração dos polidiacetilenos de azul para vermelho, induzida pelo aumento da temperatura. Este dispositivo produzido pode ser destinado ao sensoriamento térmico e

fiscalização do armazenamento de produtos de diversos setores industriais tais como o químico, farmacêutico e alimentício.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Lee, S., Kim, J.-Y., Chen, X., & Yoon, J. (2016). Recent progress in stimuli-induced polydiacetylenes for sensing temperature, chemical and biological targets. **Chemical Communications**, 52(59), 9178–9196.
- [2] Xu, Q., Lee, K. M., Wang, F., & Yoon, J. (2011). Visual detection of copper ions based on azide- and alkyne-functionalized polydiacetylene vesicles. **Journal of Materials Chemistry**, 21(39), 15214.
- [3] KIM, JM; LEE, C. W.; LEE, J.; DONG-HOON, P. Hydrochromic polydiacetylene composite composition, hydrochromic thin film using same, and use thereof. **European Patent Application**. 25.11.2015. EP2947455A1.
- [4] Ph sensitive fluorescent polydiacetylene liposome and drug delivery vehicle comprising same. **Documento de patente** WO2014007517A1.
- [5] Yoon, B., Ham, D.-Y., Yarimaga, O., An, H., Lee, C. W., & Kim, J.-M. (2011). Inkjet Printing of Conjugated Polymer Precursors on Paper Substrates for Colorimetric Sensing and Flexible Electrothermochromic Display. **Advanced Materials**, 23(46), 5492–5497.
- [6] Ferreira, G. M. D., Ferreira, G. M. D., Hespanhol, M. do C., Rezende, J. de P., Pires, A. C. dos S., Ortega, P. F. R., & da Silva, L. H. M. (2018). A simple and inexpensive thermal optic nanosensor formed by triblock copolymer and polydiacetylene mixture. *Food Chemistry*, 241, 358–63.

Participação em Congressos, publicações e/ou pedidos de proteção intelectual:

* Os nomes específicos de alguns reagentes e dos substratos utilizados foram omitidos nesta descrição devido ao pedido de proteção intelectual que foi solicitado para este trabalho em 26/03/2019 e que ainda se encontra em fase de análise. Foram utilizados no lugar do nome das substâncias indicações genéricas como por exemplo substrato 1, 2 e 3.