

Água como solvente

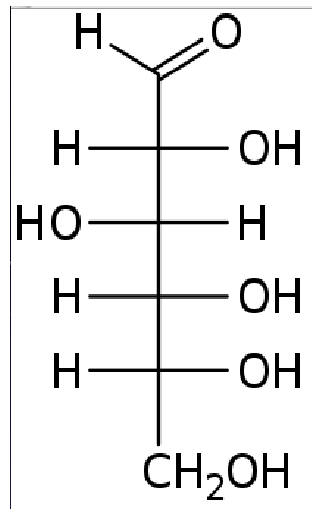
# Água como solvente

- Água é chamada de "solvente universal"
- Sendo polar, é um bom solvente de substâncias hidrofílicas mas não de substâncias hidrofóbicas.
- Solubilidade depende da capacidade de moléculas de uma substância interagirem com água, com a mesma intensidade que as próprias moléculas de água.
  - Existe sempre contribuição entrópica a favor da dissolução mútua de quaisquer substâncias.
  - Quando as forças intermoleculares são irrelevantes, predomina a entropia: todos os gases e vapores são mutuamente miscíveis.
- Se uma substância não se associa fortemente com moléculas de água, suas moléculas são empurradas para fora da água e ela não se dissolve.
- Água não repele substâncias hidrofóbicas
  - Forças de van der Waals entre uma molécula de água e uma molécula de metano são iguais às forças entre duas moléculas de metano., mas muito inferiores às forças entre duas moléculas de água.
- A solubilidade de uma substância em água depende da sua capacidade de interagir, através de grupos específicos, com as moléculas de água.

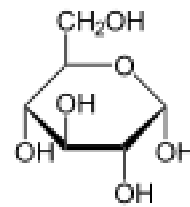
# Sais

	Bromide $\text{Br}^-$	Carbonate $\text{CO}_3^{2-}$	Chloride $\text{Cl}^-$	Chlorates $\text{ClO}_3^-$	Hydroxide $\text{OH}^-$	Nitrate $\text{NO}_3^-$	Oxide $\text{O}^{2-}$	Phosphate $\text{PO}_4^{3-}$	Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$	Dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
Aluminium $\text{Al}^{3+}$	S	X	S	S	I	S	I	I	S	I
Ammonium $\text{NH}_4^+$	S	S	S	S	S	S	X	S	S	S
Calcium $\text{Ca}^{2+}$	S	I	S	S	sS	S	sS	I	sS	I
Copper(II) $\text{Cu}^{2+}$	S	I	S	S	I	S	I	I	S	I
Iron(II) $\text{Fe}^{2+}$	S	I	S	S	I	S	I	I	S	I
Iron(III) $\text{Fe}^{3+}$	S	X	S	S	I	S	I	I	sS	I
Magnesium $\text{Mg}^{2+}$	S	I	S	S	I	S	I	I	S	I
Potassium $\text{K}^+$	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Silver $\text{Ag}^+$	I	I	I	S	X	S	I	I	sS	I
Sodium $\text{Na}^+$	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
Zinc $\text{Zn}^{2+}$	S	I	S	S	I	S	I	I	S	I
	Bromide $\text{Br}^-$	Carbonate $\text{CO}_3^{2-}$	Chloride $\text{Cl}^-$	Chlorates $\text{ClO}_3^-$	Hydroxide $\text{OH}^-$	Nitrate $\text{NO}_3^-$	Oxide $\text{O}^{2-}$	Phosphate $\text{PO}_4^{3-}$	Sulfate $\text{SO}_4^{2-}$	Dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

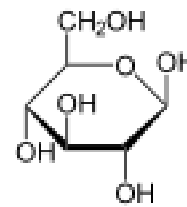
# Glicose: isômeros dependem do solvente



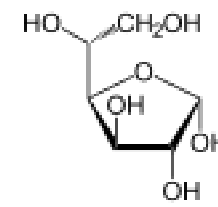
A cadeia aberta é termodinamicamente instável e **tautomeriza** nas formas cíclicas. Os quatro isômeros cíclicos se interconvertem (**mutarotação**) atingindo uma relação estável  $\alpha:\beta$  36:64.



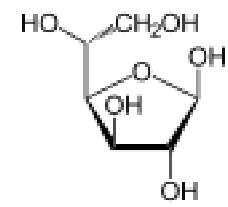
$\alpha$ -D-  
Glucopyranose



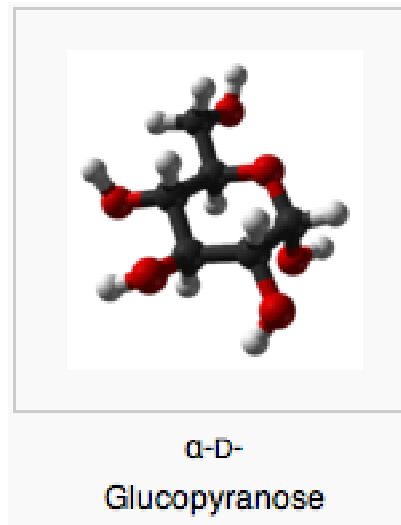
$\beta$ -D-  
Glucopyranose



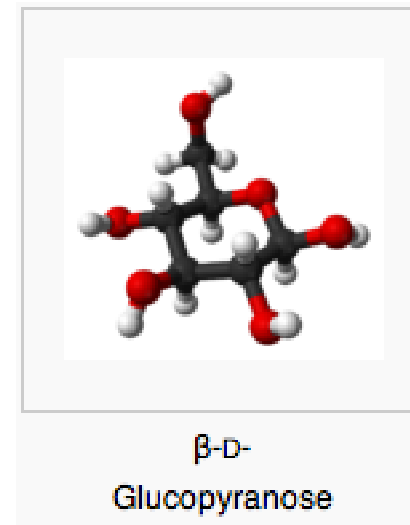
$\alpha$ -D-  
Glucofuranose



$\beta$ -D-  
Glucofuranose



$\alpha$ -D-  
Glucopyranose



$\beta$ -D-  
Glucopyranose

- Em soluções, a forma de cadeia aberta (D ou L) coexiste em equilíbrio com os isômeros cíclicos.
- Em soluções **aquosas**, as formas piranose predominam (>99%), a forma de cadeia aberta corresponde a 0,25% e as furanoses são irrelevantes.
- O anel resulta da adição nucleofílica entre aldeído e hidroxila em C-4 ou C-5 formando semi-acetal.
- A frequência de tombamento de glicose em água (medida por RMN) é muito mais baixa que a de glicose metilada.
  - evidência da inserção de glicose na rede de moléculas de água.

