

ALVARO JAVIER PATIÑO AGUDELO

**EFEITO DE LÍQUIDOS IÔNICOS SOBRE A MICELIZAÇÃO DE
COPOLÍMEROS TRIBLOCO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS - BRASIL
2015

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

P298e
2015 Patião Agudelo, Alvaro Javier, 1990-
Efeito de líquidos iônicos sobre micelização de copolímeros
tribloco / Alvaro Javier Patiño Agudelo. – Viçosa, MG, 2015.
xv, 64f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f.61-64.

1. Físico-química. 2. Colóides. 3. Copolímeros tribloco.
4. Ligações químicas. 5. Calorimetria. 6. Espectroscopia .
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22. ed. 541.345

ALVARO JAVIER PATIÑO AGUDELO

**EFEITO DE LÍQUIDOS IÔNICOS SOBRE A MICELIZAÇÃO DE
COPOLÍMEROS TRIBLOCO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 23 de fevereiro de 2015.

Ana Clarissa dos Santos Pires

Hilário Cuquetto Mantovani

Luis Henrique Mendes da Silva

(Orientador)

*A mis padres Belén y Orlando,
por inspirar fuerza, humildad, alegría, disciplina, bondad, respeto,
armonía y lo más importante amor.*

*A mis hermanos, Orlando (disciplina), Gloris (maternidad),
Telis (alegría) y Rey (libertad).*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa, ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica; ao Grupo Coimbra das Universidades Brasileiras (GCUB) e à Organização dos Estados Americanos (OEA) pela oportunidade;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudos;

Ao Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (INCTAA), à Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro;

Ao professor Luis, pela paciência, confiança e gratificantes discussões que aportaram profundamente ao desenvolvimento da minha perspectiva sobre a ciência e a vida;

À professora Carminha sinônimo de disciplina e trabalho, quem deu sua contribuição intelectual como coorientadora neste processo de formação;

À professora Ana Clarissa e ao professor Hilário por aceitarem participar da banca da defesa;

Aos gêmeos Guilherme e Gabriel Max pela amizade e exemplo de vida. Em especial ao Guilherme pela enorme paciência, didática, tranquilidade, honestidade, além da sua contribuição prática e intelectual neste trabalho;

A minha namorada Andrea Villalobos, combinação de alteridade, solidariedade, sensatez, força, beleza e um aroma espesso de amor. Agradeço sua companhia os dias todos no meu pensamento e coração, os quais alimentaram minha força interna para saber que sempre tinha mais coragem para os meus desafios;

À minha segunda família na Colômbia, Juan Pedro, Maria Alejandra e Juan Manuel;

À minha família em Brasil, irmãs da vida Juliana e Sandra. Com

segurança sua ajuda e companhia fizeram deste tempo tranquilo, rápido e valioso;

A todos os meus amigos por compartilhar cada espaço, cada conversa, cada alegria e cada tristeza. Em especial a Juan Garcia, Juan Murillo, Pablo Penagos, Mauricio Suarez, Jose e Nicole, Julian Garcia, Cindy Martinez, Malcom Giraldo, Vivian Sandoval, Manuel Sepúlveda e Marcela Costa;

A cada um dos integrantes do grupo de pesquisa Quivecom, pela convivência, momentos de tensão, solidariedade, risos, abraços e grande amizade;

Finalmente agradeço à vida.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS.....	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
CAPÍTULO 1.....	1
1. Introdução	1
2. Copolímeros: uma visão geral.....	2
2.1 Definição, estrutura e nomenclatura.....	2
2.2 Agregação de copolímeros tribloco $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ em meio aquoso	3
2.3 Termodinâmica de micelização de copolímeros tribloco $(EO)_n-(PO)_m-$ $(EO)_n$ em solução aquosa.....	5
2.4 Forma, tamanho e número de agregação das nanoestruturas de $(EO)_n-$ $(PO)_m-(EO)_n$	9
2.5 Efeito de cossolutos sobre o processo de agregação dos copolímeros.	11
2.6 Aplicações dos copolímeros tribloco	13
3. Líquidos Iônicos (LIs)	14
4. Copolímeros e líquidos iônicos.....	17
5. Técnicas para a determinação da <i>cmc</i> e <i>cmt</i> de copolímeros tribloco $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$	20
5.1 Nano-Calorimetria Diferencial de Varredura (Nano DSC)	20
5.2 Espectroscopia de fluorescência.....	23
6. Referências bibliográficas	26

CAPÍTULO 2.....	30
1. Introdução	30
2. Materiais e método.....	32
2.1 Materiais.....	32
2.2 Preparo das soluções.....	32
2.3 Medidas de espectroscopia de fluorescência.....	33
2.4 Medidas de espalhamento de luz dinâmico.....	33
2.5 Medidas de nanocalorimetria diferencial de varredura	33
3. Resultados e discussão	34
3.1 Determinação da <i>cmc</i> do copolímero P123 utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência.....	34
3.2 O uso de moléculas de líquidos iônicos como sonda molecular para a análise do processo de agregação do P123.....	46
3.3 Termodinâmica de micelização do copolímero P123 utilizando a técnica de nanocalorimetria diferencial de varredura (nano-DSC).....	49
4. Conclusões.....	60
5. Referências	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIÇÕES

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura

$a_{uni}^{Solução}$: atividade dos unímeros de copolímero em solução;

a_{uni}^{Micela} : atividade dos unímeros de copolímero na micela;

BO: óxido de butileno;

cmc: concentração micelar crítica;

cmt: temperatura crítica de micelização;

DH: diâmetro hidrodinâmico;

EO: óxido de etileno;

ln: logaritmo natural;

MMA: metil-metacrilato;

M: molaridade;

mM: milimolar;

mN: milinewton;

PEO: poli-(óxido de etileno);

PO: óxido de propileno;

PPO: poli-(óxido de propileno);

R: constante universal dos gases;

R_c: raio do núcleo micelar;

R_h: raio hidrodinâmico;

T: temperatura;

T_{cmt}: temperatura associada à temperatura crítica de micelização;

x_{cmc}: fração molar do copolímero igual à concentração micelar crítica;

$x_{uni}^{Solução}$: fração molar dos unímeros de copolímero em solução;

μ_{uni}^{Micela} : potencial químico dos unímeros de copolímero na micela;

$\mu_{uni}^{Solução}$: potencial químico dos unímeros de copolímero em solução;

$\mu_{uni}^{\circ\ Solução}$: potencial químico padrão dos unímeros de copolímero em solução;

$\mu_{uni}^{\circ Micela}$: potencial químico padrão dos unímeros de copolímero na micela;

ΔC_p : variação da capacidade calorífica a pressão constante;

$\Delta_{mic}G^{\circ}$: variação da energia livre de Gibbs padrão de micelização;

$\Delta_{mic}H^{\circ}$: variação da entalpia padrão de micelização;

$\Delta_{mic}S^{\circ}$: variação da entropia padrão de micelização;

$^{\circ}C$: graus celsius;

[bmim][Cl]: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio;

[bmim][Br]: brometo de 1-butil-3-metilimidazólio;

[omim][PF₆]: hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio;

[bmim][PF₆]: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio;

[bmim][BF₄]: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio;

[omim][PF₆]: hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio;

[hmim][BF₄]: tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio.

CAPÍTULO 2: Efeito de líquidos iônicos sobre a micelização do copolímero tribloco P123.

bmim⁺: cátion 1-butil-3-metilimidazólio;

cmc: concentração micelar crítica;

cmt: temperatura crítica de micelização;

DH: diâmetro hidrodinâmico;

EO: óxido de etileno;

LIs: líquidos iônicos;

ln: logaritmo natural;

MM: massa molar;

nm: nanômetros;

PEO: poli-(óxido de etileno);

PO: óxido de propileno;

PPO: poli-(óxido de propileno);

R: constante universal dos gases;

T: temperatura;

μM : micromolar;

λ_{exc} : comprimento de onda de excitação;

$\Delta_{\text{mic}}G^\circ$: variação da energia livre de Gibbs padrão de micelização;

$\Delta_{\text{mic}}G$: variação da energia livre de Gibbs de micelização;

$\Delta_{\text{mic}}H^\circ$: variação da entalpia padrão de micelização;

$\Delta_{\text{mic}}S^\circ$: variação da entropia padrão de micelização;

\varnothing_{esp} : porcentagem de espécies;

$^\circ\text{C}$: graus celsius;

[bmim][Cl]: cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio;

[bmim][Br]: brometo de 1-butil-3-metilimidazólio.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura

Figura 1. Representação dos diferentes tipos de copolímeros em bloco. ⁶	2
Figura 2. Adsorção de copolímeros tribloco na interface água-ar.	4
Figura 3. Representação geométrica de uma micela. ¹⁵	10
Figura 4. Exemplo de íons que compõem os LIs. ³¹	14
Figura 5. Estrutura do cátion imidazólio.	15
Figura 6. Aplicações típicas dos LIs. ³¹	16
Figura 7. Possível localização dos LIs no agregado de P103. ³⁸	18
Figura 8. Esquema dos diferentes tipos de complexos formados quando [bmim][Br] é adicionado a uma solução aquosa de copolímero P104 numa concentração de 5%. ³⁹	19
Figura 9. Esquema interno de um nano-DSC. ⁴⁴	21
Figura 10. Termograma obtido do DSC para soluções aquosas de copolímero L64 com concentração de 1%, em presença de diferentes concentrações de Ureia. ²⁴	22
Figura 11. Espectro de emissão do pireno. Sistema utilizando variação da concentração do copolímero dibloco PS-PEO em solvente de tetrafluorosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio [emim][TFSA]. ⁴⁶	24

CAPÍTULO 2: Efeito de líquidos iônicos sobre a micelização do copolímero tribloco P123

Figura 1. Espectro normalizado do pireno num sistema de copolímero P123 numa concentração 1,0% (m/m) em solução aquosa.	35
---	-----------

Figura 2. Razão I_1/I_3 em função da concentração do copolímero tribloco P123 (Log % (m/m)), solvente (variação da composição [bmim][Cl]-água).....	36
Figura 3. Porcentagem ponderada pelo volume em função do tamanho das micelas de P123.	39
Figura 4. Razão I_1/I_3 em função da concentração do copolímero tribloco P123 (Log % (m/m)), solvente (variação da composição [bmim][Br]-água).	40
Figura 5. Razão I_1/I_3 em função da concentração do copolímero tribloco P123 (Log % (m/m)), solvente (variação da composição NaCl-água).....	41
Figura 6. cmc do P123 em função da concentração de diferentes eletrólitos. .	42
Figura 7. $\Delta micG^\circ$ versus concentração de diferentes eletrólitos.....	45
Figura 8. Espectros de emissão do [bmim][Cl] em solução aquosa. 8 a. λ_{exc} (nm) = 280 (a-), 290 (b-), 300 (c-), 310 (d-). 8 b. λ_{exc} (nm) = 320 (e-), 330 (f-), 340 (g-), 350 (h-), 360 (i-). 8 c. λ_{exc} (nm) = 370(j-), 380(k-), 390 (l-), 400 (m-), 410 (n-). ...	47
Figura 9. Gráfico de distribuição de espécies de [bmim][Cl] em solução aquosa. (Azul) [bmim][Cl] 3,0% (mol/mol) + P123 0,1% (m/m). (Vermelho) [bmim][Cl] 3,0% (mol/mol).....	49
Figura 10. Termograma de P123 (0,10% (m/m)) em solução aquosa obtido em calorímetro diferencial de varredura.	50
Figura 11. Termogramas de P123 0,10% (m/m) em diferentes concentrações (% (mol/mol)) de [bmim][Cl] obtidos em calorímetro diferencial de varredura. .	52
Figura 12. Propriedades termodinâmicas (cmt , $\Delta micH$) do processo de agregação do copolímero P123 em função da concentração de [bmim][Cl].....	53
Figura 13. Razões I_1/I_3 obtidas do espectro do pireno em sistemas contendo P123 (0,10% (m/m)) em função da concentração de [bmim][Cl] para temperatura de 10 e 35 °C.....	54

Figura 14. Termogramas de P123 0,10% (m/m) em diferentes concentrações (% (mol/mol)) de [bmim][Br] obtidos por calorimetria diferencial de varredura. 55
Figura 15. Termogramas de P123 0,10% (m/m) em diferentes concentrações (% (mol/mol)) NaCl. 57
Figura 16. Propriedades termodinâmicas (<i>c_{mt}</i> e $\Delta micH$) versus a concentração de eletrólito para os diferentes eletrólitos avaliados. 58

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: Revisão de literatura

Tabela 1. Características gerais dos copolímeros L64, P123, F38 a partir da rede pluronic.	3
Tabela 2. Propriedades termodinâmicas de micelização, variação da entalpia molar de micelização $\Delta micH^\circ$, variação da energia livre de Gibbs molar de micelização $\Delta micG^\circ$ e a variação da entropia molar de micelização $\Delta micS^\circ$. Soluções com concentração de 1%, T igual à <i>cmt</i>	8

RESUMO

PATINO AGUDELO, Alvaro Javier, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Efeito de líquidos iônicos sobre a micelização de copolímeros tribloco.** Orientador: Luis Henrique Mendes da Silva. Coorientadora: Maria do Carmo Hespanhol da Silva.

Os copolímeros tribloco do tipo (EO) n -(PO) m -(EO) n são compostos anfifílicos que em solução aquosa têm a capacidade de se agregarem em uma determinada concentração (*cmc*) ou temperatura (*cmt*) em condições termodinâmicas específicas. Tanto a *cmc* como a *cmt* dos copolímeros tribloco tem sido intensamente estudadas na presença de diversos aditivos, mas na atualidade estes parâmetros têm sido avaliados em novos sistemas como são os líquidos iônicos. Apesar do amplo número de cátions e ânions que podem formar líquidos iônicos, ainda são escassos os dados que permitem compreender como eles interagem com os copolímeros. Desta forma neste trabalho foi realizado um estudo termodinâmico e espectroscópico para avaliar o efeito dos líquidos iônicos imidazólicos [bmim][Cl] e [bmim][Br] e o eletrólito cloreto de sódio sobre a agregação do copolímero P123. Para as medidas da *cmc* foi utilizada espectroscopia de fluorescência tendo como sonda molecular o pireno e para as determinações da *cmt* foi utilizado um nanocalorímetro diferencial de varredura. Os resultados mostraram que o [bmim][Cl] aumenta 10,3 vezes o valor da *cmc* em relação ao valor obtido em solução aquosa, enquanto que a *cmt* para o processo de agregação sofreu uma diminuição de 10,1°C para toda a faixa de concentração utilizada de [bmim][Cl] (0-2,8% (mol/mol)). Concluiu-se que o aumento da *cmc* é devido a uma maior solubilidade do copolímero devido à interação do bmim⁺ com o segmento de PPO levando a um menor gasto de energia para formar os agregados de P123.

ABSTRACT

PATINO AGUDELO, Alvaro Javier, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, february, 2015. **Effect of ionic liquids on the micellization of triblock copolymers**. Adviser: Luis Henrique Mendes da Silva. Co-Adviser: Maria do Carmo Hespanhol da Silva

The $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ triblock copolymers are amphiphilic compounds which in aqueous solution have the ability to aggregate in a concentration (*cmc*) or temperature (*cmt*) at specific thermodynamic conditions. Both the *cmc* and *cmt* have been extensively studied in the presence of various additives and these parameters have been evaluated in new systems constituted, for example, by ionic liquids. Despite the large number of cations and anions that can form ionic liquids, there are few data that allow us to understand how they interact with the copolymers. Thus, in this work was carried out a thermodynamic and spectroscopic study to evaluate the imidazole ionic liquids ([bmim][Cl] and [bmim][Br]) and sodium chloride electrolyte effect on the P123 copolymer aggregation. The *cmc* values were obtained by fluorescence spectroscopy using pyrene as molecular probe and *cmt* values were determine by using a differential scanning nanocalorimeter. The results showed that the [bmim][Cl] increases 10.3 times the *cmc* compared with the value obtained in aqueous solution, and the *cmt* to the aggregation process has decreased by 10.1 ° C in the [bmim][Cl] concentration range studied (0-2,8% (mol/mol)). It was concluded that the *cmc* is increased due to a copolymer solubility increase resulting from the interaction between the cation $bmim^+$ and PPO segment leading to a lower energetic cost to P123 to form aggregates.

CAPÍTULO 1

Revisão de literatura

1. Introdução

Os sistemas aquosos contendo copolímeros tribloco sempre despertaram grande interesse científico devido à capacidade que estas macromoléculas apresentam de se agregarem a uma concentração ou temperatura específica, produzindo no sistema propriedades físico-químicas únicas (solubilização de drogas insolúveis em água, baixa viscosidade, birrefringência etc). As aplicações destes sistemas de copolímero são observadas em diferentes indústrias e processos: emulsificação, detergência, espumas,¹ liberação controlada de drogas, solubilidade,² proteção de células e biorreatores,³ entre outros. Este comportamento de agregação apresentado pelas moléculas do copolímero tribloco é muito dependente das interações intermoleculares presentes no sistema, sendo por isto afetado pela presença de cossolutos,⁴ cossolventes e até mesmo solventes orgânicos⁵ ou fluidos supercríticos.⁶ Entretanto ainda são escassos os estudos do efeito de líquido iônicos sobre o comportamento de autoestruturação destas macromoléculas.

No início da década de 80 observou-se o interesse da comunidade científica na pesquisa de compostos chamados líquidos iônicos (LIs). Estes compostos apresentam propriedades diferentes dos solutos e cossolutos cujos sistemas contendo copolímeros tribloco foram inicialmente estudados, devido ao fato de não serem compostos por moléculas neutras e não se utilizar pressões e temperaturas elevadas, mostrando assim um campo desconhecido e amplo para o estudo das interações entre os copolímeros tribloco e os líquidos iônicos.

