

Ordenamento de cadeias, rigidez e desidratação interfacial podem explicar a separação de fase em micelas catiônicas de triflato

Filipe S. Lima (PG)*, Iolanda M. Cuccovia (PQ), José Carlos Bozelli Jr (PG), Shirley Schreier (PQ), Flávio Maximiano (PQ), Hernan Chaimovich (PQ)

Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP)

*filipe.lima@usp.br

Palavras Chave: micela, triflato, diagrama de fase

Introdução

As alterações nas propriedades de micelas causadas por íons dependem da natureza do sal.^[1] Micelas catiônicas cujos contraíons são inorgânicos possuem geometria, normalmente, esférica.^[2] Entretanto, com alguns ânions orgânicos aromáticos são cilíndricas.^[1] Esta diferença pode estar relacionada à formação de pares iônicos entre ânions e surfactantes e à desidratação interfacial micelar.^[1]

O íon não-aromático trifluorometanosulfonato (triflato, Tf) possui alta afinidade pela interface de micelas de dodeciltrimetilamônio (DTA) e induz separação de fase em sistemas DTATf/H₂O.^[3]

Utilizando espalhamento de raios-X de baixo ângulo (SAXS) demonstramos que micelas de DTATf são discoidais. A ligação do Tf na micela induz um aumento no tempo de correlação translacional das cadeias de surfactante na micela e desidratação interfacial, determinados por ressonância paramagnética eletrônica, o que possibilita a geometria e a separação de fase observadas.

Resultados e Discussão

O sistema ternário DTATf/H₂O/NaTf possui diferentes fases, dependendo da temperatura e da concentração de NaTf (Figura 1). A formação do sistema bifásico (Figura 1 B) ocorre apenas se [NaTf] > 0.05 M e está relacionada à alta ligação de Tf na interface micelar.^[3]

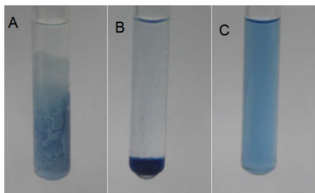


Figura 1. Separação de fase em DTATf/H₂O/NaTf, em [NaTf] = 0.05 M. A) 25 °C. B) 55 °C. C) 72 °C.

A ligação de Tf na interface micelar induz uma geometria discoidal nos agregados de DTATf, uma forma incomum para micelas iônicas, determinada por melhor ajuste com diferentes geometrias da curva de SAXS de DTATf (Figura 2). Adicionalmente, em micelas de DTA, há um aumento no tempo de correlação translacional (τ) de

cadeias no interior micelar devido à presença de Tf, comparado valores obtidos com brometo (Tabela 1), refletindo o maior empacotamento do núcleo micelar.

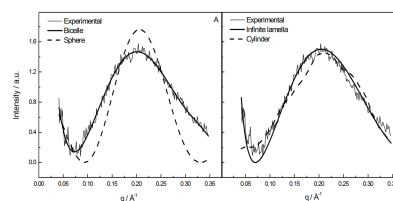


Figura 2. Curva de SAXS de DTATf 0.1 M em água com diferentes ajustes de geometria.

A hidratação, reportada pelo desdobramento hiperfino isotrópico (a_N), da sonda 5MESL incorporada às micelas também é menor em DTATf em comparação ao observado em DTAB.

Tabela 1. τ e a_N de 5MESL em DTAX 0.1 M.

DTAX	Cabeça polar	Cauda	Terminal
Tf	0.05	0.32	0.12
Br	0.25	0.47	0.18

Conclusões

A desidratação de micelas contendo Tf, em conjunto com uma possível formação de par iônico entre o contraíon e o surfactante, permite um maior empacotamento das cadeias nos agregados de DTA. Desta forma, uma geometria de menor curvatura, i.e. discoidal, é energeticamente favorecida. A ligação de Tf na interface micelar, a baixa hidratação interfacial e o alto empacotamento do núcleo hidrofóbico em micelas de DTATf permitem a separação de fase observada anteriormente.^[3]

Agradecimentos

FAPESP, CAPES, CNPq, INCT-FCx e NAP-FCx

[1] Y. Geng, L.S. Romsted, S. Froehner, D. Zanette, L.J. Magid, I.M. Cuccovia, H. Chaimovich, *Langmuir*, 21 (2005) 562-568.

[2] J.E. Brady, D.F. Evans, G.G. Warr, F. Grieser, B.W. Ninham, *J Phys Chem-US*, 90 (1986) 1853-1859.

[3] F.L. Lima, F. S., F.A. Maximiano, I.M. Cuccovia, H. Chaimovich, *Langmuir*, 27 (2011) 4319-4323.