# Glucopiranoses

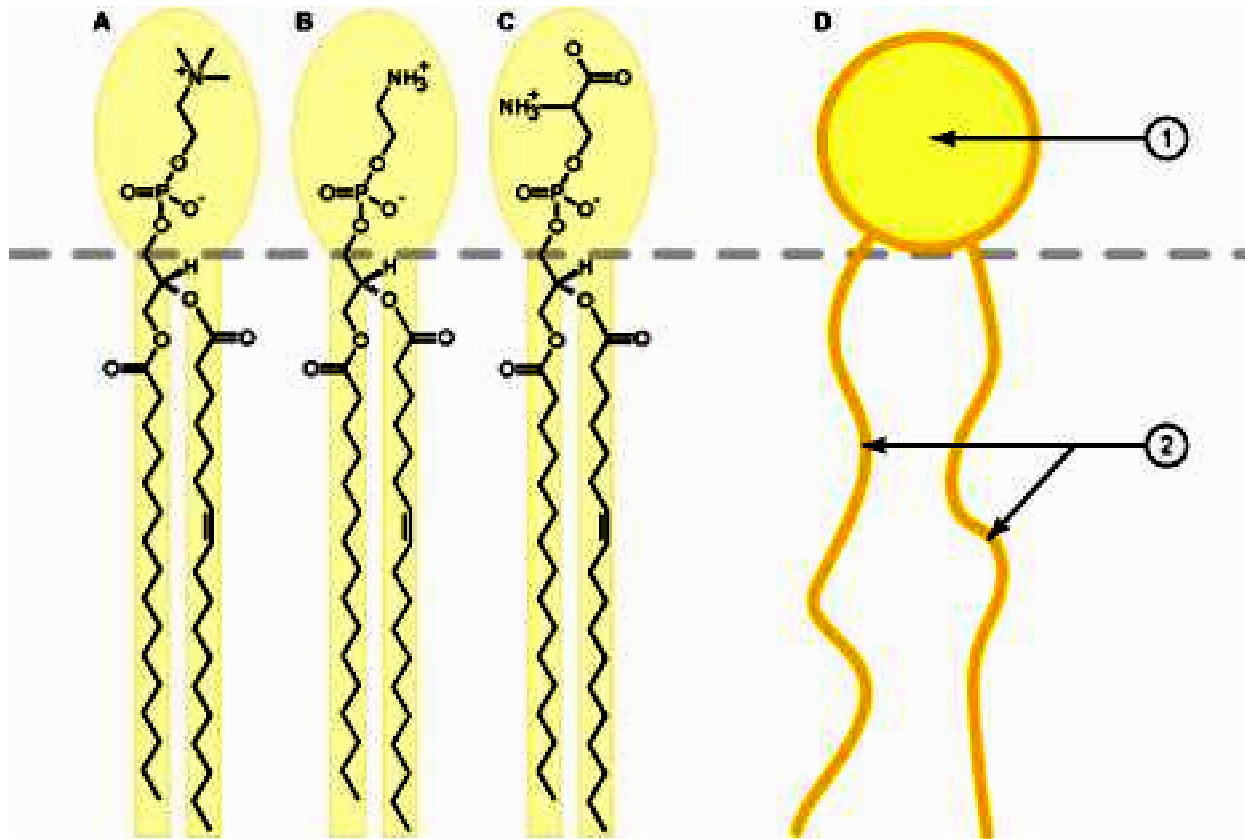
- As formas glucopiranosose predominam em solução e são as únicas observadas em estado sólido.
- São muito solúveis em água e ácido acético, pouco solúveis em metanol e etanol.
- Fundem a 146°C ( $\alpha$ ) e 150°C ( $\beta$ ).
- O hexanel assume formas de barco ou cadeira (como o ciclo-hexano).
- Qual é a causa da preferência dos seres vivos pela glicose, na evolução?
  - Hexose é menos suscetível às reações de glicação e glicosilação, que inativam proteínas e são associadas ao diabetes.

# PEO



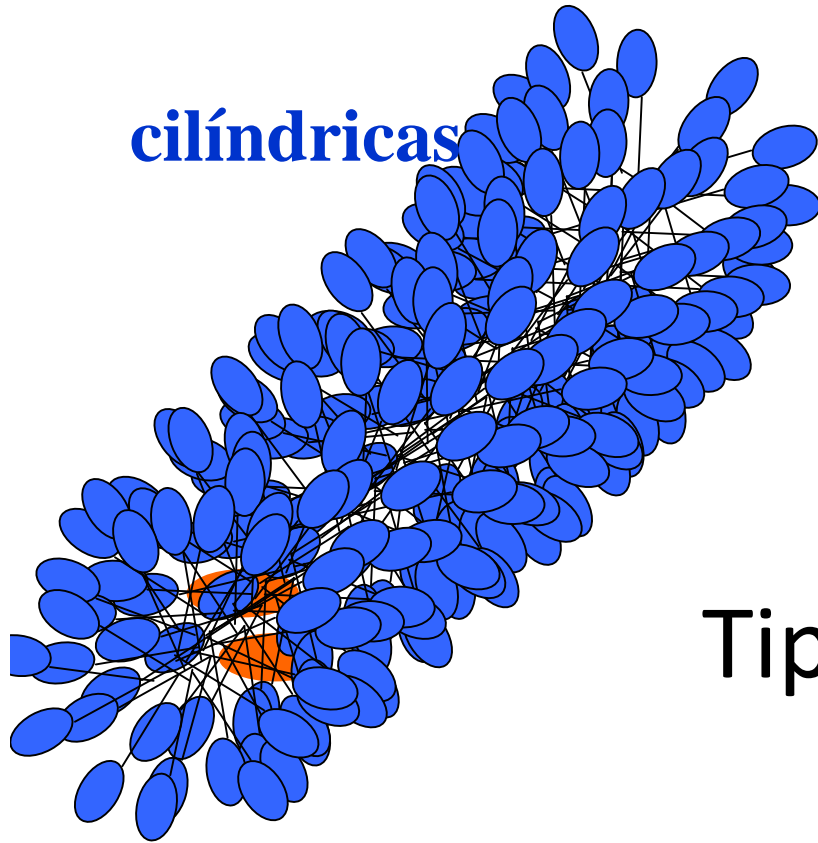
- Poli(óxido de etileno), poli(etileno glicol)
- Os H terminais podem ser substituídos.
- Alta solubilidade
  - Diminui em temperaturas elevadas.
- Alquil-PEOs são anfifílicos, tensoativos não iônicos.
- Formam micelas, cristais líquidos e lipossomas.