Neste trabalho foi proposto um estudo termodinâmico e espectroscópico de misturas aquosas contendo copolímero tribloco P123 e os líquidos iônicos cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][Cl]), brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][Br]), que leve à compreensão das interações

intermoleculares responsáveis pelo processo de auto-organização das macromoléculas presentes no sistema.

2. Copolímeros: uma visão geral

2.1 Definição, estrutura e nomenclatura

Um copolímero é uma macromolécula formada por mais de um tipo de monômero ou repetições distintas que se juntam por meio de ligações químicas, sendo que um copolímero em bloco é formado pela união de dois ou mais blocos por meio de interações químicas, onde um bloco é uma porção da macromolécula que contém várias unidades monoméricas iguais. Cada uma dessas macromoléculas será denominada de unímero, os quais podem apresentar diferentes estruturas dependendo da disposição dos blocos, como é exemplificado na Figura 1.

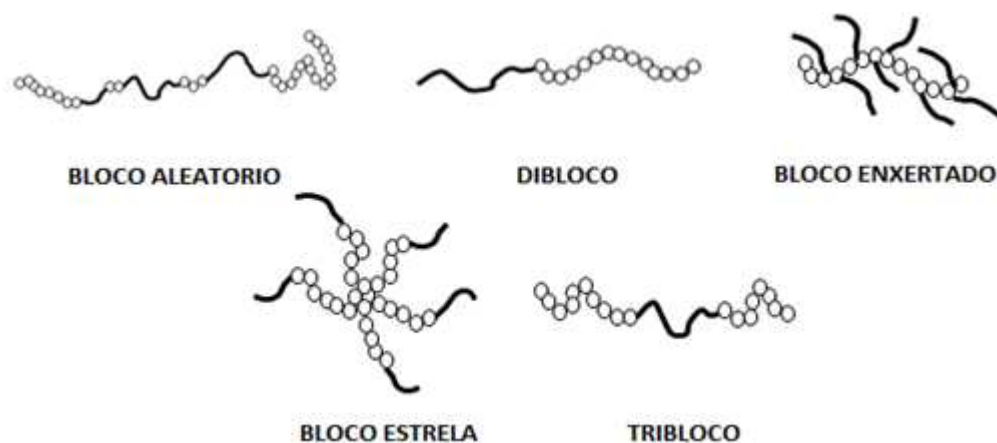


Figura 1. Representação dos diferentes tipos de copolímeros em bloco.⁶

Em função do grande número de tipos de copolímeros existentes, este trabalho tem como foco os copolímeros triblocos. Estes copolímeros podem apresentar-se em três blocos diferentes (ABC) ou serem formados por dois blocos iguais e um diferente (ABA) ou (BAB). A variedade de monômeros que constituem os blocos é ampla, como por exemplo, monômeros de estireno (S),

óxido de etileno (EO), óxido de propileno (PO), óxido de butileno (BO) e metil-metacrilato (MMA), sendo os copolímeros (ABA) mais comercializados aqueles que contêm blocos de poli-óxido de etileno (PEO) e blocos de poli-óxido de propileno (PPO), onde o bloco de PEO é hidrofílico e o de PPO é hidrofóbico. Os copolímeros que apresentam esses tipos de blocos (PEO e PPO) são denominados pelo nome comercial Pluronic, Tetronic ou Poloxamers dependendo da empresa onde foram manufaturados.

A nomenclatura de copolímeros tribloco é expressa por um símbolo composto por uma letra que indica a textura da amostra (L (líquido), P (pasta) ou F (floco)) e dois números, que estão relacionados à massa molar hidrofóbica (PPO) e à porcentagem hidrofílica (PEO), respectivamente. A Tabela 1 exibe a descrição para três copolímeros com as denominações L64, P123 e F38.

Tabela 1. Características gerais dos copolímeros L64, P123, F38 a partir da rede pluronic.

Nome	Textura	M do bloco PPO	% do Bloco PEO
L64	Líquido	1750 g/mol	40
P123	Pasta	4000 g/mol	30
F38	Floco	950 g/mol	80

2.2 Agregação de copolímeros tribloco $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ em meio aquoso

Copolímeros tribloco $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ apresentam comportamento bem definido em solução aquosa, que resultam de suas características estruturais e interações intermoleculares específicas.

Considerando um sistema composto por duas fases (água e ar), observa-se que este apresenta um valor de tensão interfacial igual a 72 mN/m.⁷ À medida que um copolímero tribloco é adicionado ao sistema o valor da tensão interfacial começa a diminuir, mostrando que estes copolímeros apresentam

propriedades de surfactantes de baixa massa molar. Este fenômeno é resultado da adsorção de unímeros de copolímero na interface água/ar. Para um copolímero com estrutura PEO-PPO-PEO, sua posição espacial nesta interface é de U invertido⁸ como mostrado na Figura 2.

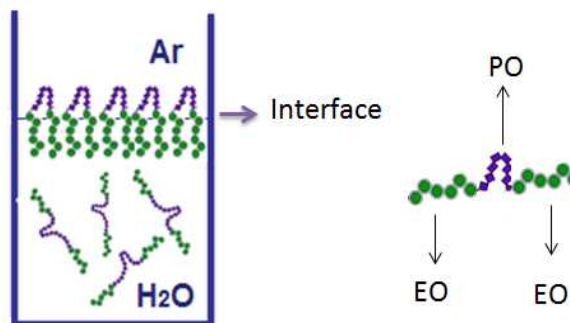


Figura 2. Adsorção de copolímeros tribloco na interface água-ar.

Nessa conformação de U invertido, os dois blocos de EO estão interagindo com as moléculas de água intensamente e, o bloco de PO está interagindo com as moléculas presentes no Ar (estas moléculas contendo uma parte hidrofílica e hidrofóbica são denominadas anfifílicas). Mas à medida que a concentração de copolímero começa a aumentar, a interface sofre uma saturação energética, fazendo com que os unímeros dos copolímeros difundam para o interior do sistema onde irão formar agregados denominados micelas. O processo de micelização ocorre numa faixa de concentração denominada concentração micelar crítica (*cmc*), desde que a temperatura e pressão estejam fixas. A *cmc* pode ser afetada por variações na temperatura, apresentando valores menores à medida que a temperatura é aumentada, em função das interações copolímero-água serem menos favoráveis em temperaturas maiores e assim tornando o processo de micelização mais favorável.

Além da temperatura e da pressão, a micelização de copolímeros triblocos depende da estrutura dos mesmos. Em uma lista de 21 copolímeros estudados por Batrakova et al.⁹ observa-se que a *cmc* diminui à medida que a

massa molar do bloco hidrofóbico PPO e massa molar total aumentam, indicando que o processo de micelização é influenciado pelo tamanho do bloco PPO.

O processo de micelização não só ocorre com variações de concentração da molécula anfifílica, mas também pode acontecer com variações de temperatura, sendo esta denominada temperatura crítica de micelização (*cmt*) estando à concentração e à pressão fixas. Valores da *cmt* para 12 copolímeros¹⁰ mostraram que os valores da *cmt* diminuem com o aumento da concentração de copolímero.

2.3 Termodinâmica de micelização de copolímeros tribloco (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n em solução aquosa

Compreender as propriedades termodinâmicas associadas ao processo de micelização é importante para se definir quais são as forças motrizes que regem este processo.

Existem vários modelos para descrever o processo termodinâmico de micelização, mas neste texto será descrito o modelo de separação de fases,¹¹ o qual consiste em considerar as micelas como uma fase diferente do meio aquoso no qual elas se encontram.

No equilíbrio termodinâmico o potencial químico dos unímeros em cada fase é igual.

$$\mu_{uni}^{Solução} = \mu_{uni}^{Micela} \quad (1)$$

Por definição para copolímeros não iônicos tem-se que

$$\mu_{uni}^{Solução} = \mu_{uni}^{\circ Solução} + RT \ln a_{uni}^{Solução} \quad (2)$$

$\mu_{uni}^{\circ Solução}$ é o potencial químico padrão dos unímeros em solução, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura na qual é realizado o experimento e $a_{uni}^{Solução}$ é a atividade dos unímeros em solução.

No caso dos unímeros na micela, o potencial químico dos unímeros é dado por:

$$\mu_{uni}^{Micela} = \mu_{uni}^{\circ Micela} + RT \ln a_{uni}^{Micela} \quad (3)$$

$\mu_{uni}^{\circ Micela}$ é o potencial químico padrão dos unímeros na forma micelar e a_{uni}^{Micela} é a atividade dos unímeros na micela.

Igualando as equações 2 e 3:

$$\mu_{uni}^{\circ Micela} - \mu_{uni}^{\circ Solução} = -RT \ln a_{uni}^{Micela} + RT \ln a_{uni}^{Solução} \quad (4)$$

$$\mu_{uni}^{\circ Micela} - \mu_{uni}^{\circ Solução} = RT \ln \frac{a_{uni}^{Solução}}{a_{uni}^{Micela}} \quad (5)$$

Definimos os estados padrões dos unímeros na solução como sendo aquele em que os unímeros livres de copolímero encontram-se na solução aquosa infinitamente diluída, e para os unímeros na forma de agregados como sendo seu próprio estado micelar. Considerando que (i) a concentração dos unímeros em solução aquosa, na *cmc*, é baixa, sua atividade em solução pode ser substituída pela fração molar dos unímeros em solução e (ii) que os unímeros na micela na solução encontram-se em seu estado padrão, em que $a_{uni}^{Micela} = 1$, a equação 5 se reduz a:

$$\Delta_{mic} G^{\circ} = RT \ln x_{uni}^{Solução} \quad (6)$$

Em que se definiu $\Delta_{mic}G^\circ = \mu_{uni}^{\circ Micela} - \mu_{uni}^{\circ Solução}$ como a variação de energia livre de Gibbs padrão de micelização dos unímeros e corresponde a um mol de unímeros saindo da fase aquosa para formar um agregado micelar baixo as condições padrões.

Assumindo que a concentração dos unímeros livres em solução é constante e igual à concentração micelar crítica a equação 6 fica:

$$\Delta_{mic}G^\circ = RT \ln x_{cmc} \quad (7)$$

Determinando a *cmc* é possível calcular a variação da energia livre de Gibbs de micelização.

Aplicando a equação de Gibbs-Helmholtz¹² é possível calcular a variação da entalpia padrão de micelização a partir da temperatura crítica de micelização.

$$\Delta_{mic}H^\circ = R \left[\frac{\partial \ln x}{\partial \left(\frac{1}{T_{cmt}} \right)} \right]_p \quad (8)$$

Onde x , é a concentração expressa em fração molar e p é a pressão.

Assim obtendo a variação da energia livre de Gibbs padrão de micelização e a variação da entalpia padrão de micelização é possível calcular a variação da entropia padrão de micelização.

$$\Delta_{mic}S^\circ = \frac{(\Delta_{mic}H^\circ - \Delta_{mic}G^\circ)}{T} \quad (9)$$

Para uma série de 12 copolímeros tribloco estudados por Alexandridis et al.¹⁰ mostrados na Tabela 2, o valor da variação da energia livre de Gibbs é negativa e os valores da variação da entalpia molar de micelização são positivos.

Tabela 2. Propriedades termodinâmicas de micelização, variação da entalpia molar de micelização $\Delta_{mic}H^\circ$, variação da energia livre de Gibbs molar de micelização $\Delta_{mic}G^\circ$ e a variação da entropia molar de micelização $\Delta_{mic}S^\circ$. Soluções com concentração de 1%, T igual à *cmt*.

Copolímero	Massa Molar	PPO/PEO	$\Delta_{mic}H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{mic}G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta_{mic}S^\circ$ (kJ/mol K)
L64	2900	1,155	230	-24,5	0,835
P65	3400	0,766	182	-25,3	0,671
F68	8400	0,190	215	-28,8	0,756
P84	4200	1,149	211	-25,2	0,784
P85	4600	0,764	229	-25,5	0,842
F88	11400	0,190	169	-28,5	0,638
P103	4950	1,791	339	-24,8	1,244
P104	5900	1,146	296	-25,4	1,092
P105	6500	0,763	331	-25,6	1,212
F108	14600	0,190	266	-28,4	0,975
P123	5750	1,788	329	-24,9	1,223
F127	12600	0,326	253	-27,5	0,944

Desde que o $\Delta_{mic}G^\circ$ é negativo e o $\Delta_{mic}H^\circ$ é positivo, a força motriz para a formação de micelas de $(EO)_n-(PO)_m-(EO)_n$ é de natureza entrópica,⁶ ou seja devido ao efeito hidrofóbico.¹³ O efeito hidrofóbico é uma força que faz com que duas moléculas se juntem, e no momento em que isto acontece moléculas de água são liberadas para aumentar a entropia do sistema. Quando moléculas de água solvatam regiões hidrofóbicas, estas tem que se estruturar de tal forma que possam realizar o maior número de ligações de hidrogênio possíveis e isto leva a uma orientação específica da água diminuindo seus graus de liberdade (rotacional, vibracional, translacional).

Um parâmetro importante associado à estrutura do copolímero é visualizado na Tabela 2, que é a razão entre o componente hidrofóbico e hidrofílico do copolímero (PPO/PEO), este proporciona informações em relação aos valores obtidos de $\Delta_{mic}G^\circ$, $\Delta_{mic}H^\circ$, $\Delta_{mic}S^\circ$, a medida que o valor de esta razão é maior (copolímeros P103 e P123), tanto valores de $\Delta_{mic}H^\circ$, $\Delta_{mic}S^\circ$, são maiores, acontecendo o processo contrário para aqueles onde esta razão é baixa (F88), isto demonstra que o processo termodinâmico é dominado pelo fragmento hidrofóbico do copolímero (bloco de PPO).

2.4 Forma, tamanho e número de agregação das nanoestruturas de $(EO)_n$ - $(PO)_m$ - $(EO)_n$

Quando ocorre a micelização forma-se um nanoagregado (micela) de unímeros devido a interações físicas, para formar uma partícula polimolecular de maior tamanho e número de associação mais ou menos fixo.

No processo de agregação dos copolímeros existem diversas estruturas a serem formadas, como agregados unimoleculares, micelas, arranjos onde estas micelas podem formar estruturas hexagonais e cilíndricas, e ainda lamelas.¹⁴ Mas o nosso estudo estará focado nas micelas, denominadas como o primeiro tipo de agregado a ser formado, onde suas características serão descritas a seguir.

A morfologia do agregado é considerada esférica, com duas regiões bem definidas como núcleo e coroa. Alguns termos relacionados com esta estrutura são R_c (raio do núcleo micelar), R_H (raio hidrodinâmico) como pode-se observar na Figura 3. Para os copolímeros PEO-PPO-PEO em solução aquosa, o núcleo esta composto pelos blocos de PPO e a coroa pelos blocos PEO.

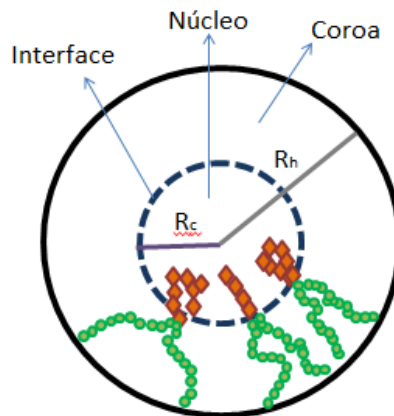


Figura 3. Representação geométrica de uma micela.¹⁵

O tamanho de um unímero pode variar, mas a literatura reporta um valor médio igual a 1 nm⁸ independente do tipo de copolímero e, as micelas com um raio hidrodinâmico de 6 a 10 nm.⁶

O número de agregação depende da temperatura na qual se realiza a sua determinação. Para o copolímero L64 por meio da técnica de espalhamento de luz estático utilizando temperaturas de 21,0; 25,9; 40,0 e 60,0 °C se encontraram números de agregação de 2, 4, 19 e 85 unímeros,¹⁶ mas o raio hidrodinâmico permaneceu quase constante, isto é, devido à desolvatação das moléculas de água na cadeia do PEO. Mas pelo geral se pode afirmar que as micelas entre 40 a 50 °C contem entre 15 a 60 unímeros.

Em baixas temperaturas, os copolímeros em solução aquosa se encontram em forma de unímeros, à medida que aumenta a temperatura começam a formar as micelas e depois agregados ou mesofases de ordem superior (estruturas mencionadas anteriormente) e por último atingem o ponto nuvem, que é a temperatura na qual o sistema começa o processo de separação de fase macroscópica.¹⁷

2.5 Efeito de cossolutos sobre o processo de agregação dos copolímeros

A presença de cossolutos como solventes orgânicos,¹⁸ homopolímeros,¹⁹ surfactantes²⁰ e eletrólitos²¹ influenciam na agregação de copolímeros $(EO)_m-(PO)_n$ em solução aquosa.

Num estudo feito com o copolímero F127, Desai et al.⁷ demonstraram que este na presença de 2,0 M do sal cloreto de sódio (NaCl) diminuiu a *cmc* num fator de 10 vezes, enquanto o valor da *cmt* foi deslocado cerca de 7 °C para temperaturas menores. Entretanto, observou-se efeito contrário adicionando-se quantidades de ureia (até 2 M), que aumentou o valor tanto da *cmc* quanto da *cmt*. Trabalho similar foi realizado por Mata et al.²² para o copolímero L64, onde foram avaliados sais de sódio contendo os ânions fluoreto (NaF), cloreto (NaCl), brometo (NaBr) e iodeto (NaI). A formação dos agregados de L64 foi favorecida na presença dos sais seguindo a seguinte ordem $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$. No ano 2000 Mao et al.²³ estudaram o copolímero F88 na presença do carbonato de potássio (K_2CO_3), para observar se ânions divalentes apresentavam maior efeito sobre a formação do agregado do que sais monovalentes, encontrando que os sais polivalentes carbonados são mais efetivos para promover a micelização do F88 do que sais monovalentes de potássio (KCl e KBr). Alexandridis et al.²⁴ realizaram análises para observar o efeito do ânion em sais de sódio (NaSCN, NaI, NaBr, NaCl) e do cátion em sais de cloreto (LiCl, NaCl e KCl) sobre o processo de agregação do copolímero L64 ressaltando que o efeito do cátion é significativamente menor do que o efeito do ânion e observaram que o tiocianato de sódio foi o único que aumentou a *cmt* do L64.

