

Termodinâmica de micelização do copolímero P123: efeito do líquido iônico brometo de 1-butil-3-metilimidazólio

Álvaro Javier P. Agudelo (PG), Guilherme Max D. Ferreira (PG), Gabriel Max D. Ferreira (PG), Maria do Carmo Hespanhol da Silva (PQ) e Luis Henrique Mendes da Silva* (PQ). *luhen@ufv.br

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

Palavras Chave: Copolímero, líquido iônico, nanocalorimetria, espectroscopia de fluorescência.

Abstract

Thermodynamic of P123 copolymer micellization: effect of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium bromide (bmimBr): The bmimBr changes the P123 micellization, altering the solvation shell of the unimers in the solution.

Introdução

Sistemas contendo copolímero tribloco do tipo poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO_n-PPO_m-PEO_n têm grande importância em vários campos da indústria. Atualmente, o estudo do efeito de líquidos iônicos (LIs) sobre as propriedades destes sistemas tem despertado interesse¹. Avaliou-se o efeito do LI brometo de 1-butil-3-metilimidazólio (bmimBr) sobre o processo de agregação do copolímero P123 por meio de nanocalorimetria diferencial de varredura (n-DSC) e espectroscopia de fluorescência utilizando pireno como sonda molecular.

Resultados e Discussão

A Fig. 1a apresenta o efeito do bmimBr sobre as curvas de I_1/I_3 versus concentração de P123.

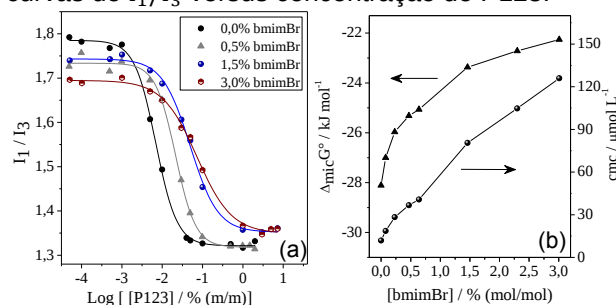


Fig 1. (a) Razão I_1/I_3 da sonda molecular em função do Log [P123] e **(b)** cmc e $\Delta_{mic}G^\circ$ vs [bmimBr].

A concentração micelar crítica (cmc) do P123 foi determinada a partir do ponto de inflexão nas curvas de fluorescência e utilizada para calcular a variação de energia livre de Gibbs de micelização [$\Delta_{mic}G^\circ = RT \ln(cmc)$]. Os parâmetros cmc e $\Delta_{mic}G^\circ$ são mostrados na Fig. 1b. A cmc aumenta linearmente com a [bmimBr], tornando-se 10,6 vezes maior em 3,0 % mol/mol do LI quando comparado à cmc em água. Os valores de $\Delta_{mic}G^\circ$ são negativos, mas aumentam de -28,11 para -22,26 kJ mol⁻¹ quando a [bmimBr] aumenta de 0 para 3,0 % mol/mol. Isto indica uma desestabilização dos agregados pelo LI,

provavelmente associada a mudanças na camada de solvatação dos unímeros de P123. Para sustentar esta hipótese, medidas de n-DSC foram realizadas. A Fig. 2a mostra o efeito do bmimBr sobre os termogramas de n-DSC de P123 (0,10 % (m/m)).

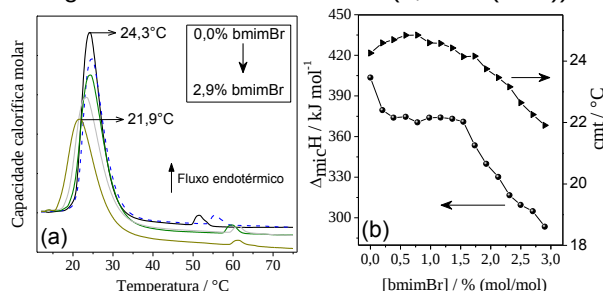


Fig 2. (a) Termogramas de P123 obtidos por n-DSC e **(b)** curvas de cmc e $\Delta_{mic}H$ vs [bmimBr].

A temperatura crítica de micelização (cmc) (máximo do pico) e a variação de entalpia de micelização ($\Delta_{mic}H$) (integral do pico) do P123 em função da [bmimBr] são mostrados na Fig. 2b. O aumento da [bmimBr] até 3,0 % mol/mol promove a diminuição da cmc em 2,4°C em relação à micelização em água, indicando uma desestabilização térmica dos unímeros de P123 em solução na presença do LI. A presença do bmimBr muda o $\Delta_{mic}H$ mesmo na primeira [bmimBr] (0,2 % mol/mol), mostrando que já em baixas [bmimBr] o LI afeta a camada de solvatação do P123. Porém, $\Delta_{mic}H$ é constante entre 0,2 e 1,6 % mol/mol de bmimBr, indicando que a estequiometria $n_{bmimBr} \cdot n_{água}$ na camada de solvatação do copolímero não é alterada nesta faixa de concentração. Entretanto, a partir de 1,6 % mol/mol de bmimBr a energia absorvida para o processo de agregação é reduzida ($\Delta_{mic}H$ diminui cerca de 110,2 kJ mol⁻¹) sugerindo que o número de moléculas de bmimBr que interagem com os segmentos de PEO ou PPO aumenta, diminuindo assim o número de moléculas de água na camada de solvatação.

Conclusões

bmimBr afeta a micelização do P123 por alterar a camada de solvatação dos unímeros em solução.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, INCTAA, FAPEMIG.

¹ Reddy, P. M., Venkatesu, P. J. *Colloid Interf. Sci.* **2014**, 420, 166.