

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**EFEITO DE MISTURAS DE *n*-DECILFOSFATO DE SÓDIO  
E SULFOBETAÍNAS SOBRE A HIDRÓLISE BÁSICA DOS  
ÉSTERES ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA E  
OCTANOATO DE 2,4-DINITROFENILA E DO  
ANIDRIDO BENZÓICO**

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do  
Grau de "Mestre em Química"

**ENG. BYUNG SUN LEE**

Florianópolis  
Santa Catarina - Brasil  
1998

**EFEITO DE MISTURAS DE n-DECILFOSFATO DE SÓDIO E  
SULFOBETAÍNAS SOBRE A HIDRÓLISE BÁSICA DOS ÉSTERES  
ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA E OCTANOATO DE 2,4-  
DINITROFENILA E DO ANDRIDO BENZÓICO**

**Eng. BYUNG SUN LEE**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do grau de

**MESTRE EM QUÍMICA**

e aprovada na sua forma final pelo  
Curso de Pós-Graduação em Química da UFSC.



**Prof. Dr. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA**  
Orientador



**Prof. Dr. VALDIR SOLDI**  
Coordenador

Banca Examinadora:



**Prof. Dr. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA**



**Profa. Dra. SÔNIA MARIA HICKEL PROBST**



**Prof. Dr. CÉSAR ZUCCO**

Dirige tua atenção para o lado onde desponta a aurora da verdade.

*Santo Agostinho*

**Ao PAPAI e ao prof. Dr. GEIME ROZANSKI  
pela refinada habilidade de orientar as pessoas no  
caminho da felicidade e da evolução humana com  
sabedoria, generosidade, sensibilidade e erudição.**

## AGRADECIMENTOS

Ao prof. Orientador Dr. FARUK NOME.

À inesquecível amiga Dra. MARIA ALICE SANTANNA DOS SANTOS.

À profa. Dra. SONIA PROBST e ao Prof. Dr. CÉSAR ZUCCO.

Aos profs. Dr. MIGUEL CARO, Dr. EDUARDO HUMERES e Dr. DINO ZANETTE pelo elevado nível dos seus ensinamentos e pela confiabilidade nos seus conhecimentos de química.

Ao prof. Dr. CLIFFORD A. BUNTON, da Universidade de California Santa Barbara, EUA, pelo precioso aval intelectual.

Ao Eng. e Adm. SOK, o melhor irmão do mundo.

Aos colegas dos laboratórios 305, 303, 205 e ao Dr. VANDERLEI GAGEIRO MACHADO.

À Capes.

## ÍNDICE GERAL

	Pg.
1.INTRODUÇÃO	01
1.1.OBJETIVOS	01
1.2.SURFACTANTE E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	02
1.3.ESTRUTURA MICELAR	03
1.4.DETERGENTES UTILIZADOS NO TRABALHO	04
1.4.1.SULFOBETAÍNAS	04
1.4.2.n-ALQUILFOSFATOS	06
1.5.1.SURFACTANTES MISTOS	07
1.5.2.MISTURAS DE SURFACTANTES IDEAIS E NÃO-IDEAIS	08
1.6.p H APARENTE NA SUPERFÍCIE MICELAR	10
1.7.EFEITOS MICELARES NA REATIVIDADE QUÍMICA	11
1.8.MODELO DE PSEUDOFASE	13
1.9.HIDRÓLISE ALCALINA DE ÉSTERES E ANIDRIDO	16
2.PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1.MATERIAIS	20
2.1.1.REAGENTES	20
2.1.2.PREPARAÇÃO DE n-DECILFOSFATO DE SÓDIO (NaDeP)	20
2.1.3.PREPARAÇÃO DO ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA(DNFA)	22
2.1.4.OCTANOATO DE 2,4-DINITROFENILA(DNFO)	23
2.2.MÉTODOS EXPERIMENTAIS	24
2.2.1.PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES	24
2.2.2.MEDIDAS DE pH	24
2.2.3.CINÉTICAS DE HIDRÓLISE	25
2.2.4.DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	26
2.2.5.MEDIDA DE $pK_a$ NA ÁGUA	29
2.2.6.MEDIDA DE pH APARENTE( $pH_{app}$ )NA SUPERFÍCIE DAS MICELAS	32
2.2.7.ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	34
3.RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
3.1.1.REAÇÃO DO ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA EM ÁGUA SEM SURFACTANTE	37
3.1.2.REAÇÃO DO ANIDRIDO BENZÓICO EM ÁGUA SEM SURFACTANTE	38
3.2.MEDIDAS DE CMC E $\Delta G_{mic}$ PARA AS MISTURAS NaDeP / SB3-n (n = 10,12, 14, 16)	43
3.3.MEDIDAS DE pH DA SUPERFÍCIE MICELAR EM MICELAS MISTAS DE	