Em todos os trabalhos reportados anteriormente observou-se a seguinte tendência na diminuição dos parâmetros de agregação $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > S_2O_3^{2-} > H_2PO_4^- > F^- > Cl^- > Br^- \sim NO_3^- > I^- > SCN^-$. Essa tendência seguiu a série de Hofmeister.²⁵

Essa série é uma ordenação de íons que apresenta a capacidade de um ânion (ou cátion) afetar o comportamento físico de macromoléculas em solução. Os ânions à esquerda do cloreto são denominados cosmotrópicos e em solução aquosa são fortemente hidratados, e aqueles que ficam à direita do cloreto são denominados caotrópicos e são fracamente hidratados em solução aquosa. Em geral, os cosmotrópicos tendem a diminuir a solubilidade de macromoléculas em solução aquosa, efeito denominado “salting out”, e os caotrópicos a aumentar a solubilidade destas, efeito denominado “salting in”, mas a explicação em nível molecular ainda não está bem definida, embora algumas propostas sejam feitas na literatura.

Deyerle et al.²⁶ propuseram o que pode levar à compreensão do fenômeno descrito avaliando sistemas do copolímero L44 na presença de sais de sódio e diferentes ânions: (i) Quando os unímeros dos copolímeros entram em contato com água, as moléculas de água não se ligam diretamente com a parte hidrofóbica da macromolécula, mas formam uma rede ao redor dela, gerando uma interface água-macromolécula. A tensão interfacial formada na interface água-macromolécula pode ser alterada pela presença de aditivos: se o valor de tensão interfacial aumentar, as moléculas de PEO-PPO-PEO tornam-se menos solúveis permitindo que o processo de agregação ocorra em temperaturas mais baixas, mas se a tensão interfacial diminui, a solubilidade dos copolímeros em solução aquosa aumenta, retardando o processo de agregação; (ii) os ânions caotrópicos preferencialmente interagem com o bloco de PPO trazendo com eles moléculas de água e permitindo que o bloco de PPO seja mais solúvel no solvente; (iii) os oxigênios dos monômeros que constituem os blocos do copolímero permitem-no interagir com a água para formar a rede, mas esta é afetada pela presença de ânions cosmotrópicos porque estes são fortemente hidratados e ficam perto da superfície hidrofílica, permitindo uma diminuição da interação das moléculas de água com o oxigênio da cadeia polimérica, permitindo a diminuição da sua solubilidade na presença deste.

Depois de compreender o comportamento dos copolímeros em solução aquosa, o tipo de agregado que formam e sua termodinâmica, é importante olhar para as aplicações destas macromoléculas.

2.6 Aplicações dos copolímeros tribloco

A maioria das aplicações de copolímeros é possível devido a sua capacidade de solubilizar compostos de baixa polaridade em solventes com alta polaridade.

Devido a seu comportamento anfifílico os copolímeros tribloco têm sido utilizados em diferentes trabalhos envolvendo sistemas coloidais, como síntese e associação de nanopartículas, em que o copolímero F127 foi utilizado para reduzir e estabilizar o tamanho de nanopartículas de prata, devido a que estes ficam adsorvidos na interface das mesmas adotando a forma de hemimicelas.²⁷

O copolímero P188 foi aplicado como agente para auxiliar no fechamento dos poros da monocamada lipídica de células por meio da técnica de electroporação (para preservar o conteúdo intracelular), por meio de uma interação específica entre a parte hidrofóbica do copolímero e a parte afetada da monocamada. Além da interação específica, no momento da auto-recuperação das células, o copolímero é eliminado facilmente e não provoca interferências no sistema na fase de pós-recuperação.²⁸

O copolímero F68 tem sido utilizado normalmente como agente protetor ou biorreator em sistemas biológicos, por exemplo, no trabalho feito por Murhammer et al.,³ no qual foi avaliado este copolímero para explicar o mecanismo de proteção e dano das células do inseto *spodoptera frugiperda*.

3. Líquidos Iônicos (LIs)

O termo líquidos iônicos descreve uma família de sais orgânicos e semi-orgânicos que apresentam um baixo ponto de fusão e se encontram em estado físico líquido em temperaturas abaixo dos 100 °C.²⁹ Mesmo que o primeiro sal líquido a temperatura ambiente tenha sido sintetizado no início do século XX (nitrato de metil amônio),³⁰ o estudo de sistemas contendo estas substâncias tem aumentado significativamente nas últimas duas décadas. Muitas classes de cátions têm sido explorados (particularmente imidazólio, piridínio, pirrolidínio, amônio, fosfônio e sulfônio) e diversos ânions (tetrafluoroborato, hexafluorofosfato, nitrato, sulfonato, carboxilato, fosfato, aminoácidos entre outros), como se observa na Figura 4.

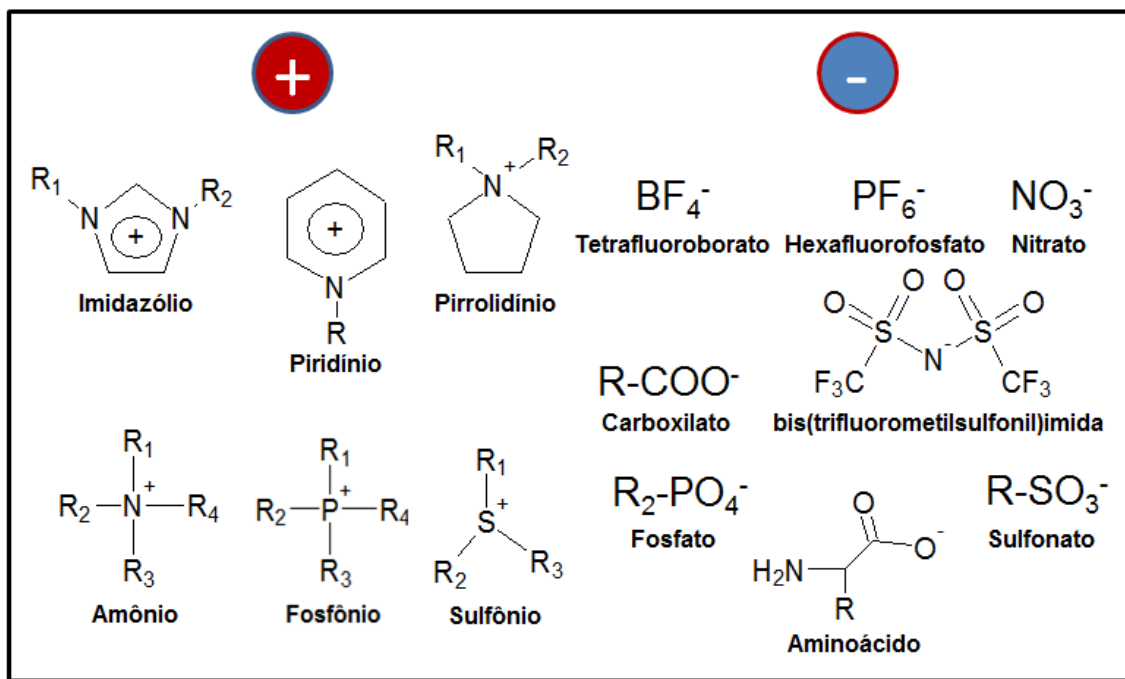


Figura 4. Exemplo de íons que compõem os LIs.³¹

Uma estimativa feita por Baker et al.³² falam de 10 trilhões de possíveis combinações para líquidos iônicos, denominando estes como compostos moduladores, porque modificando o cátion ou o ânion os LIs podem apresentar

diversas aplicações. Embora exista uma diversidade de LIs, os mais estudados são aqueles que utilizam o cátion imidazólio, representado na Figura 5.

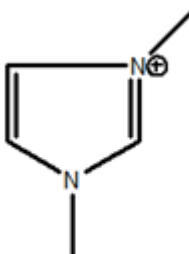


Figura 5. Estrutura do cátion imidazólio.

Na posição 1 do anel imidazólio há uma ligação simples no N neutro, onde se encaixa um grupo alquila de comprimento variável, enquanto na posição 3 há uma ligação simples no N carregado positivamente. Sua nomenclatura baseia-se num sal comum, mas diversas abreviações são facilmente encontradas na literatura. Para o LI cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio pode-se encontrar nos textos como bmimCl, [bmim]Cl, [bmim][Cl], [BMIM][Cl] ou [BMI][Cl], sendo o mais comum [bmim][Cl]. Onde as duas primeiras letras (bm), descrevem as cadeias alquílicas substituintes nos nitrogênios do cátion, as letras (im) fazem referência ao cátion imidazólio e por último o símbolo (ou abreviação) dos elementos que compõem o ânion.

Os líquidos iônicos imidazólicos apresentam propriedades únicas que fazem deles serem denominados solventes verdes ou contribuintes para alguns dos princípios da química verde. Entre estas características temos: (i) baixa pressão de vapor, que é uma vantagem por não provocarem emissões e evitarem a poluição, tornando-se compostos com alta capacidade para substituir solventes comuns e tóxicos; (ii) Alta estabilidade térmica e química, devido a serem líquidos numa ampla faixa de temperatura e apresentarem pouca reatividade com os elementos do meio; (iii) baixa viscosidade, permitindo uma fácil manipulação; e (iv) não inflamável, prestando segurança para o

analista. Todas estas características são possíveis pela fácil modulação de suas propriedades físico-químicas a partir da modificação de sua estrutura química.³³

A partir das vantagens dos LIs, tem-se avaliado sua utilização em diferentes componentes/sistemas, tais como: extração líquido/líquido, sensores óticos, eletroforese capilar,³² cromatografia gasosa e cromatografia líquida.³⁴ Para complementar com outras aplicações em que LIs têm sido utilizados pode-se observar a Figura 6.

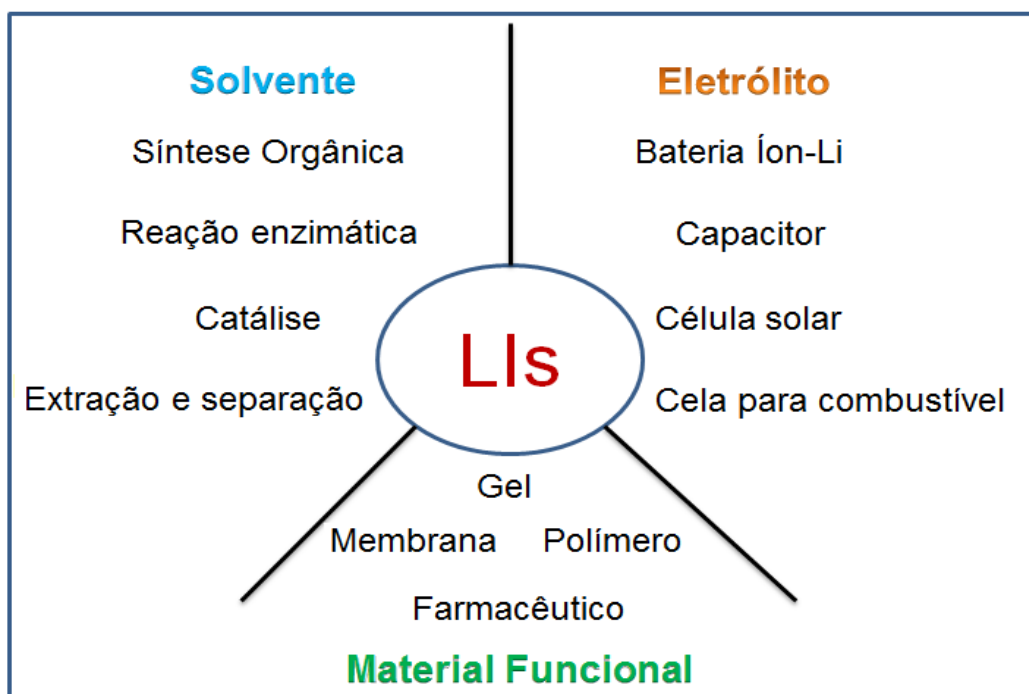


Figura 6. Aplicações típicas dos LIs.³¹

Todos os trabalhos anteriormente mencionados utilizam em sua totalidade os LIs como solventes puros, mas é importante avaliar as aplicações ou comportamento dos LIs em misturas com outros componentes, como por exemplo a água, o qual é o fluido mais abundante da terra. Sistemas compostos em sua maioria por água e pequenas quantidades de líquido iônico, têm sido

estudados em relação às suas propriedades superficiais. Num estudo feito por Guzman et al.³⁵ para LIs variando o tamanho da cadeia alquílica entre 6 a 18 carbonos, mantendo constante o ânion (Cl⁻), foi determinada a *cmc* só para aqueles com cadeia alquílica entre 8 a 18 carbonos com valores entre 179 a 0,37 mM. O LI com cadeia de 6 carbonos foi considerado altamente solúvel. À medida que a cadeia alquílica é maior e o ânion diminui sua polaridade, o LI torna-se mais hidrofóbico, fazendo com que num sistema aquoso possam formar duas fases. Isto permite diferenciar que existem LIs hidrofílicos (aqueles com cadeias curtas e ânions com alto poder de solvatação de água como por exemplo o [bmim][Cl]) e hidrofóbicos (aqueles com cadeias longas e ânions hidrofóbicos como por exemplo hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazólio [omim][PF₆]).³⁶

4. Copolímeros e líquidos iônicos

Na seção 2.5 foi descrito que compostos orgânicos e eletrólitos utilizados como cossolutos afetam o comportamento dos copolímeros em solução aquosa. Nesta seção é descrito como o comportamento de copolímeros é modificado em líquidos iônicos ou misturas líquidos iônico/água.

Bai et al.³⁷ estudaram a partição dos agregados de P123 num sistema bifásico (água/hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio-[bmim][PF₆]) encontrando que inicialmente os agregados eram formados na solução aquosa. À medida que a temperatura era aumentada, a solubilidade do PEO na solução diminuía, provocando a partição para a fase composta pelo líquido iônico. Parmar et al.³⁸ estudaram sistemas utilizando como soluto o copolímero P103 e como solvente uma mistura entre água e o líquido iônico (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][BF₄]), tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazólio ([hmim][BF₄]) ou tetrafluoroborato de 1-octil-3-metilimidazólio ([omim][BF₄]); os autores atribuíram às interações por ligação de hidrogênio

entre o OH⁻ terminal das cadeias de PEO e o íon BF₄⁻ o aumento da solubilidade das cadeias PEO/PPO. Também foram analisados dados do diâmetro hidrodinâmico (D_H) dos agregados do copolímero P103. O valor do D_H para as micelas de P103 em solução aquosa é de 18,5 nm e em presença de 6,5% de [bmim][BF₄] este valor aumentou para 28 nm, mostrando a incorporação do [bmim][BF₄] especificamente na coroa do agregado do P123. Quando foi adicionado ao sistema [hmim][BF₄], não foi observada variação do D_H em solução aquosa, já que a localização do [hmim][BF₄] é mais perto no núcleo do agregado do que na coroa. No caso do [omim][BF₄], ocorreu uma diminuição do D_H, os autores atribuíram esta diminuição do agregado a uma melhor localização do LI com o copolímero P103 nas micelas, levando à expulsão de moléculas de água causando a contração do tamanho da mesma como é observado na Figura 7.

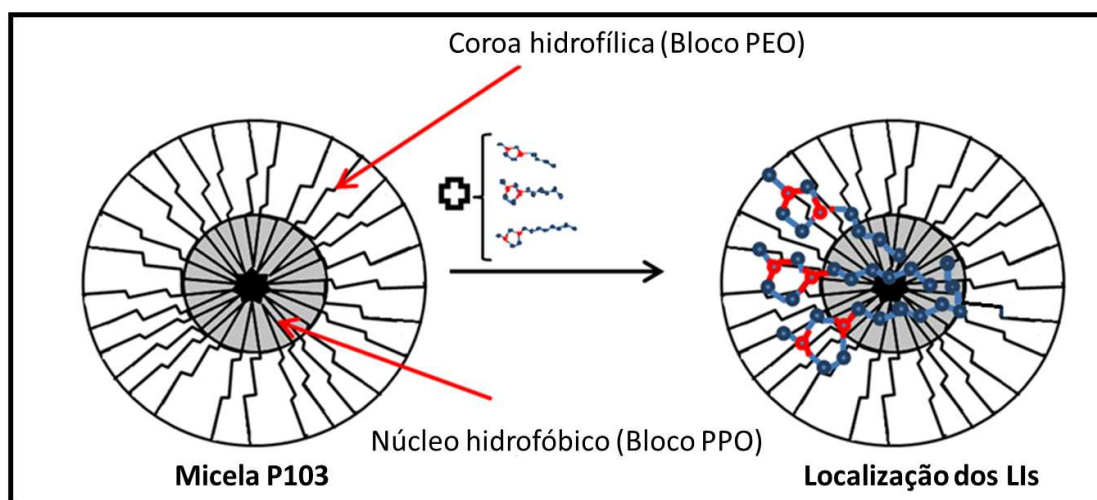


Figura 7. Possível localização dos LIs no agregado de P103.³⁸

Zheng et al.³⁹ estudaram o efeito do [bmim][Br] na agregação do copolímero P104 numa concentração de 5%, encontrando que a *cmt* do copolímero permaneceu constante até uma concentração de 1,232 mol/L de [bmim][Br] com um valor de aproximadamente 20 °C, mas seu diâmetro efetivo

aumentou de 21,5 nm (0 mol/L de [bmim][Br]) até 65,8 nm (1,232 mol/L de [bmim][Br]), devido à inserção do líquido iônico no agregado. A *cmc* apresentou uma diminuição abrupta alcançando o valor de 6 °C numa concentração de [bmim][Br] de 3,08 mol/L, e seu diâmetro efetivo aumentou até 292,4 nm. Também foi mostrado um esquema que representa que em concentrações maiores de 1,232 mol/L as micelas são saturadas de líquido iônico e são formados agregados de [bmim][Br] na solução (Figura 8).

