

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**HIDRÓLISE ÁCIDA DE ACETAIS EM PRESENÇA DOS
SURFACTANTES DODECIL SULFATO DE SÓDIO (SDS)
E DODECIL FOSFATO DE SÓDIO (NaDDP)**

**TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"**

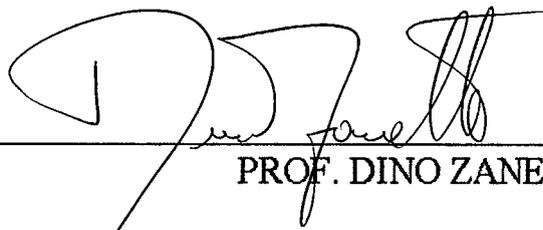
ÂNGELO ADOLFO RUZZA

**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
AGOSTO - 1992**

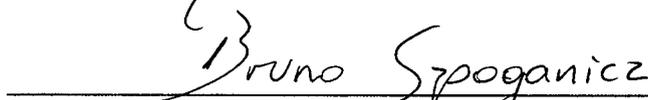
HIDRÓLISE ÁCIDA DE ACETAIS EM PRESENÇA DOS
SURFACTANTES DODECIL SULFATO DE SÓDIO (SDS)
E DODECIL FOSFATO DE SÓDIO (NaDDP)

ÂNGELO ADOLFO RUZZA

ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO ORIENTADO E MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA

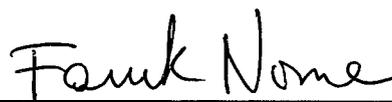


PROF. DINO ZANETTE, Ph.D.

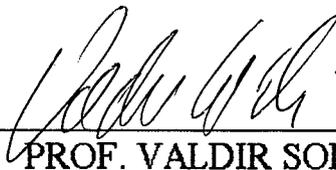


PROF. BRUNO SPOGANICZ, Ph.D.

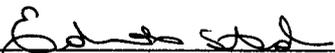
BANCA EXAMINADORA



PROF. FARUK J. NOME AGUILERA Ph. D.



PROF. VALDIR SOLDI, Ph. D.



PROF. EDUARDO STADLER, Ph. D.

Aos meus pais, Olídio e Laura
(in memorium) e aos meus
irmãos que me ajudaram a
chegar até aqui.

A minha esposa Cristiane e
a minha filha Nicolle.

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dino Zanette, pela incansável assistência e orientação durante toda a realização deste trabalho.
- Ao professor Faruk Nome, pela co-orientação na execução deste trabalho.
- A banca examinadora.
- Aos professores e funcionários do curso de Pós-Graduação e Graduação pela colaboração.
- Agradecimentos a todos os colegas, especialmente: Clóvis, Valdir, Edésio, Niero, Geraldo, Aloir, Ieda, Vanilde e Heliete.
- Aos colegas de laboratório pelos incentivos nos momentos difíceis: Rosânia, Evandro, Sônia, Verinha, Santiago, José Carlos, Salim, Gean, Deodósio, Sérgio, Sandro, Danil, Jaime e Dilma.
- Aos demais colegas do curso
- Agradecimento especial ao professor Eduardo Pinheiro, que gentilmente cedeu o dodecil fosfato de sódio (NaDDP).
- À CAPES, CNPq, FINEP e UFSC pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- SDS - Dodecil sulfato de sódio
- NaDDP - Dodecil fosfato de sódio
- p-MFD - 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano
- p-TFD - 2-(p-tetradecoxifenil)-1,3-dioxolano
- PPIE - Pseudofase troca iônica
- α - Grau de dissociação micelar
- C_d - Concentração de surfactante micelizado
- C_T - Concentração total de surfactante em solução
- $K_{H/Na}$ - Constante de troca iônica H^+/Na^+
- K_s - Constante de ligação do substrato à micela
- \bar{V} - Volume molar do monômero na micela
- $k_{2,w}$ - Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
- $k_{2,m}$ - Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar

ÍNDICE GERAL

	Pag.
1 - CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos	1
1.2 - Ambiente de solubilização de moléculas neutras incorporadas em micelas	2
1.3 - Ligação de moléculas orgânicas neutras	3
1.3.1- Métodos para determinação de constante de ligação	5
1.3.2- Método da Absorbância	5
1.3.3- Método por Ultrafiltração	6
1.3.4- Filtração por Gel	7
1.3.5- Método por HPLC e TLC	8
1.4 - Modelos Cinéticos	9
1.4.1- Modelo de Pseudofase	9
1.4.2- Modelo de Pseudofase de Troca Iônica	12
1.4.3- Reações em presença de tampão	16
2 - CAPÍTULO II - Parte Experimental	19
2.1 - Materiais	19
2.2 - Métodos	23
3 - CAPÍTULO III - Resultados e Discussão	25
3.1 - Hidrólise ácida dos substratos p-MFD e p-TFD em presença de SDS.	25
3.2 - Hidrólise ácida do substrato p-MFD em presença de NaDDP.	39
- Referências	49
- Anexos	

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
FIGURA 1 - Espectro de Infra-Vermelho do composto p-TFD.	21
FIGURA 2 - Espectro de RMN do composto p-TFD.	22
FIGURA 3- Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD, 20 mM de tampão acetato pH 4,50 e 25,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).	26
FIGURA 4 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,60 e 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).	27
FIGURA 5 -Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 25,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).	28
FIGURA 6 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 30,0°C. Curva Experimental (x); Teórica (-).	29

Pag.

FIGURA 7 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 32,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-). 30

FIGURA 8 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 35,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-). 31

FIGURA 9 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,60 e 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-). 32

FIGURA 10 - Constante de ligação do substrato p-TFD versus
Temperatura. 36

FIGURA 11 - Efeito da concentração de NaDDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão pH variável a 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-). 41

Pag.

FIGURA 12 - Efeito da concentração de NaDDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão pH 5,48 a 50,0 °C, Curva Experimental (x); Teórica (-). 42

FIGURA 13 -Efeito da concentração de NaDDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD na presença de 20 mM de tampão succinato a 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-). 44

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
TABELA 1 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-MFD a 25,0 °C e pH 4,50.	53
TABELA 2 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-MFD a 50,0 °C e pH 5,60.	54
TABELA 3 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 25,0 °C e pH 5,20.	55
TABELA 4 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 30,0 °C e pH 5,20.	56
TABELA 5 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 32,0 °C e pH 5,20.	57
TABELA 6 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 35,0 °C e pH 5,20.	58
TABELA 7 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 50,0 °C e pH 5,60.	59
TABELA 8 - Parâmetros utilizados no ajuste das reações de hidrólise do p-MFD a 25,0 e 50,0 °C.	35

TABELA 9 - Parâmetros utilizados no ajuste das reações de hidrólise de p-TFD a diferentes temperaturas.	37
TABELA 10 - Parâmetros utilizados no ajuste das reações de hidrólise de p-MFD a 50,0 °C.	46
TABELA 11 - Valores de k_{obs} em função da concentração de NaDDP para a reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão e a 50,0 °C.	60
TABELA 12 - Valores de k_{obs} em função da concentração de NaDDP para a reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão a pH constante 5,48 e a 50,0 °C.	61
TABELA 13 - Valores de k_{obs} em função da concentração de NaDDP para a reação de hidrólise do p-MFD em presença de 20 mM de tampão succinato e a 50,0 °C.	62

RESUMO

Estudou-se a hidrólise ácida do composto 2-(p-tetradecoxifenil)-1,3-dioxolano (p-TFD), em presença de dodecil sulfato de sódio (SDS), a diferentes temperaturas. Observou-se que os valores da constante de velocidade observada máxima (k_{obs}^{max}) das curvas deslocavam-se para valores próximos de 0,10 M de SDS, quando a temperatura aumentava de 25 para 35 °C. Este comportamento está relacionado com uma mudança da constante de ligação (K_s) do substrato cuja diferença é cerca de 250 vezes entre as temperaturas 25 e 35 °C.

Para a hidrólise ácida do substrato 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD) na presença de dodecil fosfato de sódio (NaDDP), os resultados foram interpretados em termos do modelo de pseudo fase de troca iônica (PPIE), considerando que o pH da fase aquosa não era constante quando variava-se a concentração do NaDDP. Nos experimentos com o NaDDP, a constante de ligação do substrato era independente do pH e tampão.

ABSTRACT

The acid hydrolysis of 2-(p-tetradecoxyphenyl)-1,3-dioxolan (p-TFD) was studied, at different temperatures, in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS). The surfactant concentration at which a maximum value of k_{obs} is observed ($k_{\text{obs}}^{\text{max}}$) changed from values slightly superior than the CMC to surfactant concentrations closer than 0.10 M SDS, when the temperature increases from 25 to 35 °C. This behavior indicates an increase in the binding constant of the substrate (K_{S}) of 250 times between 25 and 35 °C. The results for the acid hydrolysis of 2-(p-methoxyphenyl)-1,3-dioxolan (p-MFD) in the presence of sodium dodecyl phosphate (NaDDP), were explained in terms of the pseudo-phase ion-exchange model considering the decrease in the critical micelle concentration and the actual pH in the aqueous phase. In the experiments with NaDDP, the binding constant of the substrate was independent of pH and buffer.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1- Objetivos

Este trabalho tem como objetivo:

a) Identificar o efeito catalítico de surfactante contendo o grupo fosfato, dodecil fosfato de sódio (NaDDP), sobre a reação de hidrólise ácida dos acetais de diferentes hidrofobicidades, 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD) e 2-(p-tetradecoxifenil)-1,3-dioxolano (p-TFD) e,

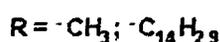
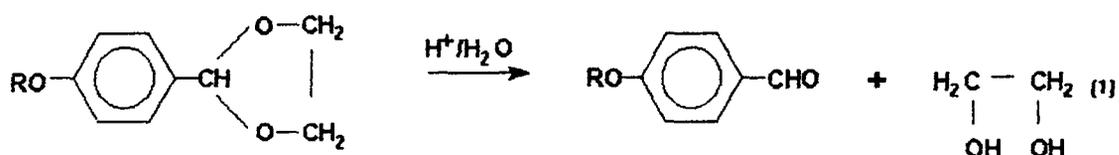
b) Como modelo comparativo, utilizaremos o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS), cujas propriedades são amplamente conhecidas e descritas na literatura e desenvolveremos trabalhos análogos aos desenvolvidos com NaDDP.

c) Interpretar os dados experimentais adequando um modelo cinético com base na teoria de pseudofase de troca iônica (PPIE).

Muito tem-se estudado sobre este tipo de substrato, razão pela qual foi escolhido como modelo para estudar as propriedades das micelas aniônicas. Basicamente é conhecido que:

- i) Os acetais hidrolisam-se em meio ácido e são estáveis em meio básico.
- ii) A hidrólise ácida de acetais ocorre com catálise ácida específica, e em alguns casos com catálise ácida geral.
- iii) O mecanismo da reação de hidrólise de acetais é bastante conhecido, a etapa lenta corresponde à formação do intermediário carbocátion, que é estabilizado por grupos doadores de elétrons.
- iv) Os produtos das reações de hidrólise são benzaldeídos alquilsustituídos que absorvem fortemente na região do ultravioleta.

Desta maneira as corridas cinéticas podem ser acompanhadas facilmente determinando a absorvância dos produtos em função do tempo (Equação 1).



A fim de entender melhor o trabalho que será apresentado, faremos uma breve introdução abordando os seguintes temas: a) ambiente de solubilização de moléculas neutras incorporadas em micelas; b) ligação de moléculas orgânicas neutras; c) determinação de constantes de ligação de solutos em micelas.

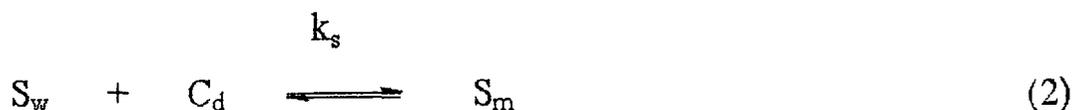
1.2- Ambiente de solubilização de moléculas neutras incorporadas em micelas.

Lawrence² foi o primeiro a apontar que o sítio de incorporação de uma molécula solubilizada num agregado micelar dependeria de suas qualidades hidrofóbicas e hidrofílicas. A primeira evidência física direta com respeito ao ambiente de solubilização dos hidrocarbonetos em sistemas micelares foi obtido por Hughes e col.³, estabelecendo que a região de solubilização tem uma baixa polaridade, similar aquela de parafinas líquidas. Nos anos subsequentes, a natureza dos microambientes percebidos por solutos têm sido investigados por uma variedade de métodos³⁻⁶.

Uma molécula neutra incorporada (ou solubilizada) numa micela pode ser localizada numa variedade de microambientes, cuja polaridade varia, em princípio, entre dois extremos, a de um solvente do tipo hidrocarboneto (o núcleo micelar) e um meio completamente aquoso (ou uma interface rica em água com uma alta densidade de carga). Assim, a principal característica das micelas, como solvente, é de que elas podem fornecer microambientes diferentes para diferentes partes estruturais da mesma molécula. Deste modo, moléculas polares encontram ambiente polar, moléculas hidrofóbicas têm disponível um meio parafínico e moléculas anfipáticas podem ser capazes de orientarem-se pela interface micela-água com sua porção hidrofóbica extendendo-se para dentro do núcleo parafínico. A solubilização "orientada" deste tipo tem sido de fato demonstrada conclusivamente por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)^{3,7,8}. Baseando-se somente nestas considerações, podemos entender rapidamente porque as micelas são capazes de dissolver uma ampla variedade de solutos (incluindo moléculas anfifílicas) e exibir uma maior capacidade de dissolver solutos do que solventes polares e apolares .

1.3- Ligação de moléculas orgânicas neutras.

