

IMPORTANCIA DE LAS PROPIEDADES INTERFACIALES DE LAS MICELAS INVERSAS DE bmim-AOT Y Na-AOT PARA SU EMPLEO COMO NANOREACTORES

Lépori Cristian¹, Orellano M. Soledad^{2,3}, Correa N. Mariano^{2,3}, Silber Juana J.^{2,3} y Falcone R. Darío^{2,3}.

¹ Instituto de Física Enrique Gaviola, CONICET-UNC, Córdoba, Argentina. clepori@famaf.unc.edu.ar

² Departamento de Química, UNRC, Río Cuarto, Argentina.

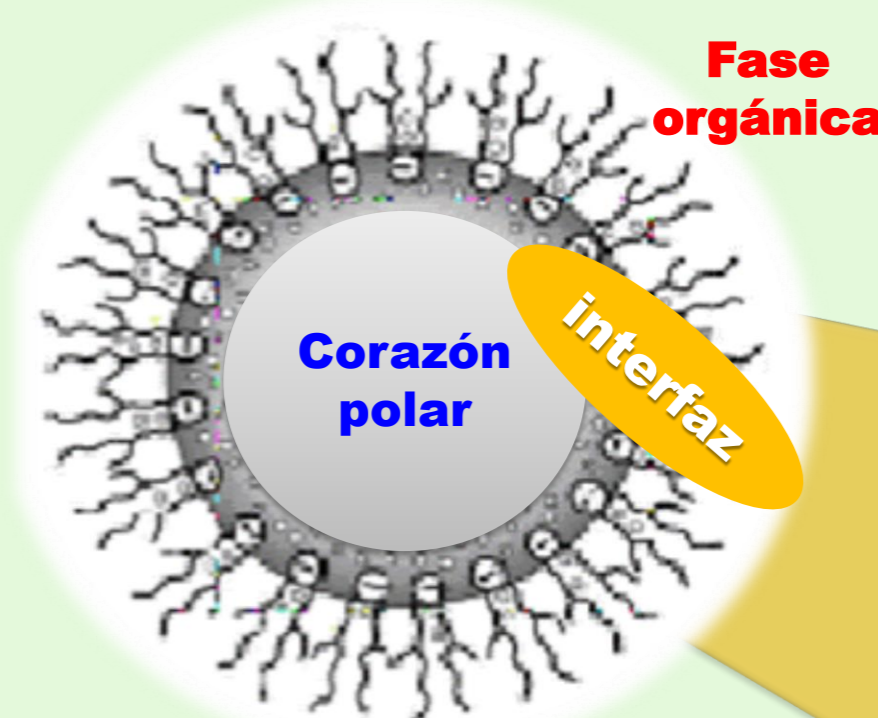
³ Instituto para el Desarrollo Agroindustrial y de la Salud, CONICET-UNRC, Río Cuarto, Argentina.

INTRODUCCIÓN

MICELAS INVERSAS (MIs)

Las MIs son sistemas organizados que se obtienen al disolver moléculas de surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. Estos sistemas nanométricos son capaces de disolver agua y otros compuestos polares en su interior, por lo que son utilizados como nanoreactores.

$$W_0 = \frac{[H_2O]}{[surfactante]}$$



Antecedentes de yoduro de trans-4-[4-(dimetilamino)-estiril]-N-metilpiridinio (HC)

Los corrimientos de los máximos de absorción y emisión son opuestos al aumentar π^* o disminuir β del medio.

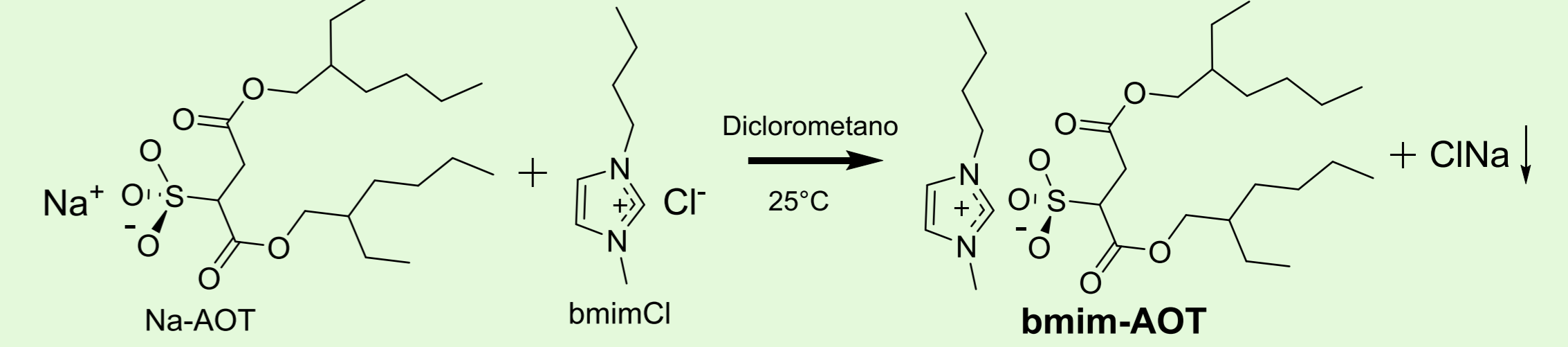
π^* : polaridad/polarizabilidad del solvente.
 β : habilidad del solvente para aceptar un protón y/o donar electrones