# Compostos anfifílicos

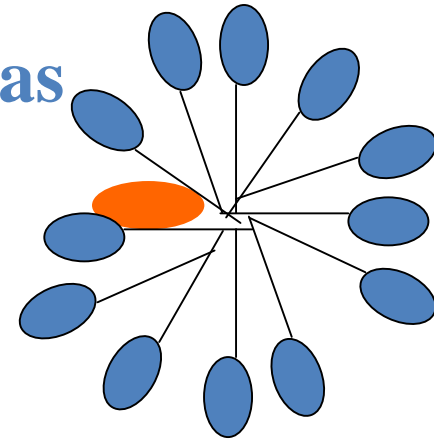




**cilíndricas**

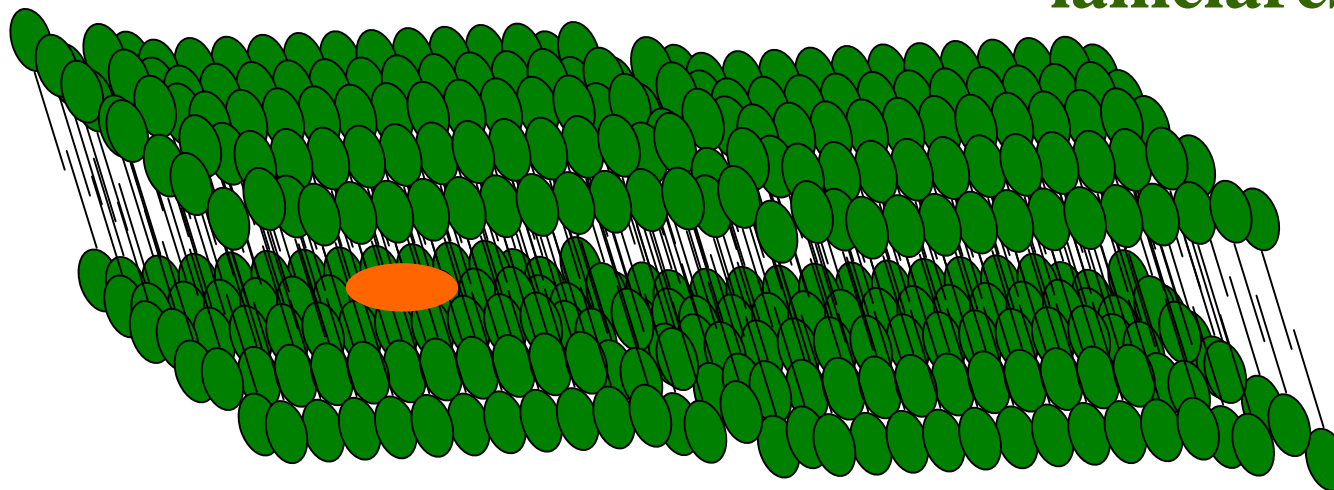


**esféricas**

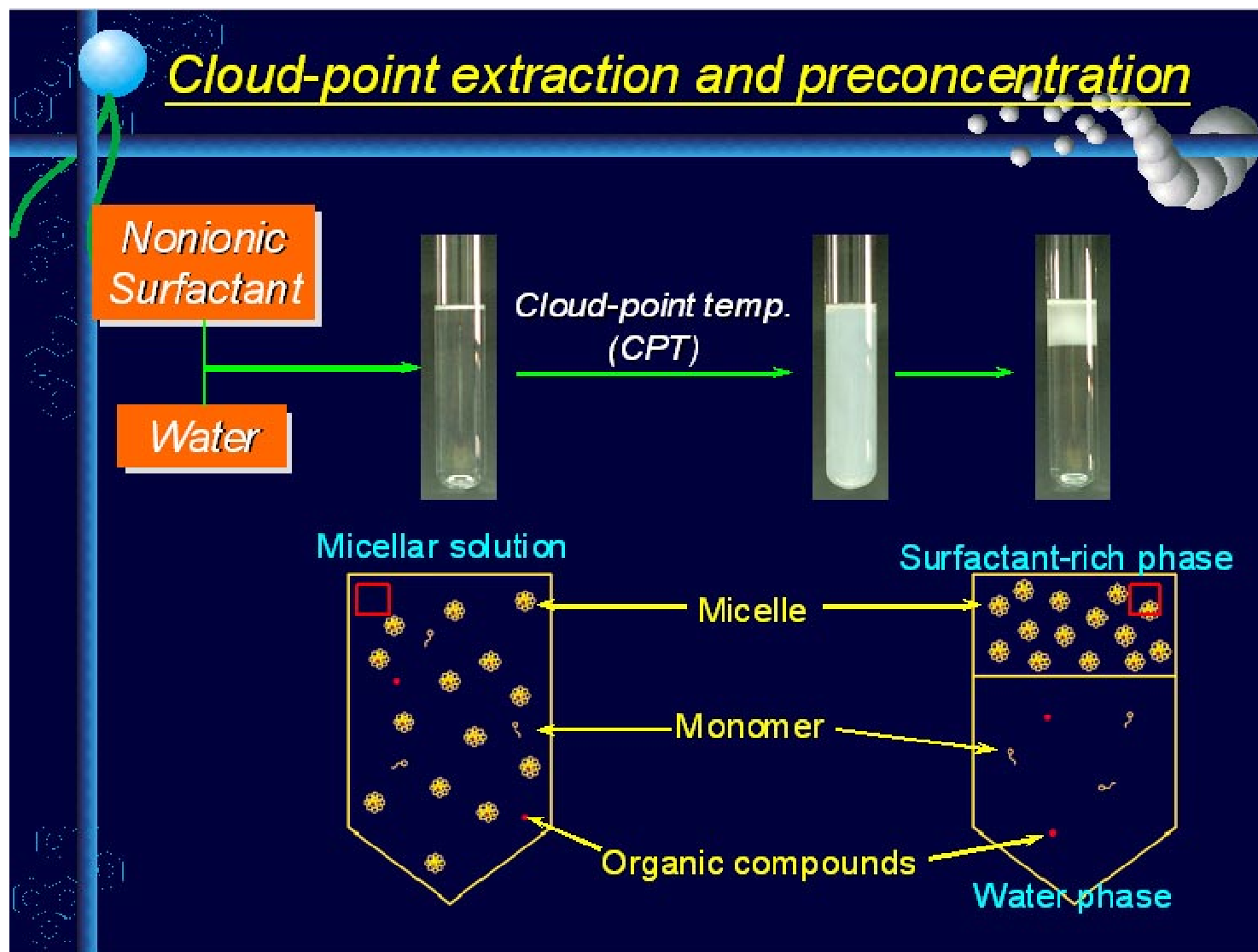