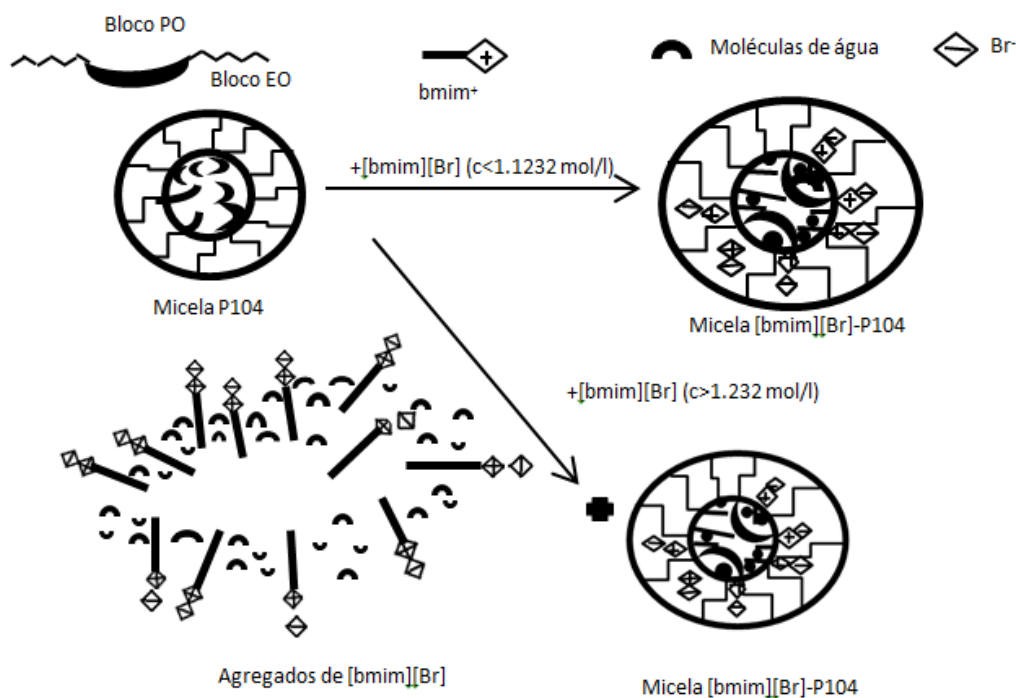


Figura 8. Esquema dos diferentes tipos de complexos formados quando [bmim][Br] é adicionado a uma solução aquosa de copolímero P104 numa concentração de 5%.³⁹

Zhang et al.⁴⁰ reportaram que a micelização dos copolímeros em líquidos iônicos puros mostravam propriedades termodinâmicas similares às já observadas em meio aquoso. Eles determinaram a *cmc* para os copolímeros L61, L64 e F68 utilizando como solvente [bmim][BF₄] e [bmim][PF₆]. Foram

empregadas medidas de tensão interfacial, calorimetria de titulação isotérmica e espalhamento de luz dinâmico. Eles definiram que a parte solvofóbica e solvofílica dos copolímeros são as mesmas do que àquelas estudadas em solução aquosa. Os valores da *cmc* diminuíram à medida que a temperatura aumentou (25, 35, 45 °C) e a *cmc* dos copolímeros aumentou na ordem L61, L64 e F68. Esse resultado representou que a formação dos agregados é devido à força solvofóbica, mas à medida que aumentou-se o comprimento do bloco de PEO, esta força diminuiu levando a um aumento da *cmc*. Comparando a determinação da *cmc* dos copolímeros nos dois líquidos iônicos encontrou-se que os valores foram maiores para o [bmim][PF₆] do que para o [bmim][BF₄], devido o [bmim][PF₆] ser mais hidrofóbico.

5. Técnicas para a determinação da *cmc* e *cmt* de copolímeros tribloco (EO)_n-(PO)_m-(EO)_n

Para a determinação dos parâmetros de agregação de surfactantes de baixa massa molar e dos copolímeros em função da temperatura e concentração são utilizadas varias técnicas. Entre estas temos: tensão interfacial,⁷ solubilização do corante,⁴¹ calorimetria de titulação isotérmica,⁴² calorimetria diferencial de varredura,⁸ utilização de sondas fluorescentes,⁴³ etc. Neste trabalho serão utilizadas a calorimetria diferencial de varredura para obter a *cmt* e a técnica de espectroscopia de fluorescência usando uma sonda molecular para obter a *cmc* do copolímero P123.

5.1 Nano-Calorimetria Diferencial de Varredura (Nano DSC)

A técnica de nano DSC é muito sensível à detecção de troca de energia na forma de calor (absorvida ou liberada) em processos termodinâmicos de agregação induzidos por variação da temperatura. O equipamento contém duas celas, sendo uma de referência, da qual se conhece a capacidade calorífica do

sistema adicionado a esta (neste caso o solvente), e na outra cela se tem a amostra (o copolímero dissolvido no solvente) do qual não se conhece a capacidade calorífica da amostra no intervalo da temperatura estudada (Figura 9).

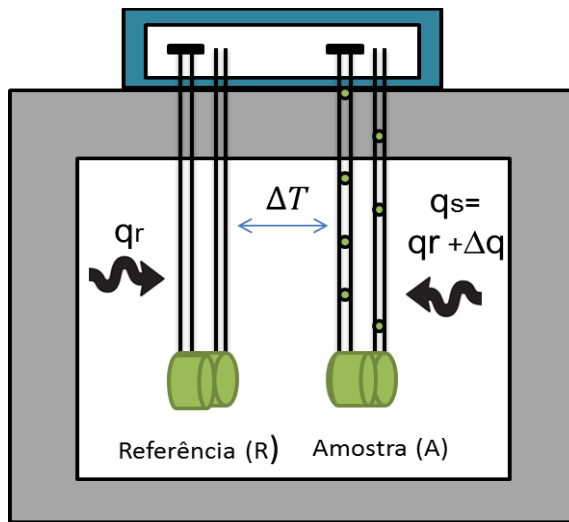


Figura 9. Esquema interno de um nano-DSC.⁴⁴

Os termos q_r e q_s equivalem à quantidade de energia na forma de calor fornecida (ou retirada) a cada uma das celas para atingirem a mesma temperatura. O equipamento controla os parâmetros de pressão, faixa e taxa de aquecimento, para assim obter um termograma como representado na Figura 10.

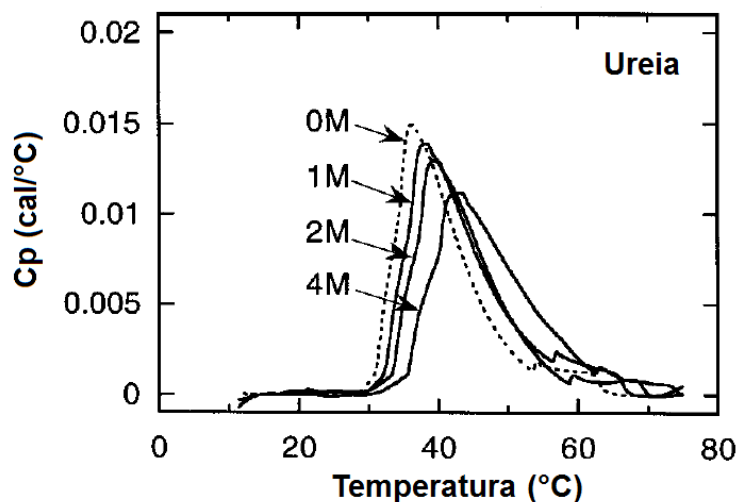


Figura 10. Termograma obtido do DSC para soluções aquosas de copolímero L64 com concentração de 1%, em presença de diferentes concentrações de Ureia.²⁴

Este termograma relaciona a variação da capacidade calorífica (ΔC_p) em função da temperatura em que mudanças estruturais ou transições de fase em um sistema macromolecular de L64 são observadas através de mudanças bruscas no valor de ΔC_p que caracterizam picos endotérmicos. A temperatura máxima de transição (cmt) é obtida a partir da temperatura associada ao máximo do pico. Calculando o valor da área embaixo do pico obtém-se a variação da entalpia de micelização ($\Delta_{mic}H$). Este cálculo é permitido já que por definição da primeira lei da termodinâmica a capacidade calorífica é dada pela equação 10:

$$C_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p \quad (10)$$

Consequentemente:

$$dH = C_p dT \quad (11)$$

Integrando em função da temperatura se obtém

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (12)$$

Mostrando assim que integrando a capacidade calorífica em função da variação da temperatura pode-se calcular $\Delta_{mic}H$. Por tanto esta técnica permite conhecer as características termodinâmicas do processo de agregação induzido pela variação da temperatura.

5.2 Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência baseia-se principalmente em estados quânticos vibracionais e eletrônicos das moléculas. Inicialmente se incide um feixe de luz ultravioleta-visível sobre a amostra, o qual ao ser absorvido aumenta a energia vibracional e eletrônica de uma determinada molécula; processo este denominado excitação. Depois da molécula excitada, a mesma começa a liberar energia e passando por vários estados energéticos, chega a seu estado fundamental sendo este fenômeno denominado emissão e ocorre em geral na região visível.⁴⁵

Para realizar as medidas de fluorescência visando a determinação da *cmc* se utiliza uma sonda molecular, como por exemplo, pireno. A excitação desta molécula ocorre em 335 nm e sua faixa de emissão ocorre entre 360 e 440 nm (Figura 11).

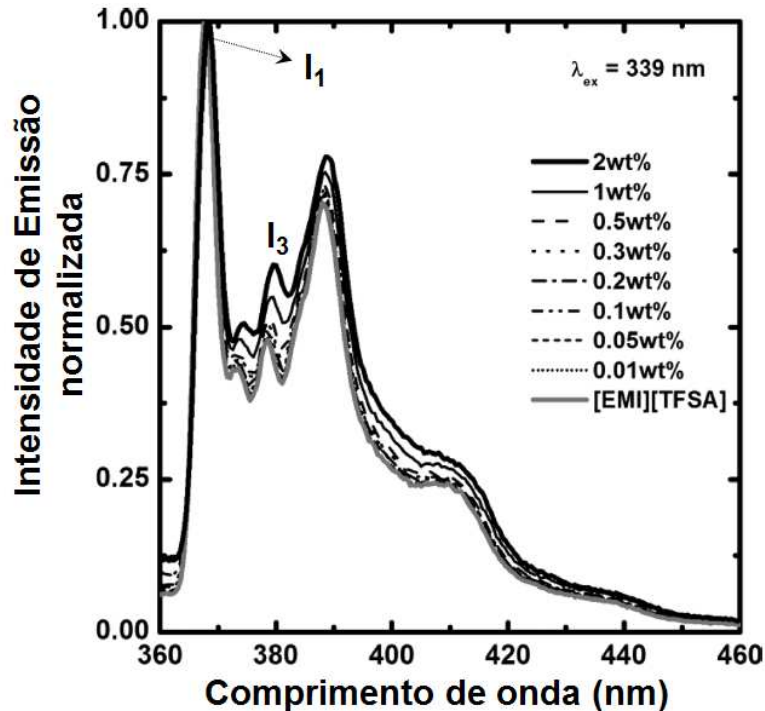


Figura 11. Espectro de emissão do pireno. Sistema utilizando variação da concentração do copolímero dibloco PS-PEO em solvente de tetrafluorosulfonato de 1-etil-3-metilimidazólio [emim][TFSA].⁴⁶

Nesta faixa o pireno apresenta 5 bandas, das quais, para determinar a *cmc* são importantes a primeira (I_1) e a terceira (I_3) banda do espectro de emissão. Isto se deve ao fato da razão entre estas bandas (I_1/I_3) se relacionar com a variação da polaridade do meio. Para uma maior polaridade, esta razão apresenta um maior valor, e à medida que diminui a polaridade do meio esta razão começa a diminuir.⁴⁷

O pireno é uma molécula altamente hidrofóbica e em concentrações menores à *cmc*, apresenta interações com os grupos PPO das cadeias dos unímeros dos copolímeros e com o solvente (água-LI), mas quando é atingida a *cmc*, ou concentrações maiores, o pireno irá particionar para o núcleo da micela, favorecendo sua solubilidade. É válido mencionar que em maiores

concentrações do copolímero a polaridade do meio diminui, fazendo que a razão (I_1/I_3) também diminua.

6. Referências bibliográficas

1. Schmolka, I. R. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 54, **1977**, 110-116.
2. Xu, W.; Ling, P.; Zhang, T. *Drug Deliv.* 2013, **2013**, 1-15.
3. Murhammer, D. W.; Goochee, C. F. *Biotechnol. Prog.* 6, **1990**, 391-397.
4. Pandit, N. K.; Kisaka, J. *Int. J. Pharm.* 145, **1996**, 129-136.
5. Sarkar, B.; Ravi, V.; Alexandridis, P. *J. Colloid Interface Sci.* 390, **2013**, 137-146.
6. Loh, W.; Hubbard, A. *Encyclopedia of surface and colloid science*. Marcel Dekker, New York, **2002**, 802-813.
7. Desai, P. R.; Jain, N. J.; Sharma, R. K.; Bahadur, P. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 178, **2001**, 57-69.
8. Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 96, **1995**, 1-46.
9. Batrakova, E.; Lee, S.; Li, S.; Venne, A.; Alakhov, V.; Kabanov, A. *Pharm. Res.* 16, **1999**, 1373-1379.
10. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. *Macromolecules.* 27, **1994**, 2414-2425.
11. Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*. Chapman and Hall. London. **1983**.
12. Yu, G. E; Deng, Y.; Dalton, S.; Wang, Q. G.; Attwood, D. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 88, **1992**, 2537.
13. Tanford, C. *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. 2nd ed, Wiley, New York, **1980**.

14. Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* 41, **2012**, 5969-5985.
15. Riess, G. *Progress in Polymer Science.* 28, **2003**, 1107-1170.
16. Almgren, M.; Bahadur, P.; Jansson, M.; Li, P.; Brown, J.; Bahadur, A. *J. Colloid Interface Sci.* 151, **1992**, 157.
17. Beezer, A. E.; Loh, W.; Mitchell, J. C.; Royall, P. G.; Smith, D. O.; Tute, M. S.; Armstrong, J. K.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A.; Eagland, D.; Crowther, N. *J. Langmuir.* 10, **1994**, 4001-4005.
18. Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M. O. *J. Phys. Chem. B.* 112, **2008**, 793-801.
19. Zhang, C.; Zhang, J.; Li, W.; Feng, X.; Hou, M.; Han, B. *J. Colloid Interface Sci.* 327, **2008**, 157-161.
20. Mandal, U.; Adhikari, A.; Dey, S.; Ghosh, S.; Mondal, S. K.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. B.* 111, **2007**, 5896-5902.
21. Wu, Y. L.; Sprik, R.; Poon, W. C. K.; Eiser, E. *J. Phys. Condens. Matter.* 18, **2006**, 4461-4470.
22. Mata, J. P.; Majhi, P. R.; Guo, C.; Liu, H. Z.; Bahadur, P. *J. Colloid Interface Sci.* 292, **2005**, 548-556.
23. Mao, G.; Sukumaran, S.; Beaucage, G.; Saboungi, M. L.; Thigayajaran, P. *Macromolecules.* 34, **2001**, 552-558.
24. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F. *Langmuir.* 13, **1997**, 6074-6082.
25. Zhang, Y.; Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10, **2006**, 658-663.
26. Deyerle, B. A.; Zhang, Y. *Langmuir.* 27, **2011**, 9203-9210.

27. Angelescu, D. G.; Vasilescu, M.; Anastasescu, M.; Baratoiu, R.; Donescu, D.; Teodorescu, V. S. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 394, **2012**, 57-66.
28. Maskarinec, S. A.; Hanning, J.; Lee, R. C.; Lee, K. Y. C. *Biophys. J.* 82, **2002**, 1453-1459.
29. Coleman, D.; Gathergood, N. *Chem. Soc. Rev.* 39, **2010**, 600-637.
30. Keskin, S.; Talay, D. K.; Akman, U.; Hortaçsu, ö. *J. Supercrit. Fluids.* 43, **2007**, 150-180.
31. Kohno, Y.; Ohno, H. *Chem. Commun.* 48, **2012**, 7119-7130.
32. Baker, G. A.; Baker, S. N.; Pandey, S.; Bright, F. V. *Analyst.* 130, **2005**, 800-808.
33. Erdmenger, T.; Sanchez, C. G.; Vitz, J.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* 39, **2010**, 3317-3333.
34. Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* 77, **2005**, 6453-6462.
35. Gúzman, N. M.; Fernández, J. F.; Parada, M.; Orbegozo, C.; Rodriguez, M. A.; Padrón, A.; Thöming, *Quim. Nova.* 33, **2010**, 1703-1708.
36. Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Fernandes, A. M.; Marrucho, I. M.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. *J. Colloid Interface Sci.* 314, **2007**, 621-630.
37. Bai, Z.; Lodge, T. P. *Langmuir.* 26, **2010**, 8887-8892.
38. Parmar, A.; Aswal, V. K.; Bahadur, P. *Spectrochim. Acta mol. Biomol. Spectros.* 97, **2012**, 137-143.
39. Zheng, L.; Guo, C.; Wang, J.; Liang, X.; Chen, S.; Ma, J.; Yang, B.; Jiang, Y.; Liu, H. *J. Phys. Chem. B.* 111, **2007**, 1327-1333.