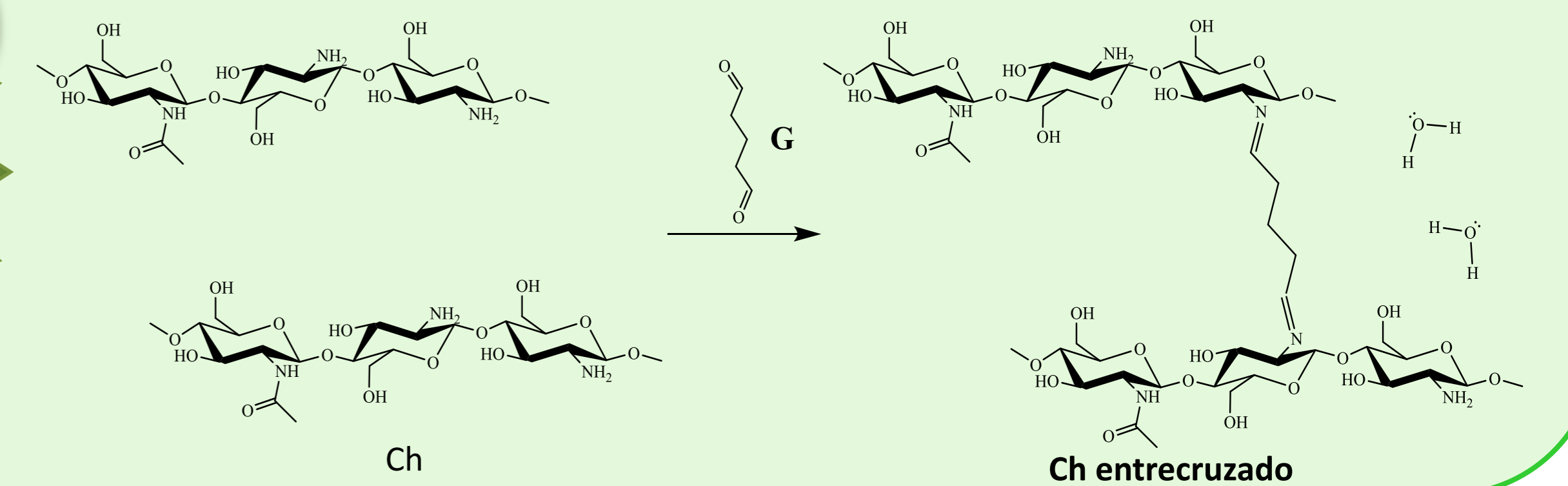
OBJETIVO

LÍQUIDOS IÓNICOS (LIs)

- Son **sales líquidas** a temperatura menor de 100 °C.
- Tienen despreciable presión de vapor y excelente **estabilidad térmica y química**.
- Son fáciles de **reciclar** y potencialmente **benignos para el medio ambiente**.
- Amplia posibilidad de **variar sus propiedades** tales como: polaridad, hidrofobicidad y miscibilidad con otros solventes a través de la apropiada modificación del catión y/o el anión.