Moléculas orgânicas neutras tem sua distribuição entre a água e a pseudofase micelar descrita por uma simples constante de ligação K_s , Equação 2, onde



S_w e S_m correspondem às concentrações de substrato nas fases aquosa e micelar respectivamente, e C_d corresponde à concentração de detergente micelizado. A Equação 3, expressa o valor de K_s em termos das concentrações de substrato, onde m_s é a concentração do íon reativo ligado.

$$K_s = \frac{m_s}{[S]_w} = \frac{[S]_m}{[S]_w[C_d]} \quad (3)$$

Para resolver a concentração do substrato ligado, a Equação 2 é combinada com a equação apropriada de balanço de massa, $S_T = S_m + S_w$, reduzindo à Equação 4.

$$m_s = \frac{[S]_T K_s}{1 + K_s [C_d]} \quad (4)$$

Esta derivação assume que a concentração de surfactante micelizado está em excesso com relação à concentração do substrato ligado, $[C_d] \gg [S_m]$, e que a pseudofase micelar ocupa somente uma pequena fração do volume total da solução. A suposição anterior falha somente próximo da concentração micelar crítica (CMC) e a constante de ligação é medida usualmente numa concentração de detergente bem acima da CMC. A constante de ligação pode ser medida por uma variedade de métodos experimentais, incluindo:

Solubilidade¹², Espectroscopia de Fluorescência¹⁵, Filtração por Gel¹³, Espectroscopia por Absorbância¹⁴, Ultrafiltração^{14,16,17} e Cromatografia¹⁸

1.3.1- Métodos para determinação de constantes de ligação.

Usando a Equação 2 e definindo a fração do substrato ligado na micela, $f = [S_m]/[S_t]$, obtem-se:

$$f/(1 - f) = K_s([C_T] - [S_t] f) - K_s CMC \quad (5)$$

K_s pode ser obtido através da inclinação do gráfico de $f/(1 - f)$ versus $([C_T] - [S_t] f)$, onde C_T é a concentração total de surfactante. Uma aproximação conveniente pode ser feita quando $[C_d] \ll [C_T]$ e $[C_T] \gg CMC$ sob essas condições, a Equação 5 reduz-se a

$$f/(1 - f) = K_s [C_T] \quad (6)$$

O cálculo de K_s é assim baseado na determinação experimental de f que pode ser obtido por uma variedade de métodos descritos abaixo.

1.3.2- Método da Absorbância

Este método é baseado no deslocamento do espectro de absorção de alguns solutos incorporados na micela. É escolhido um comprimento de onda no qual as mudanças de absorbâncias são grandes. Neste caso medindo as absorbâncias do soluto num determinado comprimento de onda, em presença e na ausência de surfactante, a fração f é definida por:

$$f = \frac{A - A_w}{A_m - A_w} \quad (7)$$

onde A , A_w e A_m são as absorvâncias do soluto em presença de surfactante, em água e na micela quando está completamente ligado, respectivamente. Combinando as Equações 6 e 7, obtemos a Equação 8

$$(A - A_w) / [C_T] = K_s A_m - K_s A \quad (8)$$

onde K_s é obtido através da inclinação do gráfico resultante do plote do primeiro termo versus A . O método é simples, não produz perturbação no sistema, e possibilita variação da concentração do substrato sobre uma ampla faixa, contudo, somente é aplicável a sistemas no qual a absorvância do substrato na fase micelar é substancialmente diferente daquela em água.

1.3.3- Método por Ultrafiltração (UF)

Este método é baseado na habilidade de certas membranas em reter grandes moléculas, incluindo micelas e substratos associados com elas. Sepulveda¹¹ determinou a constante de incorporação usando uma célula Amicon de 50 mL com membrana PM-10. As absorvâncias de ambos os filtrados e filtrantes foram registradas, e a fração f foi calculada através da equação abaixo.

$$f = (A_{\text{filtrante}} - A_{\text{filtrado}}) / A_{\text{filtrante}} \quad (9)$$

Desta forma é possível através da Equação 6 determinar o valor de K_s . As concentrações do substrato e micela podem ser amplamente variadas como no método de absorvância.

1.3.4-Filtração por Gel

Em geral as constantes de incorporação são medidas empregando SEPHADEX G-15 conforme o descrito por Herries e col.¹⁹. A constante de incorporação é avaliada através dos gráficos de $V_i/(V_e-V_o)$ versus C_d segundo a Equação 10, onde k' corresponde à constante de proporcionalidade entre o soluto absorvido por unidade de volume de matriz-gel, a concentração no equilíbrio do substrato monomérico no líquido e a constante da peneira molecular. k_D é a razão da concentração do substrato no líquido estacionário e daquela na fase externa não micelar, C_d é a concentração de micelas na solução, \bar{V} é o volume específico parcial da

$$\frac{V_i}{V_e - V_o} = \frac{1}{k'K_D} + \frac{\bar{V}(K-1)C_d}{k'K_D} \quad (10)$$

molécula de detergente na micela e k' é definido por

$$k' = \frac{kV_g + V_i}{V_i} \quad (11)$$

Os termos V_g , V_i , e V_e são os volumes da matriz-gel, do líquido estacionário e do líquido externo ou adicionado, respectivamente. A partir de medidas do volume de eluição, V_e , que corresponde ao volume necessário para eluir a máxima concentração na banda que emerge em função da concentração de detergente é possível determinar o coeficiente de partição k .

1.3.5- Método por HPLC e TLC

Armstrong e Nome¹⁸, mostraram em detalhes como a cromatografia líquida de alta pressão (HPLC) e cromatografia de camada fina (TLC) podem ser empregadas para determinar o coeficiente de partição usando soluções micelares como fase móvel. A técnica é baseada no conceito de que um soluto que se incorpora em presença de uma fase móvel micelar apresenta velocidade diferente daquela em ausência de micelas. Através do efeito do surfactante no volume de eluição do soluto, é possível obter o coeficiente de partição do soluto, K_{MW} , através do HPLC de acordo com a expressão:

$$\frac{V_s}{V_e - V_m} = \frac{\bar{V}(K_{MW} - 1)}{K_{SW}}[C_d] + \frac{1}{K_{SW}} \quad (12)$$

onde, V_s é o volume da fase estacionária, V_m é o volume da fase móvel, V_e é o volume de eluição do soluto, $[C_d]$ é a concentração do surfactante micelizado na fase móvel, \bar{V} é o volume molar parcial do surfactante na micela e K_{SW} é o coeficiente de partição do soluto entre a água e a fase estacionária. Em TLC, a migração relativa do soluto (R_f) pode ser relacionada ao valor de K_{MW} segundo a expressão:

$$\frac{R_f}{(1 - R_f)} = \frac{V_m}{V_s} \times \frac{\bar{V}(K_{MW} - 1)}{K_{SW}}[C_d] + \frac{V_m}{V_s} \times \frac{1}{K_{SW}} \quad (13)$$

Graficando cada termo do lado esquerdo das Equações 12 e 13 versus $[C_d]$ é possível avaliar K_{MW} através da razão inclinação/interceptação. O método é genérico, requer um mínimo de equipamento e, quando aplicado com devido cuidado, parece ser um dos métodos potencialmente mais úteis para a determinação de K_{MW} . O único problema é que até para concentrações

moderadas de detergente, a ligação do surfactante pela fase estacionária deve reduzir significativamente $[C_d]$, causando também variação em K_{SW} ou que se ligam fortemente à fase estacionária.

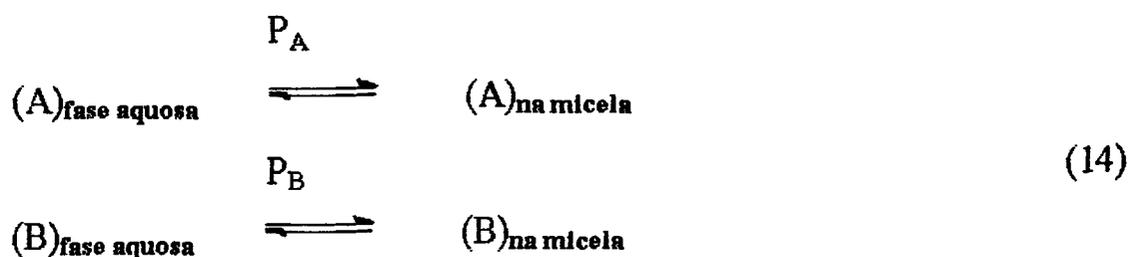
1.4- Modelos Cinéticos

Estudos anteriores mostram que as micelas podem modificar de várias maneiras uma reação química, acelerando ou inibindo a velocidade^{4,20,21} quando comparada com a mesma reação em água ou em solvente não aquoso. Desde o início a grande preocupação dos pesquisadores foi de quantificar o efeito sobre a velocidade da reação.

Nos últimos 15 anos vários modelos tem sido propostos para explicar a catálise micelar em reações bimoleculares²²⁻²⁶. Um ponto marcante foi o modelo de pseudofase para explicar o efeito sobre a velocidade de reações, elaborado por Berezin, Martinek e col.²⁰. O efeito de surfactante nas cinéticas de uma reação de segunda ordem entre um substrato hidrofóbico e um íon de carga oposta a da micela, tem sido tratado com êxito usando o modelo de troca iônica²³.

1.4.1- Modelo de Pseudofase

O tratamento de Berezin, Martinek e col.²⁰ para reações de segunda ordem entre dois substratos hidrofóbicos, supõe que: i) a solução consiste de duas fases (i. é. a fase aquosa e a fase micelar)²⁷ e que ii) deve existir uma distribuição efetiva dos reagentes (A e B) entre as duas fases¹⁹ (Equação 14a e b).

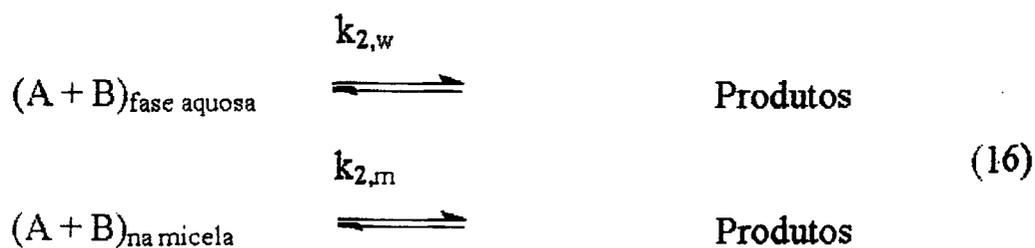


Os coeficientes de partição para os equilíbrios acima descrito são dados por:

$$P_A = [A]_m/[A]_w \quad (15)$$

$$P_B = [B]_m/[B]_w$$

onde os índices m e w referem-se às fases micelares e aquosas, respectivamente. Se a reação procede em duas fases (Equação 16a e b),



a velocidade média total da reação em relação ao volume de todo o sistema, deve ser expressa via velocidade de reação na fase micelar (v_m) e na fase aquosa (v_w) da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 v &= k_{\text{app}}[A]_t[B]_t = v_m C_d \bar{V} + v_w (1 - C_d \bar{V}) = \\
 &= k_{2,m}[A]_m[B]_m C_d \bar{V} + k_{2,w}[A]_w[B]_w (1 - C_d \bar{V})
 \end{aligned} \quad (17)$$

onde $C_d = C_T - \text{CMC}$ e \bar{V} é o volume molar do surfactante micelizado. A relação entre a concentração total dos reagentes, $[A]_t$ e $[B]_t$, e suas concentrações verdadeiras nas respectivas fases é descrita pelas Equações 15a e 15b e as Equações de balanço de material (Equação 18)

$$\begin{aligned}
 [A]_t &= [\bar{A}]_m C_d \bar{V} + [\bar{A}]_w (1 - C_d \bar{V}) \\
 [B]_t &= [\bar{B}]_m C_d \bar{V} + [\bar{B}]_w (1 - C_d \bar{V})
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

A Equação 17 supõe que o reagente não vai afetar as propriedades da micela e que não vai deslocar a CMC. Deste modo essa equação aplica-se somente para concentrações suficientemente baixas de substrato. Estas condições não somente minimizam o efeito dos reagentes na formação de micelas mas também, asseguram a correção da relação 15, que parece ser verdadeira somente para soluções diluídas.

Considerando que a troca de moléculas entre as duas fases ocorre muito rapidamente, isto é, a reação representada pela Equação 16 não vai alterar os equilíbrios de partição Equação 14, então através da Equação 17 a constante de velocidade pode ser representada como segue:

$$k_{app} = \frac{k_{2,m} P_A P_B C_d \bar{V} + k_{2,w} (1 - C_d \bar{V})}{\{1 + (P_A - 1) C_d \bar{V}\} \{1 + (P_B - 1) C_d \bar{V}\}}
 \tag{19}$$

No caso de soluções de surfactantes diluídas, quando a fração do volume da fase micelar é pequeno ($C_d \bar{V} \ll 1$) e ambos os reagentes ligam-se fortemente com as micelas, isto é, P_A e $P_B \gg 1$, a Equação 19 pode ser simplificada para:

$$k_{app} = \frac{(k_{2,m}/\bar{V})K_A K_B C_d + k_{2,w}}{(1 + K_A C_d)(1 + K_B)} \quad (20)$$

onde K_A e K_B correspondem as constantes de ligação de A e B na micela e seriam expressas da seguinte maneira:

$$K_A = (P_A - 1)\bar{V} \quad (21)$$

$$K_B = (P_B - 1)\bar{V}$$

As Equações 19 e 20 tem sido aplicadas com êxito para explicar o efeito de detergentes em reações bimoleculares entre substratos não carregados. O tratamento é mais adequado com o conhecimento prévio de K_A e K_B , porém estas duas constantes podem ser estimadas cineticamente.

Assim, o modelo de pseudofase desenvolvido por Berezin e Col.²⁰ explica o perfil de velocidade em função da concentração de detergente apenas para reações unimoleculares e bimoleculares com substratos neutros, permitindo o cálculo da constante de segunda ordem na pseudofase micelar. Este modelo cinético, baseado exclusivamente na separação de fase, não explica satisfatoriamente as mudanças observadas na velocidade em reações entre reagentes iônicos e efeito salino sobre a velocidade de reação.

1.4.2- Modelo de Pseudofase de Troca Iônica

Romsted²⁸ no seu modelo cinético considera que: i) a camada de Stern está saturada de contra-íons hidrofílicos, sendo que o grau de

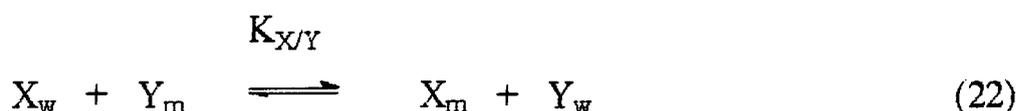
ionização α de um agregado micelar revela a distribuição do contra-íon entre as fases micelar e aquosa; ii) o número de contra-íons ligados na micela ($1 - \alpha$) é constante em função da concentração de detergente e da força iônica; iii) a pseudofase carregada é uma fase distinta e, por conseguinte, os íons da fase aquosa podem trocar com os da fase micelar.