40. Zhang, S.; Li, N.; Zheng, L.; Li, X.; Gao, Y.; Yu, L. *J. Phys. Chem. B.* 112, **2008**, 10228-10233.
41. Lopes, J. R.; Loh, W. *Langmuir.* 14, **1998**, 750-756.
42. Olofsson, G.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* 20, **2009**, 577-593.
43. Lee, E. S.; Oh, Y. T.; Youn, Y. S.; Nam, M.; Park, B.; Yun, J.; Kim, J. H.; Song, H. T.; Oh, K. T. *Colloid Surf. B-Biointerfaces.* 82, **2011**, 190-195.
44. Gill, P.; Moghadam, T. T.; Ranjbar, B. *J.Biomol. Tech.* 21, **2010**, 167-193.
45. Valeur, B. *Molecular Fluorescence; Principles and Applications.* WILEY-VCH. **2002**.
46. Mok, M. M.; Thiagarajan, R.; Flores, M.; Morse, D. C.; Lodge, T. P. *Macromolecules.* 45, **2012**, 4818-4829.
47. Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D.; Turro, N. J.; Kuo, P. L. *Langmuir.* 1, **1985**,352-355.

CAPÍTULO 2

Efeito de líquidos iônicos sobre a micelização do copolímero tribloco P123

1. Introdução

Os copolímeros tribloco do tipo poli(óxido de etileno-óxido de propileno-óxido de etileno) (PEO-PPO-PEO) são compostos que devido a sua característica anfifílica podem formar agregados em solução aquosa em uma determinada concentração e/ou temperatura.¹ Estes agregados contêm uma coroa hidrofílica composta pelos segmentos de óxido de etileno (EO) e um núcleo hidrofóbico composto pelos segmentos de óxido de propileno (PO).² Seu comportamento em solução aquosa tem permitido aplicações em diferentes campos como: carreadores de fármacos,³ proteção e estabilidade de células,^{4,5} produção de cosméticos,⁶ síntese e estabilização de nanopartículas⁷ e solubilização de compostos de baixa polaridade em solução aquosa.⁸ A concentração (concentração micelar crítica – *cmc*) e temperatura (temperatura crítica de micelização – *cmt*) específica para a formação dos agregados têm sido avaliada em presença de diferentes cossolutos e cossolventes,⁹⁻¹³ a destacar álcoois, sais, surfactantes e líquidos iônicos (LIs), entre o quais os LIs têm se destacado nos últimos anos.

Os LIs são sais, compostos por um cátion (orgânico) e um ânion (orgânico ou inorgânico), que se encontram no estado físico líquido a temperaturas abaixo dos 100 °C.¹⁴ A diferença entre os elevados pontos de fusão dos eletrólitos comuns e os LIs é devido a que nestes últimos existe uma assimetria molecular que não permite um empacotamento efetivo entre ânions e cátions. Embora a síntese do primeiro LI tenha acontecido há mais de um século,¹⁵ só no início da década de 90 seus estudos foram intensificados depois da síntese da família de LIs baseados no anel orgânico imidazólio. Os LIs

imidazólicos têm despertado a curiosidade na comunidade científica porque eles apresentam baixa pressão de vapor, alta estabilidade térmica e química, baixa viscosidade, não inflamabilidade e alta variabilidade da sua estrutura química.¹⁶ Estas características convertem os LIs imidazólicos em compostos que contribuem com os princípios da química verde e em excelentes candidatos para substituir os solventes orgânicos. Os LIs têm sido aplicados com sucesso em catálise,¹⁷ na produção de colunas cromatográficas,¹⁸ na separação líquido-líquido e na produção de sensores óticos.¹⁹

A presença dos LIs como aditivos em sistema aquosos de copolímeros tem sido estudada na última década²⁰ a fim de aproveitar as propriedades dos mesmos e desenvolver toda sua termodinâmica. Apesar dos estudos já reportados, devido ao amplo número de estruturas de copolímeros e LIs disponíveis, são poucos os trabalhos reportados na literatura. Entre alguns dos trabalhos recentes envolvendo estes compostos Zheng et al.²¹ reportaram que o processo termodinâmico de micelização dos copolímeros em LIs apresentam propriedades como às já estabelecidas em solução aquosa. Esta observação foi comprovada por Bai et al.²² que realizaram experimentos com o copolímero P123 e o LI hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]). Madhusudhana et al.²³ relataram que o copolímero F108 na presença de líquidos iônicos imidazólicos tem o valor de sua *cmt* diminuído. Em outro trabalho, Mok et al.,²⁴ estudando a micelização de diferentes copolímeros na presença de LIs imidazólio, mostraram que o aumento do número de carbonos na estrutura do cátion imidazólio promove a diminuição da polaridade do meio, levando a um aumento da solubilidade dos copolímeros e a um aumento da *cmc*. As referências anteriores permitem determinar que os LIs afetam o processo de solubilidade dos copolímeros e a estabilidade dos agregados formados.

Neste contexto, este trabalho realizou um estudo do efeito dos líquidos iônicos brometo de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][Br]) e cloreto de 1-butil-3-

metilimidazólio ([bmim][Cl]) e do eletrólito cloreto de sódio (NaCl) sobre a termodinâmica de agregação (cmc , cmt , $\Delta_{mic}G^\circ$, $\Delta_{mic}H$) do copolímero tribloco P123 em solução aquosa.

2. Materiais e método

2.1 Materiais

Todos os reagentes neste trabalho têm um alto grau de pureza e nenhum deles foi sintetizado. O copolímero P123 (MM=5800 g/mol) foi adquirido da Aldrich Chemical Company, Inc. Os líquidos iônicos [bmim][Br] (MM=219,12 g/mol), [bmim][Cl] (MM=174,67 g/mol) com purezas de 97% e 95%, respectivamente, foram obtidos da Aldrich Chemistry. O cloreto de sódio (MM=58,45 g/mol) (99%) foi adquirido da ISOFAR-Brasil. O pireno (99%) foi adquirido da Aldrich Chemistry. Água milli-Q (18,2 m Ω .cm, millipore U.S.A) foi utilizada para o preparo de todas as soluções.

2.2 Preparo das soluções

As soluções estoque de copolímero P123 (15% (m/m)), líquidos iônicos [bmim][Br] e [bmim][Cl] (10% (mol/mol)) e de eletrólito NaCl (9% (mol/mol)) foram preparadas dissolvendo a massa adequada do composto em água com ajuda de um agitador magnético. Quantidades adequadas das soluções estoque de copolímero e LI (ou eletrólito) foram misturadas entre si para obter as soluções contendo diferentes concentrações dos compostos. Para as medidas de fluorescência utilizando pireno como sonda molecular, uma solução de pireno em etanol, numa concentração de 122 μ M, foi preparada e adicionada às soluções de copolímero-LI para obter uma concentração final de pireno de \sim 1 μ M.

2.3 Medidas de espectroscopia de fluorescência

As medidas de fluorescência foram feitas num espectrofluorímetro *Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* da *Agilent Technologies*, com celas de 1 cm de caminho ótico e um controlador de temperatura. Para determinação da *cmc* pelo método do pireno, a excitação do pireno foi realizada em 336 nm e os espectros de emissão foram coletados entre 360 e 410 nm. Três espectros foram obtidos para cada solução e a intensidade de emissão em cada comprimento de onda foi a média das intensidades dos três espectros.

Para os experimentos de quantificação das espécies de [bmim][Cl] (3,0% (mol/mol)) em solução aquosa na presença e ausência de copolímero P123 (0,1% (m/m)), realizou-se a excitação em diferentes comprimentos de onda, entre 280 e 410 nm, espaçados entre si de 10 nm.

2.4 Medidas de espalhamento de luz dinâmico

O diâmetro hidrodinâmico (D_H) dos agregados de P123 foi obtido em soluções de copolímero num solvente composto por [bmim][Cl]-água em diferentes proporções, numa temperatura de 33,5 °C. Para as medidas foi utilizado um *Zetaser-Nano series* da *Malvern instruments*.

2.5 Medidas de nanocalorimetria diferencial de varredura

Os experimentos de nanocalorimetria diferencial de varredura foram realizados em um calorímetro de celas fixas *Differential Scanning Calorimetry* (nano-DSC) da *TA Instruments*. As soluções de copolímero-LI-água foram desgaseificadas numa estação de desgaseificação *Degassing Station-Nalgene-TA instruments*. As medidas foram feitas sob uma pressão de 3 atm, sendo realizados dois aquecimentos (de 5 a 120 °C) e dois resfriamentos (de 120 a 5 °C) a uma taxa de 1 °C/min.

3. Resultados e discussão

3.1 Determinação da *cmc* do copolímero P123 utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência.

O copolímero P123 com estrutura $(EO)_{20}-(PO)_{70}-(EO)_{20}$ e porcentagem hidrofílica de 30%, tem a capacidade de agregar-se em solução aquosa numa concentração micelar crítica de $6,8 \mu\text{M}$.²⁵ Desde que a *cmc* é um parâmetro que depende da técnica utilizada para sua determinação, bem como das condições termodinâmicas em que o copolímero se encontra, é preciso estabelecer um método de análise que permita comparações confiáveis. Nesse sentido a *cmc* do copolímero foi determinada neste trabalho utilizando a técnica de espectroscopia de fluorescência.

Na espectroscopia de fluorescência, a aplicação do pireno como sonda molecular é comumente utilizada para determinar a concentração micelar crítica dos copolímeros.²⁶ O espectro de emissão do pireno aparece na região de 360 e 440 nm e contém cinco bandas bem definidas, em que a razão entre a intensidade da primeira e terceira bandas (I_1/I_3) fornece informação sobre a polaridade do microambiente no qual a sonda se encontra (Figura 1).

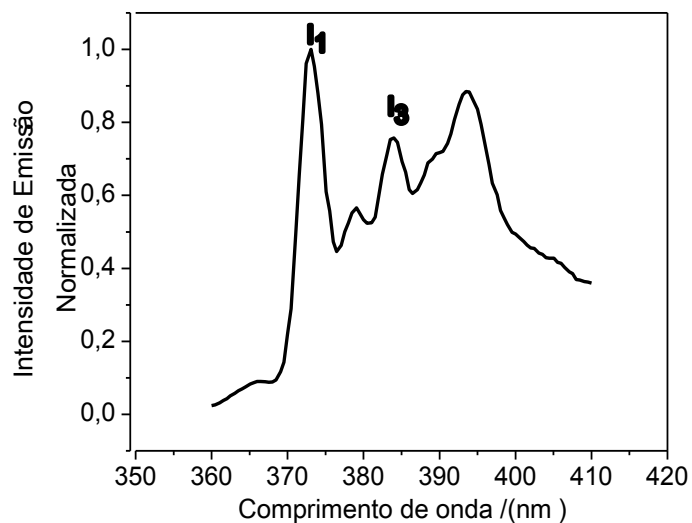


Figura 1. Espectro normalizado do pireno num sistema de copolímero P123 numa concentração 1,0% (m/m) em solução aquosa.

Valores de (I_1/I_3) equivalentes a 1,8 são característicos de um ambiente de alta polaridade como a água, enquanto valores de 1,3 são característicos de um ambiente de baixa polaridade como o poli-óxido de propileno. A Figura 2 apresenta a razão das bandas (I_1/I_3) em função do logaritmo da concentração do copolímero P123, expressa em porcentagem mássica, utilizando diferentes concentrações de [bmim][Cl] como cossolvente, na temperatura de 25 °C.

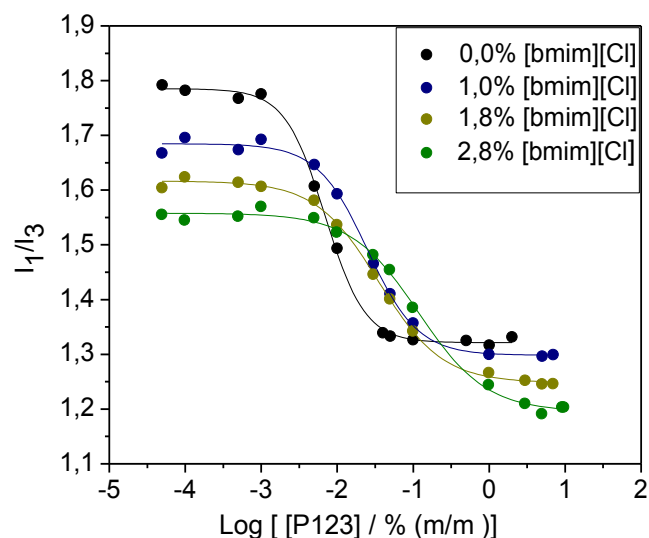


Figura 2. Razão I_1/I_3 em função da concentração do copolímero tribloco P123 ($\text{Log } \% \text{ (m/m)}$), solvente (variação da composição [bmim][Cl]-água).

Em solução aquosa, a curva de (I_1/I_3) versus logaritmo da concentração do P123 apresenta um comportamento sigmoide para o qual é aplicado um ajuste do tipo Boltzman.²⁷ Em concentrações baixas de copolímero é observado um patamar com valores de (I_1/I_3) num valor aproximado de 1,8, que é característico da polaridade do solvente e da presença do copolímero em solução na forma de unímeros livres. Em Log de concentração igual a -2,4 inicia-se uma diminuição abrupta nos valores de (I_1/I_3) mostrando a redução da polaridade causada pelo início da formação de micelas do copolímero. A curva passa por um ponto de inflexão até chegar num segundo patamar em um valor aproximado de 1,3 para (I_1/I_3) , indicando a formação dos agregados micelares em solução. Esta redução na polaridade do microambiente ocorre devido à partição do pireno para o microambiente formado pelas cadeias de PPO. Alguns autores relatam a determinação da *cmc* de copolímeros e surfactantes de baixa massa molar utilizando o método do pireno como sendo a concentração na qual ocorre a primeira variação do valor numérico associado à

polaridade do solvente.²⁸ Outros trabalhos já reportaram para outros copolímeros o ponto de inflexão do ajuste sigmoide como sendo o valor da *cmc* pois trata-se do valor médio entre a região pré e pós-micelar,²⁹ sendo este utilizado neste trabalho. O valor obtido da *cmc* para o P123 em solução aquosa foi de 11,9 μM , sendo similar ao reportado na literatura.

A adição de [bmim][Cl] ao sistema alterou as curvas de (I_1/I_3) versus Log da concentração de P123 indicando que este LI altera o processo de formação das micelas de P123. No primeiro patamar o aumento da concentração do [bmim][Cl] diminui a polaridade do sistema, atingindo o valor de 1,56 para a razão I_1/I_3 na concentração de 2,8% (mol/mol) do [bmim][Cl]. Esta redução deve-se à diminuição das interações dipolo-dipolo da água e aumento das interações dipolo-dipolo induzido entre a água e a cadeia carbônica do cátion 1-butil-3-metilimidazólio (bmim⁺). Embora também aumentem as interações íon-dipolo entre a água e o ânion cloreto, o tamanho do cátion bmim⁺ predomina sobre as interações no solvente. Adicionalmente, com o aumento da concentração do [bmim][Cl] observa-se um deslocamento do perfil sigmoide das curvas para concentrações maiores de copolímero resultando no aumento da *cmc* do P123.

A micelização de copolímeros do tipo PEO-PPO-PEO em solução aquosa tem sido previamente estudada,³⁰ sendo que a água é um solvente que interage mais favoravelmente com segmentos do PEO do que com os segmentos de PPO. As moléculas de água que solvatam os segmentos de PPO encontram-se altamente estruturadas, levando a uma diminuição da entropia da água. Quando os unímeros são transferidos para a micela, os blocos de PPO são transferidos para seu interior liberando as moléculas de água que antes os solvatavam, aumentando a entropia do sistema.³¹

Na faixa de concentração de [bmim][Cl] utilizada foi obtido um aumento de até 10,3 vezes o valor da *cmc* do P123 em água (0,0708/0,0069). Esta desestabilização dos agregados do copolímero deve estar relacionada a

mudanças nas interações intermoleculares que apresenta o bloco de PPO na presença do [bmim][Cl] na solução. O [bmim][Cl] compete com a água por solvatar os blocos hidrofóbicos e quanto maior quantidade do líquido iônico mais moléculas de água são retiradas da camada de solvatação do segmento de PPO. No segundo patamar (região pós-micelar) também é observada uma diminuição da polaridade do ambiente onde o pireno está localizado com o aumento da concentração do [bmim][Cl]. Este fenômeno deve estar relacionado com a presença do [bmim][Cl] no interior da micela. Para confirmar esta hipótese foi realizado um estudo de espalhamento de luz dinâmico para observar o efeito do LI sobre o raio hidrodinâmico das micelas.

É conhecido que a técnica de espalhamento de luz dinâmico (DLS) permite calcular o diâmetro hidrodinâmico de nanoestruturas esféricas como micelas de copolímeros tribloco.³² Sistemas contendo copolímeros tribloco e líquidos iônicos muitas vezes levam à formação de micelas com diâmetro hidrodinâmico muito dependente da concentração do líquido iônico. Em geral, com o aumento da concentração do LI ocorre um aumento do diâmetro hidrodinâmico das micelas, muitas vezes atribuído à inserção de moléculas do líquido iônico no interior dos nanoagregados de copolímero. Para verificar esta hipótese de inserção do LI no interior do copolímero foram preparadas soluções de 0,1% (m/m) de P123 variando a composição de LI no solvente (0; 0,5; 1,5; 2,0; 3,0% (mol/mol)) em uma temperatura de 33,5 °C (temperatura em que os agregados de P123 estão presentes para todas as concentrações de LI). A Figura 3 exibe a distribuição de diâmetro das micelas de P123 em diferentes proporções LI/água.