## Tipos de micelas em água

**lamelares**

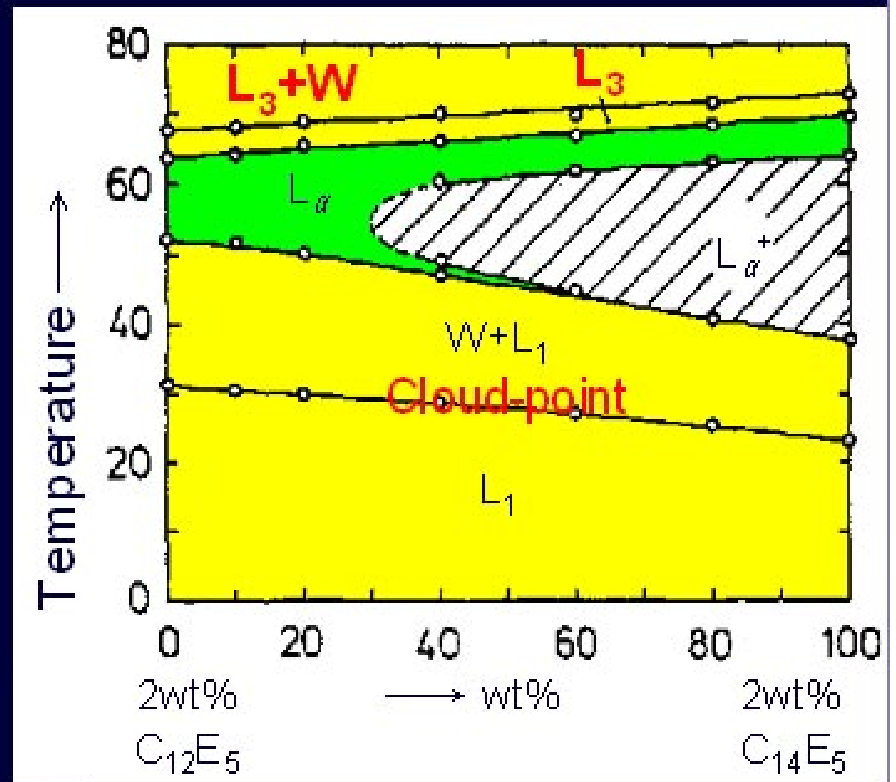
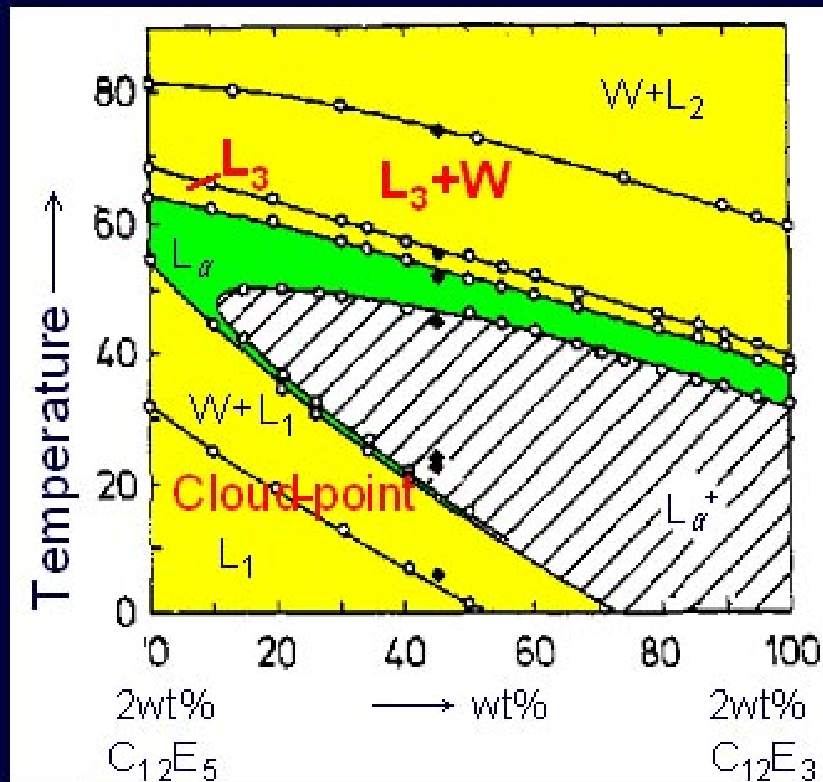


Solubilidade de tensoativos etoxilados diminui com o aumento da temperatura.