Este modelo é na essência uma combinação das análises cinéticas desenvolvidas por Berezin e col²⁰., e do modelo de micelas proposto por Stigter^{29,30} para distribuição de íons hidrofílicos.

O tratamento matemático feito por Romsted²⁸ para reações bimoleculares onde um dos reagentes é um íon hidrofílico, não é aplicável para reações em presença de tampão e para nucleófilos que são ácidos ou bases fracos. É de interesse neste momento descrever apenas os aspectos mais importantes do modelo de pseudofase de troca iônica proposto por Quina e Chaimovich³¹, já que será o suporte teórico para uma análise quantitativa dos dados cinéticos deste trabalho. O modelo cinético desenvolvido por Quina e Chaimovich³¹ está baseado fundamentalmente na teoria de troca iônica, e permite analisar adequadamente os efeitos interfaciais sobre a velocidade de reações em sistemas tamponados e não tamponados com substratos de carga oposta à micela, além de permitir a análise de uma série de condições experimentais, tais como, adição de sais e o efeito da concentração de detergente sobre o comportamento cinético, devido à ocorrência de troca iônica na pseudofase micelar. Neste modelo são consideradas as seguintes suposições: i) para um detergente específico o grau de dissociação da micela é essencialmente independente da natureza e concentração das espécies iônicas adicionadas²⁸; ii) as interações íon-íon e íon-cabeça polar da superfície da micela não são cooperativas; iii) as velocidades de troca entre íons são rápidas quando comparadas com as escalas de tempo em que se processa a reação em estudo^{32,33}; iv) na presença

de tampão, a concentração de hidróxido na fase aquosa é constante³⁴; v) tanto o hidróxido como as formas aniônicas do tampão e do nucleófilo trocam com o contra-íon de uma micela positiva; vi) a ligação de um substrato neutro na micela pode ser caracterizada através de uma constante de ligação³⁵; vii) a atividade das várias espécies presentes em solução é tratada em termos das suas concentrações analíticas (moles/litro de solução).

Após as considerações acima é possível descrever a troca iônica entre a fase aquosa e micelar por um equilíbrio do tipo,



e, portanto,

$$K_{X/Y} = \frac{X_m Y_w}{X_w Y_m} \quad (23)$$

onde $K_{X/Y}$ corresponde ao coeficiente de seletividade ou constante de troca entre os íons ligados e livres da solução, Y é a concentração do contra-íon da micela, X é a concentração do íon adicionado ao sistema, m e w referem-se aos íons ligados e livres, respectivamente.

Para uma solução micelar contendo uma concentração analítica de detergente $[D^+Y^-]_T$ e de contra-íon reativo $[B^+Y^-]_T$, com ou sem sal comum adicionado $[B^+Y^-]_T$ na ausência de tampão, as seguintes equações são apropriadas:

$$C_T = [DY]_T = C_d + CMC \quad (24)$$

onde C_T é a concentração total de detergente e C_d a concentração analítica de detergente micelizado. A concentração total de contra-íons Y dada pela soma

dos contra-íons Y originários do detergente e do sal adicionado, que por sua vez, é igual a soma de todos os contra-íons livres e ligados.

$$Y_T = [DY]_T + [BY]_T = Y_m + Y_w \quad (25)$$

As concentrações dos contra-íons livres e ligados são fornecidas pelas Equações 26 e 27 respectivamente onde α é o grau de dissociação.

$$Y_w = \alpha C_d + \text{CMC} + [BY]_T + X_m \quad (26)$$

$$Y_m = (1 - \alpha)C_d - X_m \quad (27)$$

Analogamente à Equação 25 temos a concentração total de íons relativos,

$$[BX]_T = X_T = X_w + X_m \quad (28)$$

e substituindo as Equações 24 - 28 na Equação 23 temos:

$$K_{X/Y} = \frac{X_m}{(X_T - X_m)} \times \frac{(\alpha C_d + \text{CMC} + X_m + [BY]_T)}{[(1 - \alpha)C_d - X_m]} \quad (29)$$

Uma das mais interessantes propriedades da Equação 29 é o comportamento limite a altas concentrações de detergente, isto é,

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} K_{X/Y} = \frac{X_m}{(X_T - X_m)} \times \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{X_m}{X_w} \times \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \quad (30)$$

a qual prediz que a razão X_m/X_w tenderá a um valor limite sob certas condições. Visto que as concentrações analíticas de espécies iônicas reativas

e a CMC de detergentes comumente empregados são geralmente baixas, este limite seria acessível para concentrações de detergente razoável na ausência de sal comum adicionado. Assim, o valor de α é uma estimativa de X_m ou X_w que são suficiente para determinar $K_{X/Y}$. Isto pode ser demonstrado que num caso especial onde $K_{X/Y} = 1$, pode ser que $X_m/(X_m + Y_m) = X_w/(Y_w + X_w)$. Por outro lado, para $K_{X/Y} \neq 1$, a Equação 29 poderá ser determinada para X_m quando se conhece $K_{X/Y}$, como segue:

$$X_m = \frac{-(A_1 + [BY]_T) + [(A_1 + [BY]_T)^2 + 4(1 - K_{X/Y})X_T K_{X/Y}(1 - \alpha)C_d]^{1/2}}{[2(1 - K_{X/Y})]} \quad (31)$$

$$\text{onde,} \quad A_1 = \alpha C_d + \text{CMC} + K_{X/Y}X_T + (1 - \alpha)C_d K_{X/Y} \quad (32)$$

1.4.3- Reações em Presença de Tampão

Se a solução micelar contém uma concentração analítica $[D^+Y^-]_T$ de detergente e um tampão apropriado³⁵ que não se liga à micela, contendo um contra-íon X^- , com ou sem sal comum adicionado $[B^+Y^-]_T$, pode-se assumir para as Equações 29 - 32 que X_w é constante porque a fase aquosa deve permanecer tamponada. Aplicando esta condição na Equação 29 teremos:

$$X_m = \frac{-A_2 + [BY]_T + [(A_2 + [BY]_T)^2 + 4K_{X/Y}X_w C_d(1 - \alpha)]^{1/2}}{2} \quad (33)$$

$$\text{sendo,} \quad A_2 = \alpha C_d + \text{CMC} + K_{X/Y}X_w \quad (34)$$

e onde, em contraste com o caso não tamponado, X_w e não X_T é mantido constante na presença de tampão. Na verdade, contanto que a capacidade de tamponar não seja excedida, X_m pode ser maior do que X_w se $K_{X/Y}$ for maior do que 0,25. Isto é uma consequência necessária do limite da Equação 30 para a concentração infinito de detergente e faixa usual de α (0,15 - 0,25)³⁶.

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} X_m = X_w K_{X/Y} \quad (35)$$

O tratamento cinético de uma reação bimolecular entre um substrato neutro e um íon reativo X cuja carga é oposta àquela do anfifílico. O ponto de partida para o tratamento cinético de uma reação bimolecular em solução micelar estudada sob condições de pseudo primeira ordem ($X_T \gg S_T$) é

$$k_{\psi,m} = k_{2,w}X_w(S_w/S_T) + k_{2,m}\bar{X}_m(S_m/S_T) \quad (36)$$

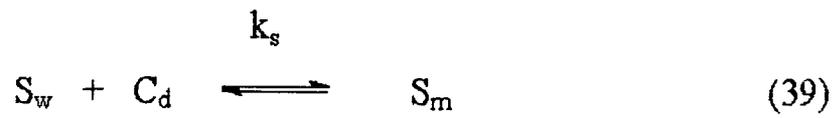
onde $k_{2,w}$ e $k_{2,m}$ são as constantes de segunda ordem da reação na água e micela, respectivamente, S_w/S_T e S_m/S_T são as frações de substrato na água e na micela, \bar{X}_m é a concentração local de X_m na pseudofase micelar e está relacionada com a concentração analítica de X_m pela Equação 37,

$$\bar{X}_m = \frac{X_m}{[C_d]\bar{V}} \quad (37)$$

onde \bar{V} é o volume molar de detergente micelizado. Considerando ainda que, a reação ocorre em presença de tampão, X_w é constante e \bar{X}_m é dado pela Equação 37. Utilizando a Equação 23, obtém-se a Equação 38,

$$k_{\psi m} = \frac{X_w [(k_{2,m}/\bar{V})(K_s K_{XY})(Y_m/Y_w) + k_{2,w}]}{(1 + K_s C_d)} \quad (38)$$

onde K_s é a constante de incorporação de um substrato neutro definido pelo seguinte equilíbrio:



e

$$K_s = \frac{S_m}{(S_w)(C_d)} \quad (40)$$

CAPÍTULO II - Parte Experimental

1 - Materiais

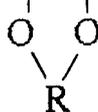
O dodecil sulfato de sódio (SDS) proveniente da Merck foi recristalizado três vezes com etanol absoluto (Merck) e seco a vácuo. O dodecil fosfato de sódio (NaDDP) foi preparado através de neutralização com NaOH padrão 1 M de uma solução metanólica do ácido correspondente. À solução resultante foi adicionado excesso de álcool e em seguida deixada no refrigerador para recristalizar. Os cristais foram separados da mistura mediante filtração e secos a vácuo. Finalmente o surfactante foi purificado através de sucessivas recristalizações em hexano. O aspecto dos cristais era branco e cristalino, com ponto de fusão 58,0 °C (lit. 58,0 °C).

Os dados de concentração micelar crítica (CMC) dos surfactantes SDS e NaDDP, foram determinados através da curva de condutividade específica (L_s) versus concentração de surfactante a 25,0 e 50,0 °C, respectivamente (não mostrados). Os valores da CMC obtidos foram $8,0 \times 10^{-3}$ M a 25,0 °C e $9,8 \times 10^{-3}$ M a 50,0 °C para o SDS e NaDDP, respectivamente, cujos valores são análogos aos relatados na literatura^{37,38}.

Os substratos 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD) e 2-(p-tetradecoxifenil)-1,3-dioxolano (p-TFD) foram preparados a partir da condensação de p-arilbenaldeídos com etileno glicol segundo Fife¹.

Os dados espectroscópicos UV, IR e NMR do p-MFD indicam que o composto é quimicamente puro³⁹. O composto p-TFD apresentou ponto de fusão 48,0 - 49,0 °C. A Análise Elementar calculada para o $C_{23}H_{38}O_3$, C 76,20%, H 10,56%, O 13,24% obteve-se C 76,22%, H 10,69%, O 12,69%. O p-TFD apresentou as seguintes bandas no infravermelho (IR): intensa banda referente ao estiramento assimétrico do R-O- ϕ em 1240 cm^{-1} e

bandas intensas referente aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo acetal $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ foram encontrados centrados em 1085 e 1020 cm^{-1} ,



respectivamente; a cadeia parafínica é caracterizada por bandas de baixa transmitância entre 2800 e 2950 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico e assimétrico. É importante salientar ainda a absorção em 720 cm^{-1} atribuída ao "rock" de metilenas que se torna significativa somente para cadeias parafínicas com um número superior a quatro átomos de carbono metilênicos; o anel benzeno também pode ser identificado através de IR pelas bandas em 1610 , 1590 , 1515 e 835 cm^{-1} (Veja Figura 1).

A Figura 2 mostra o espectro de NMR do p-TFD que apresenta as seguintes características estruturais: aproximadamente $1,00\text{ ppm}$ tem-se um triplete referente aos prótons metilas terminais da cadeia parafínica (H_a); em $1,30\text{ ppm}$ tem-se um multiplete referente aos prótons metilênicos (H_b); a absorção em $4,10\text{ ppm}$ refere-se aos prótons (H_c) e (H_g); em $5,85\text{ ppm}$ aparece um singlete referente ao próton (H_f) e finalmente, entre $7,00$ e $8,00\text{ ppm}$, região de absorção de prótons aromáticos (H_e e H_d), observa-se dois dubletes distorcidos de um sistema de acoplamento tipo AB característico de anéis benzênicos "para" substituídos.

Todas as soluções foram preparadas usando água destilada e desmineralizada previamente fervidas, para remover o dióxido de carbono, seguida de resfriamento e finalmente armazenamento sob atmosfera de nitrogênio. Todos os outros reagentes utilizados foram os melhores quimicamente disponíveis.

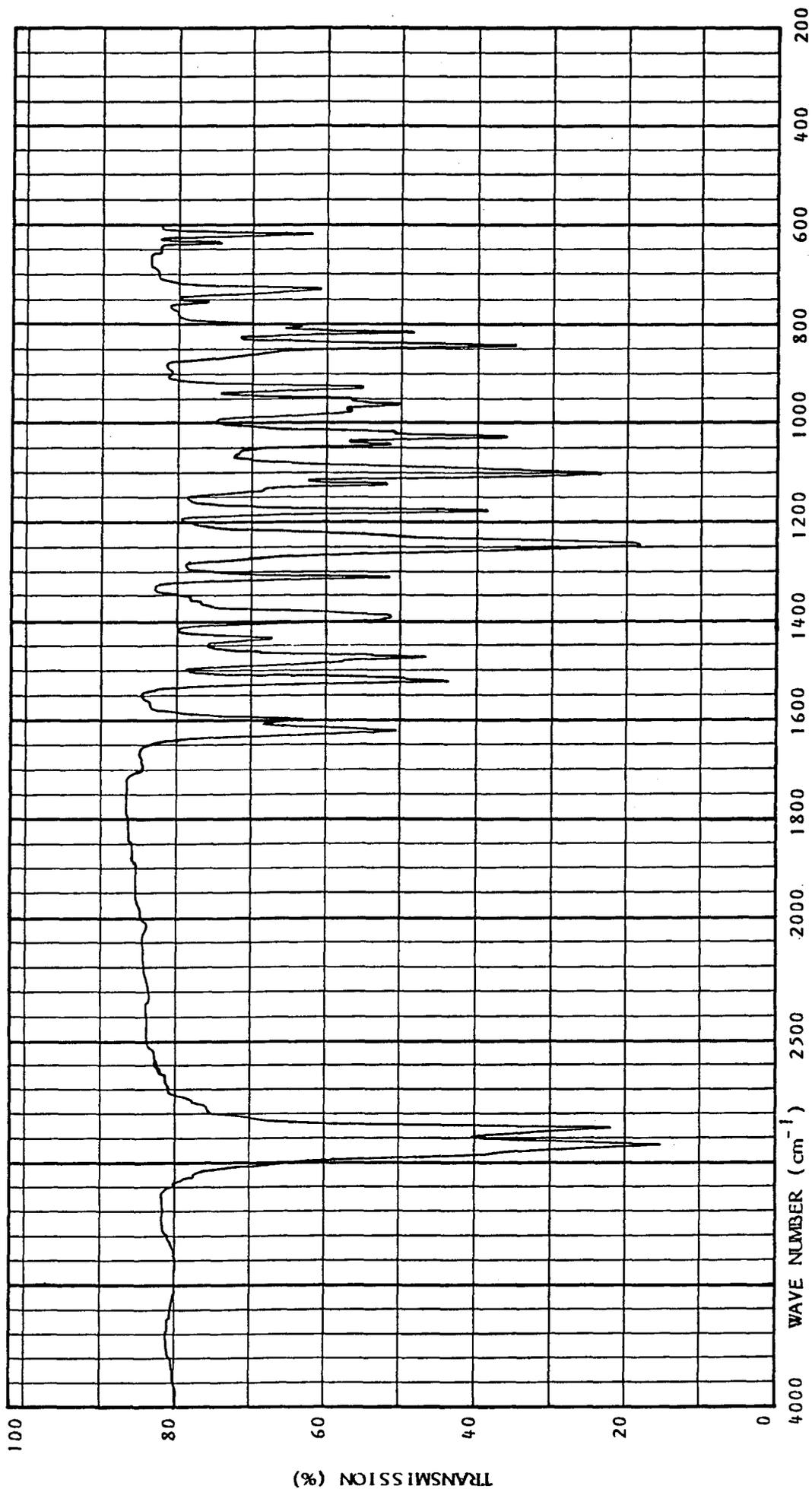


FIGURA 1 - Espectro de Infra-Vermelho do composto p-TFD.