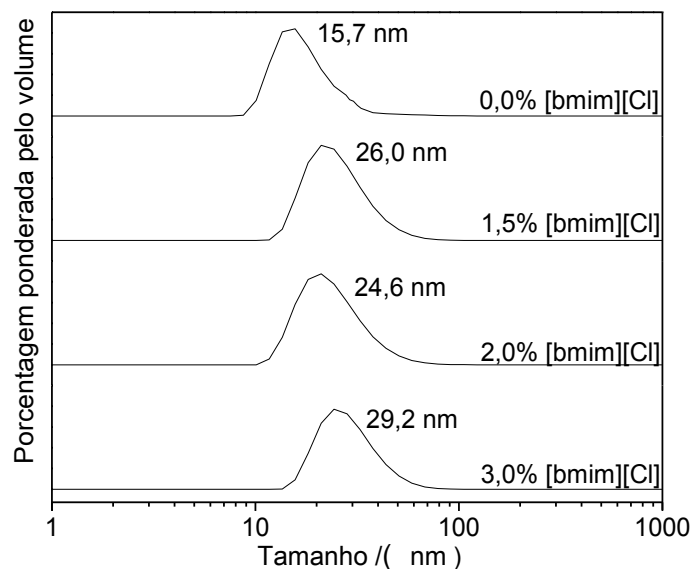


Figura 3. Porcentagem ponderada pelo volume em função do tamanho das micelas de P123.

O diâmetro dos agregados de P123 variou na faixa de concentração de [bmim][Cl] estudada apresentando um aumento de 13,5 nm em relação o valor obtido em solução aquosa, sugerindo a presença do [bmim][Cl] no interior dos agregados de P123. Esta proposta tem sido reportada na literatura por Parmar et al.³³ que observaram o aumento do diâmetro dos agregados de P103 com o aumento da concentração do LI tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio. Nossos resultados de fluorescência dos líquidos iônicos colaboram com esta hipótese de inserção dos líquidos iônicos no interior das micelas.

Para avaliar o efeito do ânion formador do LI sobre o processo de agregação do copolímero P123 foram feitas medidas utilizando um segundo líquido iônico ([bmim][Br]). A Figura 4 apresenta o efeito de diferentes concentrações de [bmim][Br] como cossolvente sobre o processo termodinâmico de agregação do copolímero P123, a 25 °C. Avaliou-se a faixa de concentração até 0,6% (mol/mol) de [bmim][Br].

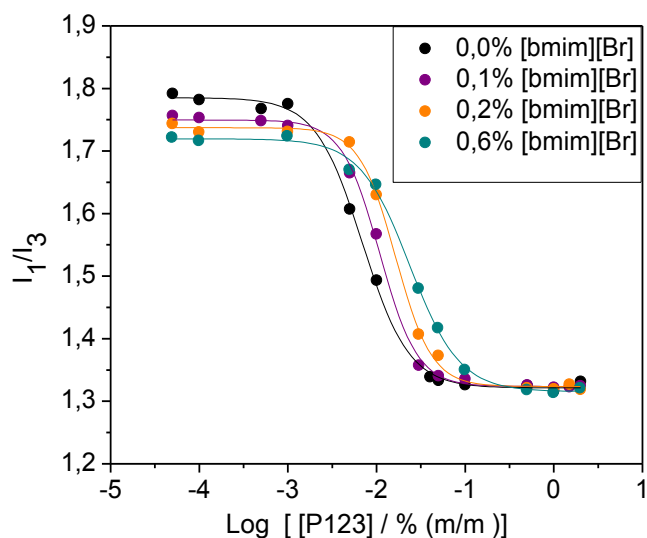


Figura 4. Razão I_1/I_3 em função da concentração do copolímero tribloco P123 (Log % (m/m)), solvente (variação da composição [bmim][Br]-água).

O comportamento observado na presença de [bmim][Br] foi o mesmo já descrito para o [bmim][Cl] (aumento do valor da *cmc*) demonstrando que não ocorre um efeito relevante dos ânions Br^- e Cl^- nesta faixa de concentração. Consequentemente, a alteração na estabilidade da micela resulta de um efeito direto do cátion bmim^+ . Para compreender o papel do cátion do LI sobre o processo de micelização, foi selecionado um eletrólito contendo um cátion mais simples como é o sódio. A Figura 5 mostra as curvas de I_1/I_3 versus Log da concentração de P123 na presença de diferentes concentrações de NaCl.

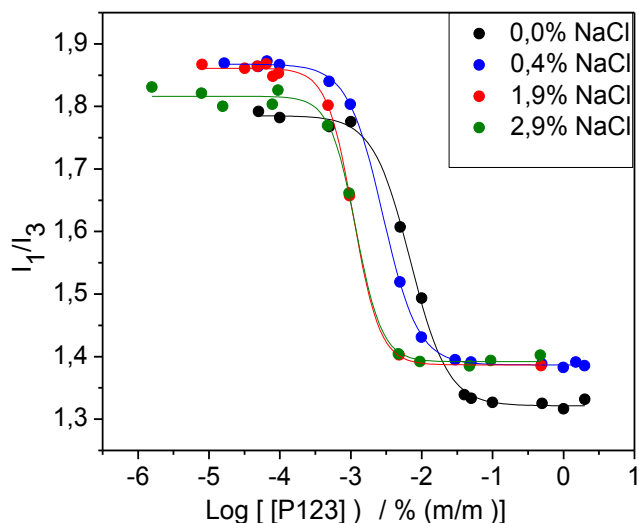


Figura 5. Razão I_1/I_3 em função da concentração do copolímero tribloco P123 (Log % (m/m)), solvente (variação da composição NaCl-água).

O eletrólito NaCl apresenta um efeito diferente sobre as curvas de (I_1/I_3) versus Log da concentração do copolímero anteriormente apresentadas para os LIs [bmim][Cl] e [bmim][Br]. A adição de NaCl ao sistema aumenta a polaridade do meio aquoso, atingindo o valor de 1,86 (para o primeiro patamar) na concentração de NaCl igual a 1,9% (mol/mol). Este aumento acontece pela diminuição das interações dipolo-dipolo (encontradas num sistema aquoso sem aditivos), e pelo aumento das interações íon-dipolo (presença do aditivo NaCl na solução). Além da variação da polaridade do sistema na presença do NaCl, observa-se um deslocamento do perfil sigmoide das curvas para concentrações menores de copolímero levando à redução do valor da *cmc* do P123. Esta diminuição em relação àquela determinada em solução aquosa pura foi de 6,3 vezes (0,0069/0,0011), para uma concentração de NaCl de 0,8% (mol/mol), valor que permaneceu aproximadamente constante até a concentração de NaCl igual a 2,9% (mol/mol) na solução.

As interações entre os segmentos de PPO e água são intensas. Esta intensidade diminui devido à presença dos íons de Na^+ na solução que são fortemente solvatados pelas moléculas de água, levando a uma desestabilização dos unímeros e estabilização dos agregados do copolímero P123.³⁴ Uma explicação em termos moleculares para o sistema de copolímero na presença dos 3 eletrólitos será detalhada posteriormente na seção 3.3 de nano DSC.

Na Figura 6 é apresentada a *cmc* do copolímero P123 em função da concentração dos eletrólitos [bmim][Cl], [bmim][Br] e NaCl.

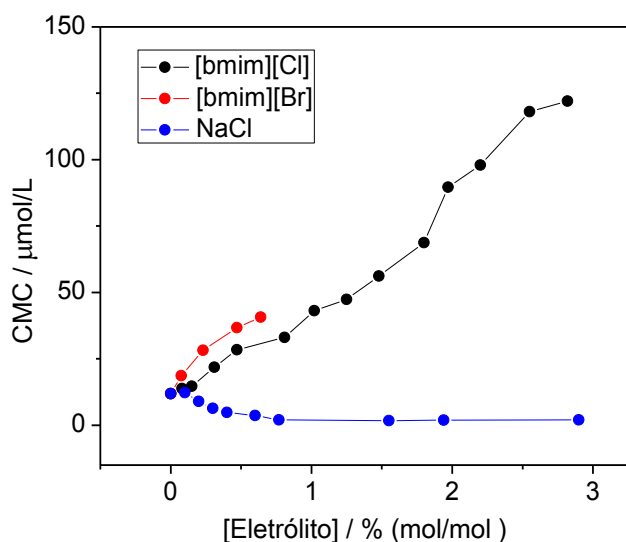


Figura 6. *cmc* do P123 em função da concentração de diferentes eletrólitos.

Fica evidente o efeito do cátion bmim^+ para desestabilizar e do cátion Na^+ para estabilizar os agregados do copolímero P123; a *cmc* do P123 aumenta exponencialmente com o aumento da concentração de [bmim][Cl] e [bmim][Br]. Entretanto os valores de *cmc* são maiores na presença do [bmim][Br] sugerindo uma maior desestabilização dos agregados de P123 na presença de [bmim][Br] em relação ao [bmim][Cl] para as mesmas

concentrações de eletrólito utilizadas. Embora o cátion bmim^+ tenha um papel principal no efeito sobre a agregação do copolímero, os ânions também afetam o processo de micelização. O ânion brometo é hidratado menos fortemente do que o cloreto, provocando uma maior solubilidade da macromolécula (efeito denominado “salting in”, como é descrito pela serie Hofmeister)³⁵ e levando a um aumento maior da *cmc* no LI com ânion Br^- do que com Cl^- .

A micelização dos copolímeros em solução aquosa é causada por uma diferença de entropia entre a água que solvata os segmentos de copolímero e as moléculas de água que ficam livres no resto da solução. Para compensar esta diferença de entropia, o sistema leva a formação das micelas de P123 liberando as moléculas de água que estão interagindo com os segmentos do copolímero para estas ficarem com uma maior entropia. Na presença dos líquidos iônicos, é observado um aumento da *cmc* do P123. Isto é devido à presença do cátion bmim^+ que compete com as moléculas de água para solvatar os segmentos de PPO do copolímero. Com um menor número de moléculas de água interagindo com o copolímero, precisa-se de um número maior de unímeros de P123 em solução para atingir a mesma diferença entrópica encontrada quando o copolímero está em água pura. Além disso, é observada uma diferença do efeito entre os ânions Br^- e Cl^- dos líquidos iônicos sobre o processo de micelização do P123. Quanto mais intensa for a solvatação de um íon, este provocará uma maior alteração da rede tridimensional da água, portanto maior é a entropia da mesma. Quando o bmim^+ solvata o segmento de PPO, este leva com ele seu contra-íon solvatado, e aquele que apresente a maior alteração na rede tridimensional da água, irá provocar uma maior diferença de entropia entre a água que está solvatando o segmento de PPO em relação aquela água que fica no resto da solução, para este caso a maior diferença é provocada pelo líquido iônico $[\text{bmim}][\text{Cl}]$. Na presença do NaCl, é observada uma diminuição da *cmc* do P123 sugerindo que a diferença de entropia entre a água que fica solvatando os segmentos de P123 e a água do

resto da solução é atingida com menor concentração de unímeros. Isto ocorre porque os íons Na^+ e Cl^- são fortemente solvatados pelas moléculas de água e, portanto, eles alteram em maior proporção a rede tridimensional da água, fazendo com que em pequenas quantidades deste eletrólito aconteça uma diminuição da *cmc*.

Os resultados aqui apresentados concordam com aqueles já reportados na literatura. O efeito do NaCl sobre a estabilidade dos agregados de copolímeros foi descrito por vários autores.³⁶ No caso dos LIs imidazólicos, por serem uma família tão extensa, poucos dados são encontrados na literatura em relação ao seu efeito sobre sistemas aquosos contendo copolímeros. Por exemplo, Zhang et al.³⁷ reportaram o aumento da *cmc* dos copolímeros L61, L64 e F68 em presença dos líquidos iônicos puros hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][PF₆]) e tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio ([bmim][BF₄]).

A estabilidade termodinâmica dos agregados de P123 pode ser determinada a partir dos valores de *cmc* encontrados por medidas de fluorescência. Neste caso, a formação das micelas de copolímero pode ser explicada a partir do modelo de separação de fases,³⁸ no qual o processo de micelização é considerado um processo de separação de fase do unímero entre a fase micelar e o solvente. A equação 1 permite avaliar o processo de agregação do copolímero.

$$\Delta_{mic}G^\circ = RT \ln cmc \quad (1)$$

Na equação 1, $\Delta_{mic}G^\circ$ é a variação de energia livre de Gibbs padrão de micelização dos unímeros e corresponde à variação de energia livre de Gibbs que ocorre quando um mol de unímeros é transferido da fase aquosa para formar um agregado micelar sob condição padrão; R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Na Figura 7, a variação da energia

livre de Gibbs padrão de micelização é apresentado como função da concentração dos três eletrólitos para uma faixa de concentração de 0 a 0,8% (mol/mol).

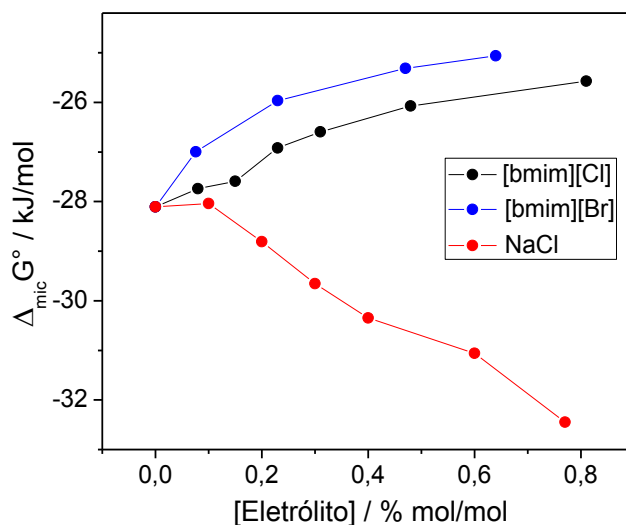


Figura 7. $\Delta_{mic}G^\circ$ versus concentração de diferentes eletrólitos

Observa-se que para toda a faixa de concentração utilizada dos três eletrólitos, o valor do $\Delta_{mic}G^\circ$ foi negativo, sugerindo que o processo de agregação é predominante. Para o efeito dos dois líquidos iônicos observa-se um aumento de $\Delta_{mic}G^\circ$ na faixa de concentração utilizada, resultando assim da desestabilização de agregados de P123 na presença dos LIs. A diferença das curvas da $\Delta_{mic}G^\circ$ versus a concentração de eletrólito para os líquidos iônicos é aproximadamente uma constante, indicando assim uma contribuição relativa dos ânions da ordem de 1 kJ mol^{-1} para $\Delta_{mic}G^\circ$ (contribuição para o processo da formação do agregado muito menor do que do cátion). Para compararmos o efeito do cátion, podemos observar que a diferença da curva de $\Delta_{mic}G^\circ$ versus concentração de eletrólito na presença de [bmim][Cl] e NaCl vai aumentando à medida que a concentração do eletrólito aumenta, chegando até valores de

aproximadamente 7 kJ mol^{-1} para a concentração de 0,8% (mol/mol) do eletrólito. Este aumento energético do efeito do cátion bmim^+ sugere uma interação específica entre o mesmo e os segmentos de PPO do copolímero.

3.2 O uso de moléculas de líquidos iônicos como sonda molecular para a análise do processo de agregação do P123.

Aniruddha et al.³⁹ mostraram que o espectro de fluorescência do LI $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ depende do comprimento de onda de excitação (λ_{exc}). Os autores atribuíram esta dependência à existência de diferentes espécies químicas no interior de uma solução aquosa deste LI. Este comportamento espectroscópico sugere que no interior de soluções aquosas, existem estruturas supramoleculares destes líquidos iônicos formadas por agregados com diferente número e estrutura destes íons, sendo que cada espécie absorveria num determinado comprimento de onda e emitiria em outro. Neste trabalho foram feitas medidas espectroscópicas de fluorescência do $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ na concentração de 3,0% (mol/mol), sendo excitadas nos seguintes comprimentos de onda (280; 290; 300; 310; 320; 330; 340; 350; 360; 370; 380; 390; 400 e 410 nm).

Na Figura 8 são apresentados os espectros de emissão do $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em solução aquosa.

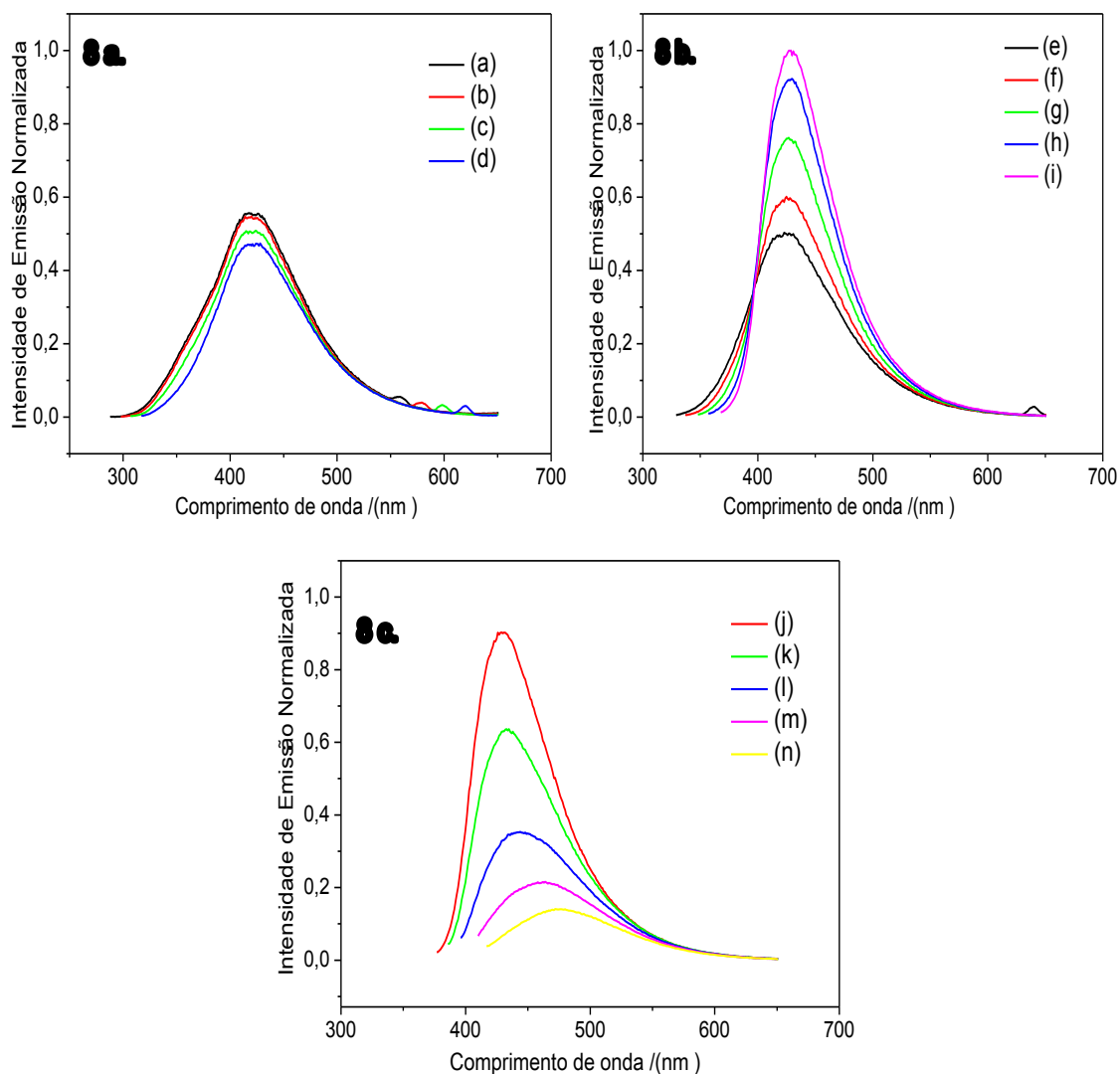


Figura 8. Espectros de emissão do [bmim][Cl] em solução aquosa. **8 a.** λ_{exc} (nm) = 280 (a-), 290 (b-), 300 (c-), 310 (d-). **8 b.** λ_{exc} (nm) = 320 (e-), 330 (f-), 340 (g-), 350 (h-), 360 (i-). **8 c.** λ_{exc} (nm) = 370(j-), 380(k-), 390 (l-), 400 (m-), 410 (n-).