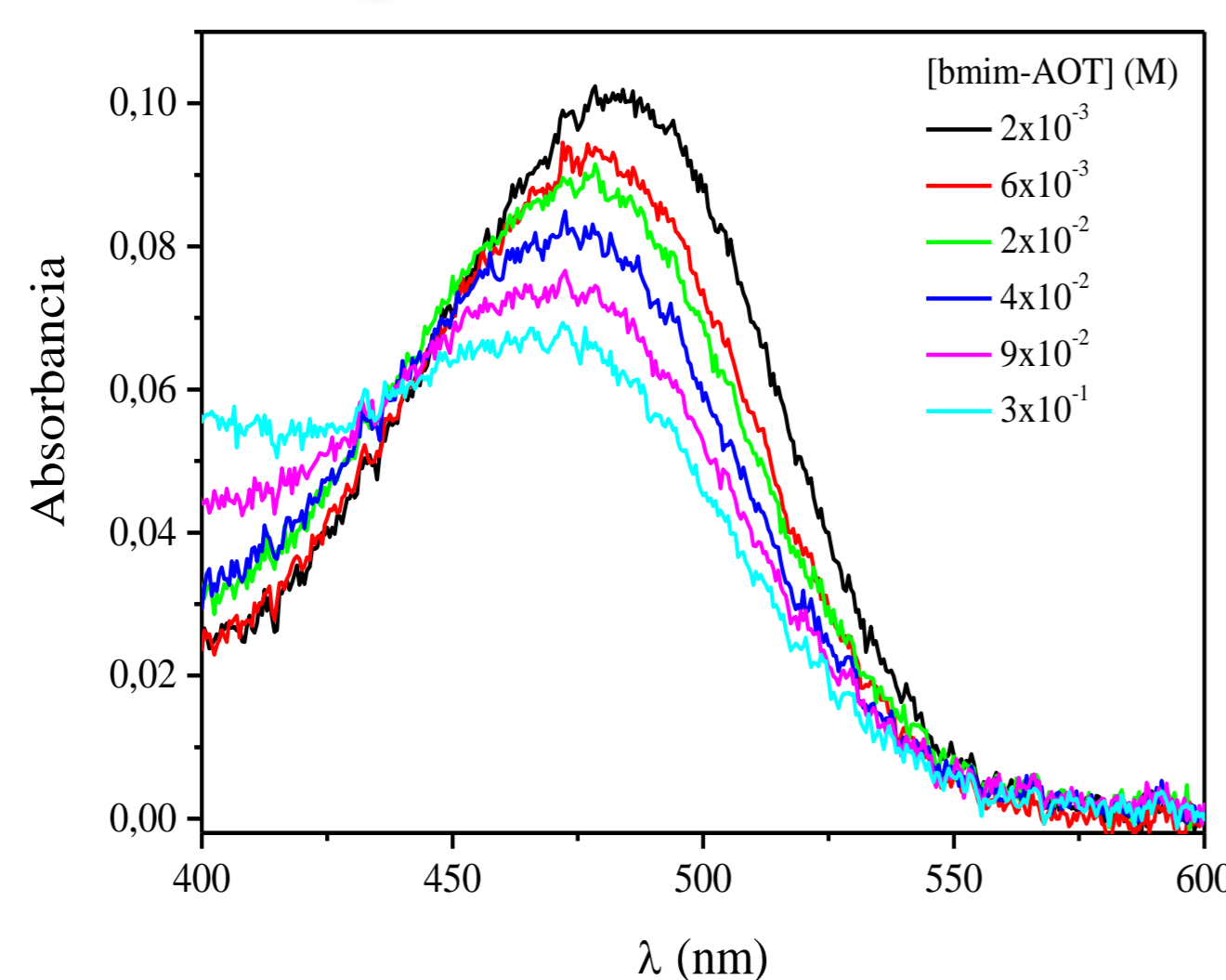


Reacción de entrecruzamiento entre quitosano (Ch) y glutaraldehído (G)