EM-360 60 MHz ESPECTROMETRO RMN

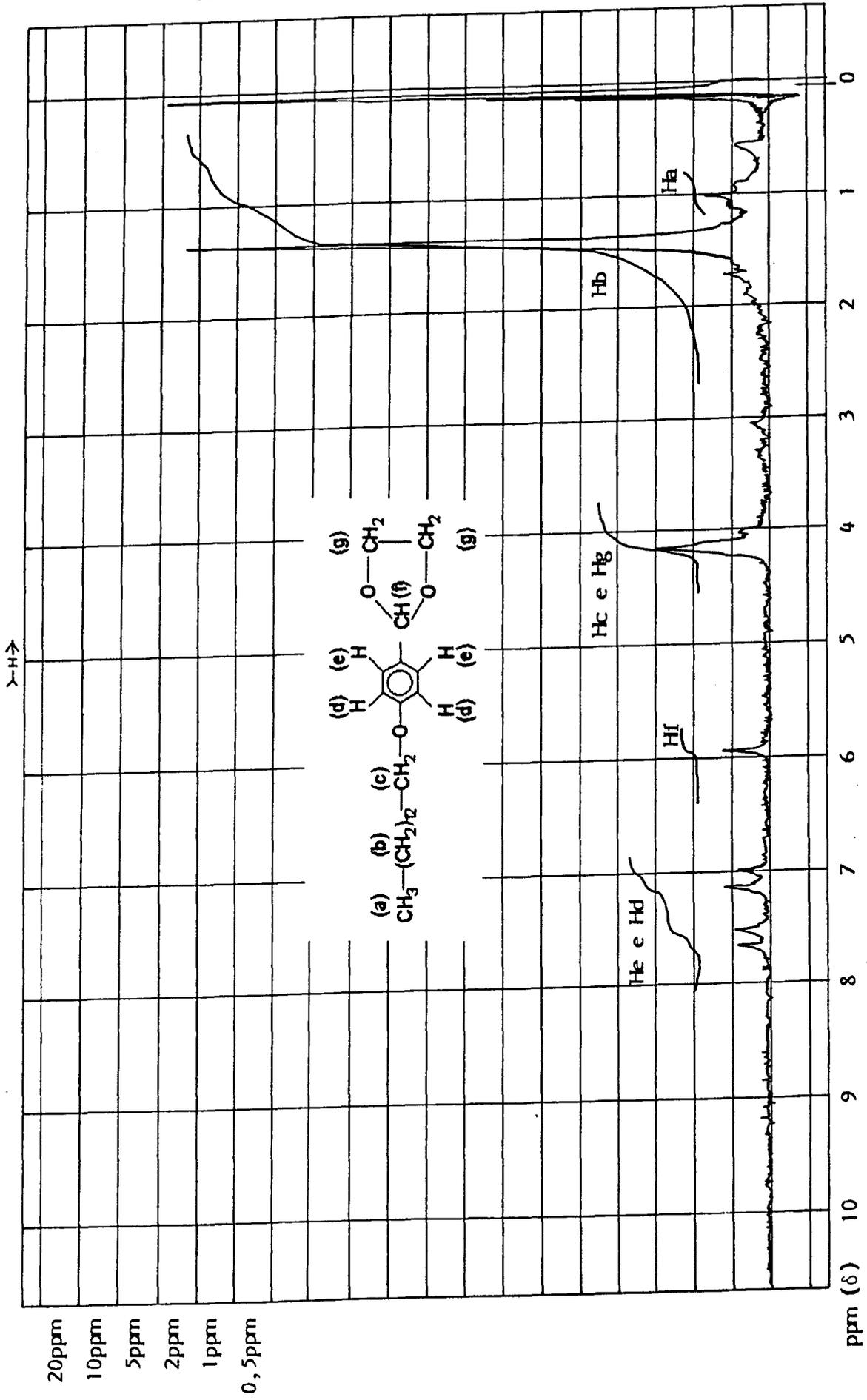


FIGURA 02 - Espectro de RMN do composto p-TFD.

2 - Métodos

As medidas de condutividade específica foram obtidas utilizando um condutivímetro da marca ANALION, modelo C-701 acoplado a um eletrodo de platina da mesma marca, calibrado com uma solução de KCl 0,10 M a 25,0 °C, 12,88 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$, e a 50,0 °C 18,45 $\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Os pH das soluções cinéticas foram medidos, usando um pHmetro da BECKMAN Φ 71 calibrado com soluções padrões de pH 4,00 e 7,00. Uma vez que os surfactantes alquilfosfatos são ácidos fracos quando em solução e os equilíbrios, tanto para a primeira como para a segunda dissociação, são afetados pelas condições do meio, como força iônica e mudança de pka intrínscio na superfície micelar, o pH da solução aquosa é variável com adição do surfactante. Por conseguinte, os pH de todas as soluções cinéticas eram medidos antes de cada corrida cinética (Tabelas 11 e 13, anexo).

Os produtos formados a partir da hidrólise ácida do p-MFD e p-TFD, p-metoxibenzaldeído e p-tetradecoxibenzaldeído, foram seguidos a 284 nm usando um espectrofotômetro da marca SHIMADZU modelo UV 210-A equipado com um banho termostatzado MQBTZ99-20 da Microquímica.

A aquisição dos dados cinéticos foi feita por meio de microcomputador equipado com interface MQI de 12 Bits A/D, e as constantes de velocidade foram calculadas usando um programa iterativo de mínimos quadrados. Todos os gráficos de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo, mostraram linearidade no mínimo até 90% da reação com coeficientes de correlação maior do que 0,99. As medidas cinéticas foram realizadas em cubetas de quartzo de caminho ótico de 1 cm com capacidade de 3 ml. Normalmente, os trabalhos cinéticos eram realizados adicionando-se na cubeta 2,5 ml de solução de surfactante de concentração desejada.

A influência da concentração de NaDDP e de SDS sobre a hidrólise ácida do p-MFD foram determinados adicionando 20 μl de solução estoque do substrato (10^{-2} M em acetonitrila). Já o efeito da concentração de SDS sobre a hidrólise ácida do p-TFD foi determinado adicionando 5 μl de solução estoque do substrato (10^{-2} M em acetonitrila).

CAPÍTULO III - Resultados e Discussão

1- Hidrólise ácida dos substratos p-MFD e p-TFD em presença de SDS.

A reação de hidrólise de acetais na ausência de micelas tem sido extensivamente estudada. Geralmente a reação procede através de um pré-equilíbrio de protonação, seguido de formação do carbocátion cuja etapa é determinante. Os hemiacetais formados como intermediários são detectáveis em alguns casos³⁷. A lei cinética observada indica que a reação é de primeira ordem com relação à concentração do substrato e do ácido, respectivamente. (Equação 1).

As Tabelas 1 e 2 mostram o efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade de primeira ordem (k_{obs}) da hidrólise ácida do composto 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD), a diferentes temperaturas. Nas duas temperaturas estudadas 25,0 e 50,0 °C, k_{obs} aumenta com o aumento da concentração de SDS até atingir um máximo e em seguida diminui levemente. Este comportamento pode ser melhor visualizado nas Figuras 3 e 4.

Os resultados obtidos para a reação de hidrólise do 2-(p-tetradecoxifenil)-1,3-dioxolano (p-TFD) em função da concentração de SDS em temperaturas 25,0, 30,0, 32,0, 35,0 e 50,0 °C estão contidos nas Tabelas 3, 4, 5, 6 e 7, respectivamente (Veja Anexos). Observa-se que os perfis das curvas, k_{obs} versus concentração de SDS (Figuras 5 a 9), apresentam diferentes formas. A 25,0, 30,0 e 32,0 °C (Figuras 5-7) os valores de k_{obs} máximos (k_{obs}^{max}) são próximos da concentração micelar crítica do detergente nas condições experimentais ($CMC = 3,13 \times 10^{-3}$ M), enquanto

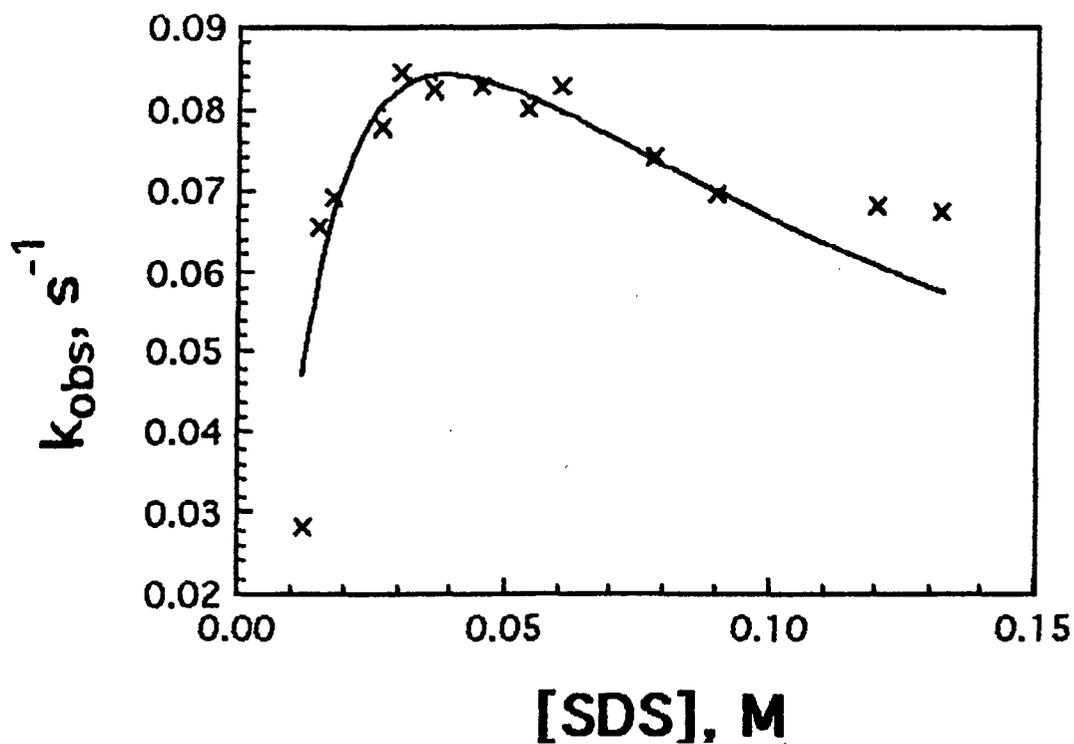


FIGURA 3- Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD, 20 mM de tampão acetato pH 4,50 e 25,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

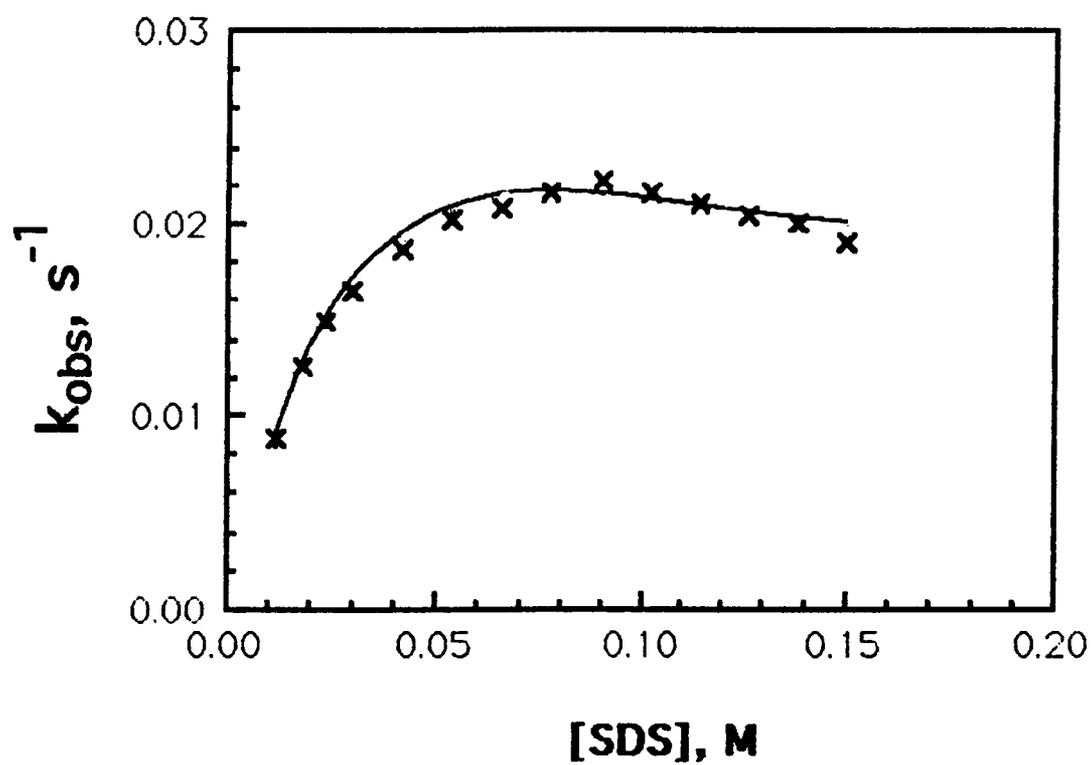


FIGURA 4 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,60 e 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