Como discutido acima, observa-se que a intensidade associada ao máximo do pico de cada espécie de [bmim][Cl] em solução depende do comprimento de onda de excitação utilizado.

Observa-se uma diminuição da intensidade de fluorescência entre os máximos dos picos quando λ_{exc} aumenta de 280 a 310 nm (Figura 8a.).

Entretanto a forma e o comprimento de onda máximo de emissão permanecem constantes. A partir do comprimento de onda de excitação de 320 até 360 nm (Figura 8b.) verifica-se um aumento na intensidade de emissão com um deslocamento pequeno de comprimento de onda de emissão (423 até 429 nm). Com a excitação de 360 até 410 nm (Figura 8c.) observa-se uma diminuição da intensidade associada a um deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão para valores maiores (429 até 477 nm). Assumindo que a intensidade de emissão é função apenas da concentração de cada espécie presente no sistema, a fração destas espécies pode ser quantificada através da equação 2.

$$\phi_{esp}(i) = \frac{I_{\lambda}(i)}{\sum I_{\lambda}(i)} \quad (2)$$

em que $\phi_{esp}(i)$ é a porcentagem da espécie i presente na solução aquosa, $I_{\lambda}(i)$ é a intensidade máxima associada ao comprimento de onda de excitação.

A Figura 9 apresenta o gráfico de distribuição de espécies de LI em uma solução aquosa de [bmim][Cl] 3,0% (mol/mol) na ausência (barra vermelha) e na presença de P123 0,1% (m/m) (barra azul).

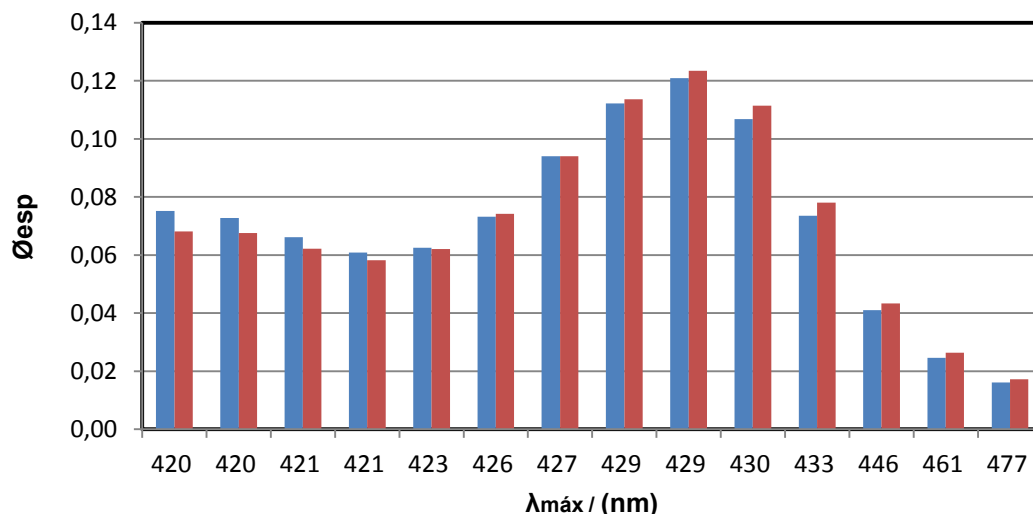


Figura 9. Gráfico de distribuição de espécies de [bmim][Cl] em solução aquosa. (Azul) [bmim][Cl] 3,0% (mol/mol) + P123 0,1% (m/m). (Vermelho) [bmim][Cl] 3,0% (mol/mol).

A presença do copolímero P123 altera o perfil de distribuição das espécies de [bmim][Cl] aumentando a concentração das espécies associadas aos comprimentos de onda emissão de 420 e 421 nm e consumindo as espécies químicas cujos comprimentos de onda de emissão são de 429 a 477 nm. Este aumento nas espécies com comprimento de onda de emissão menores pode estar associado a uma partição destas espécies para o interior da micela deslocando assim o equilíbrio termodinâmico do sistema.

3.3 Termodinâmica de micelização do copolímero P123 utilizando a técnica de nanocalorimetria diferencial de varredura (nano-DSC)

A determinação de parâmetros termodinâmicos de agregação de copolímeros tribloco do tipo $(\text{EO})_n-(\text{PO})_m-(\text{EO})_n$ em função da temperatura tem sido realizada por diferentes metodologias.^{32,40} Entretanto, a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) é aquela que tem fornecido os valores mais precisos.⁴¹ Esta técnica é extremamente sensível à troca de

energia na forma de calor associada a mudanças estruturais ou transições de fase em sistemas macromoleculares que ocorrem devido a variações de temperatura. Os resultados obtidos pela técnica de nano-DSC são expressos em um termograma que relaciona a variação da capacidade calorífica molar do sistema em estudo, em relação a um sistema de referência, em função da temperatura. A Figura 10 apresenta o termograma de DSC para um sistema contendo o copolímero P123 em solução aquosa.

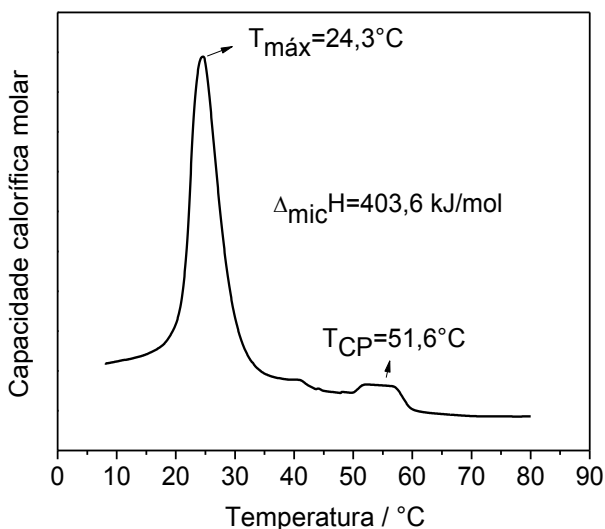


Figura 10. Termograma de P123 (0,10% (m/m)) em solução aquosa obtido em calorímetro diferencial de varredura.

Este termograma mostra a variação da capacidade calorífica molar em função da temperatura, informando sobre as propriedades termodinâmicas de agregação do copolímero P123 na faixa de temperatura estudada. A capacidade calorífica do sistema varia pouco em baixos valores de temperatura até o aparecimento de um pico endotérmico na faixa de temperatura entre 17 e 35 °C. Este pico é característico da formação de agregados micelares de P123 em solução aquosa⁴² e indica que o processo de agregação dos copolímeros

em água é entalpicamente desfavorável. A temperatura associada ao máximo deste pico ($T_{m\acute{a}x}$) é igual a 24,3 °C e corresponde ao valor da *cmt*, pois se trata do valor médio entre a temperatura na região pré- e pós-micelar. No intervalo de temperatura entre os 50 e 60 °C é observado um segundo pico endotérmico associado ao processo de separação de fases macroscópica (ponto nuvem-CP), onde o valor da temperatura do máximo do pico (T_{CP}) é de 51,6 °C.

Integrando a área do primeiro pico entre a temperatura no início da formação dos agregados ($T_i = 18$ °C) e a temperatura depois da formação dos agregados ($T_f = 34$ °C), obtém-se a variação de entalpia de micelização ($\Delta_{mic}H$). O valor obtido é de 403,6 kJ mol⁻¹, sendo este relacionado à energia associada ao rompimento (copolímero-água e água-água) e formação (copolímero-copolímero e água-água) das interações intermoleculares envolvidas no processo de agregação do copolímero P123. Desde que $\Delta_{mic}H > 0$, a magnitude da energia absorvida no processo de rompimento das interações intermoleculares é maior do que aquela energia liberada no processo de formação das novas interações. Valor de $\Delta_{mic}H$ igual a 419 kJ mol⁻¹ para o copolímero P123 numa concentração de 0,1% (m/m) em solução aquosa foi reportado por da Silva et al.⁴². Este valor é maior do que aquele obtido neste trabalho (403,6 kJ mol⁻¹), mas desde que o cálculo da $\Delta_{mic}H$ depende da escolha da T_i e T_f associada à linha base, além do lote do copolímero, esta diferença é aceitável.

A fim de avaliar os efeitos da presença de LI sobre o processo de agregação do copolímero P123, termogramas de nano-DSC foram obtidos na presença de diferentes concentrações destes compostos. A Figura 11 exhibe os termogramas obtidos em diferentes concentrações do LI [bmim][Cl].

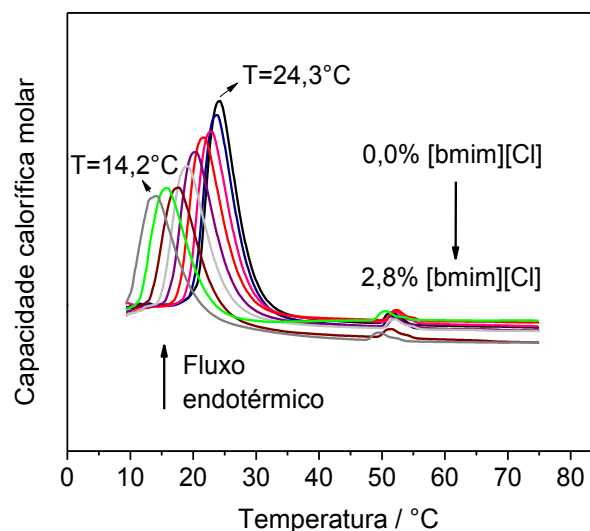


Figura 11. Termogramas de P123 0,10% (m/m) em diferentes concentrações (% (mol/mol)) de [bmim][Cl] obtidos em calorímetro diferencial de varredura.

Observa-se que o aumento da concentração de [bmim][Cl] promove a diminuição da *cmt* que alcançou o valor de 14,2 °C para a concentração de [bmim][Cl] igual a 2,8% mol/mol, o que corresponde a uma diferença de 10,1 °C comparada ao valor obtido em solução aquosa (24,3 °C). Além disso, verificou-se que o aumento da concentração do [bmim][Cl] levou a uma diminuição das áreas dos picos endotérmicos associados à agregação do copolímero, indicando que é preciso fornecer menos energia ao sistema para formar os agregados de P123 na presença do [bmim][Cl]. Para observar melhor estes efeitos, a Figura 12 apresenta essas duas propriedades ($\Delta_{mic}H$ e *cmt*) em função da concentração do [bmim][Cl].

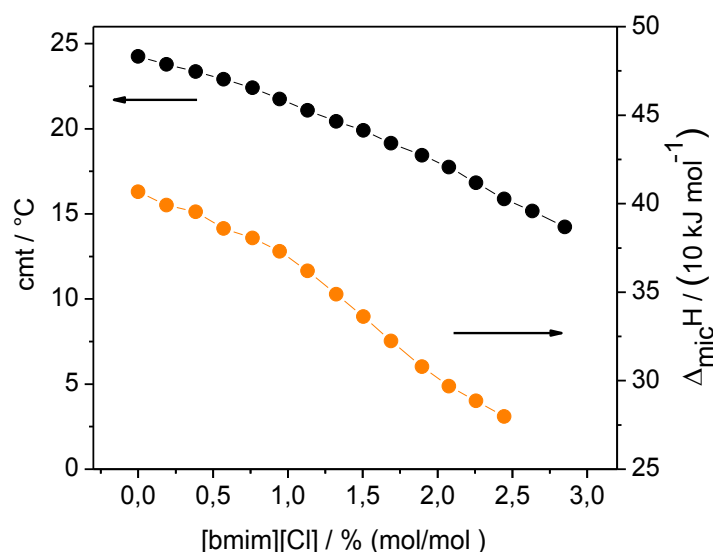


Figura 12. Propriedades termodinâmicas (cmt , $\Delta_{mic}H$) do processo de agregação do copolímero P123 em função da concentração de [bmim][Cl].

Para toda a faixa de concentração avaliada de [bmim][Cl] (de 0 até 2,8% (mol/mol)) observa-se uma diminuição linear da cmt e do $\Delta_{mic}H$ para o copolímero P123 com o aumento da concentração do LI. À medida que a concentração do [bmim][Cl] aumenta, este compete com as moléculas de água pela solvatação dos segmentos hidrofóbicos, levando à diminuição do $\Delta_{mic}H$, mostrando uma estabilização dos agregados de P123 na presença deste LI. Esta diminuição da energia fornecida para romper as interações [bmim][Cl]-PPO ocorre porque as interações entre as cadeias alquílicas do LI e o segmento de PPO são menos intensas do que as interações água-PPO. Na concentração de 2,5% (mol/mol) de [bmim][Cl] observa-se que o valor de $\Delta_{mic}H$ diminui 123,8 kJ mol⁻¹ (403,6-279,8).

Para comprovar a formação de agregados de P123 associadas às diminuições das variações de entalpia de micelização, foram realizadas medidas de fluorescência utilizando como sonda molecular o pireno. A concentração do copolímero para estas medidas permaneceu constante

(0,1% (m/m)) e a faixa de concentração do [bmim][Cl] foi a mesma utilizada nas medidas de nano-DSC. Foram selecionadas temperaturas abaixo (10 °C) e acima (35 °C) da temperatura máxima associada à micelização do copolímero P123. A Figura 13 apresenta a razão (I_1/I_3) de bandas do pireno versus a concentração de [bmim][Cl], em temperaturas de 10 e 35 °C.

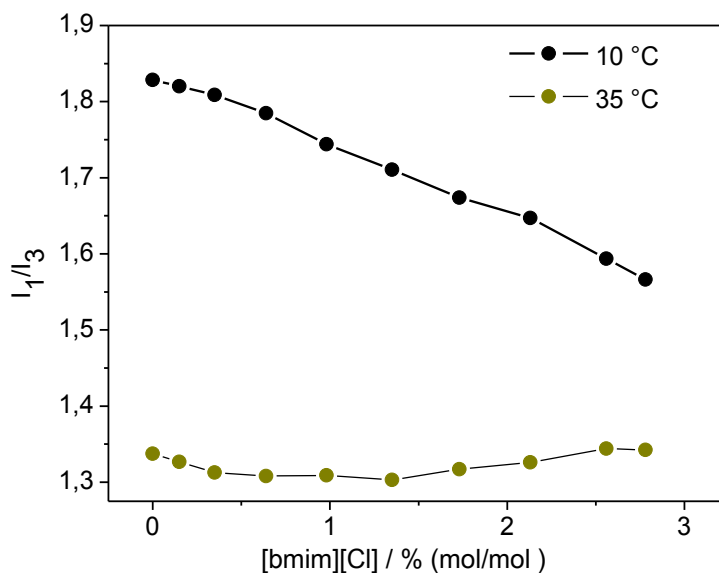


Figura 13. Razões I_1/I_3 obtidas do espectro do pireno em sistemas contendo P123 (0,10% (m/m)) em função da concentração de [bmim][Cl] para temperatura de 10 e 35 °C.

Na temperatura de 10 °C, a razão I_1/I_3 diminui à medida que a concentração de [bmim][Cl] aumenta, e para a temperatura de 35 °C, a razão I_1/I_3 oscila entre 1,30 e 1,34, valor numérico relacionado com a hidrofobicidade do núcleo micelar formado por cadeias de PPO. A técnica de fluorescência utilizando como sonda molecular o pireno informa que os picos endotérmicos nas faixas de temperatura mais baixas estão associados ao processo de agregação do copolímero P123, sendo que esse processo ocorre com a diminuição da $\Delta_{mic}H$ à medida que a concentração de [bmim][Cl] aumenta.

Para avaliar o efeito do ânion do LI sobre o processo de agregação do copolímero P123, foi estudado o efeito do LI [bmim][Br] sobre a micelização do P123. A Figura 14 apresenta o efeito do aumento da concentração do [bmim][Br] sobre os termogramas associados ao processo de agregação do copolímero P123. Avaliou-se a faixa de concentração de 0 até 2,9% mol/mol de [bmim][Br].