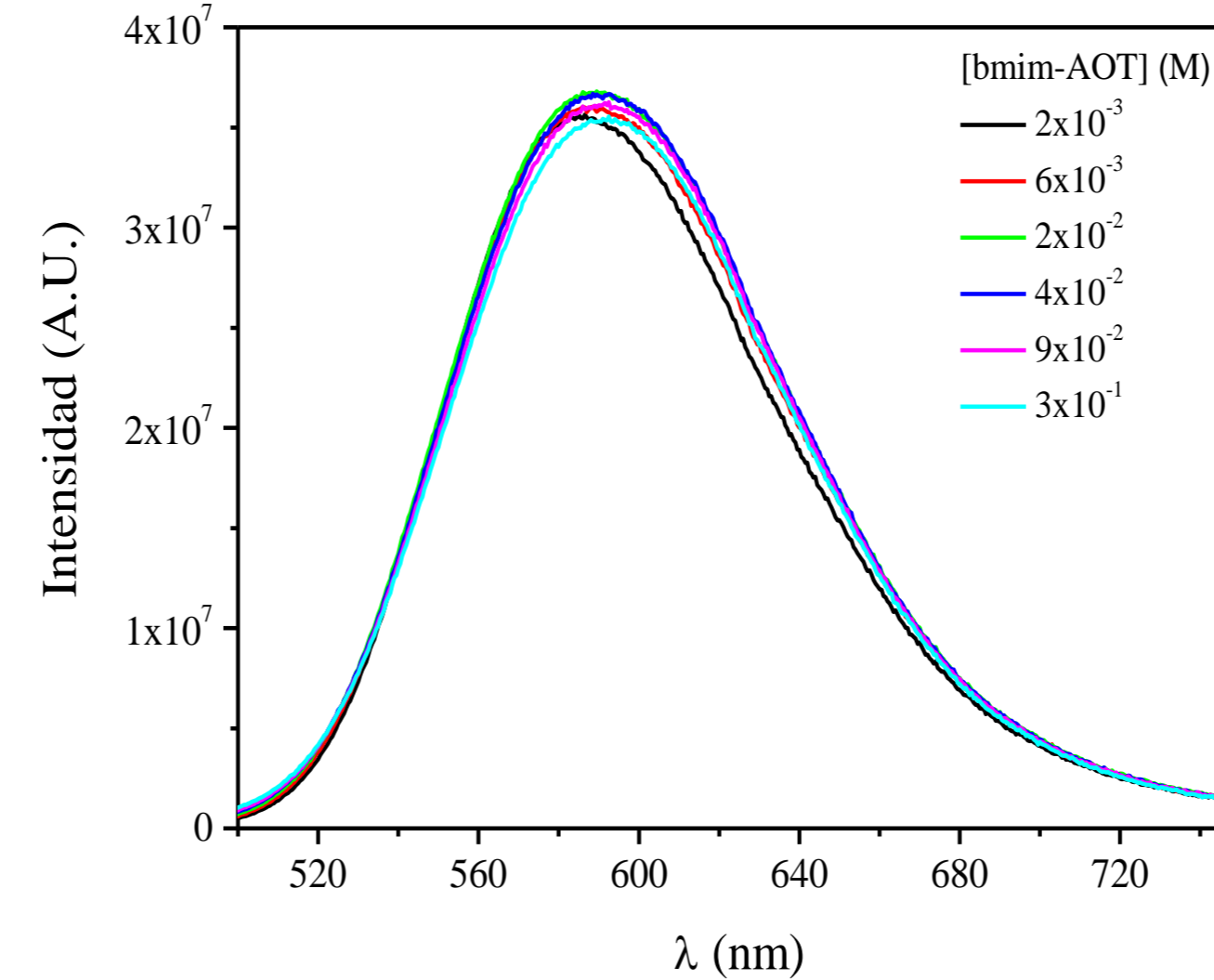


RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comportamiento de la molécula prueba HC en MIs de bmim-AOT



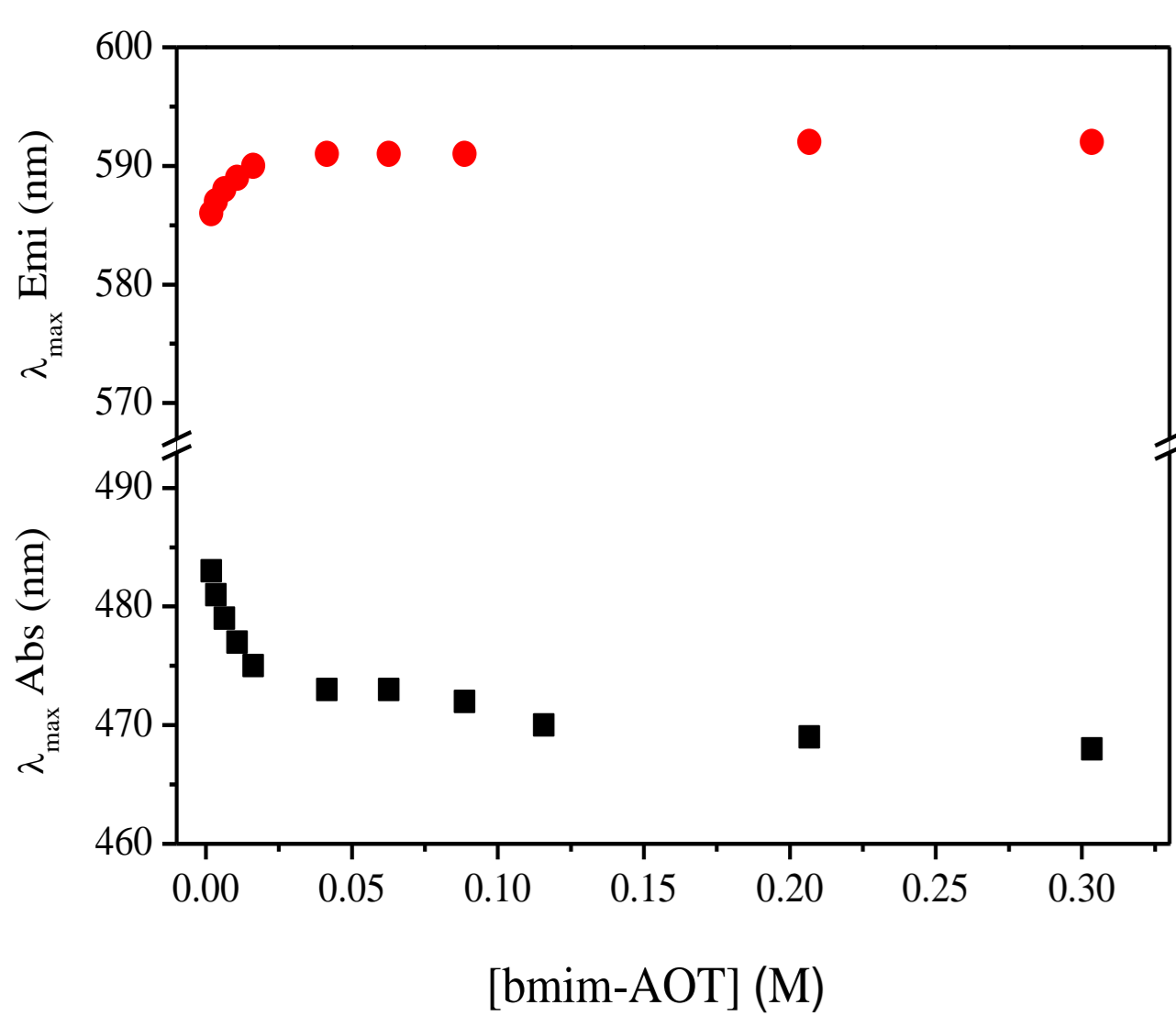
Espectros de absorción de HC en MIs de bmim-AOT variando la [bmim-AOT] a $W_0 = 0$. [HC] = 3×10^{-6} M.



