LCST de PMMA-*b*-PDMAEMA: efeito de íons na presença de uréia

João Carlos Perbone de Souza[1] (IC)*, Fábio Herbst Florenzano[1] (PQ)

1- Universidade Federal de Alfenas- UNIFAL-MG- Instituto de Ciências Exatas- ICEX
jcperbone@gmail.com

Palavras Chave: *LCST, Polímeros Termorrespondentes, Seletividade Aniônica, Smart Polymers.*

Introdução

A resposta de materiais poliméricos a múltiplos estímulos é uma característica vastamente buscada. Entre os fatores que podem originar mudanças no comportamento desses materiais em solução está a temperatura. Por exemplo, alguns polímeros formam soluções aquosas em baixas temperaturas, mas são insolúveis em altas, podendo ser usados em sistemas em que as propriedades reológicas ajustáveis pela temperatura do meio são desejáveis. A transição no comportamento em solução é marcada pela chamada Temperatura Crítica Inferior de Solução, ou, da abreviatura em Inglês, LCST. Esse efeito pode ser modulado quando variamos as propriedades das soluções, por exemplo: pH, força iônica, natureza dos íons e presença de aditivos (uréia, surfactantes, etc.). Para sistemas carregados, a ligação de íons apresenta efeito importante. A ação específica de íons sobre a LCST, em água, já foi demonstrada[1]. Por outro lado, sabe-se que a uréia possui a capacidade de diminuir a especificidade da ligação de íons a interfaces micelares carregadas[2], desta forma esse é um aditivo que pode interferir com o efeito específico de íons na LCST. Neste trabalho demonstra-se que o efeito específico do perclorato (e de outros ânions, em menor intensidade) sobre a LCST de agregados de PMMA-b-PDMAEMA pode ser suprimido em altas concentrações de uréia e que esse sistema em particular é bastante influenciado por esse aditivo.

Resultados e Discussão

Na figura 1 pode-se perceber que a uréia aumenta os valores de LCST para os sistemas estudados, porém o efeito é muito mais pronunciado para aqueles que apresentam os íons chamados de caotrópicos, como o perclorato e o tiocianato. Isto ocorre, provavelmente, devido à capacidade da uréia em diminuir a seletividade da ligação iônica a interface dos agregados poliméricos, pois - nessas condições e abaixo da LCST - as cadeias poliméricas estão agregadas em micelas (dados não mostrados).

Na figura 2 é possível notar que o efeito do aumento da concentração de perclorato, que é drástico em água, é muito menor na presença de uréia 4 moles.L^{-1} para um mesmo sistema (PMMA-*b*-PDMAEMA em tampão fosfato pH=7,9).

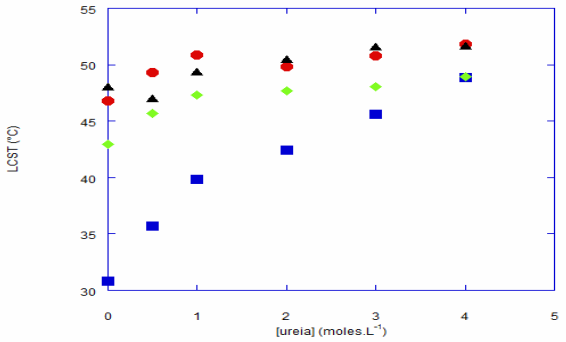

Figura 1. LCST de PMMA-*b*-PDMAEMA em função da concentração de uréia em tampão fosfato 0,025mol.L^{-1}, pH=7,9 com 0,09mol.L-1 de diferentes sais. (●)NaCl; (▲)NaF; (♦) NaSCN; (■)$NaClO_4$.

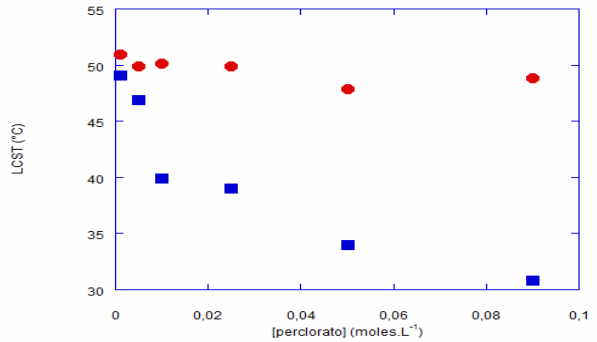

Figura 2. LCST do PMMA-b-PDMAEMA em função da concentração de perclorato em tampão fosfato 0,025mol.L^{-1}, pH=7,9. (■) Em uréia 4 mol.L^{-1} (●) sem uréia.

Conclusões

Altas concentrações de uréia aumentam a LCST de agregados de PMMA-*b*-PDMAEMA de forma mais marcada para soluções com determinados ânions, o que sugere a perda da seletividade da ligação de ânions nesse sistema na presença de uréia.

A combinação de variáveis: força iônica, natureza do íon e a concentração de uréia, além do pH anteriormente estudado, pode ser muito útil para prever sistemas com LCST adequado para as mais diversas aplicações em ambientes diferentes, como células ou outros meios complexos.

Agradecimentos

À FAPEMIG, ao CNPq e à FAPESP pelo auxílio financeiro.

[1] Souza, J.C.P; Florenzano F. H.; Col. and Pol. Sci. **2011,** submitted.

[2] Florenzano, F. H.; et al. ; Langmuir **1996,** 12, 1166-1171.