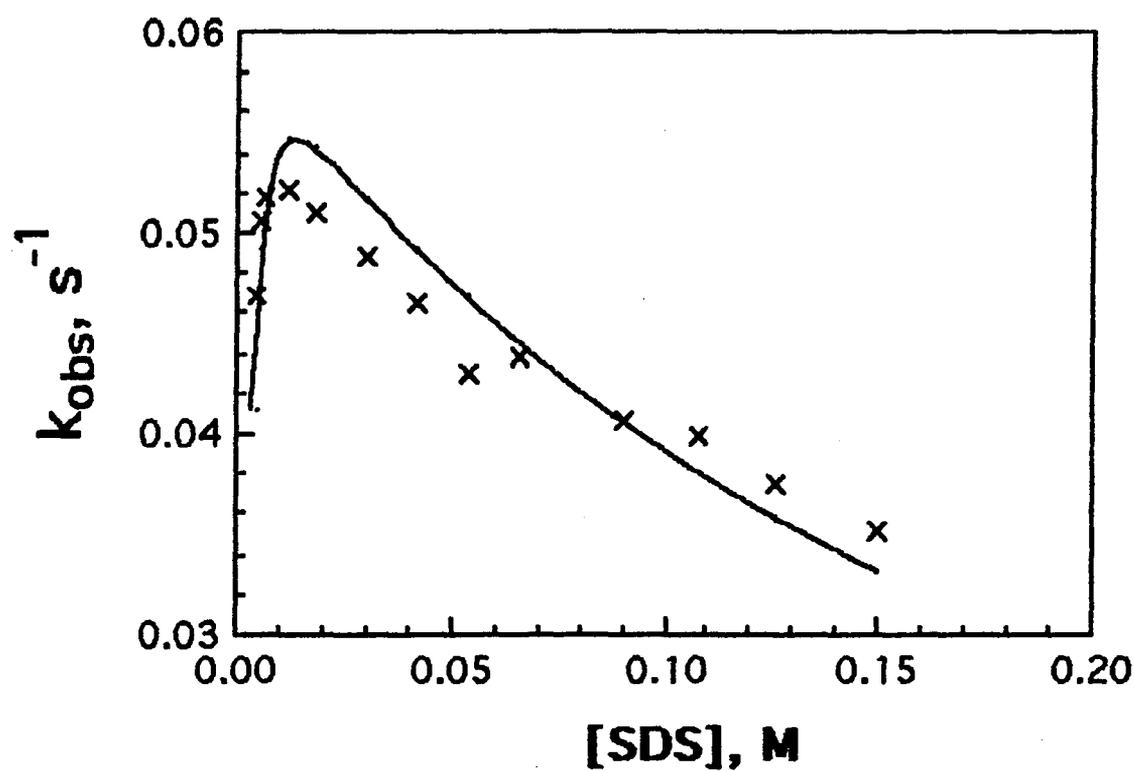


FIGURA 5 -Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 25,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

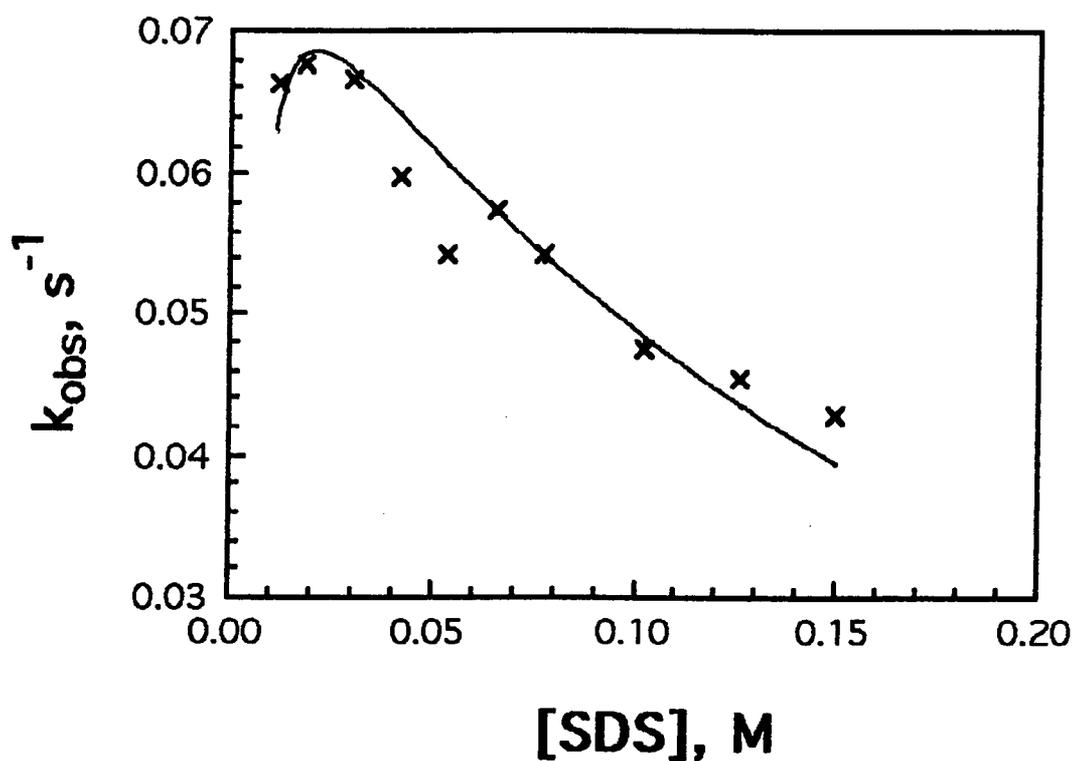


FIGURA 6 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 30,0°C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

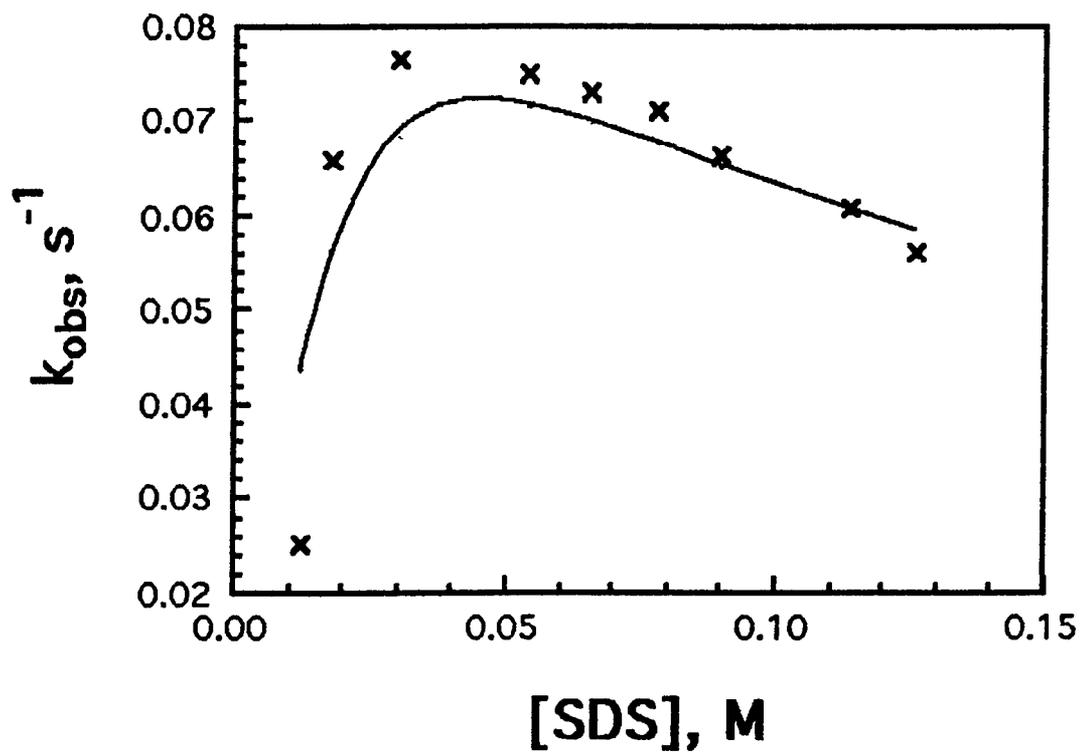


FIGURA 7 - Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 32,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

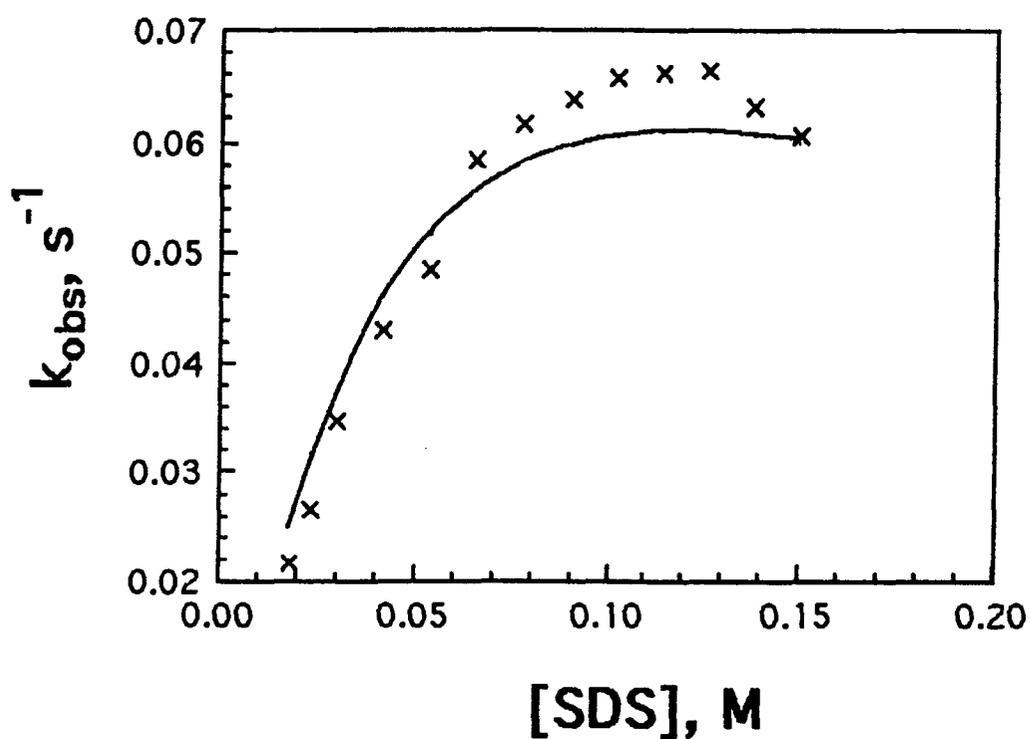


FIGURA 8 -Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,20 e 35,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

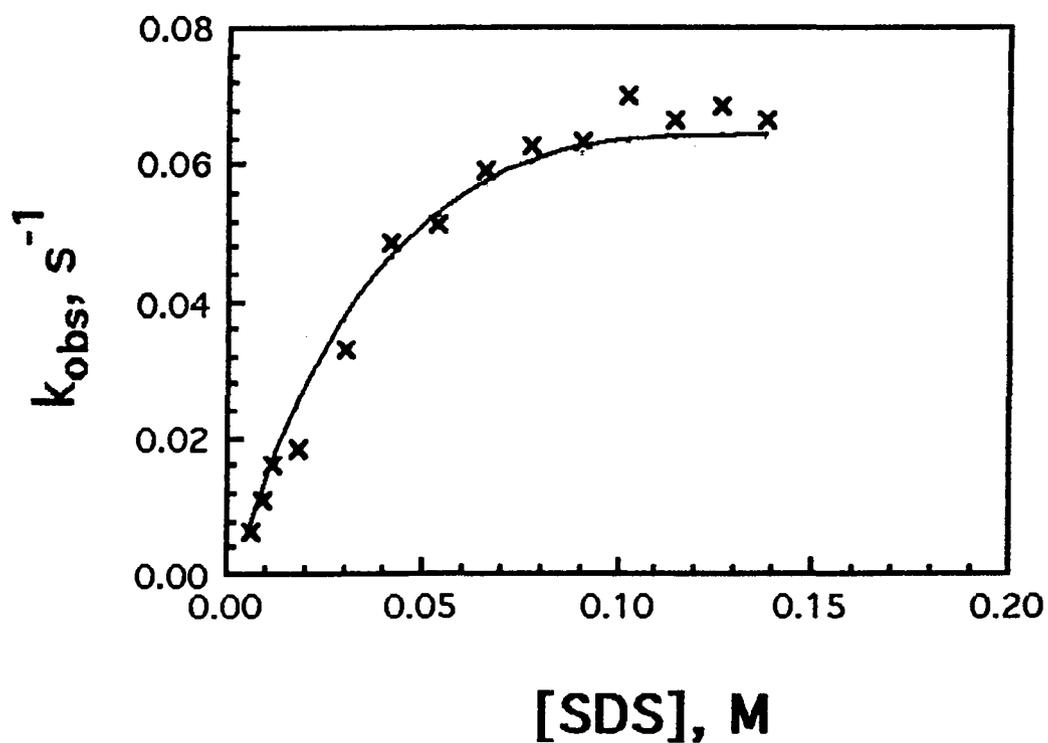


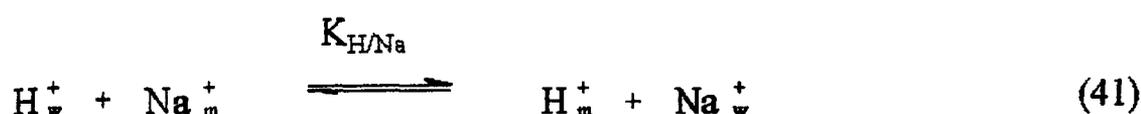
FIGURA 9 -Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-TFD, 20 mM de tampão succinato pH 5,60 e 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

que para temperaturas maiores de 32,0 °C, os valores de k_{obs}^{max} deslocam-se para valores superiores a 0,10 M de SDS (Figuras 8 e 9).