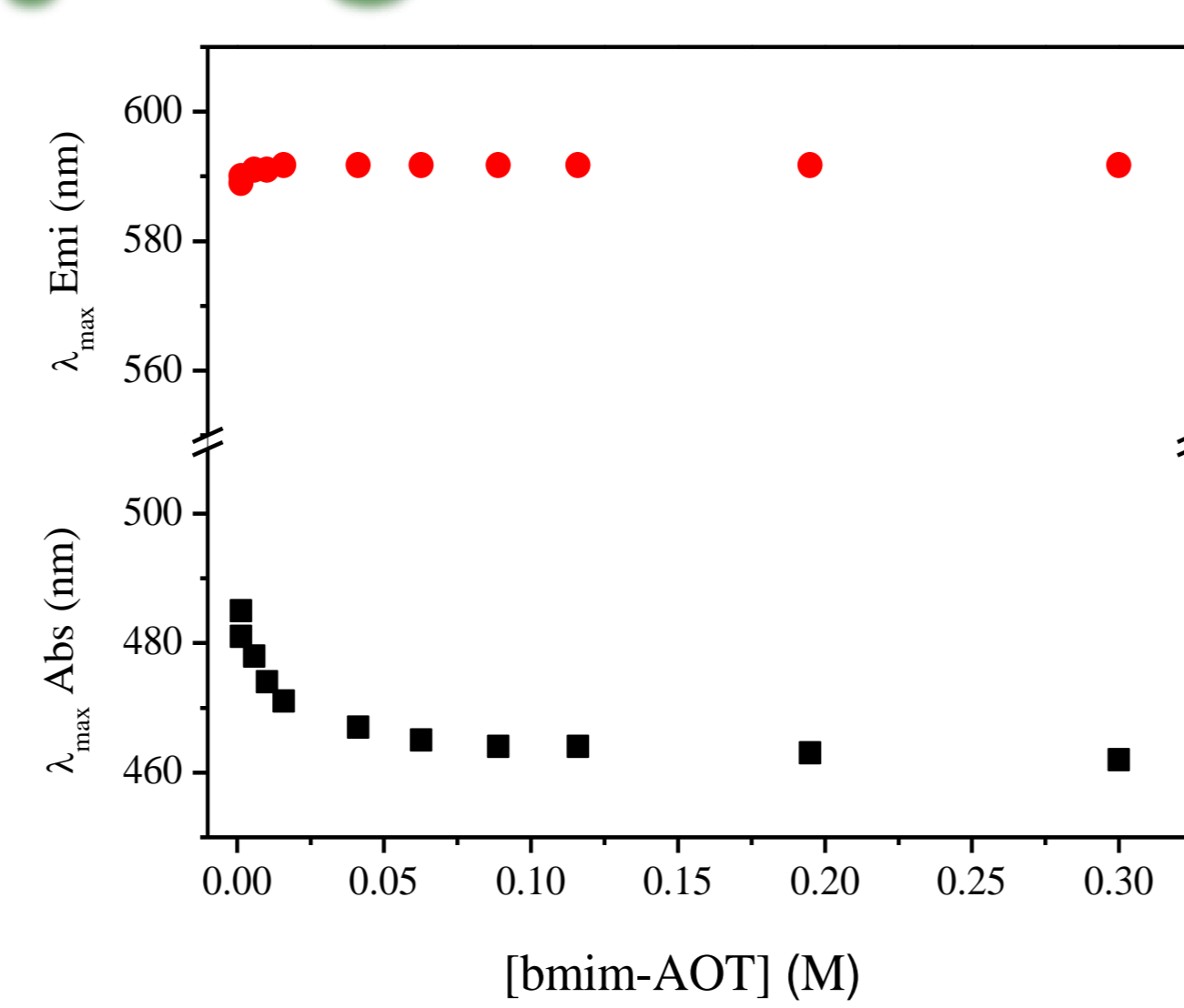
Espectros de emisión de HC en MIs de bmim-AOT variando la [bmim-AOT] a $W_0 = 0$. [HC] = 3×10^{-6} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{máx. Abs}$.

