Efeito da adição de ânions sobre a solubilidade da água e velocidade de reações orgânicas em micelas reversas dipolares iônicas

Franciane Dutra de Souza* (PG), Elder Correia Leopoldino (IC), Faruk Nome (PQ).

franciane_dutra@hotmail.com

Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Química.

Palavras Chave: *micela reversa, efeito salino, w_0 máximo, hidrólise BDNPP*.

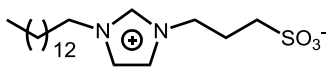
Introdução

Micelas reversas são formadas pela combinação de surfactante, solventes apolares e pequenas quantidades de água e suas propriedades são dependentes da razão w_0 = [água]/[surfactante]. Uma das características principais das micelas reversas é o valor de w_0 máximo que pode ser obtido e este é influenciado pela estrutura do surfactante, solvente e presença de aditivos como co-surfactantes e sais dissolvidos.[1]

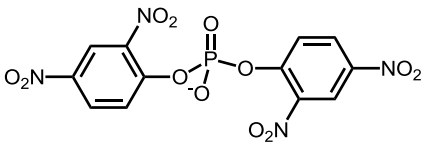
As micelas reversas podem alterar a velocidade de reações orgânicas através da concentração dos reagentes em determinada região da micela e também pela variação do w_0.

Buscando-se compreender a influência de ânions no valor de w_0 máximo e na velocidade de reações orgânicas em micelas reversas de 3-(1-tetradecil-imidazólio-3-il)propano-1-sulfonato (ImS3-14), estudou-se a variação do w_0 máximo em diferentes concentração de NaCl e $NaClO_4$ e a reação de hidrólise básica do bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) na presença de de NaCl e $NaClO_4$.

ImS3-14



BDNPP



Resultados e Discussão

A variação da solubilidade máxima da água na presença dos sais NaCl e $NaClO_4$ foi acompanhada por UV/Vis através da adição de alíquotas de solução salina aquosa a uma solução do surfactante ImS3-14 0,05 M em $CHCl_3$. A reação de hidrólise do BDNPP (2,0 x 10^{-5} M) em micelas reversas de ImS3-14 0,05 M em $CHCl_3$, na presença de NaCl e $NaClO_4$ 0,05 M e NaOH 0,1 e 0,32 M, foi acompanhada cineticamente por espectroscopia UV-Vis em 360 nm, a 25 ºC.

O adição de sal aumenta a solubilidade da água nas micelas reversas até atingir um valor máximo, a partir do qual a solubilidade diminui (Figura 1). A adição de sais é responsável pela redução da repulsão eletrostática entre os grupos iônicos do surfactante e por tornar o filme interfacial mais estável. Os valores obtidos indicam que o ânion perclorato interage melhor com a interface micelar devido a sua baixa hidratação e menor volume.

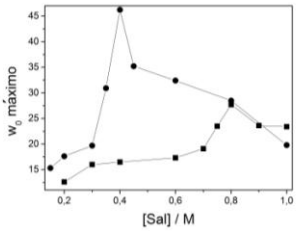


Figura 1. Variação da solubilidade máxima de soluções aquosas de (●) $NaClO_4$ e (■) NaCl em função da concentração de sal.

A variação da velocidade de hidrólise do BDNPP em função do w_0 e do tipo de sal está apresentada na Figura 2. Observa-se que os valores são aproximadamente constantes em w_0 pequenos que pode estar relacionado ao fato do BDNPP ser um substrato aniônico e o surfactante possuir uma carga negativa; dessa forma a molécula do BDNPP preferirá alojar-se no *core* aquoso da micela, distante da carga negativa do surfactante. Observou-se também que a presença de ânions ClO_4^-, que interagem melhor com a interface, exercem maior efeito sobre a velocidade de reação pois deslocam os íons hidróxidos da interface para o *core* micelar, onde ocorre a reação.

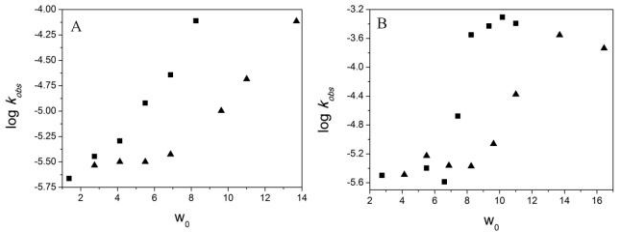


Figura 1. log k_{obs} obtidos para a hidrólise básica do BDNPP na presença de (A) NaCl 0,5 M e (B) $NaClO_4$ 0,5M em função do w_0. (■) 0,32 M e (▲) 0,1 M NaOH.

Conclusões

A presença dos ânions cloreto e perclorato alteraram o valor de w_0 máximo e a velocidade de hidrólise básica do BDNPP, sendo as variações mais acentuadas obtidas na presença de ClO_4^-.

Agradecimentos

Capes & INCT – Catálise.

[1] De, T. K.; Maitra, A. *Advances in Colloid and Interface Science* **1995,** *59*, 95.