Os efeitos catalíticos micelares sobre reações químicas bimoleculares são geralmente explicados em termos de uma partição favorável do substrato entre a fase aquosa e micelar. Aumentos na velocidade são atribuídos a um aumento da concentração dos reagentes na fase micelar.

O tratamento cinético, baseado no modelo de pseudo separação das fases, descreve a velocidade observada como uma soma das contribuições das pseudofases aquosa e micelar.

Para a hidrólise ácida dos substratos p-MFD e p-TFD em presença de SDS, usando o modelo de PPIE a troca de íons hidrogênio e sódio entre as pseudofases aquosa e micelar é descrita por uma constante de seletividade $K_{H/Na}$, onde os subíndices w e m indicam aquosa e micelar, respectivamente.



Como as velocidades das reações de hidrólise estudadas neste trabalho dependem das concentrações do substrato e de prótons, considerando o equilíbrio descrito na Equação 41 é possível expressar a constante de velocidade observada em presença de surfactante de acordo com a Equação 42³¹.

$$k_{obs} = \frac{[H^+]_w [(k_{2,m}/\bar{V})K_s K_{H/Na} ([Na^+]_m/[Na^+]_w) + k_{2,w}]}{(1 + K_s C_d)} \quad (42)$$

onde \bar{V} é o volume molar parcial de detergente micelizado, C_d é a

concentração de detergente micelizado definido por $C_d = C_T - \text{CMC}$, sendo C_T e CMC a concentração total em solução e a concentração micelar crítica do detergente, respectivamente.

O cálculo da concentração do íon sódio na pseudofase micelar $[\text{Na}^+]_m$ e aquosa $[\text{Na}^+]_w$ seguem o procedimento sugerido por Quina e Chaimovich³¹, assumindo o grau de dissociação, α , constante sob todas as condições, isto é, a concentração total de íons na superfície micelar é constante (Veja Introdução, tópico 1.4.2).

Utilizando a Equação 42, derivada com base no modelo de pseudofase troca iônica foi possível simular os dados experimentais obtidos com p-MFD e p-TFD. Em todos os casos foram utilizados os valores de $\alpha = 0,25$; $\bar{V} = 0,25$ moles/litro e $K_{\text{H/Na}} = 1$. Valores de CMC = $5,5 \times 10^{-3}$ M para o p-MFD a $25,0$ °C e $3,13 \times 10^{-3}$ M foram usados em todos os demais casos^{25,28}. Os melhores ajustes (linhas contínuas, Figuras 3-9), foram obtidos através de um procedimento iterativo que permite minimizar o desvio padrão percentual. Acreditamos que a qualidade dos ajustes obtidos, justifica o uso da Equação 42 no tratamento dos dados cinéticos. Na Tabela 8 estão contidos os valores de $k_{2,m}$, $k_{2,w}$ e K_s que melhor ajustam os dados teóricos aos experimentais da hidrólise do p-MFD em presença de SDS. E ainda em ambos os casos, os melhores ajustes das curvas (Figuras 3 e 4) foram feitos utilizando os valores de $K_{\text{H/Na}} = 1$, $\bar{V} = 0,25$ moles/litro e $\alpha = 0,25$.

Tabela - 8 Parâmetros utilizados no ajuste das reações de hidrólise do p-MFD a 25,0 e 50,0 °C.^a

	Temperatura °C	
	25.0	50.0
K_s, M^{-1}	54.0	20.0
$k_{2,m}, M^{-1}s^{-1}$	32.8	240
$k_{2,w}, M^{-1}s^{-1}$	11.6	194
pH	4.50	5.60
$10^3 \times CMC, M$	5.50	3.13
Erro %	7.50	2.24

^a A experiência em pH 4,50 foi feita em tampão acetato 20 mM enquanto que em pH 5,60 em tampão succinato 20 mM.

Para o substrato p-TFD, as melhores simulações foram obtidas utilizando valores de constante de ligação do substrato (K_s) 2000, 275, 55, 8 e 8 referentes as cinéticas estudadas em 25,0, 30,0, 32,0, 35,0 e 50,0 °C, respectivamente (Tabela 9).

Na Tabela 9 estão relacionados os parâmetros utilizados para ajustar os dados experimentais com a Equação 42, juntamente com os valores de K_s e $k_{2,w}$ provenientes das simulações. Graficando os valores de constante de ligação do substrato versus a temperatura na qual a reação foi estudada, observa-se uma brusca variação de K_s entre as temperaturas 25,0 e 35,0 °C (Figura 10). Constata-se que o deslocamento do k_{obs}^{max} para maiores concentrações de SDS está relacionado com o valor de K_s . O valor da constante de ligação K_s é próximo de 40 vezes maior a 25,0 °C quando comparada com o valor a 32,0 °C. Isto significa que o substrato p-TFD incorpora-se na micela mais facilmente a 25,0 °C. A partir desta temperatura

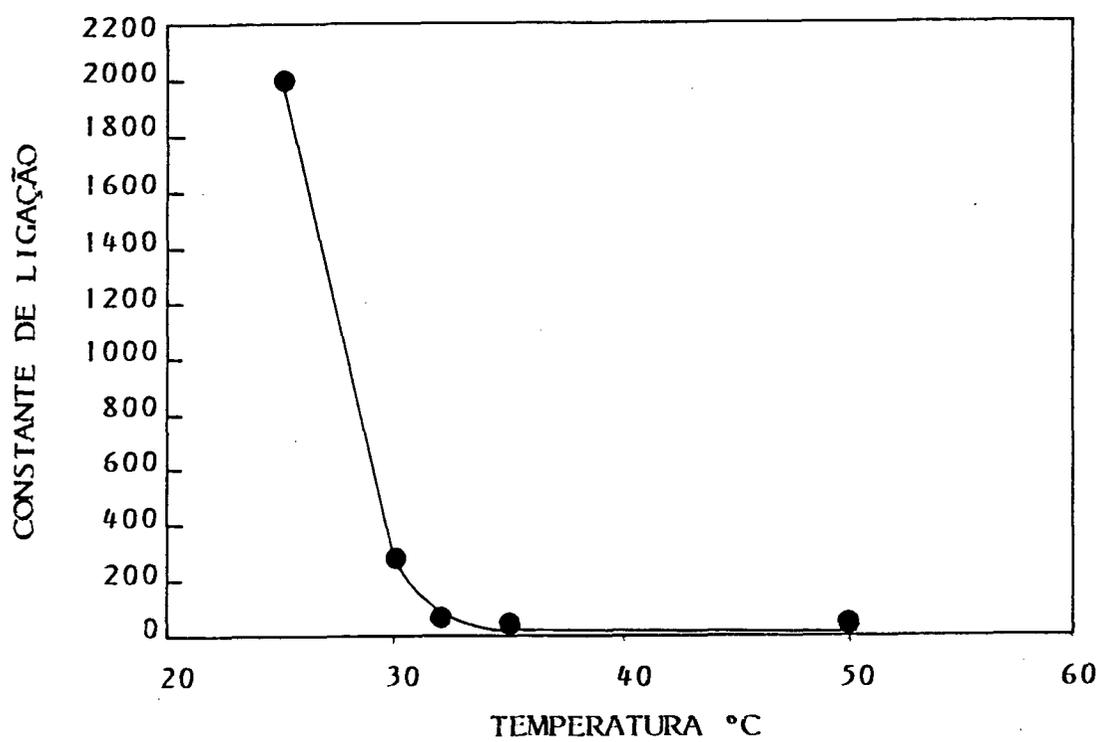


FIGURA 10 - Constante de ligação do substrato p-TFD versus Temperatura.

o p-TFD começa a solubilizar-se na fase aquosa, e como consequência, a constante de incorporação diminui bruscamente com o aumento da temperatura. A dramática variação de K_s mostra que a constante de ligação do substrato p-TFD é extremamente sensível às condições experimentais, em especial, à temperatura, e pode afetar enormemente as formas das curvas cinéticas.

Tabela - 9 Parâmetros utilizados no ajuste das reações de hidrólise do p-TFD a diferentes temperaturas.^a

	Temperatura °C				
	25	30	32	35	50
K_s, M^{-1}	2000	275	55	8	8
$k_{2,m}, M^{-1}s^{-1}$	96,8	135	201	370	1072
$k_{2,w}, M^{-1}s^{-1}{}^b$	11,6	30	42	70	194
pH	5,2	5,2	5,2	5,2	5,6
Erro %	10,1	4,02	10,1	7,85	6,01

^a Em todos os casos foram utilizados os valores de $K_H/N_a = 1$, $\bar{V} = 0,25$ moles/litro, $\alpha = 0,25$ e $CMC = 3,13 \times 10^{-3} M$

^b Os valores de $k_{2,w}$ a 25,0 e 50,0 °C foram obtidos da referência 42, considerando o substrato p-MFD. Os demais foram estimados a partir da extrapolação dos valores de 25,0 e 50,0 °C, através de um gráfico de Arrhenius.

Esta repentina mudança pode ser atribuída a fatores que até o presente momento não estão inteiramente elucidados. Uma possibilidade é de que o substrato comporta-se como um anfifílico não iônico ocorrendo, entre 30,0 e 35,0 °C, o fenômeno de agregação micelar ou simplesmente formação de agregados sem estruturas definidas. De qualquer forma, acima deste

intervalo de temperatura, a solubilidade do substrato aumenta, tanto que em condições cinéticas, chega ser solúvel em água na ausência de SDS, o que não era observado em temperaturas mais baixas. As cinéticas em 25,0 e 30,0°C só foram possíveis ser executadas em presença de SDS, pois na ausência ocorria turvação. É importante observar que os perfis das curvas cinéticas em 50,0 °C para os substratos p-MFD e p-TFD (Figuras 4 e 9), são semelhantes, aliás, a curva do p-TFD é característica de um substrato mais solúvel em água do que a do p-MFD, que em condições normais poderia ser considerado uma incoerência se analisarmos sob o ponto de vista das hidrofobicidades de ambos. Afinal o p-TFD tem uma cadeia alquílica ligada em posição "para" ao grupo funcional de 14 átomos de carbono, enquanto que o p-MFD o grupo alquila é uma metila.

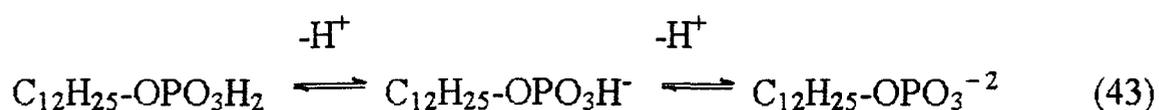
De outro lado, a 25,0 °C os perfis para ambos os substratos são inteiramente adversos. Para simular os dados experimentais desenhados nas Figuras 3 e 5 utilizando a Equação 42 só foi possível usando os valores de K_s 54 e 2000 para o p-MFD e p-TFD, respectivamente. É importante salientar que o valor de $K_s = 54$ foi obtido em nosso laboratório utilizando técnica de cromatografia¹⁸ descrita no tópico 1.3.5 da Introdução.

Os valores de K_s para o p-TFD obtidos por simulação dos dados experimentais talvez não sejam reais, com excessão dos dados a 25,0 °C, uma vez que não sabemos exatamente o que está por trás do fenômeno do aumento da solubilidade do substrato em água com o aumento da temperatura. Todavia, os perfis são autênticos, isto é, mostram uma anomalia de uma mudança abrupta de uma propriedade física do substrato em água. Se for um fenômeno de separação de fase, é a primeira vez que se descreve um caso de separação de duas fases, fase micelar da fase do substrato, que estão em equilíbrio, observado quando se aumenta a temperatura mediante um maior deslocamento da p-TFD para a fase micelar, conforme definição

da constante de ligação K_s (Veja tópico 3 da Introdução). Todavia, é importante considerar que, as melhores simulações obtidas com erros relativamente baixos (Tabelas 8 e 9), só foram possíveis ser executadas utilizando um programa computacional variando dois parâmetros desconhecidos, $k_{2,m}$ e K_s . A constante $k_{2,m}$ representa a constante de velocidade de segunda ordem, isto é, a reatividade do substrato na fase micelar, e valores obtidos de diferença de reatividade, $k_{2,m}/k_{2,w} = 5-6$, para a maioria dos resultados (Tabela 9), não seriam surpreendentes, caso o valor de K_s fosse determinado experimentalmente. Tentativas de medidas de K_s por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) foram infrutíferas. Uma extensão deste trabalho com o objetivo de elucidar o fenômeno de aumento de solubilidade na fase aquosa com o aumento da temperatura, seria de preparar substratos análogos com diferentes cadeias alquílicas para observar os rumos que este fenômeno desloca-se.

3.2 - Hidrólise ácida do substrato p-MFD em presença de NaDDP

O NaDDP em água comporta-se como um ácido fraco devido aos equilíbrios de desprotonação do primeiro e segundo prótons cujos pK_a são próximos de 2 e 7, respectivamente. Desta forma, o surfactante



comporta-se como um tampão pois os equilíbrios podem ser deslocados para quaisquer sentidos dependendo do pH do meio. Para tratar os dados cinéticos, segundo o modelo PPIE, é necessário conhecer a concentração protônica na fase aquosa em todas as situações experimentais

(Veja Equações 31, 32 e 42), e o sucesso do tratamento cinético deste trabalho é devido basicamente à introdução da técnica de medida do pH das soluções cinéticas, pois, o tampão quando usado, não tampona. A mudança da acidez das soluções aquosas de NaDDP, como função da concentração do surfactante, é provavelmente porque o surfactante comporta-se como um ácido fraco. Este comportamento dos monoalquil fosfatos é diferente de outros surfactantes aniônicos tal como o SDS, o qual não possui nenhum grupo dissociável na faixa de pH estudado.

A Tabela 11 contém os dados de k_{obs} e pH da hidrólise ácida do p-MFD em função da concentração de NaDDP a 50,0 °C. A forma do perfil da constante de velocidade em função da concentração de surfactante é muito similar àquela observada para a mesma reação porém em presença de decilfosfato de sódio (NaDP)⁴². A única diferença provém do fato que $k_{obs}^{máx}$ é deslocado para menores concentrações de surfactante porque a CMC do NaDDP é menor (Figura 11).