El comportamiento de HC disuelto en MIs de bmim-AOT, comparados con los de las MIs de Na-AOT de trabajos anteriores, demostraron que el cambio del contraión Na^+ por $bmim^+$ produce cambios drásticos en las propiedades interfaciales monitoreadas por HC. Los cambios de emisión de HC revelaron que el microambiente creado por las MIs de bmim-AOT tiene una baja donación de electrones con y sin adición de agua. Además, el estudio REES mostró que no hay una fuerte interacción de HC con la interfaz de la MI de bmim-AOT. Este comportamiento es bastante diferente de lo observado cuando HC se disuelve en MI de Na-AOT, detectándose una fuerte interacción electrostática con el grupo de la cabeza polar aniónico AOT.

HC en MIs de bmim-AOT con y sin agua en su interior

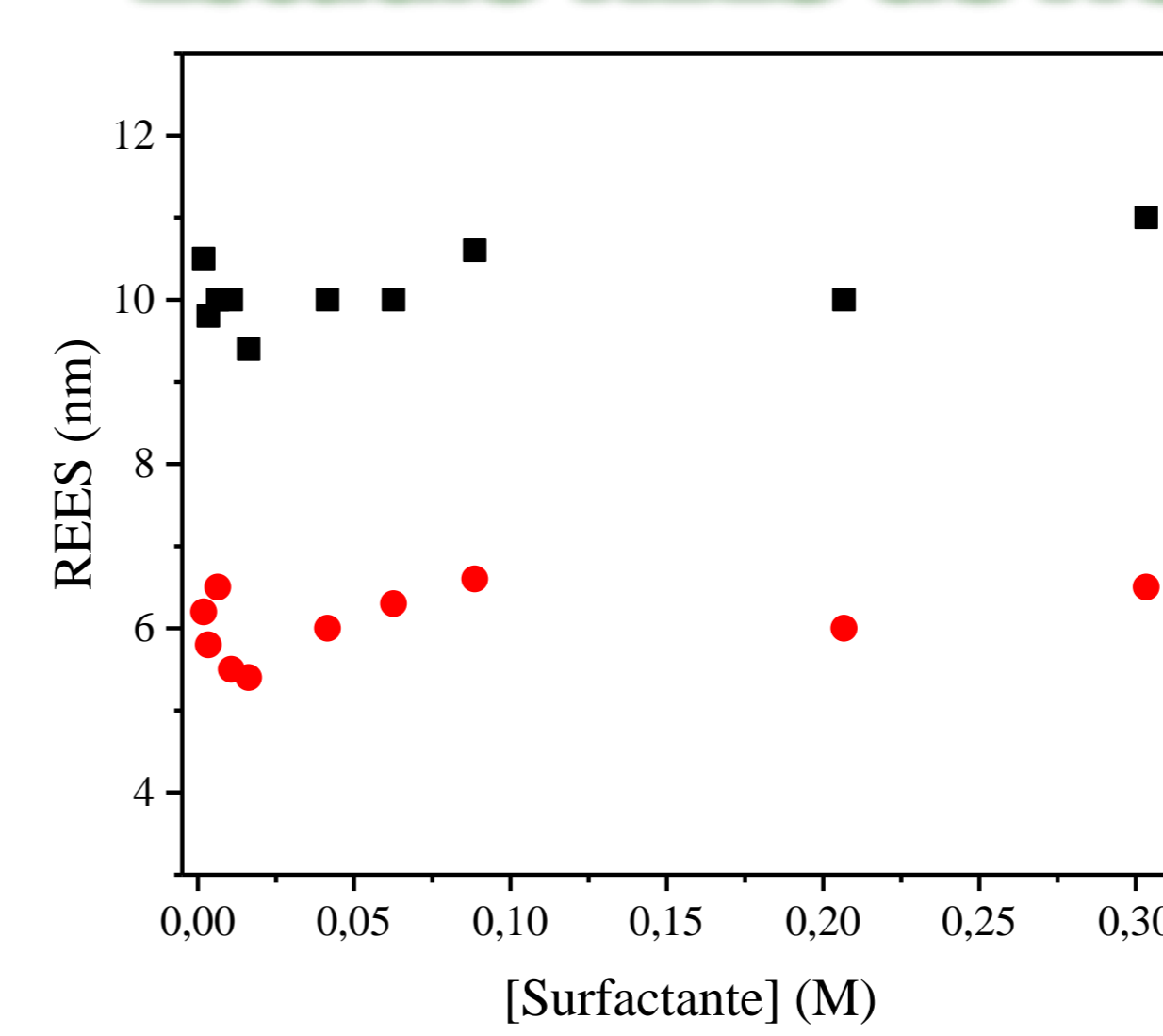


Corrimientos de máximo de absorción (■) y emisión (●) de HC en MIs de bmim-AOT variando la [bmim-AOT] a $W_0 = 0$. [HC] = 3×10^{-6} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{máx. Abs}$.