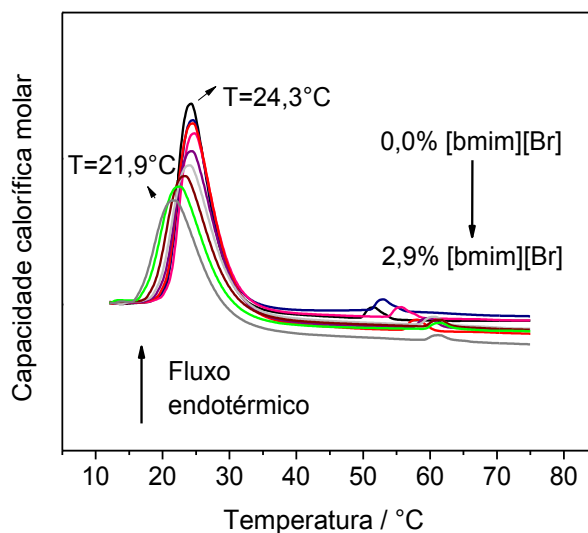


Figura 14. Termogramas de P123 0,10% (m/m) em diferentes concentrações (% (mol/mol)) de [bmim][Br] obtidos por calorimetria diferencial de varredura.

A presença do LI [bmim][Br] no sistema promove o deslocamento da *cmt* para temperaturas menores, bem como a diminuição dos picos endotérmicos associados à micelização do P123. Embora o efeito do [bmim][Br] sobre estas duas propriedades seja similar ao observado para o [bmim][Cl], este foi menos intenso, mostrando assim um efeito do ânion sobre o processo de agregação. O [bmim][Br] diminui a *cmt* em relação à obtida em solução aquosa em apenas 2,4 °C, valor 4,2 (10,1 °C/ 2,4 °C) vezes menor do que o obtido para o [bmim][Cl]. Os valores de $\Delta_{mic}H$ foram selecionados até a concentração de

eletrólito de 2,5% (mol/mol) devido ao problema associado ao início da integração do pico de micelização do P123 na presença de concentrações altas de [bmim][Cl]. Nesses casos, para baixas temperaturas a inércia do equipamento está presente e um pico indesejado sobrepõe-se ao pico de agregação. A diminuição do $\Delta_{mic}H$ foi de 94,1 kJmol⁻¹ (de 403,6 kJ mol⁻¹ em água para 309,5 kJmol⁻¹ em [bmim][Br]) enquanto a redução foi de 123,8 kJ mol⁻¹ (de 403,6 kJ mol⁻¹ em água para 279,8 kJmol⁻¹ em LI) na presença do [bmim][Cl].

O efeito mais intenso promovido pelo [bmim][Cl] do que pelo [bmim][Br] sobre as propriedades termodinâmicas de *cmt* e $\Delta_{mic}H$ é devido a que o ânion Cl⁻ é mais fortemente hidratado em solução do que o Br⁻.³⁴ À medida que aumenta a concentração de Cl⁻ em solução, este começa a ficar mais próximo da cadeia do copolímero, levando à diminuição da intensidade das interações PPO-água. Isso permite que as moléculas de bmim⁺ possam competir com a água para solvatar os segmentos de PPO do copolímero, levando a uma diminuição da *cmt* e $\Delta_{mic}H$. Com o aumento da concentração de Br⁻ em solução este começa a ficar mais perto do copolímero, mas por ser menos fortemente hidratado, ele mostra um menor enfraquecimento entre as interações água-PPO, impedindo que o bmim⁺ possa competir facilmente com a água e levando a um menor efeito sobre a diminuição da $T_{m\acute{a}x}$ e $\Delta_{mic}H$.

Para reconhecer o papel do cátion sobre o processo de agregação do P123 foram feitas medidas utilizando o NaCl. A Figura 15 mostra o efeito de NaCl sobre os termogramas de P123. Avaliou-se a faixa de concentração até 2,4% (mol/mol) de NaCl.

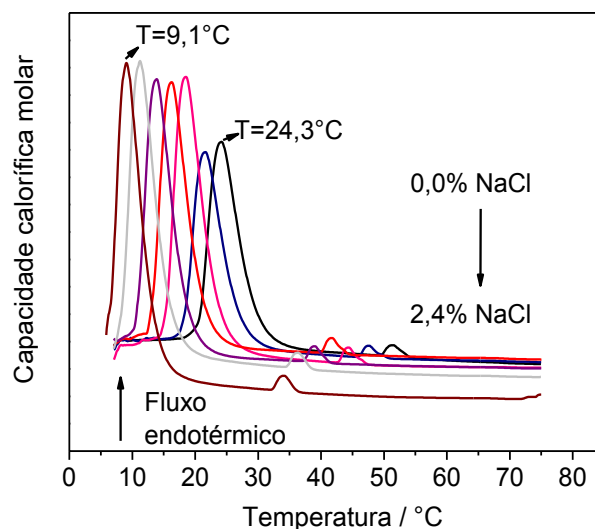


Figura 15. Termogramas de P123 0,10% (m/m) em diferentes concentrações (% (mol/mol)) NaCl.

Observa-se que a *cmt* desloca-se 15,2 °C (24,3-9,1) para temperaturas menores na presença de NaCl 2,4% (mol/mol). Essa diminuição é muito maior do que aquela obtida na presença do [bmim][Cl] (8,4 °C) para a mesma faixa de concentração. Estes valores determinam que em termos da *cmt* ocorre uma maior estabilização do agregado de P123 pelo NaCl do que pelo LI. Alexandridis et al.⁴³ reportaram que a diminuição da *cmt* acontece mais drasticamente em relação a íons que têm maior densidade de carga, como foi observado neste trabalho, em que a diminuição da *cmt* foi mais intensa na ordem de $\text{Na}^+ > \text{bmim}^+$.

Na Figura 16 são apresentados os gráficos de comparação das propriedades (*cmt* e $\Delta_{mic}H$) do P123 em função da concentração dos eletrólitos estudados.

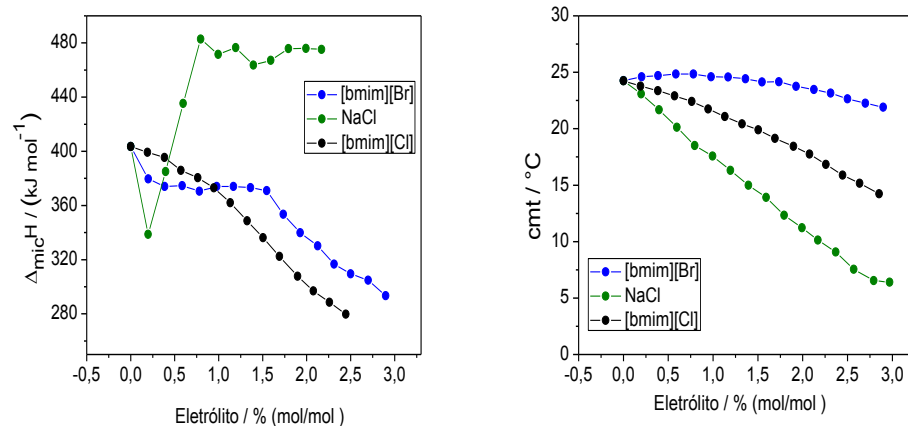


Figura 16. Propriedades termodinâmicas (cmt e $\Delta_{mic}H$) versus a concentração de eletrólito para os diferentes eletrólitos avaliados.

Baseado nos resultados apresentados na Figura 16, o efeito da estrutura química do cátion é mais intenso do que o da natureza do ânion. As curvas de $\Delta_{mic}H$ versus concentração de NaCl ou [bmim][Cl] apresentam perfis contrários a partir da concentração de eletrólito igual a 0,2% (mol/mol). Enquanto o $\Delta_{mic}H$ aumenta com o aumento da concentração do NaCl, o aumento na concentração do [bmim][Cl] torna o processo de micelização menos endotérmico. Este efeito catiônico também é observado na temperatura na qual ocorre a formação dos agregados sendo observado que a diminuição dos valores obtidos para a cmt é mais intensa quando o eletrólito é o cloreto de sódio. Como discutido anteriormente, a agregação do copolímero P123 ocorre devido ao aumento entrópico do sistema com a liberação das moléculas de água de solvatação que ocorrem sempre a uma determinada temperatura. A redução da cmt significa que independente da estrutura química do eletrólito a presença deles faz com que os nanoagregados de copolímero tribloco tornem-se mais estáveis termodinamicamente, isto é, $\Delta_{mic}G$ torna-se mais negativo. Como já é bem conhecido $\Delta_{mic}G$ tem contribuição de natureza entálpica e entrópica.

Entalpicamente os cátions imidazólio fazem com que a energia necessária para a agregação diminua e isto provavelmente ocorre devido a uma interação específica do cátion do LI com o segmento EO ou PO, reduzindo assim o número de moléculas de água de solvatação, demandando assim uma menor quantidade energética ($\Delta_{mic}H$ menor) para a liberação da camada de solvatação dos segmentos do copolímero (formada por um número menor de moléculas de água). Nesse aspecto podemos afirmar que a interação cátion-copolímero P123 segue a ordem $Na^+ < bmim^+$. O cátion Na^+ promove um aumento no $\Delta_{mic}H$ devido à reestruturação das moléculas de água no seio da solução fazendo com que mais moléculas de solvatação devessem ser liberadas para produzir o ganho entrópico necessário. Quando o ânion Cl^- é substituído pelo Br^- , observa-se uma diminuição $\Delta_{mic}H$, levando conseqüentemente a uma redução da contribuição entrópica para o processo de micelização. Essa menor necessidade de ganho entrópico causada pelo ânion Br^- deve ser provavelmente devido à menor capacidade de hidratação deste ânion quando comparado ao Cl^- , o que levaria a uma menor redução da entropia do sistema promovida pela solvatação dos íons. Nesse sentido podemos considerar que no sistema contendo $[bmim][Br]$ as moléculas de água estão menos ordenadas necessitando assim uma menor contribuição da entropia advinda do processo de micelização. Num trabalho feito por Madhusudhana et al.⁴⁴ foi reportado que ocorre uma diminuição da cmt do copolímero F108 em presença de LIs com cátion $bmim^+$, com uma diminuição maior para aqueles LIs formados por ânions que são mais fortemente hidratados.

4. Conclusões

O estudo espectroscópico utilizando o pireno como sonda molecular permitiu determinar que o aumento da concentração do cátion bmim^+ em solução leva à desestabilização dos agregados de P123 como consequência da interação bmim^+ com os segmentos de PPO do copolímero. Efeito contrário foi observado com o aumento de Na^+ em solução o qual levou à estabilidade dos agregados de P123 como verificado pela diminuição dos valores de $\Delta_{mic}G^\circ$. O estudo termodinâmico realizado por nano-DSC revelou que a formação dos agregados de P123 na presença dos LIs é entálpicamente favorecida (na ordem $[\text{bmim}][\text{Cl}] > [\text{bmim}][\text{Br}]$) e desfavorável com o NaCl. A maior diminuição do $\Delta_{mic}H$ ocorreu na presença do $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ enquanto que a da cmt , com o NaCl. A técnica de espalhamento de luz mostrou o aumento do diâmetro hidrodinâmico dos agregados de P123 pela inserção do $[\text{bmim}][\text{Cl}]$ nestes agregados. Este trabalho permitiu avaliar quais são as interações entre os líquidos iônicos imidazólicos ($[\text{bmim}][\text{Cl}]$ e $[\text{bmim}][\text{Br}]$) e os segmentos do copolímero P123, que alteraram os parâmetros de agregação (cmc , cmt , $\Delta_{mic}H$, $\Delta_{mic}G^\circ$).

O balanço entálpico/entrópico para o processo de micelização foi fortemente alterado pelos eletrólitos estudados, resultado principalmente da modificação das camadas de solvatação dos segmentos de P123 e da reestruturação das moléculas de solvente no seio da solução.

5. Referências

1. Alexandridis, P.; Nivaggioli, T.; Hatton, T. A. *Langmuir*. 11, **1995**, 1468-1476.
2. Nakashima, K.; Bahadur, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* 126, **2006**, 75-96.
3. Gaucher, G.; Dufresne, M. H.; Sant, V. P.; Kang, N.; Maysinger, D.; Leroux, J. C. *J. Controlled Release*. 109, **2005**, 169-188.
4. Murhammer, D. W.; Goochee, C. F. *Biotechnol. Prog.* 6, **1990**, 391-397.
5. Maskarinec, S. A.; Hanning, J.; Lee, R. C.; Lee, K. Y. C. *Biophys. J.* 82, **2002**, 1453-1459
6. Schmolka, I. R. *J. Am. Oil chem. Soc.* 54, **1977**, 110-116
7. Angelescu, D. G.; Vasilescu, M.; Anastasescu, M.; Baratoiu, R.; Donescu, D.; Teodorescu, V. S. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 394, **2012**, 57-66.
8. Riess, G. *Progress in Polymer Science*. 28, **2003**, 1107-1170.
9. Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M. O. *J. Phys. Chem. B.* 112, **2008**, 793-801.
10. Wu, Y. L.; Sprik, R.; Poon, W. C. K.; Eiser, E. *J. Phys. Condens. Matter*. 18, **2006**, 4461-4470.
11. Mandal, U.; Adhikari, A.; Dey, S.; Ghosh, S.; Mondal, S. K.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. B.* 111, **2007**, 5896-5902.
12. Dey, S.; Adhikari, A.; Das, D. K.; Sasmal, D. K.; Bhattacharyya, K. *J. Phys. Chem. B.* 113, **2009**, 959-965.
13. Sarkar, B.; Ravi, V.; Alexandridis, P. *J. Colloid Interface Sci.* 390, **2013**, 137-146.
14. Coleman, D.; Gathergood, N. *Chem. Soc. Rev.* 39, **2010**, 600-637

15. Keskin, S.; Talay, D. K.; Akman, U.; Hortaçsu, ö. *J. Supercrit. Fluids.* 43, **2007**, 150-180
16. Erdmenger, T.; Sanchez, C. G.; Vitz, J.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Chem. Soc. Rev.* 39, **2010**, 3317-3333.
17. Kohno, Y.; Ohno, H. *Chem. Commun.* 48, **2012**, 7119-7130.
18. Anderson, J. L.; Armstrong, D. W. *Anal. Chem.* 77, **2005**, 6453-6462.
19. Baker, G. A.; Baker, S. N.; Pandey, S.; Bright, F. V. *Analyst.* 130, **2005**, 800-808.
20. Ge, L.; Wang, Q.; Wei, D.; Zhang, X.; Guo, R. *J. Phys. Chem. B.* 117, **2013**, 15014-15022.
21. Zheng, L.; Guo, C.; Wang, J.; Liang, X.; Chen, S.; Ma, J.; Yang, B.; Jiang, Y.; Liu, H. *J. Phys. Chem. B.* 111, **2007**, 1327-1333.
22. Bai, Z.; Lodge, T. P. *Langmuir.* 26, **2010**, 8887-8892.
23. Reddy, P. M.; Venkatesu, P. *J. Colloid Interface Sci.* 420, **2014**, 166-173.
24. Mok, M. M.; Thiagarajan, R.; Flores, M.; Morse, D. C.; Lodge, T. P. *Macromolecules.* 45, **2012**, 4818-4829.
25. Lee, E. S.; Oh, Y. T.; Youn, Y. S.; Nam, M.; Park, B.; Yun, J.; Kim, J. H.; Song, H. T.; Oh, K. T. *Colloid Surf. B-Biointerfaces.* 82, **2011**, 190-195.
26. Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D.; Turro, N. J.; Kuo, P. L. *Langmuir.* 1, **1985**, 352-355.
27. Aguiar, J.; Carpena, P.; Bolivar, J. A. M.; Ruiz, C. C. *J. Colloid Interface Sci.* 258, **2003**, 116-122.

28. Batrakova, E.; Lee, S.; Li, S.; Venne, A.; Alashov, V.; Kabanov, A. *Pharm. Res.* 16, **1999**, 1373-1379.
29. Perry, C. C.; Sabir, T. S.; Livingston, W. J.; Milligan, J. R.; Chen, Q.; Maskiewicz, V.; Boskovic, D. S. *J. Colloid Interface Sci.* 354, **2011**, 662-669.
30. Lopes, J. R.; Loh, W. *Langmuir.* 14, **1998**, 750-756.
31. Loh, W.; Hubbard, A. *Encyclopedia of surface and colloid science.* Marcel Dekker, New York, **2002**, 802-813.
32. Mata, J. P.; Majhi, P. R.; Guo, C.; Liu, H. Z.; Bahadur, P. *J. Colloid Interface Sci.* 292, **2005**, 548-556.
33. Parmar, A.; Aswal, V. K.; Bahadur, P. *Spectrochim. Acta mol. Biomol. Spectros.* 97, **2012**, 137-143.
34. Deyerle, B. A.; Zhang, Y. *Langmuir.* 27, **2011**, 9203-9210.
35. Zhang, Y.; Cremer, P. S. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 10, **2006**, 658-663.
36. Desai, P. R.; Jain, N. J.; Sharma, R. K.; Bahadur, P. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 178, **2001**, 57-69.
37. Zhang, C.; Zhang, J.; Li, W.; Feng, X.; Hou, M.; Han, B. *J. Colloid Interface Sci.* 327, **2008**, 157-161
38. Attwood, D.; Florence, A. T. *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology.* Chapman and Hall. London. **1983**.
39. Aniruddha, P.; Anunay, S. *J. chem. Sci.* 118, **2006**, 335-340.
40. Marinov, G.; Michels, B.; Zana, R. *Langmuir.* 14, **1998**, 2639-2644.
41. Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 96, **1995**, 1-46.

42. da Silva, R. C.; Olofsson, G.; Schillén, K.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B.* 106, **2002**, 1239-1246.

43. Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F. *Langmuir.* 13, **1997**, 6074-6082

44. Madhusudhana, R.; Venkatesu, P. *J. Colloid Interface Sci.* 420, **2014**, 166-173.