A Tabela 12 mostra os valores de k_{obs} em função da concentração de NaDPP para a reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão succinato. O pH na fase aquosa foi mantido constante (pH = 5,48) através de titulações das soluções cinéticas com HCl (0,1 M). Como pode ser observado na Figura 12, o perfil de k_{obs} versus [NaDDP] apresenta uma forma um pouco diferente do perfil visto na Figura 11, quando o pH da solução aquosa é variável. A constante de velocidade aumenta até atingir um patamar a altas concentrações de surfactante. O patamar é consistente com o pequeno valor da constante de ligação do substrato medido ($K_s = 4$, Tabela 10). Em termos do PPIE corresponde a um balanço entre os efeitos do aumento da velocidade da reação devido a maior ligação do substrato e a inibição causada pelo aumento do volume da fase micelar.

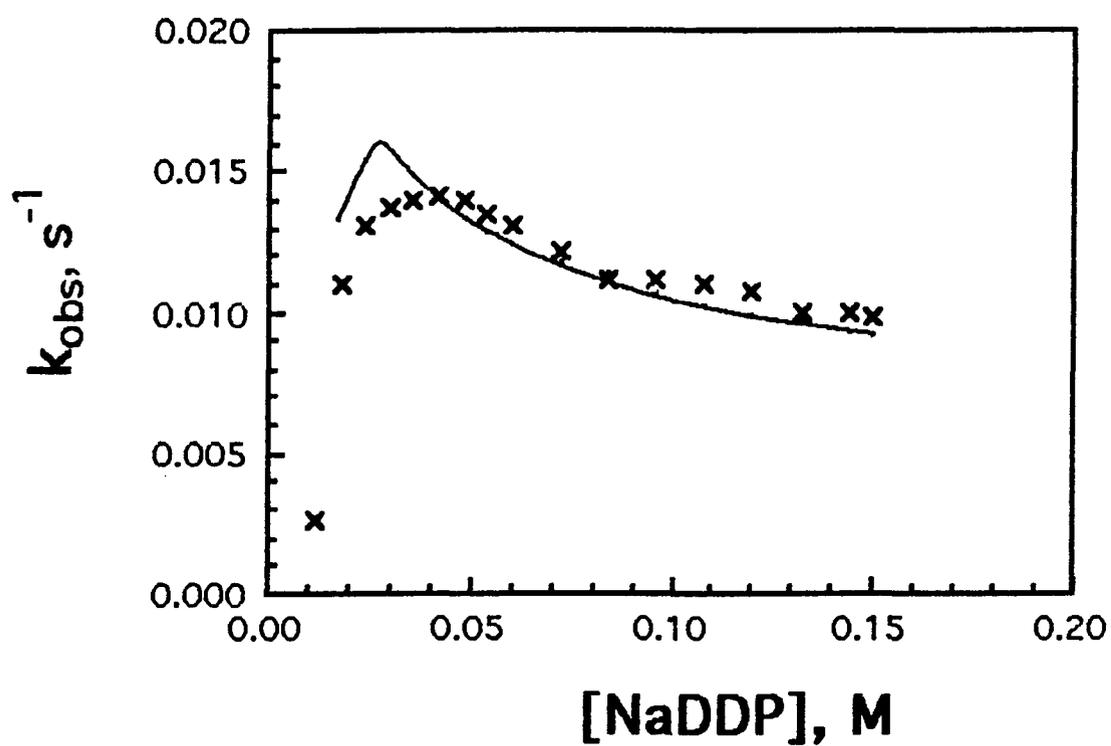


FIGURA 11 - Efeito da concentração de NaDDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão pH variável a 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

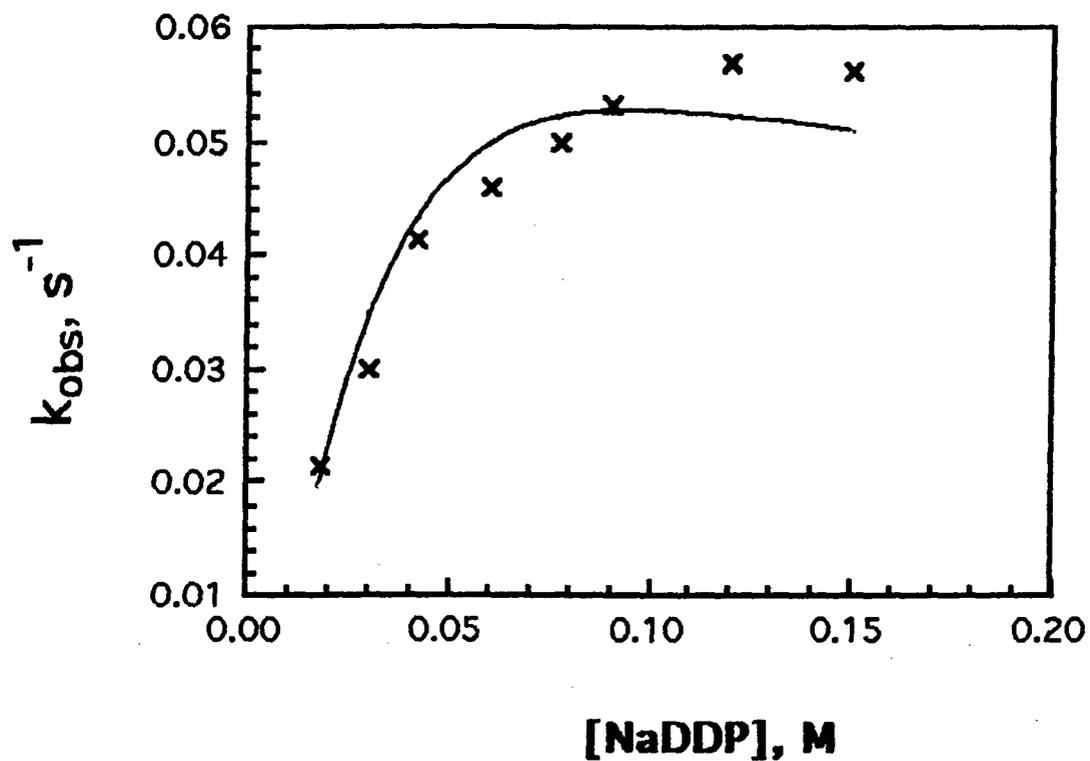


FIGURA 12 - Efeito da concentração de NaDDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão pH 5,48 a 50,0 °C, Curva Experimental (x); Teórica (-).

Os resultados experimentais para a reação de hidrólise de p-MFD em função da concentração de NaDDP, em presença de tampão succinato, estão na Tabela 13. É interessante observar que apesar de que a reação transcorre em presença de 20 mM de tampão succinato, o pH da solução não é mantido constante (compare Tabelas 11 - 13). Na Figura 13, estão graficados os dados da Tabela 13. Nesta faixa de pH, o ácido succínico está presente somente na forma de sais mono e diânion, estando portanto preferencialmente na fase aquosa e não na interface da micela aniônica. O aumento observado de 0,42 unidades de pH, quando varia-se [NaDDP] de $6,0 \times 10^{-3}$ M a $15,0 \times 10^{-2}$ M (coluna 4 da Tabela 13), mostra que o surfactante na forma micelizada está abstraindo uma fração substancial do total de íons hidrogênios da fase aquosa, fato provavelmente relacionado com a mudança do pka intrínscico do fosfato micelizado.

No caso dos resultados obtidos em presença de NaDDP, o tratamento cinético deve incluir dois efeitos adicionais, além daqueles normalmente considerados anteriormente segundo PPIE: i) o efeito da $[Na^+]$ do íon sódio proveniente do tampão sobre a concentração de íon hidrogênio na interface e, ii) o efeito do NaDDP como monômero e como micela sobre a capacidade de tamponação do succinato.

A concentração do íon hidrogênio na fase micelar, sob nossas condições experimentais, é muito menor do que a concentração de contra-íons ligados, isto é, $[H^+]_m \ll (1 - \alpha)C_d$ e $[Na^+]_m \gg [H^+]_m$, uma condição que permite calcular a razão das concentrações dos íons sódio na fase micelar e aquosa nos termos da Equação 44 (derivada formalmente usando o modelo de PPIE) onde $[Na^+]_{ad}$ é a concentração de íons sódio proveniente do tampão succinato.

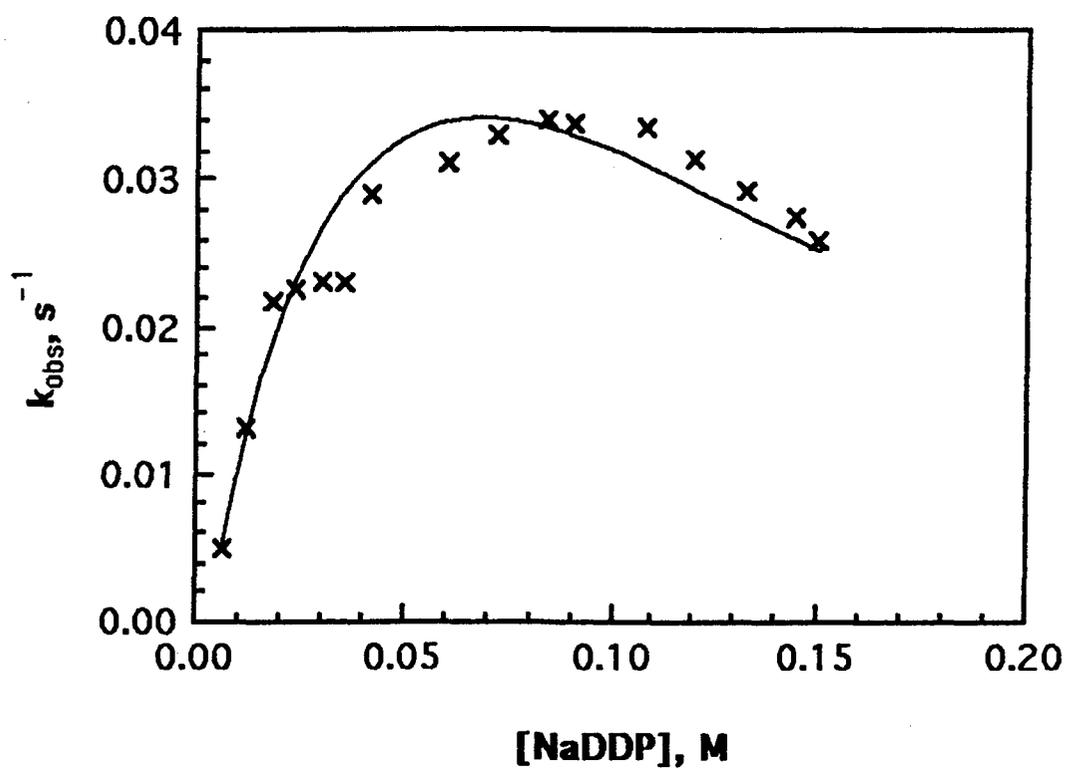


FIGURA 13 -Efeito da concentração de NaDDP sobre a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD na presença de 20 mM de tampão succinato a 50,0 °C. Curva Experimental (x); Teórica (-).

$$\frac{[\text{Na}^+]_m}{[\text{Na}^+]_w} = \frac{(1 - \alpha)C_d}{\alpha C_d + \text{CMC} + [\text{Na}^+]_{ad}} \quad (44)$$

Combinando as Equações 42 e 44, podemos obter uma expressão para a constante de velocidade em presença de surfactante, Equação 45, onde o único valor desconhecido é K_s .

$$k_{\text{obs}} = \frac{[\text{H}^+]_w \{ (k_{2,m} \bar{V}) K_s \frac{(1 - \alpha)C_d}{\alpha C_d + \text{CMC} + [\text{Na}^+]_{ad}} + k_{2,m} \}}{(1 + K_s C_d)} \quad (45)$$

Assim, medidas de $[\text{H}^+]_w$ permitem ajustar os dados de k_{obs} em função da concentração de NaDDP sob condições de pH variável, pH constante e em presença ou ausência de tampão. Sem dúvida, desde que $K_{\text{H/Na}} = 1$, as Equações 42 e 44 são formalmente equivalentes e ambas permitem ajustar os dados satisfatoriamente.

A Tabela 10, mostra os parâmetros usados e os obtidos no tratamento dos dados experimentais utilizando a Equação 45. Foram usados valores em todos os casos $\alpha = 0,3$, $\bar{V} = 0,25$ moles/litro e $K_{\text{H/Na}} = 1$, e os melhores ajustes (representados pelas linhas nas Figuras 11 -13) foram obtidos através de um procedimento iterativo anteriormente descrito.

TABELA 10 - Parâmetros utilizados no ajuste dos dados para a reação de hidrólise do p-MFD a 50,0 °C.

Parâmetros	p-MFD		
	sem tampão	sem tampão	com tampão
	NaDDPa	NaDDPb	NaDDPb
$k_{2,w}$, $M^{-1}s^{-1}$	194	194	194
$k_{2,m}$, $M^{-1}s^{-1}$	784	854	790
CMC	0,0098	0,0114	0,0035
K_s	4	4	4

^a pH 5,48; ^b pH variável

Os valores de K_s são relativamente baixos quando comparados com os parâmetros obtidos a 25,0 °C para o SDS, contudo, a forma do perfil cinético requer um valor pequeno de K_s , semelhante aos resultados obtidos a 50,0 °C. Um aumento no valor de K_s de 4 para 50 resulta no aumento do desvio padrão de 5,5% para 50%, cujo resultado indica que o ajuste é sensível aos valores de constante de incorporação e, portanto os valores de K_s para o p-MFD (Tabela 10) são pequenos porém idênticos em todos os casos, mostrando que grandes variações de pH e adição de aproximadamente

de 20 mM de sal não afetou significativamente a incorporação do substrato na micela. Isto é razoável porque o p-MFD não sofre significativa protonação na faixa de pH em estudo. De outro lado, o valor de $k_{2,m}$ obtido para os três diferentes experimentos (valor médio de $k_{2,m} = 809 \pm 30 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), indica que a Equação 44 é plenamente satisfatória considerando as diferentes condições experimentais nas quais foram realizados os estudos cinéticos (Figuras 11 - 13).

O valor da CMC decresce de 0,0114 M quando variava-se o pH (Figura 11) para 0,0098 M quando o pH era mantido constante (Figura 13). Em 20 mM de succinato a CMC do NaDDP apresentou um valor de $3,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ devido ao efeito salino provocado por 23 mM de sal proveniente do tampão. Portanto, é de se esperar uma diminuição da CMC em relação à simulação dos dados da Figura 11, quando comparados com a experiência descrita na Figura 12.

