

Termodinâmica de Micelização de Líquidos Iônicos Tensoativos: Cloretos de 1-alkil-3-metilimidazólios

Paula D. Galgano* (PG), Omar A. El Seoud (PQ). pgalgano@iq.usp.br

Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

Palavras Chave: tensoativos, líquidos iônicos, imidazólios, piridínios, número de agregação.

Introdução

Líquidos iônicos, LI's, são eletrólitos de baixo ponto de fusão, formando líquidos que consistem apenas de cátions e ânions. Aqueles baseados em amidazóis, por exemplo, o 1-R-3-MelmCl (R, Me, Im referem-se a alquil, metil e anel imidazólio, respectivamente), tem potenciais aplicações como substituintes "verdes" para solventes orgânicos clássicos. RMelmCl com cadeia longa (R) são líquidos iônicos tensoativos (LIT's)¹. Aplicações de tensoativos dependem das propriedades físico-químicas de suas soluções. Estas dependem das estruturas moleculares dos tensoativos. As interrelações entre estrutura de tensoativo / propriedade de solução / aplicações justificam nosso interesse em estudar esses sistemas micelares. Os dados termodinâmicos dos RMelmCl foram comparados com os de tensoativos catiônicos que possuem um hetero-átomo no grupo polar: cloretos de 1-alkilpiridínio (RPyCl), e cloretos de benzil-3-acilaminoetildimetilamônio, RABzMe₂Cl². Os resultados mostraram a importância de ligações de hidrogênio na região interfacial para a formação e estabilidades de micelas aquosas.

Resultados e Discussão

Uma série de tensoativos puros 1-R-3-MelmCl, R = C10 a C16, foi sintetizada³. As propriedades de suas soluções aquosas foram estudadas por condutividade, micro-calorimetria e espalhamento de luz. Um método, envolvendo cálculos teóricos e dados experimentais, foi desenvolvido para a determinação de número de agregação dos tensoativos em diferentes temperaturas. Os números assim obtidos foram comparados com valores experimentais, determinados por espalhamento estático de luz. Os parâmetros determinados no presente trabalho são: concentração micelar crítica (cmc), grau de dissociação do contra-íon (α_{mic}), energia de Gibbs padrão de micelização (ΔG°_{mic}), entalpia padrão de micelização (ΔH°_{mic}), entropia padrão de micelização (ΔS°_{mic}), capacidade calorífica ($\Delta C_p^{\circ}_{mic}$) e número de agregação (N_{agg}) na faixa de temperatura de 15 – 75 °C.

Houve concordância entre as duas formas de determinação de N_{agg} , se comparada com a

variação encontrada entre diferentes técnicas. As seguintes alterações são consequência do aumento do comprimento da cadeia: aumento de N_{agg} e diminuição da cmc. As alterações resultantes do aumento de temperatura foram: aumento de α_{mic} , e ΔS°_{mic} , diminuições de ΔG°_{mic} , ΔH°_{mic} , N_{agg} e $\Delta C_p^{\circ}_{mic}$. As energias envolvidas na micelização foram divididas em contribuições da cabeça polar + metila terminal e dos metilenos da cadeia carbônica.

Os resultados obtidos foram comparados com os de tensoativos catiônicos clássicos, RPyCl e RABzMe₂Cl. Para RMelmCl, a Energia/CH₂ é semelhante à de outros tensoativos, ~3 kJ mol⁻¹. A contribuição relativa para $|\Delta G^{\circ}_{mic}|$ das cabeças polares apresentou a seguinte ordem: RPyCl < RMelmCl < RABzMe₂Cl. Isto reflete o fato de que a agregação de RMelmCl é impulsionada pela ligação de hidrogênio relativamente forte, entre o contra-íon e os hidrogênios ácidos do anel heterocíclico, em especial, H2. Essa explicação é corroborada pela comparação de ΔG°_{mic} , ΔH°_{mic} e ΔS°_{mic} em toda a faixa de temperatura estudada. O aumento da temperatura resultou em aumento da contribuição de ΔH°_{mic} e concomitante diminuição da contribuição de ΔS°_{mic} , sem, contudo, ocorrer inversão da importância relativa dos referidos parâmetros, tendo ΔS°_{mic} contribuição maior para a micelização em toda a faixa de temperatura estudada.

A agregação dos RABzMe₂Cl é mais favorável do que dos presentes LIT's devido à força das ligações de hidrogênio entre os grupos amida.

Conclusões

Um estudo foi empregado para calcular os parâmetros termodinâmicos de micelas formadas por LIT's. Os resultados mostraram que a sua formação é fortemente afetado pela ligação de hidrogênio entre o heterociclo e o contra-íon.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fapesp pelo apoio financeiro e ao CNPq pelas bolsas de doutorado e de produtividade em pesquisa.

¹ Sirieix-Plenet, J.; Gaillon, L.; e Letellier, P. *Talanta* **2004**, 63, 979.

² Shimizu, S.; Pires, P. A.; e El Seoud, O. A. *Langmuir* **2004**, 20, 9551.

³ El Seoud, O. A. et al. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 313, 296.