NaDeP + SB3-n ( n = 10, 12, 14, 16 )	48
3.4.HIDRÓLISE ALCALINA DOS SUBSTRATOS DNFA, DNFO E Bz <sub>2</sub> O EM PRESENÇA DE MICELAS MISTAS FORMADAS POR NaDeP E SB3-n	59
3.5.MODELO TEÓRICO	68
3.6.DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES NECESSÁRIAS	69
3.7.CÁLCULOS	71
4.CONCLUSÃO	89
BIBLIOGRAFIA	90

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pg.
FIG.1. Tensiômetro automático	27
FIG.2. Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de SB3-16 + NaDeP. Fração molar de NaDeP = 0,3. Tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35°C	28
FIG.3. Espectros de absorção no UV da sonda $DPA \rightleftharpoons DPA^-$ , em água, com a variação de pH a 35°C	30
FIG.4. $pK_a$ da sonda DPA em meio aquoso a 35°C	31
FIG.5. Espectro de absorção no IV do n-decilsulfato de sódio	34
FIG. 6. Espectro de absorção no IV do acetato de 2,4-dinitrofenila	35
FIG. 7. Espectro de absorção no IV do octanoato de 2,4-dinitrofenila	36
FIG. 8. Valores de $k_0^{obs}$ em função de pH na hidrólise de DNFA a 35°C	40
FIG. 9. Valores de $k_0^{obs}$ em função de pH na hidrólise de Bz <sub>2</sub> O a 35°C	42
FIG.10. Efeito da fração molar de NaDeP sobre a concentração micelar crítica a 35°C, tampão borato 0,01M; pH = 8,8	44
FIG.11. Efeito da fração molar de NaDeP na variação da energia livre de micelização para diferentes misturas de NaDeP a 35°C	46
FIG.12. Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-10 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições: [NaDeP]+[SB3-10] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8 a 35°C	50
FIG.13. Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-12 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições: [NaDeP]+[SB-12]= 0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8 a 35°C	51
FIG.14. Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-14 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições: [NaDeP]+[SB3-14]=0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8 a 35°C	52
FIG.15. Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-16 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições: [NaDeP]+[SB3-16] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35°C	53
FIG.16. Efeito da fração molar de NaDeP sobre o $pH_{app}$ estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de [SB3-10]+[NaDeP] = 0,1M tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35°C	54
FIG.17. Efeito da fração molar de NaDeP sobre o $pH_{app}$ estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de [SB3-12]+[NaDeP] = 0,1M tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35°C	55
FIG.18. Efeito da fração molar de NaDeP sobre o $pH_{app}$ estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de [SB3-14]+[NaDeP] = 0,1M tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35°C	56
FIG.19. Efeito da fração molar de NaDeP sobre o $pH_{app}$ estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de [SB3-16]+[NaDeP] = 0,1M	



- tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35<sup>o</sup>C 57
- FIG.20. Efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n]=0,1M, sobre a constante de velocidade observada,  $k_{obs}$ , para a hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila; tampão borato 0,01M; pH=8,8 a 35<sup>o</sup>C 62
- FIG.21. Efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n]=0,1M, sobre a constante de velocidade observada,  $k_{obs}$ , para a hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila; tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35<sup>o</sup>C 63
- FIG.22. Efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n]=0,1M, sobre a constante de velocidade observada,  $k_{obs}$ , para a hidrólise do anidrido benzóico; tampão borato 0,01M; pH = 8,8 a 35<sup>o</sup>C 64
- FIG.23. Valores das constantes de vel. da reação com o íon n-decilsulfato na pseudofase micelar, na hidrólise de DNFO, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n]=0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8; T=35<sup>o</sup>C 75
- FIG.24. Valores das constantes de vel. da reação com o íon n-decilsulfato na pseudofase micelar, na hidrólise de Bz<sub>2</sub>O, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8; T=35<sup>o</sup>C 76
- FIG.25. Valores das constantes de vel. da reação com o íon n-decilsulfato na pseudofase micelar, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n]=0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8; T=35<sup>o</sup>C 77
- FIG.26. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-10]=0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35<sup>o</sup>C 78
- FIG.27. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-12] =0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8; T=35<sup>o</sup> 79
- FIG.28. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-14] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH=8,8; T=35<sup>o</sup>C 80
- FIG.29. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-16] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35<sup>o</sup>C 81
- FIG.30. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na pseudofase

- micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-10] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  82
- FIG.31. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-12] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  83
- FIG.32. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-14] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  84
- FIG.33. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-16] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  85
- FIG.34. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFO, em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-12] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  86
- FIG.35. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFO, em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-14] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  87
- FIG.36. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na pseudofase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFO, em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-16] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$  88

## ÍNDICE DE TABELAS

	<b>Pg.</b>
Tabela1. Valores das constantes de velocidade observadas, $k_{obs}$ , da hidrólise de DNFA, em diferentes valores de pH, e em diferentes concentrações do tampão fosfato, em água, sem surfactante, a $T=35^{\circ}C$	39
Tabela2. Valores das constantes de velocidade observadas, $k_{obs}$ , da hidrólise de $Bz_2O$ , em diferentes valores de pH, e em diferentes concentrações do tampão fosfato, em água, sem surfactante, a $T= 35^{\circ}C$	41
Tabela3. Valores de CMC em função da fração molar de NaDeP para as misturas NaDeP / SB3-n ( $n = 10 , 12, 14, 16$ ). Condições: tampão borato 0,01M; pH=8,8; $T=35^{\circ}C$	45
Tabela4. Valores de $\Delta G_{mic}$ em função da fração molar de NaDeP para as misturas NaDeP / SB3-n ( $n = 10, 12, 14, 16$ ). Condições: tampão borato 0,01M; pH=8,8; $T=35^{\circ}C$	47
Tabela5. Valores de pH na superfície micelar de misturas de NaDeP e SB3-n ( $n = 10, 12, 14, 16$ ). Condições: $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ ; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; $T = 35^{\circ}C$	58
Tabela6. Valores das constantes de velocidade observadas, de pseudo-primeira ordem, em função da fração molar de NaDeP, para a hidrólise do DNFA, em misturas de $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ . Condições: tampão borato 0,01M; pH = 8,8; $T = 35^{\circ}C$	65
Tabela7. Valores das constantes de velocidade observadas, de pseudo-primeira ordem, em função da fração molar de NaDeP, para a hidrólise do DNFO, em misturas de $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ . Condições: tampão borato 0,01M; pH = 8,8; $T = 35^{\circ}C$	66
Tabela8. Valores das constantes de velocidade observadas, de pseudo-primeira ordem, em função da fração molar de NaDeP, para a hidrólise de $Bz_2O$ , em misturas de $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ . Condições: tampão borato 0,01M; pH =8,8; $T = 35^{\circ}C$	67

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ATP	adenosina-trifosfato
$\beta$	parâmetro de interação molecular entre os surfactantes A e B
Bz <sub>2</sub> O	anidrido benzóico
CMC	concentração micelar crítica
CTAB	brometo de cetiltrimetilamônio
C <sub>M</sub>	concentração micelar crítica da mistura de surfactantes A e B
DNA	ácido deoxirribonucléico
DNFA	acetato de 2,4- dinitrofenila
DNFO	octanoato de 2,4- dinitrofenila
[D <sub>n</sub> ]	concentração de surfactante micelizado
[D <sub>T</sub> ]	concentração total de surfactante em solução
DeP	íon n-decilfosfato
DPA	brometo de 1-dodecil-3-piridinioaloxima
DPA <sup>-</sup>	brometo de 1-dodecil-3-piridinioaloxima desprotonado
$\Delta G_{mic}$	energia livre de micelização
IV	infravermelho
K <sub>obs</sub>	constante de velocidade observada
K <sub>w</sub>	constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase aquosa
K <sub>m</sub>	constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase micelar
K <sub>0</sub>	constante de velocidade de primeira ordem de reação não catalisada
K <sub>2</sub> <sup>w</sup>	constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
K <sub>2</sub> <sup>m</sup>	constante de velocidade de segunda ordem na pseudofase micelar
K <sub>OH</sub>	constante de velocidade de segunda ordem devido ao íon OH <sup>-</sup>
K <sub>DeP</sub> <sup>M</sup>	constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase micelar devido ao íon n-decilfosfato
K <sup>'</sup> <sub>DeP</sub> <sup>M</sup>	constante de velocidade de segunda ordem na pseudofase micelar devido ao íon n-decilfosfato
K <sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></sub> <sup>-</sup>	constante de velocidade de segunda ordem devido ao monoânion fosfato inorgânico
K <sub>HPO<sub>4</sub></sub> <sup>-2</sup>	constante de velocidade de segunda ordem devido ao diânion fosfato inorgânico
K <sub>s</sub>	constante de ligação do substrato na micela ou constante de incorporação
ml	mililitro
$\mu$ l	microlitro
nm	nanometro
NaDeP	n-decilfosfato de sódio
N <sub>w</sub>	reagente N na pseudofase aquosa

