

Efeito do cosolvente acetonitrila na interação de poli(óxido de etileno) (PEO 35000) e dodecil sulfato de sódio (SDS)

Aparecida B. Mageste (PG), Igor J. B. Santos (PG), Guilherme Max D. Ferreira (IC), Gabriel Max D. Ferreira (IC), Maria do C. Hespanhol da Silva (PQ) e Luís Henrique. M. da Silva* (PQ). *luhen@ufv.br

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

Palavras Chave: interação molecular, polímero, surfactante, cosolventes

Introdução

Sistemas contendo polímeros e surfatantes são muito utilizados em aplicações industriais, pois essas misturas possuem propriedades físico-químicas tecnologicamente estratégicas¹. Embora esses sistemas tenham sido intensivamente estudados, ainda são incipientes as pesquisas envolvendo os estudos de efeitos de diferentes cosolventes sobre esse processo de agregação. Prevê-se que a comparação do efeito do cosolvente sobre a micelização dos surfactantes, na presença ou não do polímero, fornecerá informações sobre o papel das moléculas de água sobre as interações polímero-surfactante. Este trabalho investiga o efeito do cosolvente acetonitrila na interação PEO-SDS utilizando a técnica de Titulação Microcalorimétrica Isotérmica (ITC).

Resultados e Discussão

Os dados obtidos a partir das curvas de micelização de SDS 10% m/v em diferentes razões molares água/acetonitrila (tabela1) mostram que a energia de demicelização (primeiras injeções) é maior enquanto a cmc diminui à medida que se aumenta a %mol/mol de acetonitrila, evidenciando que a presença do solvente orgânico torna as micelas mais estáveis. O cosolvente diminui a polaridade do meio de forma que os contra-íons do surfactante estarão menos solvatados e mais livres para interagir com o ânion DS⁻ minimizando a repulsão eletrostática entre as cabeças dos monômeros.

A figura 1 mostra a diferença entre a variação de entalpia da titulação de SDS em PEO e em solvente contendo diferentes concentrações de acetonitrila.

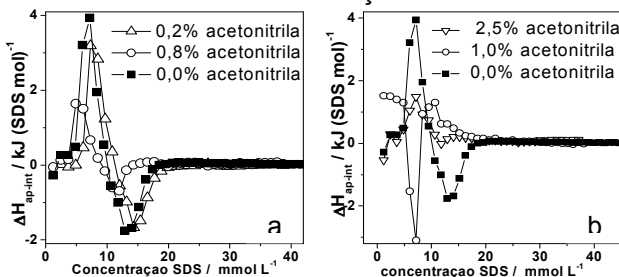


Figura 1. Variação de entalpia aparente de interação entre PEO 35000 e SDS em diferentes %mol/mol de acetonitrila

Na faixa de concentração de 0 a 1,0% de acetonitrila há uma diminuição na solubilidade do PEO e uma

redução na área dos picos (minimização nos processos de desidratação e reidratação). Para 2,5% é observado apenas um pico exotérmico (figura 1 b) atribuído à quebra da interação PEO-acetonitrila e à solubilização do PEO desolvatado no interior da micela.

A tabela 1 mostra os parâmetros de interação PEO-SDS, na presença e na ausência de acetonitrila.

Tabela 1. Parâmetros de interação PEO-SDS.

Acetonitrila %mol/mol	cac	C ₂	cmc	$\Delta H_{\text{agg}}(\text{int})/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta\Delta G_{\text{agg}}/\text{kJ mol}^{-1}$	Extensão da ligação/mmole/g de PEO
0,0	3,6	18,6	8,3	-1,05	-2,1	19,4
0,2	3,8	18,8	7,3	-1,98	-1,6	16,2
0,5	3,6	15,2	6,0	-2,61	-1,3	15,8
0,8	5,0	14,3	6,1	-5,40	-0,5	14,6
1,0	4,8	11,8	6,0	-6,35	-0,6	12,1
2,5	4,8	16,3	6,1	-15,52	-0,6	12,1

Com o aumento na %mol/mol de acetonitrila há um aumento na concentração de agregação crítica (cac), redução na concentração de saturação (C₂) e redução da extensão da ligação sugerindo que em maiores concentrações de acetonitrila é mais favorável para o monômero permanecer em solução a adsorver na cadeia polimérica formando agregado. A variação de entalpia para a formação de um mol de agregados ($\Delta H_{\text{agg}}(\text{int})$) fica mais negativa enquanto os valores da energia livre de Gibbs de agregação ($\Delta\Delta G_{\text{agg}}$) ficam menos negativos evidenciando que a presença do cosolvente diminui a contribuição entrópica para o processo de agregação devido à minimização dos processos de desidratação e reidratação.

Conclusões

A interação PEO-SDS é afetada pela acetonitrila. O aumento em $\Delta\Delta G_{\text{agg}}$ é uma indicação de que o cosolvente diminui a estabilidade das micelas de SDS adsorvidas na interface polímero em relação aos agregados semelhantes dissolvidos na solução.

Agradecimentos

CAPES, CNPq e FAPEMIG

¹ Olofsson, G. e Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2009**, 20, 577.

² Dai, S.; Tam, K. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 42, 20794