

Efeito do cossoluto $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ na termodinâmica de micelização do brometo de dodeciltrimetilamônio

Paulo F. Ribeiro Ortega* (IC), Jardel F. Duque (IC), Aparecida Barbosa Mageste (PG), Maria do Carmo Hespanhol da Silva (PQ) e Luis Henrique Mendes da Silva (PQ) *paulo.ortega@ufv.br

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

Palavras Chave: Cossoluto, surfatante, micelização.

Introdução

O efeito de eletrólitos na termodinâmica de micelização apresenta diversas aplicações, tais como na atividade de proteínas e na formação de filmes poliméricos. Além disso, eletrólitos são conhecidos por afetarem o processo de agregação dos tensoativos iônicos. Entretanto, o mecanismo do efeito de sais sobre esses diferentes processos ainda é desconhecido. Portanto, o estudo da termodinâmica de micelização do surfatante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio (DTABr) na presença do cossoluto iônico hexanitrocobaltato(III) de sódio ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) fornecerá informações fundamentais sobre a contribuição de interações específicas surfatante-sal no processo de autoagregação. O objetivo deste trabalho é a determinação do efeito do ânion complexo $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ na micelização do DTABr.

Resultados e Discussão

Medidas de condutividade elétrica determinaram a concentração micelar crítica (cmc) e o grau de ionização (α) dos agregados de DTABr. As figuras 1 e 2 mostram a dependência dos valores de α e da cmc x $[\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]]$, respectivamente.

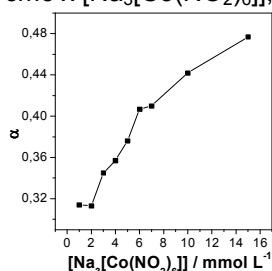


Figura 1. Grau de ionização micelar em função da concentração de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

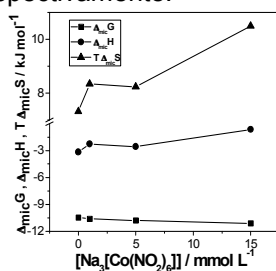


Figura 2. cmc do DTABr em função da concentração de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

O aumento da $[\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]]$ leva a um aumento de α devido à substituição de íons brometo por ânions $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ na dupla camada elétrica micelar (Fig. 1). Interações específicas $\text{DTA}^+[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ estabilizam o agregado micelar, reduzindo o $\Delta_{\text{mic}}G$ de $-10,48$ a $-11,12$ kJ mol^{-1} (Fig. 2). A fim de verificar a contribuição entálpica para o processo de micelização, foram obtidos os $\Delta_{\text{mic}}H$, por microcalorimetria, para o DTABr em diferentes

concentrações de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (Fig. 3).

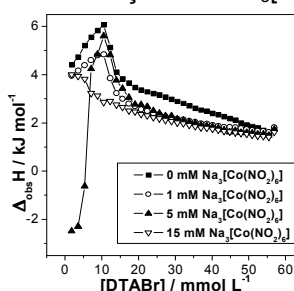


Figura 3. Variação entálpica do processo de micelização do DTABr em diferentes concentrações de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Com o aumento da concentração do cossoluto iônico ocorre a desestabilização entálpica do agregado, possivelmente devido a repulsões eletrostáticas associadas ao ânion $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, que é volumoso e muito polarizável. Desta forma, a interação $\text{DTA}^+[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ é causada pelo aumento entrópico do sistema devido a troca iônica de ânions Br^- por $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ e/ou a liberação das moléculas de H_2O de solvatação das espécies envolvidas na interação. Este aumento da entropia do sistema com o aumento da concentração do cossoluto iônico pode ser observado nos resultados apresentados pela Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos de micelização do DTABr em diferentes concentrações de $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

$[\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]]$ / mmol L^{-1}	$\Delta_{\text{mic}}G$ / kJ mol^{-1}	$\Delta_{\text{mic}}H$ / kJ mol^{-1}	$T \Delta_{\text{mic}}S$ / kJ mol^{-1}
0,0	-10,48	-3,16	7,32
1,0	-10,60	-2,56	8,34
5,0	-10,79	-2,26	8,53
15,0	-11,12	-0,63	10,49

Conclusões

A termodinâmica de micelização do DTABr é afetada pela presença do cossoluto iônico $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ devido a uma interação específica $\text{DTA}^+[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$. Apesar da desestabilização entálpica do agregado com o aumento da concentração de cossoluto, ocorre uma estabilização da micela devido a um ganho da entropia configuracional do sistema. Este é causado pelo aumento no grau de liberdade translacional de íons Br^- e de moléculas de H_2O em solução.

Agradecimentos

CNPq, FAPEMIG, CAPES e INCTAA