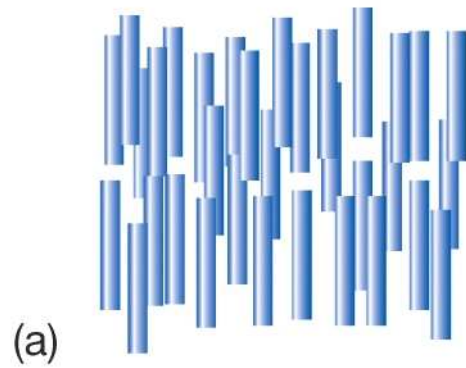


# Phase behavior – Nonionic Surfactant

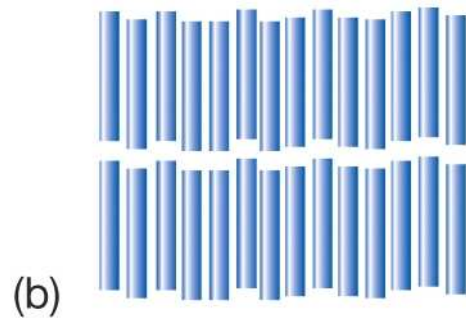
## ➤ Surfactant type v.s. temperature



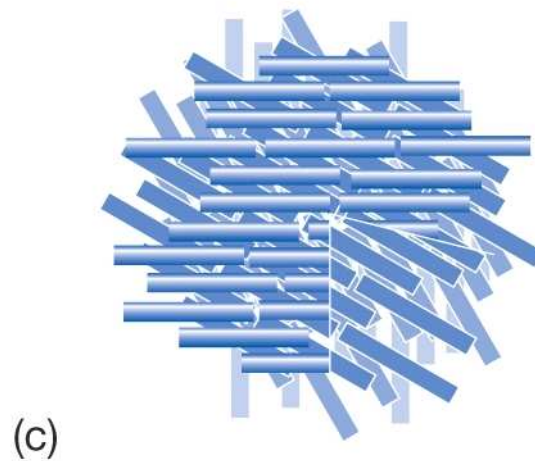
R. Strey (1992)



Fase nemática



Fase esmética



Fase colestérica  
(arranjo helicoidal,  
quiralidade)

# Phase Behavior and Structure of the Sodium Dodecyl Sulfate/Benzyl Alcohol/Water System

Rong Guo, Liu Tianqing, and Yu Weili  
Langmuir; **1999**; 15(2) pp 624 - 630

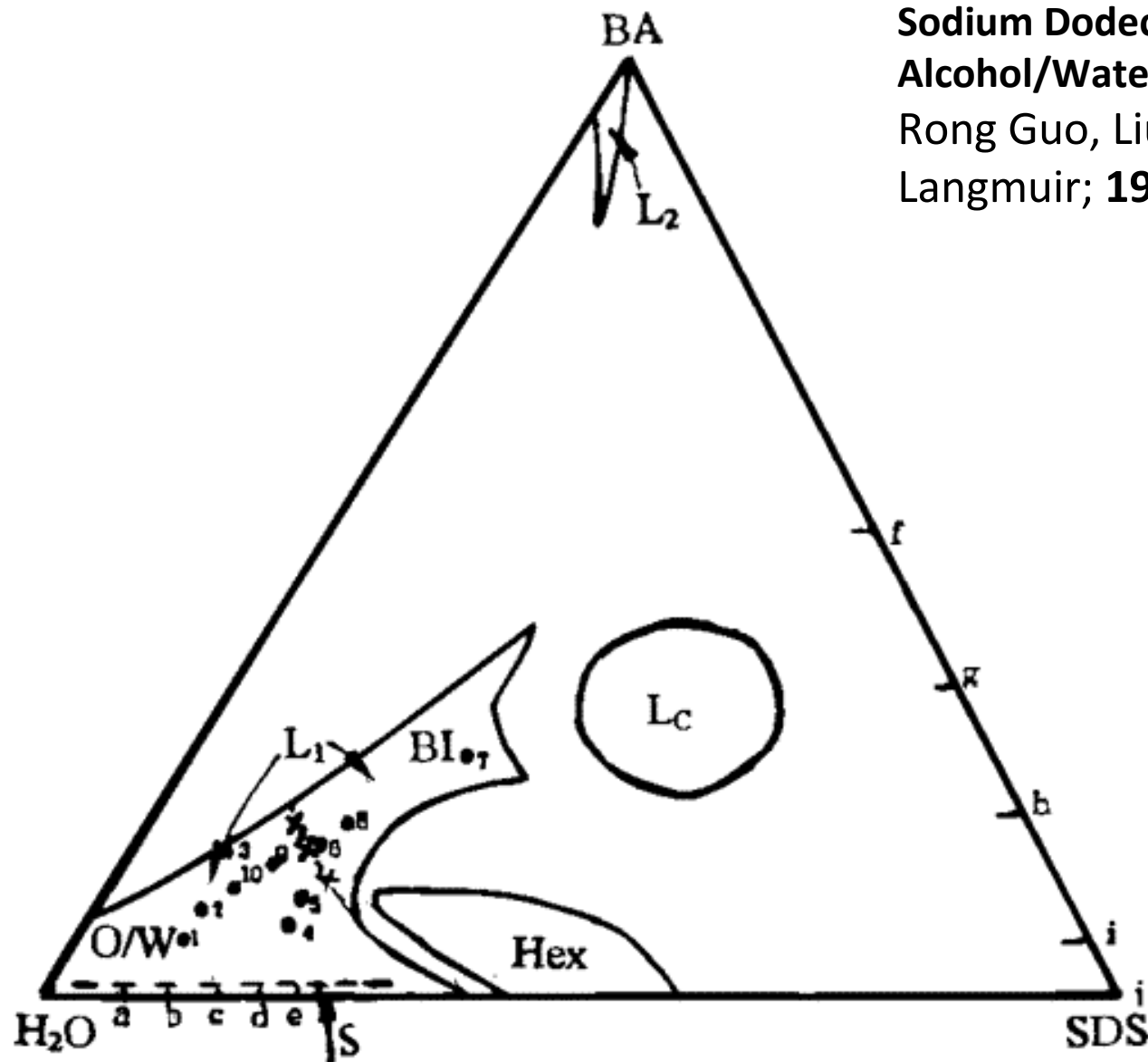


Figure 1 Partial diagram of the SDS/BA/H<sub>2</sub>O system. L<sub>1</sub>, isotropic region consisting of rod (S), O/W, and bicontinuous structure (BI); L<sub>2</sub>, W/O microemulsion; L<sub>c</sub>, lamellar liquid crystal; Hex, hexagonal liquid crystal.

