

Cinética da hidrólise de moléculas orgânicas catalisada por detergente iônico em mistura água/acetonitrila

Chang Yihwa^{a,*} (PQ), Frank H. Quina^b (PQ)

^a Universidade Federal de São João Del Rei, Campus Alto Paraopeba, CP: 131, CEP 36420-000, Ouro Branco-MG

^b Universidade de São Paulo, CP.: 26077, CEP: 05513-970, São Paulo-SP

* chang@ufsj.edu.br

Palavras Chave: cinética micelar, detergente, acetonitrila

Introdução

Muitos efeitos das micelas iônicas podem ser entendidos em termos da concentração local de espécies reativas na superfície micelar. Neste trabalho foram estudadas a hidrólise ácida de 2-(p-octoxifenil)-1,3-dioxolano (OPD) em micelas aniônicas de dodecilssulfato de sódio (SDS) e a hidrólise alcalina do íon N-dodecil-4-cianopiridínio (DCP⁺) em micelas catiônicas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Resultados e Discussão

A velocidade de reação foi monitorada através da formação do produto pelo espectro de absorção. A partir das constantes de velocidade observada e concentração de detergente utilizou-se o modelo de troca iônica na pseudo-fase micelar¹ para calcular os valores de constante de velocidade de segunda ordem e constante de seletividade:

$$k_{obs} = \frac{k_{2w} \cdot [H^+]_w \cdot [1 + (k_{2m} / k_{2w}) \cdot (1/\bar{V}) K_{H/Na} K_s (Na_m / Na_w)]}{(1 + K_s C_D)}$$

Em micelas aniônicas de SDS, há uma mudança na distribuição de reagentes de modo que há uma concentração local maior de H⁺ na superfície da micela de SDS. Assim, ocorre um aumento da velocidade de reação de hidrólise de OPD. Na presença de acetonitrila em meio micelar, a incorporação de OPD diminui. Na simulação das curvas de k_{obs}, a partir da equação acima, Figura 1, observou-se que o coeficiente de incorporação do OPD na micela diminui progressivamente de 180 para 21 M⁻¹ nas concentrações de acetonitrila de 0 - 20 %. Ao mesmo tempo, a constante de velocidade de segunda ordem cai pela metade na mesma faixa de concentração. A solvatação dos grupos metilênicos do soluto e mudanças das propriedades do meio aquoso pela acetonitrila contribuem para a diminuição da incorporação de OPD na micela.

A incorporação de OPD em micelas iônicas de SDS pode ser comparada com o efeito da incorporação de um co-íon anfifílico em micela catiônica². Neste caso, utilizou-se o cátion DCP e micela catiônica de CTAB. Na presença de acetonitrila, o coeficiente de incorporação de DCP diminui de 103 M⁻¹ em água

para 50 M⁻¹ em 20 % de acetonitrila. Verificou-se também que a constante de troca entre monômero (CTA⁺) e pseudo-monômero (DCP⁺) diminui cerca de uma ordem de magnitude. Na presença do co-solvente acetonitrila, as micelas são menores, mais dissociadas e apresentam maior fluidez. As mudanças provocadas na estrutura da micela pela acetonitrila afetam pouca a velocidade de entrada dos solutos na micela. No entanto, aumentam significativamente a velocidade de saída do soluto do agregado, o que acaba determinando a mudança da seletividade.

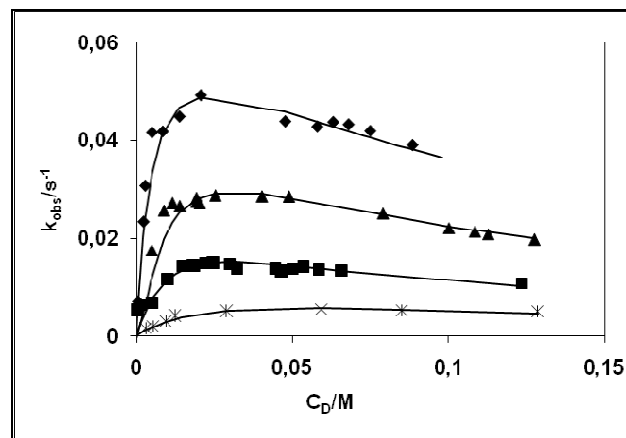


Figura 1. Efeito da concentração de SDS sobre k_{obs} para hidrólise, catalisada por ácido, de OPD em (♦) 0 %, (▲) 5 %, (■) 10 % e (*) 20 % de acetonitrila.

Conclusões

A acetonitrila afeta a solvatação da cadeia hidrocarbônica do detergente e, junto com a mudança de polaridade do meio aquoso, diminui a incorporação de co-íons no agregado micelar. Acetonitrila também modifica a estrutura micelar de modo a alterar a seletividade entre moléculas orgânicas.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq

¹ Bunton, C. A.; Nome, F. J.; Quina, F. H.; Romsted, L. S. *Acc. Chem. Res.*, **1991**, 24, 357.

² Miola, L.; Abakerli, R. B.; Ginani, M. F.; Berci Filho, P.; Toscano, V. G.; Quina, F. H. *J. Phys. Chem.*, **1983**, 87, 4417.