

Estrutura da água solubilizada por agregados inversos de brometos de dodeciltrimetilamônio e de didodecildimetilamônio e suas misturas.

Paulo A. R. Pires (TC), Ludmila C. Fidale (PG), Bruno M. Sato (IC), Omar A. El Seoud* (PQ, elseoud@iq.usp.br)

Instituto de Química da USP, São Paulo, Brasil.

Palavras Chave: Micelas inversas; microemulsões água-em-óleo; água interfacial, estrutura de; tensoativos cationicos.

Introdução

Micelas inversas, MIs, tem sido utilizadas como nano-reatores para muitas sínteses,^{1,2} que se processam no seu “poço” aquoso, o que tem contribuído para o interesse no estudo da estrutura da água ali solubilizada. A maioria destes trabalhos foi feita usando o tensoativo aniônico AOT e conclui que esta água apresenta-se estruturada em “camadas” co-existentis.³ Não há estudos sobre a estrutura de água solubilizada em MIs de haletos de didodecildimetilamônio. O presente trabalho visa preencher esta lacuna, investigando a estrutura da água solubilizada por agregados inversos de brometo de dodeciltrimetilamônio, DoMe₃ABr em clorofórmio/n-heptano; brometo de didodecildimetilamônio, Do₂Me₂ABr, em n-heptano e misturas dos dois em n-heptano, por IV de FT e RMN de ¹H.

Resultados e Discussão

As medidas de IV mostraram, após deconvolução das curvas, que, para a banda de ν_{OD} de HOD solubilizada (4% D₂O em H₂O) medida em função da razão molar [água]/[tensoativo], A/T, observa-se a presença de um pico menor em $2375 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ e outro principal em $2521 \pm 7 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo a $92,5 \pm 1\%$ da área total (Fig.1). Aumentando-se A/T, decresce a frequência do pico principal, aumenta sua largura à meia altura, e sua área aumenta linearmente, com coef. correl. = 0,9987 (Fig.2). Os deslocamentos químicos de RMN de ¹H, δ_{obs} , da água solubilizada e dos grupos $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ e $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ de DoMe₃ABr mudam suavemente em função do aumento de A/T. Tendência similar foi observada para a água solubilizada por Do₂Me₂ABr em n-heptano (A/T = 18 a 25), e pela mistura de ambos em n-heptano (A/T = 30 a 47). Os valores de δ_{obs} de DoMe₃ABr, e de misturas de H₂O-D₂O solubilizadas nas MIs deste, com A/T = 12 e 24, foram medidos em função do conteúdo de deutério da nano-gota aquosa. Estes dados foram empregados no cálculo do “fator de fracionamento” ²H/¹H, ϕ_M , da água solubilizada no agregado inverso. Para cada A/T, as curvas do δ_{obs} de HOD; $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$, e $\text{CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3$ versus a fração atômica de deutério na nano-

gota aquosa (χ_D) foram lineares (Fig.3), indicando que $\phi_M = 1$.

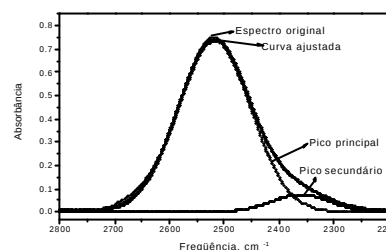


Figura 1. Banda típica de ν_{OD} de HOD e o respectivo ajuste de curva (deconvolução). Solução 0,2 mol/L de DoMe₃ABr em CHCl₃-heptano, A/T = 16; 25 °C.

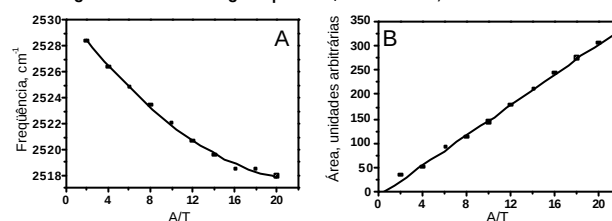


Figura 2. Variação da frequência (A) e da área (B), em função de A/T, para o pico principal da banda de ν_{OD} de HOD. Solução 0,2 mol/L de DoMe₃ABr em CHCl₃-heptano; 25 °C.

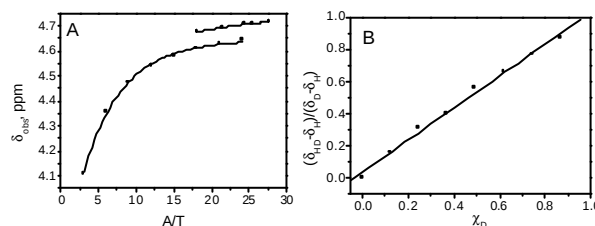


Figura 3. A. Dependência do δ_{obs} de HOD com A/T para DoMe₃ABr (●) e Do₂Me₂ABr (?). B. Cálculo de ϕ_M para o mesmo pico, em DoMe₃ABr, A/T=24; 25 °C.

Conclusões

A ausência de quebras nas grandezas observadas; e o valor unitário de ϕ_M mostram que a água solubilizada em agregados inversos, embora diferente da água “bulk”, parece não co-existir em “camadas” de diferentes graus de estruturação, como sugerido por outros autores.

Agradecimentos

À FAPESP pelo auxílio financeiro, e ao CNPq pelas bolsas de IC e de produtividade em pesquisa.

¹ Uskokovic, V.; Drofenik, M. Adv. Colloid Interface Sci. **2007**, 133, 23.

² Eastoe, J.; Hollamby, M.J.; Hudson, L. Adv. Colloid Interface Sci. **2006** 128-130, 5.

³ Zhou G-W; Li G-Z; Chen W-J *Langmuir* **2002**, 18, 4566.