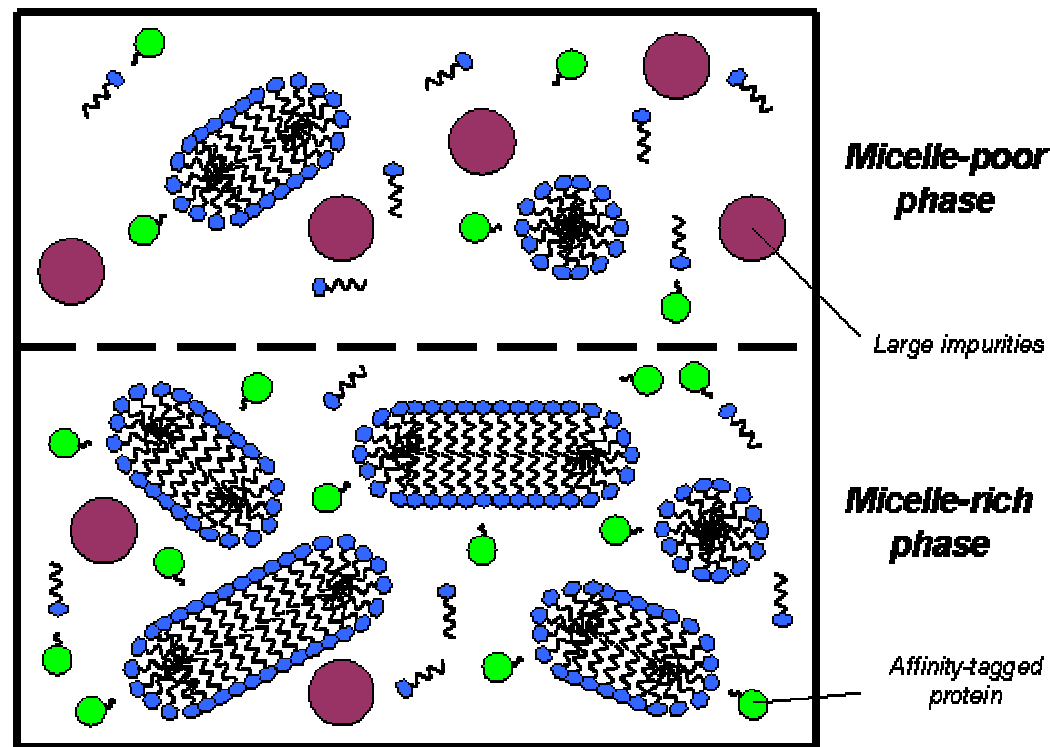


# Niosomas

- Slower release of cephalosporin drugs in niosomes of nonionic surfactant.
  - Du, Mei-ju; Wang, Ya-ting; Zhao, Feng-lin; Li, Na; Li, Ke-an. Department of Chemistry, Shangqiu Normal University, China
  - Huaxue Yanjiu 16 (2005), 67-70.
- Niosomes were prepd. from a series of **nonionic surfactants** by sonication method. The entrapment behavior of prepd. niosomes for some water-sol. **cephalosporin** drugs and the factors which affected the entrapment efficiency were investigated. TEM was used to characterize the morphol. and size of the niosome. The results show that the niosomes are mainly spherical in shape. In simulated gastric and intestinal fluid, a **slow release rate** of the entrapped drugs was obsd.

# Separação de fases e partição de proteínas

- [http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322004000400003&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0104-66322004000400003&script=sci_arttext)



[http://web.mit.edu/dicwanggroup/member\\_lam.shtml](http://web.mit.edu/dicwanggroup/member_lam.shtml)

