

Modulando a estabilidade de micelas de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) – efeito de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

Gabriel Max D. Ferreira¹ (PG), Guilherme Max D. Ferreira¹ (PG), Álvaro Javier P. Agudelo¹ (PG), Maria do Carmo Hespanhol da Silva¹ (PQ), Júlio C. B. Rocha² (PG), Alvaro V. N. C. Teixeira² (PQ) e Luis Henrique Mendes da Silva^{1*} (PQ). *luhen@ufv.br

¹Grupo de Química Verde Coloidal e Macromolecular, Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa.

²Laboratório de Microfluídica e Fluidos Complexos, Departamento de Física, Universidade Federal de Viçosa.

Palavras Chave: surfactantes, líquidos iônicos, calorimetria de titulação isotérmica, fluorimetria, espalhamento de luz.

Abstract

Modulating the stability of sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS) micelles – Effect of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (bmimCl): The ionic liquid bmimCl alters the SDBS micellization process, inducing a second critical event beyond the micellization process.

Introdução

Líquidos iônicos (LIs) alteram a termodinâmica de micelização de surfactantes. No entanto, o papel de LIs de cadeia curta sobre este processo é pouco entendido.¹ Neste trabalho, utilizaram-se as técnicas de fluorimetria, calorimetria de titulação isotérmica (ITC) e espalhamento dinâmico de luz (DLS) para investigar o efeito do LI 1-butil-3-metilimidazólio (bmimCl) sobre a micelização de SDBS, à 25 °C.

Resultados e Discussão

A Fig. 1 apresenta o efeito do LI bmimCl sobre as curvas de ITC referentes à diluição de SDBS.

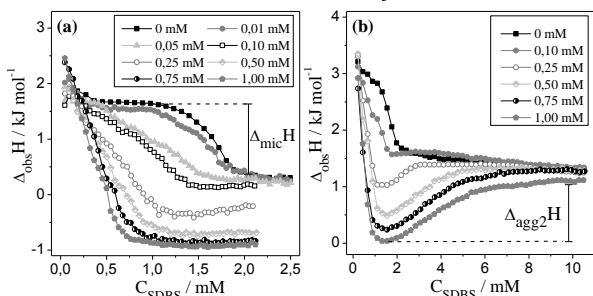


Figura 1. Efeito de bmimCl sobre as curvas de ITC para a diluição de SDBS (a) 200mM ou (b) 25mM.

O aumento da concentração de SDBS (C_{SDBS}) leva à ocorrência de dois eventos termodinâmicos: um exotérmico em C_{SDBS} baixa (Fig. 1a), observado em toda faixa de C_{bmimCl} avaliada, e outro endotérmico em C_{SDBS} elevada (Fig. 1b), observado para C_{bmimCl} acima de 0,25 mM. Medidas de fluorescência utilizando o pireno como sonda molecular demonstraram que o evento termodinâmico na Fig. 1a é a micelização do SDBS. Os valores de concentração micelar crítica (cmc) nas diferentes concentrações de bmimCl são mostrados na Fig. 2a. Na faixa de C_{bmimCl} entre 0 e 0,1 mM, o aumento da C_{bmimCl} diminui a cmc sem alterar $\Delta_{mic}H$. Em $C_{bmimCl} > 0,1$ mM, $\Delta_{mic}H$ não pode ser calculado, pois

não se observou um patamar de pré-micelização na curva de ITC.

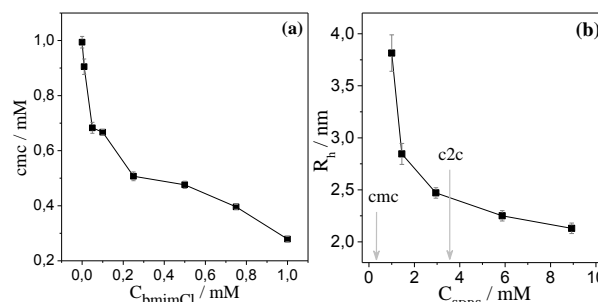


Figura 2. (a) Efeito da C_{bmimCl} sobre a cmc do SDBS; (b) Efeito da C_{SDBS} sobre o R_h de micelas de SDBS em bmimCl 1,0mM.

O segundo evento termodinâmico foi caracterizado por uma segunda concentração crítica (c2c), definida como o ponto de inflexão na curva de ITC (Fig. 1b). O aumento da C_{bmimCl} levou a um aumento da c2c e tornou este processo mais endotérmico ($\Delta_{agg2}H$ na Fig. 1b mudou de 2,23 para 3,51 kJ mol⁻¹ quando C_{bmimCl} mudou de 0,25 para 1,00 mM). Medidas de DLS (Fig. 2b) mostram que o aumento da C_{SDBS} na presença de bmimCl leva à diminuição do raio hidrodinâmico dos agregados (R_h). Com o aumento da C_{SDBS} , a razão molar bmimCl:SDBS diminuiu, sugerindo que na c2c o tamanho dos agregados varia devido à redistribuição de cátions bmim⁺ e monômeros de SDBS no sistema. Ao mesmo tempo o resultado indica a incorporação de cátions bmim⁺ na interface do agregado. A remoção destes íons na c2c requer o custo energético de romper interações eletrostáticas SDBS-bmim⁺ e de aumentar a área superficial total dos agregados (diminuição de R_h), que fazem $\Delta_{agg2}H > 0$.

Conclusões

O LI bmimCl altera as propriedades de agregação do SDBS induzindo um segundo evento crítico no processo de agregação, atribuído à redistribuição de cátions bmim⁺ e monômeros de SDBS no sistema.

Agradecimentos

CNPq, CAPES. INCTAA, FAPEMIG

¹ Ferreira, G. M. D.; Ferreira, G. M. D.; Agudelo, A. J. P.; da Silva, M. C. H.; Rezende, J. P.; Pires, A. C. S.; da Silva, L. H. M. *J. Phys. Chem. B* 2015, 119, 15758.