Corrimientos de máximo de absorción (■) y emisión (●) de HC en MIs de bmim-AOT variando la [bmim-AOT] a $W_0 = 5$. [HC] = 3×10^{-6} M, $\lambda_{exc} = \lambda_{máx. Abs}$.

Estudio REES de HC



Valores de REES (red edge excitation shift) de HC en MIs de bmim-AOT variando [surfactante] a $W_0 = 0$ (■) y $W_0 = 5$ (●). [HC] = 3×10^{-6} M. REES = $\Delta\lambda_{emi} = (\lambda_{emi}(exc 520nm) - \lambda_{emi}(exc 470nm))$.

Síntesis de nanopartículas de quitosano (NPs-Ch) utilizando MIs de bmim-AOT como nanoreactores

Sistema	d_{ap} (nm)	Índice de polidispersidad
MIs de bmim-AOT que contienen NPs-Ch después que se dejó reaccionar 24 hs. ^a	$3,5 \pm 0,1$	0,08
MIs de bmim-AOT sin reactivos. ^b	$3,2 \pm 0,1$	0,05
NPs-Ch en agua, después de la eliminación de las MIs. ^a	156 ± 5	0,4

^a Ch = 0,1 % w/v, G = 0,01 % w/v. Ch:G = 10:1.
^b MIs de benceno/bmim-AOT/agua ($W_0 = 5$).