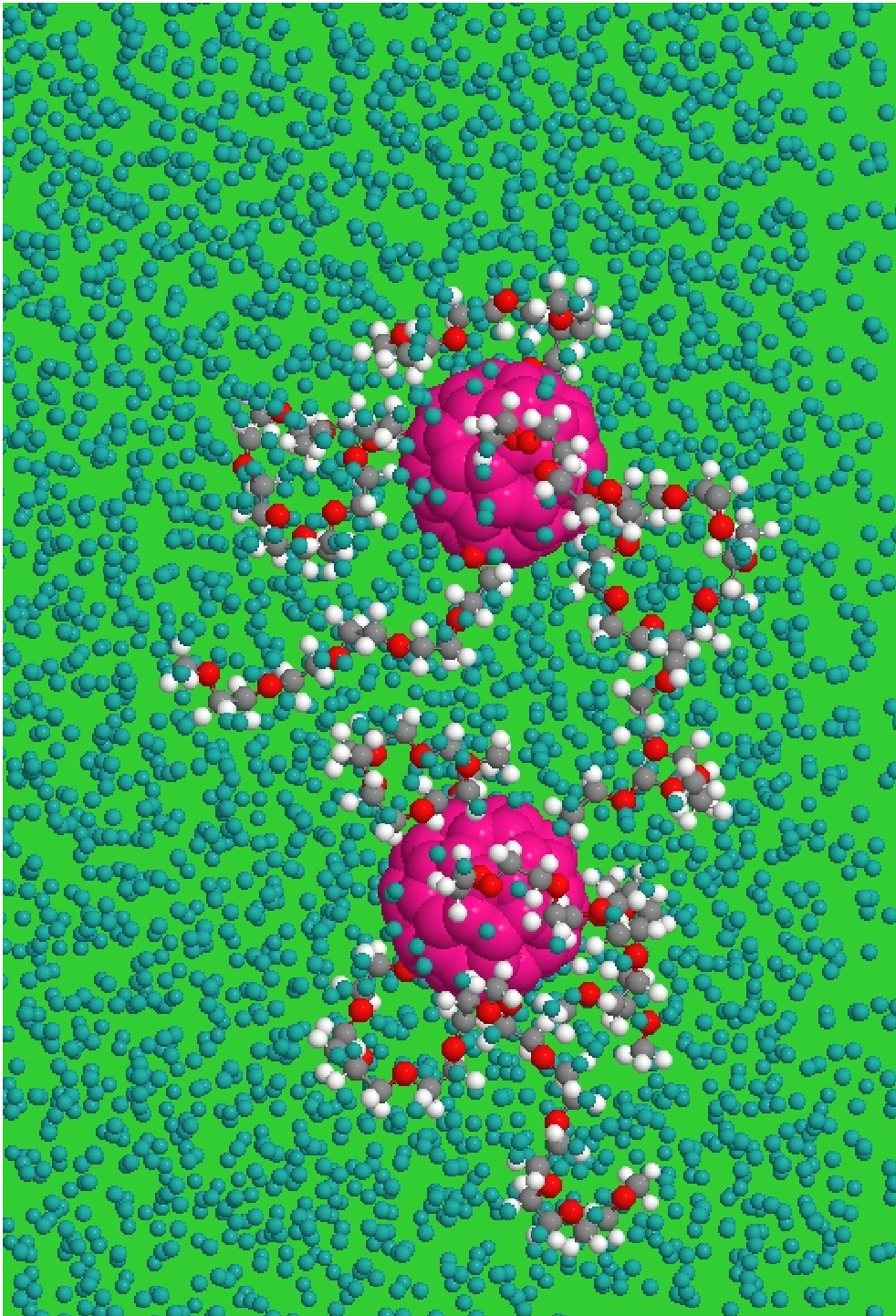
# Estruturas formadas com tensoativos

- <http://www.youtube.com/watch?v=04SP8Tw3htE>



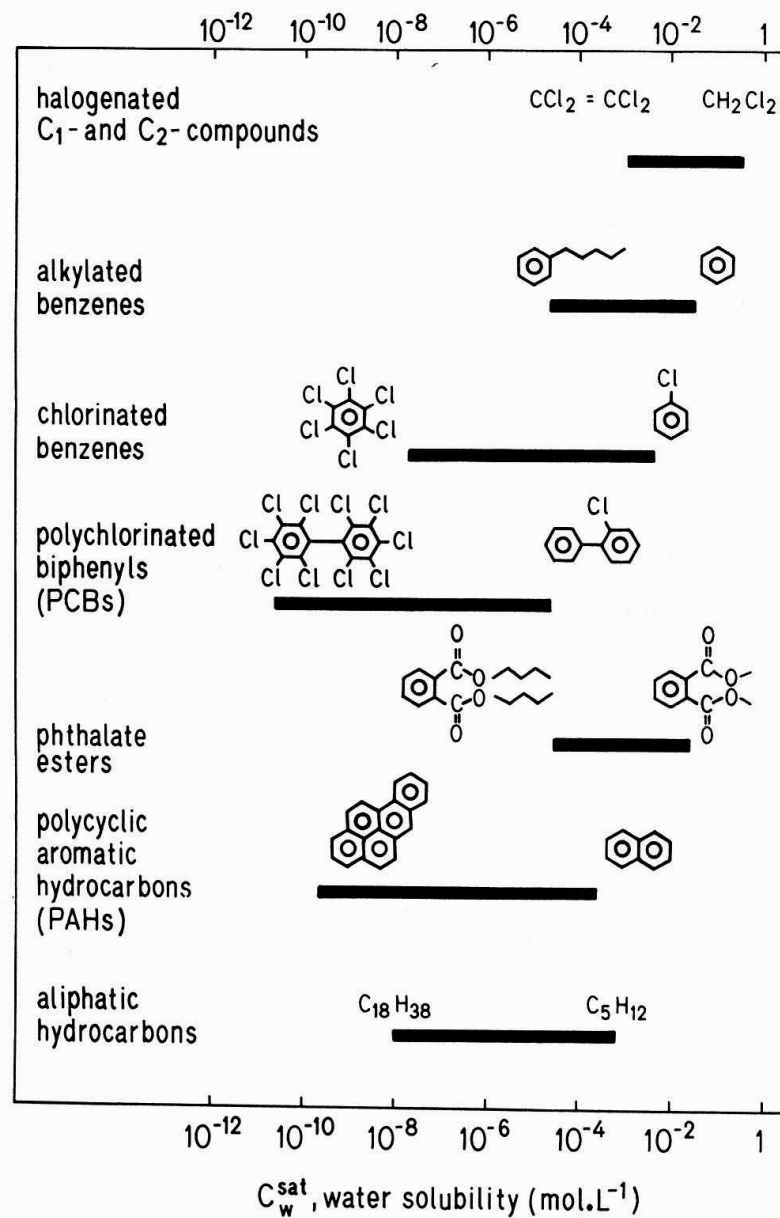
# Fullereno enxertado com cadeias de PEO

- "...simulation based on the pairwise interactions of bare fullerene and PEO modified fullerenes shows a complete phase separation for bare fullerenes in water and an evenly distributed chainlike clusters for PEO modified fullerenes, which agrees with the experimental observation of PEO-enhanced solubility for fullerenes in water."  
Bedrov, Langmuir (2005)



# Em compostos apolares

- Apesar das interações não-competitivas, solubilidades podem ser significativas.



**Figure 5.1** Ranges in water solubilities ( $C_w^{\text{sat}}$ ) of some important classes of organic compounds.

**Table 5.3** Enthalpic ( $H_{rw}^E$ ) and Entropic ( $S_{rw}^E$ ) Contributions to the Excess Free Energy of a Series of Organic Compounds in Saturated ("Sat") and Dilute ("Dil") Aqueous Solution at 20 to 25°C. The Compounds are Ordered by Increasing Size Expressed by Their Molar Volume

Compound	Molar Volume <sup>a</sup> (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	$G_{rw}^E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$H_{rw}^E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) Sat <sup>b</sup> /Dil <sup>c,d</sup>	$T \cdot S_{rw}^E$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) Sat/Dil
Trichloromethane	81	17	-2/3	-19/-20
Benzene	89	19	2/4	-21/-23
2-Butanone	90	8	-7/-5	-15/-13
Trichloroethene	90	22	-4/2	-26/-20
Phenol	90	10	1/8	-9/-2
Aniline	91	12	2	-10
Tetrachloromethane	97	23	-4/-2	-27/-25
Tetrachloroethene	102	27	-5/3	-32/-24
Benzaldehyde	102	19	4/10	-15/-9
4-Methylphenol	103	13	2/11	-11/-2
Diethylether	104	18	-20/-14	-31/-25
Benzylalcohol	104	12	-7	-19
Methylbenzene	106	23	2/6	-21/-17
2-Pentanone	106	11	-7	-19
Diethylsulfide	108	18	-1/-1	-19/-19
1-Pentanol	109	13	-8	-21
n-Pentane	116	29	-2	-31
1,4-Dimethylbenzene	123	26	3/9	-23/-16
Naphthalene	130	28	9/12	-19/-16
n-Hexane	132	32	-0	-32
1,3,5-Trimethylbenzene	139	29	8	-21
n-Propylbenzene	139	29	2	-27
1-Octanol	158	23	-3	-26
n-Octane	164	40	6	-34
Hexachlorobenzene	167	43	11/27	-32/-16
Phenanthrene	171	36	17/46	-19/+10!
Anthracene	171	37	20/43	-17/+6!
Benzo(a)pyrene	223	48	25/61	-23/+13!