Com relação ao sucesso dos ajustes dos dados (neste trabalho e em outros mostrados pela literatura^{44,46}) usando o modelo de PPIE (Equação 44, ainda que não incluía formalmente troca iônica, é derivada dela), é surpreendente para nós que surfactantes nos quais a cabeça de grupo é o próprio tampão, possam ser tratados de uma maneira satisfatória com este modelo.

Em surfactantes tipo NaDDP, deveria ser considerado o equilíbrio ácido-base das diferentes formas do surfactante, entre as fases micelar e aquosa. Neste tipo de surfactantes, como tem sido indicado por Pethica⁴⁴ e Engberts⁴³, um aumento da concentração do surfactante abaixo da CMC resulta num decréscimo do pH, e quando os agregados são formados ($C_T > \text{CMC}$), a acidez da solução decresce com o aumento da concentração do surfactante. Segundo Engberts⁴³, o pKa do grupo fosfato deve ser maior para a molécula de surfactante micelizado do que para o monômero de

surfactante. Isto porque as interações dos grupos do cabeça desfavorecem a dissociação da forma ácida do surfactante, promovendo portanto a ligação do contra-íon (H^+). A variação de pH de 0,42 unidades observada em nosso caso, em termos físicos, representa protonação (1 - 2%) do surfactante. Por isso, o pH na fase micelar não é mais controlado somente por troca iônica. A mudança na constante de acidez do surfactante micelizado é razoável devido à formação da carga na superfície que afeta o equilíbrio de protonação. A única explicação para o surpreendente sucesso do modelo de PPIE no tratamento deste sistema pode estar relacionado com a faixa de pH onde foram executados os experimentos, que está entre a região tamponada pelas formas mono e dianiônica do surfactante.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - FIFE, H.T., ANDERSON, E., General Acid Catalysis of Acetal hidrolisis, J. Am. Chem. Soc., V. 92 p-1701-1704 (1970).
- 2 - LAWRENCE, A.S.C., Trans. Faraday Soc., 33, 815, (1937).
- 3 - HUGHES, E.W., SAWYER, W.M., and VINOGRAD, J.R., J. Chem. Phys., 13, 131, (1945).
- 4 - FENDLER, J.H., and FENDLER E.J., "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, N. Y., 1975.
- 5 - MUKERJEE, P., CARDINAL, I.R., and DESAI N.R., in "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1 MITTAL, K.L., ed. Plenum Press, N.Y., 1977.
- 6 - THOMAS, J.K., Chem. Rev., 80, 283,(1980).
- 7 - WENNERSTROM, H. and LINDMAN, B., Phys. Reports, 52, 1, (1979).
- 8 - GITLER, C., and OCHOA-SOLANO, A., J. Phys. Chem., 90, 5004, (1980).
- 9 - JACOBS, J.J., ANDERSON, R.A., and WATSON, T.R., J. Phar. Pharmacol., 23, 148, (1971).
- 10 - SEPULVEDA, L., J. Colloid Interface. Sci., 46, 372, (1974).
- 11 - BUNTON, C.A., RAMIREZ, F., SEPULVEDA, L., J. Org. Chem., 43, 1166, (1978).
- 12 - BUNTON, C.A., and ROBINSON, L., J. Org. Chem., 34, 773, 780
- 13 - DUNLAP, R.B., and CORDES, E.H., J. Am. Chem. Soc., 90, 4395, (1968).
- 14 - HIROSE, C., and SEPULVEDA, L., J. Phys. Chem., 85, 3689, (1981).

- 15 - LISSI, E., ABUIN, E., AND ROCHA, A.M., J. Phys. Chem., 84, 2406, (1980).
- 16 - BUNTON, C.A., ROMSTED, L.S. and THAMAVIT, C., J. Am. Chem. Soc., 102, 3900, (1980)
- 17 - VAN DE LANGKRUIS, G.B., and ENGBERTS, J.B.F.N., Tet. Lett., 3991, (1979).
- 18 - ARMSTRONG, D.W., and NOME, F., Anal. Chem., 53, 1662, (1981).
- 19 - HERRIES, D. G., BISHOP, W., AND RICHARDS, F.M., J. Phys. Chem., 68, 1842, (1964).
- 20 - BUNTON, C.A., Micellar Catalysis and Inhibition, Prog. Solid. State. Chem., 8, 239, (1973).
- 21 - CORDES, E.H., Reactions Kinetics in Micelles, Plenum Press, N. Y., 1973.
- 22 - MENGER, F.M. and PORTNOY, C.E., J. Am. Chem. Soc., 89, 4698, (1967).
- 23 - BUNTON, C.A., ROMSTED, L.S. and SAVELLI, G.J., J. Am. Chem. Soc., 101: 1253, (1979).
- 24 - BUNTON, C.A., FRANKSON, J. and ROMSTED, L.S., J. Phys. Chem. 84, 2607, (1980).
- 25 - BEREZIN, I.V., MARTINEK, K. and YATSIMIRSKI, A.K., Russian Chemical Reviews, 42, 787, (1973).
- 26 - MARTINEK, K., YATSIMIRSKI, A.K., LEVASHOV, A.V., BEREZIN, S.V. and MITTAL, K.L., Micellization, Solubilization and microemulsions, p.489, Plenum Press, 1977.
- 27 - SHINODA, K., in "Proc. IVth Intern. Cong. Sur. Act. Sub.", Vol. 2, p. 527, Gordon and Breach, New York, 1967.

- 28 - ROMSTED, L.R., Department Chem. Indiana University, Bloomington Indiana, 1975 (P.H.D. Thesis).
- 29 - STIGTER, D., J. Phys. Chem., 68, 3603, (1964).
- 30 - STIGTER, D., J. Phys. Chem., 78, 2480, (1974).
- 31 - QUINA, F.H. and CHAIMOVICH, H., J. Phys. Chem., 83, 1844, (1979).
- 32 - GRUNHAGEN, H.H., J. Colloid Interface Sci., 53, 282, (1975).
- 33 - ALMGREN, M., ANIANSSON, E.A., WALL, S.N. and HOLMAKER, K., in "Micellization, Solubilization and Microemulsions" Vol.1, MITTAL, K.L., ED. Plenum Press, N.Y., 1977.
- 34 - QUINA, F.H., POLITI, M.J., CUCCOVIA, S.M., BAUGARTEM, E., FRANCHETT, S.M.M., and CHAIMOVICH, H., J. Phys. Chem., 84, 361, (1980).
- 35 - SASAKI, T., HATTORI, J., and NUKINA, K., Bull. Chem. Soc. Jpn, 48, 1397, (1975).
- 36 - MCBAIN, J.W., J. Am. Chem. Soc., 57, 1916, (1935).
- 37 - CORDES, E.H., BULL, H.G., Chem. Rev. 1974, 74 (5), p.581
- 38 - (a) RICARDO, D.R.P., ZANETTE, D., and NOME, F., J. Phys. Chem. 94, 356, (1990).
- (b) SILVA, I.S., ZANETTE, D., and NOME, F., Atual Fis.Quim. Org. Conf., 4th, 123, (1985).
- 39 - FERNANDES, M.S., FROMHERZ, P., J. Phys. Chem., 81, 1755, (1977).
- 40 - BUNTON, C.A., In Reaction Kinetics in Micelles, Cordes, E.H., Ed., Plenum Press, New York, p. 73, (1973).

- 41 - ROMSTED, L.S., In Surfactants in Solutions, MITTAL, K.L., LINDMAN, B., Eds, Plenum Press, New York, Vol. 2, p. 1015, (1984).
- 42 - RUZZA, A.A., WALTER, M.R.K., NOME, F and ZANETTE, D., J. Phys. Chem., 1992, 96, 1463.
- 43 - ROMSTED, L.S., ZANETTE, D., J. Phys. Chem., 92, 4690, (1988).
- 44 - ARAKAWA, J, PETHICA, B.A., J. Colloid Interface Sci., 75, 441, (1980).
- 45 - HE, Z.M., O'CONNOR, P.J., ROMSTED, L.S., ZANETTE, D., J. Phys. Chem., 93, 4219, (1989).
- 46 - BRACKMAN, J.C., ENGBERTS, J.B.F.N., J. Colloid Interface Sci., 132, 250, (1989).

TABELA 1- Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-MFD a 25 °C e pH 4,50.

10^2 [SDS], M	$10^2 k_{obs}$, s ⁻¹	$10^2 k_{obs}$ (calc.),s ⁻¹
1,20	2,84	4,74
1,50	6,55	5,92
1,80	6,88	6,74
2,70	7,78	8,01
3,00	8,44	8,20
3,60	8,20	8,37
4,50	8,27	8,35
5,40	8,00	8,15
6,00	8,28	7,97
7,80	7,42	7,37
9,00	6,92	6,97
12,00	6,79	6,07
13,20	6,72	5,76

TABELA 2 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-MFD a 50,0 °C e pH 5,60.

$10^2 [\text{SDS}], \text{M}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{S}^{-1}$	$10^3 k_{\text{obs}}(\text{calc.}), \text{S}^{-1}$
1,2	8,84	8,39
1,8	12,61	12,00
2,4	14,90	14,70
3,0	16,45	16,70
4,2	18,61	19,25
5,4	20,27	20,65
6,6	20,85	21,34
7,8	21,59	21,59
9,0	22,07	21,56
10,2	21,50	21,36
11,4	21,01	21,04
12,6	20,32	20,65
13,8	19,93	20,22
15,0	19,07	19,77

TABELA 3 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 25,0 °C e pH 5,20.

$10^2 [SDS], M$	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$	$10^2 k_{obs}(calc.),s$
0,42	4,68	4,12
0,54	5,05	4,92
0,6	5,18	5,10
1,2	5,22	5,48
1,8	5,09	5,43
3,0	4,88	5,18
4,2	4,65	4,93
5,4	4,30	4,68
6,6	4,37	4,46
9,0	4,05	4,06
10,8	3,99	3,81
12,6	3,75	3,58
15,0	3,51	3,32

TABELA 4 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 30,0 °C e pH 5,20.

10^2 [SDS], M	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$	$10^2 k_{obs}(calc.), s^{-1}$
1,2	6,64	6,29
1,8	6,77	6,77
3,0	6,66	6,76
4,2	5,97	6,43
5,4	5,44	6,07
6,6	5,74	5,71
7,8	5,44	5,38
10,2	4,76	4,81
12,6	4,54	4,33
15,0	4,27	3,94

TABELA 5 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 32,0 °C e pH 5,20.

10^2 [SDS], M	$10^2 k_{obs}$, s ⁻¹	$10^2 k_{obs}$ (calc.),s ⁻¹
1,2	2,50	4,34
1,8	6,60	5,66
3,0	7,65	6,82
5,4	7,48	7,14
6,6	7,31	6,98
7,8	7,09	6,76
9,0	6,62	6,52
11,4	6,08	6,02
12,6	5,62	5,79

TABELA 6 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 35,0 °C e pH 5,20.

10^2 [SDS], M	$10^2 k_{obs}$, s ⁻¹	$10^2 k_{obs}$ (calc.),s ⁻¹
1,8	2,15	2,49
2,4	2,66	3,18
3,0	3,46	3,74
4,2	4,30	4,60
5,4	4,84	5,17
6,6	5,83	5,55
7,8	6,15	5,80
9,0	6,39	5,96
10,2	6,59	6,04
11,4	6,60	6,07
12,6	6,65	6,07
13,8	6,30	6,04
15,0	6,06	5,99

TABELA 7 - Valores de k_{obs} em função da concentração de SDS para a reação de hidrólise do p-TFD a 50,0 °C e pH 5,60.

10^2 [SDS], M	$10^3 k_{obs}$, s ⁻¹	$10^3 k_{obs}$ (calc.), s ⁻¹
0,6	6,08	6,02
0,9	11,08	11,29
1,2	16,02	16,10
1,8	18,53	24,48
3,0	32,99	37,32
4,2	48,69	46,31
5,4	51,01	52,61
6,6	59,31	56,98
7,8	62,65	59,97
9,0	63,35	61,95
10,2	70,09	63,18
11,4	66,15	63,84
12,6	68,51	64,09
13,8	66,25	64,03

TABELA 11 - Valores de k_{obs} em função da concentração de NaDDP para a reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão e a 50,0 °C.

10^2 [NaDDP], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$	$10^3 k_{obs}(calc.), s^{-1}$	pH
1,2	2,58	2,61	5,43
1,8	10,95	13,22	5,56
2,4	13,09	15,48	5,70
3,0	13,79	16,13	5,79
3,6	13,96	14,60	5,90
4,2	14,12	14,10	5,96
4,8	13,93	13,20	6,02
5,4	13,25	12,69	6,06
6,0	13,06	12,32	6,09
7,2	12,17	11,81	6,14
8,4	11,16	11,33	6,16
9,6	11,09	10,71	6,19
10,8	10,99	10,26	6,21
12,0	10,68	10,00	6,22
13,2	9,95	9,71	6,23
14,4	9,89	9,28	6,24
15,0	9,76	9,02	6,26

TABELA 12- Valores de k_{obs} em função da concentração de NaDDP para a reação de hidrólise do p-MFD na ausência de tampão a pH constante 5,48 e a 50,0 °C.

10^2 [NaDDP], M	$10^3 k_{obs}$, s ⁻¹	$10^3 k_{obs}$ (calc.), s ⁻¹
1,8	21,37	19,44
3,0	29,84	34,84
4,2	41,51	43,16
6,0	46,00	49,40
7,8	49,80	51,96
9,0	53,00	52,60
12,0	56,58	52,31
15,0	55,98	50,75

TABELA 13 - Valores de k_{obs} em função da concentração de NaDDP para a reação de hidrólise do p-MFD em presença de 20 mM de tampão succinato e a 50,0 °C.

10^2 [NaDDP], M	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$	$10^3 k_{\text{obs}(\text{calc.})}, \text{s}^{-1}$	pH
0,6	4,95	5,27	5,26
1,2	13,2	13,60	5,28
1,8	21,8	19,73	5,30
2,4	22,6	24,48	5,33
3,0	23,0	27,68	5,35
3,6	27,0	30,20	5,37
4,2	29,1	31,23	5,40
6,0	31,0	33,24	5,46
7,2	32,9	32,90	5,50
8,4	33,9	33,90	5,56
9,0	33,6	31,04	5,57
10,8	33,4	29,73	5,57
12,0	31,5	28,34	5,63
13,2	29,4	27,47	5,65
14,4	27,5	26,49	5,67
15,0	25,9	25,98	5,68