

Determinação da Concentração Micelar Crítica e Parâmetros Termodinâmicos da Micelização de Dodecil Sulfato de Sódio por Calorimetria de Titulação Isotérmica.

Vinicius F. Sciuti^{1*} (IC), Helton J. Wiggers^{1,2} (PG), Carlos A. Montanari^{1,2} (PQ)

*vfsciuti@gmail.com

¹ Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, NEQUIMED-PN <http://www.igsc.usp.br/nequimed>

² Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, NEQUIMED-PN

Palavras Chave: CMC, SDS, ITC, parâmetros termodinâmicos.

Introdução

A micelização de moléculas com caráter anfifílico (surfactantes) acontece na concentração micelar crítica (CMC). As micelas são ótimos modelos para determinação do coeficiente de partição¹. A CMC pode ser determinada juntamente com seus parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH , ΔS) por Calorimetria de Titulação Isotérmica (ITC).² Como ΔG pode ser insensível ao fenômeno da compensação entalpia-entropia a ITC é a técnica de escolha para a determinação de ΔH e ΔS , necessários para revelar as razões TD da eventual falta de sensibilidade de ΔG . Neste trabalho foram determinados a CMC e os parâmetros termodinâmicos da micelização do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) utilizando ITC.

Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados por titulação de uma solução de SDS (90 mM) sobre água e tampão fosfato de sódio 10 mM em pH 7,1. Foram feitas 45 injeções com intervalos de 250 s e velocidade de agitação de 310 rpm em temperaturas de 25 e 31 °C. A Figura 1 mostra o gráfico da entalpia observada vs [SDS].

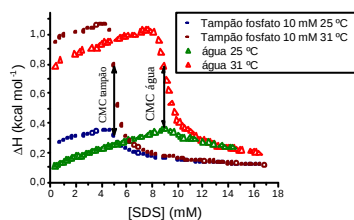


Figura 1. Isotermas das titulações de SDS em água e tampão fosfato de sódio 10 mM

Os valores da variação de entalpia molar antes da CMC (inflexão da curva) representam a soma das energias de solvatação dos monômeros, na quebra e diluição das micelas. Após a CMC, é registrada apenas a diluição das micelas.

A variação da entalpia molar de desmicelização ($\Delta_{desmic}H = -\Delta_{mic}H$) é determinada pela diferença entre os patamares de cada isoterma no valor da CMC.^{2,3} A energia de Gibbs para surfactantes iônicos é obtida por $\Delta_{mic}G = RT(1 + f) \ln(cmc)$ onde f é a razão de contra-íons pelo número de agregação.³ Os valores de CMC e parâmetros termodinâmicos de micelização ($\Delta_{mic}H$, $\Delta_{mic}G$ e $-T\Delta_{mic}S$) são apresentados na Tabela 1.

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Através dos pontos de mínimo da derivada primeira dos termogramas da Figura 1 determinou-se o valor da CMC, pois é neste ponto que ocorre a maior variação de entalpia molar por mol de surfactante. (Figura 2)^{2,3}

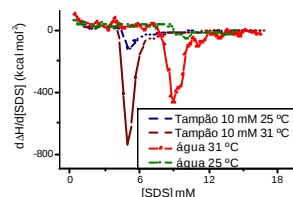


Figura 2. Derivadas primeiras das isotermas para determinação da CMC representada pelos pontos de mínimo das curvas

Tabela 1. CMC (mM) e parâmetros termodinâmicos da micelização de SDS*

	CMC (±0,1)	$\Delta_{mic}G$ (±0,02)	$\Delta_{mic}H$ (±0,001)	$-T\Delta_{mic}S$ (±0,02)
25 °C água	8,9	---	---	---
25°C tampão (10 mM)	4,9	- 6,69	-0,185	-6,50
31°C água	8,9	- 4,48	-0,769	-3,73
31°C tampão (10 mM)	4,9	- 7,23	-0,890	-6,34

* valores em kcal mol⁻¹ ^a valores não determinados

Há, em tampão, favorecimento de $\Delta_{mic}H$ com o aumento da temperatura. A discreta diminuição da contribuição entrópica para a energia livre, não restringe a maior espontaneidade da micelização a 31 °C, controlada entalpicamente. Da solução aquosa para tampão, o controle é essencialmente entrópico.

Conclusões

Os parâmetros termodinâmicos de micelização e a CMC do SDS em diferentes temperaturas e concentrações iônicas foram determinadas por ITC.

A contribuição entrópica, em soluções distintas, para o processo de micelização é superior àquela demonstrada pela entalpia, mas a energia livre, a 31 °C, em tampão, é modificada pela maior variação entálpica ($\Delta\Delta_{mic}H > \Delta\Delta_{mic}S$).

Agradecimentos



¹ Sprunger, L.; Acre, W. E. Jr.; Michael H. *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1808.

² Ropers, M. H.; Czichocki, G.; Brezesinski G. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 5281.

³ Chatterjee, A.; Moulik, S. P.; Sanyal, S. K.; Mishra, B. K.; Puri P. *M. J. Phys. Chem. B.* **2001**, *105*, 12823.