Enthalpy:

For small molecules, enthalpy term is small ( $\pm 10$  kJ/mol)

Only for large molecules is enthalpy significant (positive)

Entropy:

Entropy term is generally unfavorable

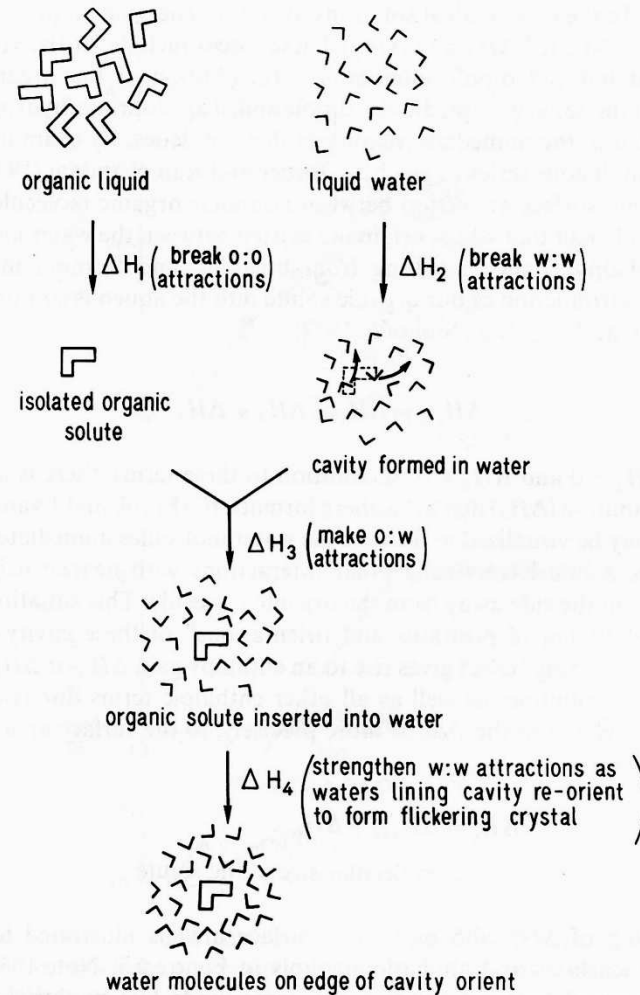
Seems odd?

Water forms a "flickering crystal" around the compound, which fixes both the orientation of the water and of the organic molecule

# Solubilização

A dissolução de uma substância orgânica em água envolve as seguintes etapas:

- quebra de ligações intermoleculares soluto-soluto
- quebra de ligações intermoleculares solvente-solvente
- formação de uma cavidade suficientemente grande para acomodar o soluto
- vaporização do soluto para dentro da cavidade
- formação de ligações intermoleculares soluto-solvente
- reforma das ligações solvente-solvente e reestruturação do solvente.



**Figure 5.2** Schematic representation of the various enthalpies involved when dissolving a neutral organic molecule in water.

# Efeito de sais na solubilidade

A solubilidade de moléculas orgânicas neutras diminui quando a salinidade da água aumenta (o coeficiente de atividade do soluto aumenta).

$$\gamma_{iw,salt} = \gamma_{iw} \cdot 10^{+K_i^s [salt]_{tot}}$$

typical seawater  
[salt] = 0.5M

$K^s$  = constante salina de Setschenow (depende do composto e do sal).  
[salt] = molar concentration of total salt.

$$K_{i,seawater}^s \cong \sum_k K_{i,saltk}^s \cdot x_k$$

A adição de sal torna mais difícil para o composto orgânico encontrar uma cavidade para alojar-se, porque as moléculas de água que estão ocupadas com os íons não formam as cavidades.

# pH pode aumentar a solubilidade aparente

O efeito do pH depende da estrutura do soluto.

**Se** o soluto participa de reações ácido-base, o pH é vital para determinar a solubilidade em água.

A forma ionizada tem solubilidade muito maior do que a não-ionizada.

Exemplo: estearato de sódio é muito mais solúvel que o ácido esteárico.

A solubilidade aparente é maior porque ela compreende as formas ionizada e não-ionizada.

A solubilidade intrínseca da forma neutra não é afetada.

*(de um arquivo da Univ. Rutgers)*

## Matéria orgânica dissolvida (DOM) pode aumentar a solubilidade *aparente*

Moléculas orgânicas solúveis são locais nos quais outras moléculas orgânicas se localizam

$$C_{\text{sat,DOM}} = C_{\text{sat}} (1 + [\text{DOM}]K_{\text{DOM}})$$

[DOM] = concentração de DOM em água, kg/L

$K_{\text{DOM}}$  = DOM/coeficiente de partição na água.

Mas a solubilidade intrínseca não é afetada.



# Efeito de co-solventes na solubilidade

- Presença de co-solvente pode aumentar a solubilidade de substâncias hidrofóbicas.
- Co-solventes podem ter efeitos dramáticos
- Exemplos:
  - Efluentes industriais
  - Etanol combustível
  - Sistemas engenheirados para a remediação de solos e águas.
  - HPLC

# Dois casos

- Solutos pouco solúveis
- Solventes completamente miscíveis em água
  - Metanol, etanol, propanol, acetona, dioxano, acetonitrila, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, glicerol...
  - O que eles têm em comum
- "Hidrotrópicos", usados na formulação de produtos baseados em tensoativos.
  - Colocando-se álcool em um detergente líquido (de pia), esse fica mais transparente.

# Em geral

- A solubilidade aumenta exponencialmente à medida que a fração de co-solvente aumenta.
- É preciso ter 5-10 % (volume) de co-solvente para perceber um efeito.
- A extensão do aumento da solubilidade depende do tipo de co-solvente e do soluto.
  - O efeito é maior para solutos grandes e não-polares.
  - Efeito de co-solventes mais "orgânicos" é mais pronunciado.  
propanol>etanol>metanol

# Exercícios

1. Como se observa a interconversão das formas isoméricas da glicose? Qual é a origem da palavra *mutarrotação*?
2. Encontre uma patente de aplicação de estruturas ou fases formadas com tensoativos não-iônicos. Procure mostrar claramente a relação entre a estrutura do tensoativo e a aplicação.
3. Assista o vídeo <http://www.youtube.com/watch?v=vGz-qDE3Go4&NR=1> e descreva um método de preparação de lipossomas, com suas vantagens e desvantagens.
4. Identifique um alimento, produto de higiene ou outro produto de consumidor que contenha água e um co-solvente. Qual pode ser o papel do co-solvente, nesse produto?