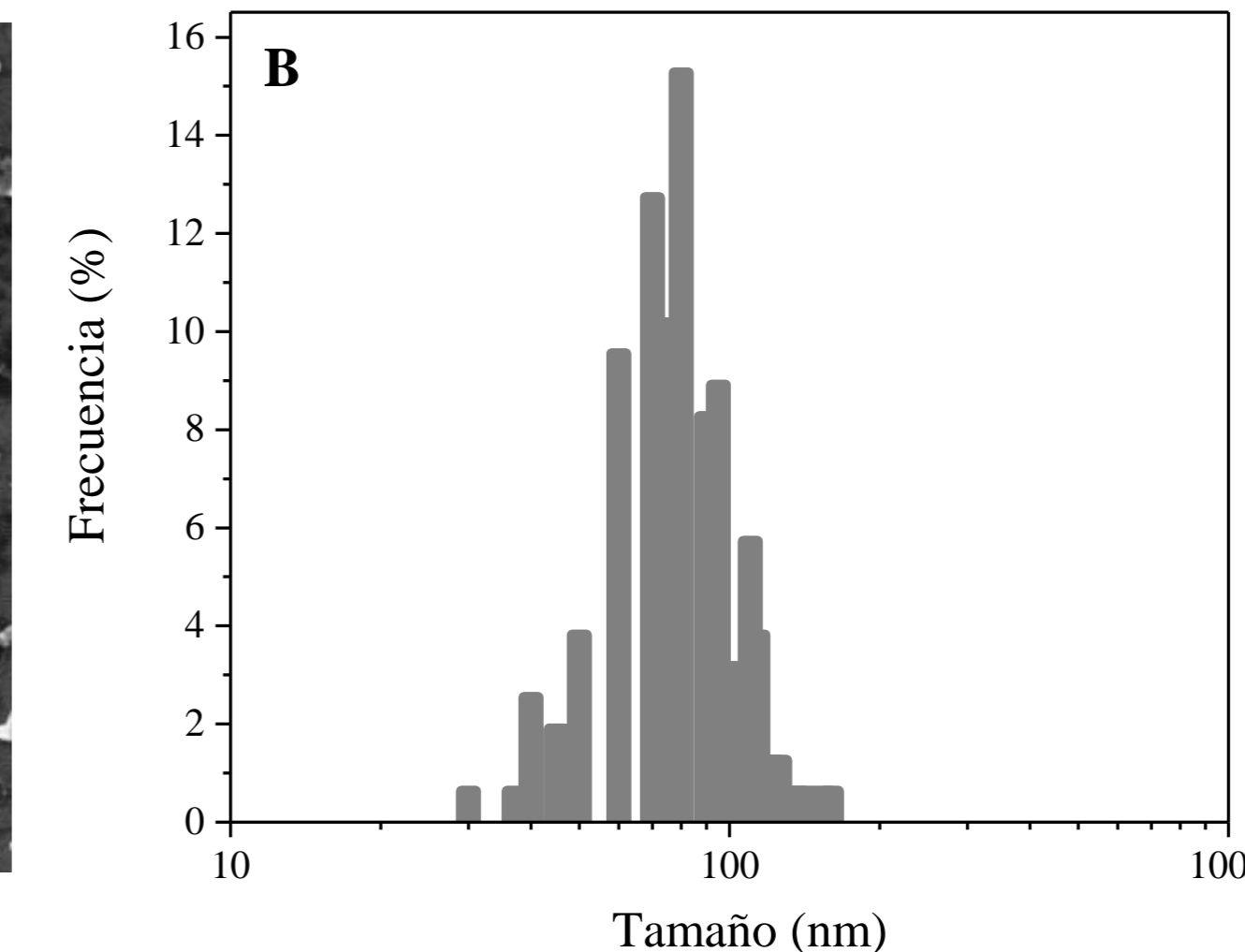
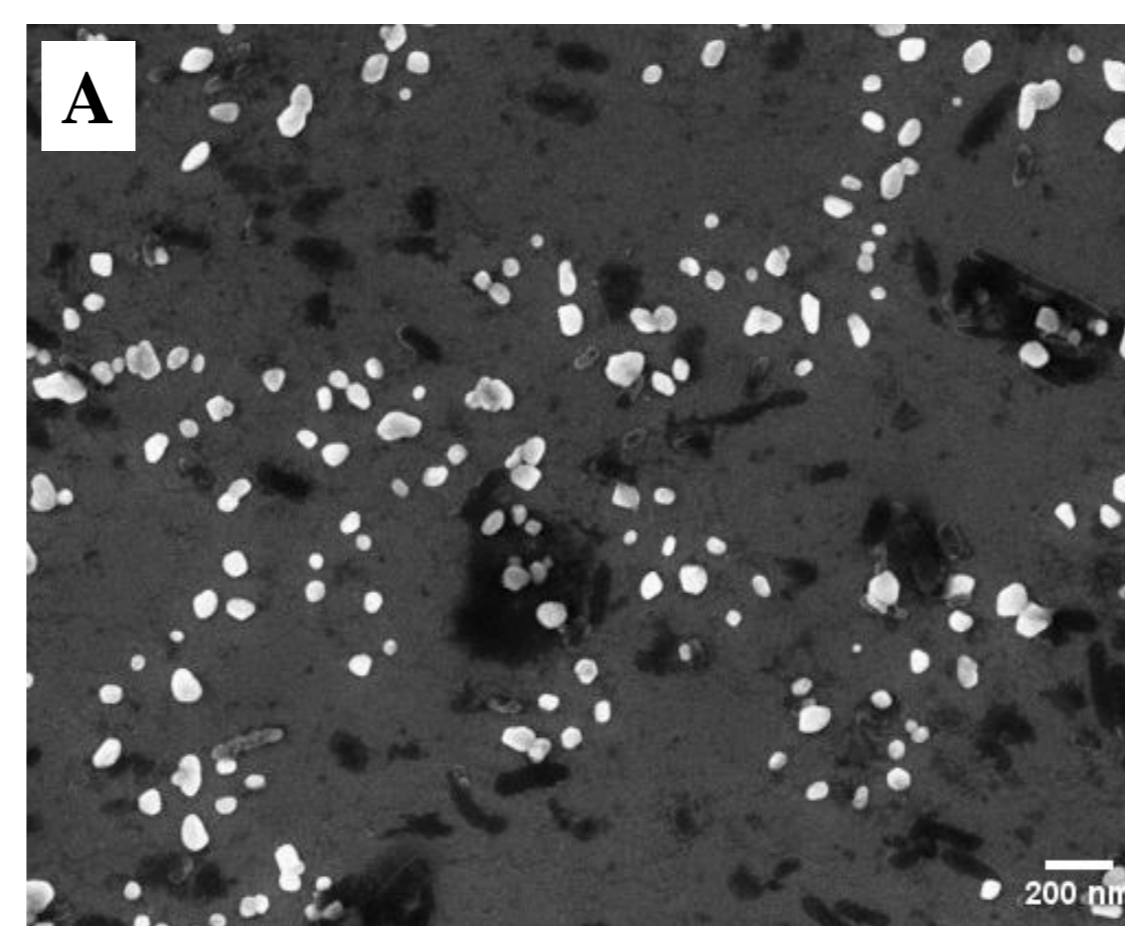


Imagen SEM (A) y distribución de tamaños (B) de NPs-Ch sintetizadas en MIs de bmim-AOT a $W_0 = 5$, Ch: 0,1 % w/v, G: 0,01 % w/v, Ch:G = 10:1. [bmim-AOT] = 0,1 M.

Se obtuvieron NPs-Ch altamente monodispersas. Además, el diámetro observado para estas NPs fue de 156 nm, mientras que el tamaño de las NPs-Ch preparadas en condiciones experimentales similares en MIs de Na-AOT fue menor. En este sentido, se propuso que la baja capacidad donora de electrones del microambiente creado por los MIs de bmim-AOT, es el principal motivo del menor grado de entrecruzamiento observado.

CONCLUSIÓN

Estos hallazgos demuestran lo valiosa que es la información proporcionada por HC, ya que las propiedades fisicoquímicas de la interfaz manifiestan un gran impacto cuando se utilizan a las micelas inversas como nanoreactores.

AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen a CONICET, SECyT-UNRC, FONCyT, por el apoyo financiero. El Dr. Cristian Lépori agradece a CONICET por su Beca Interna Postdoctoral.