$N_m$	reagente N na pseudofase micelar
PBE	modelo de equação de Poisson-Boltzmann
PIE	modelo de pseudofase de troca-iônica
$P_s$	coeficiente de partição do substrato entre as duas pseudofases
R	constante universal dos gases
RMN	ressonância magnética nuclear
RNA	ácido ribonucléico
SB3-n	N-alkuil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato
SDOD	dodecil carboxilato de sódio
SDS	dodecil sulfato de sódio
SPFO	perfluorooctanoato de sódio
$[S_m]$	concentração do substrato na pseudofase micelar
$[S_w]$	concentração do substrato na pseudofase aquosa
$[S_T]$	concentração molar total de substrato
UV-VIS	ultravioleta-visível
$V_m$	volume molar parcial da região de reação na pseudofase micelar
$v$	volume fracional micelar
$X_a$	fração molar micelar de NaDeP
$\chi_a$	fração molar total de NaDeP
$\chi_{NaDeP}$	fração molar de NaDeP
$\chi_{substrato}$	fração molar do substrato
$Y_a$	fração monomérica de Na

## RESUMO

Determinou-se a constante de velocidade da hidrólise alcalina dos ésteres acetato de 2,4-dinitrofenila (DNFA), octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNFO) e do anidrido benzóico ( $Bz_2O$ ) em presença de micelas mistas de sulfobetaína, SB3-n (n = 10, 12, 14, 16), e n-decilsulfato de sódio, NaDeP, em função da fração molar de n-decilsulfato de sódio, sob as seguintes condições: concentração total constante de surfactante 0,1M, tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.

Observou-se um efeito total de pequena inibição. O DNFA, por ser um substrato moderadamente hidrofóbico, mostrou-se sensível à variação do pH do solvente, e apresentou diferença de partição do substrato na pseudofase aquosa na seguinte ordem: SB3-10 > SB3-12 > SB3-14 > SB3-16. Micelas mistas de SB3-10 + NaDeP são levemente mais reativas onde predomina a reatividade do íon  $OH^-$  e as micelas mistas de SB3-16 + NaDeP, onde predomina a reatividade do íon n-decilsulfato. O DNFO, por ser insignificativamente solúvel em água, é cineticamente inerte à pequena variação de pH do solvente e, também, à variação do comprimento da cadeia parafínica da sulfobetaína. O  $Bz_2O$  apresentou pequena diferença de reatividade do íon hidroxila na superfície micelar na seguinte ordem: SB3-10 > SB3-12 > SB3-14 > SB3-16 e as curvas de  $k_{obs}$  tendem a convergir com o aumento da  $\chi_{NaDeP}$ .

Provavelmente, a participação da sulfobetaína na estrutura micelar aumenta consideravelmente a nucleofilicidade do íon n-decilsulfato por diminuição da camada de hidratação do grupo fosfato. Evidência cinética mostra que, em micelas mistas de NaDeP e sulfobetaína, os grupos fosfato e amônio estão provavelmente próximos. Isso evita a exposição do íon fosfato na superfície micelar, ficando em uma região mais hidrofóbica.

A reação catalisada de DNFA, em água, sem surfactante, apresentou constantes de velocidade de segunda ordem pelo monoânion fosfato inorgânico,  $k_{H_2PO_4^-} = 0,00192 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e pelo diânion  $k_{HPO_4^{2-}} = 0,00628 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a T = 35°C. Na hidrólise de  $Bz_2O$ ,  $k_{H_2PO_4^-} = 0,00571 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{HPO_4^{2-}} = 0,02056 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Comparando-se as constantes de velocidade de segunda ordem do sistema aquoso com o sistema micelar, observa-se que, no sistema micelar, o íon n-decilsulfato é um catalisador menos efetivo do que o íon fosfato inorgânico do sistema aquoso, demonstrando enfraquecimento da habilidade nucleofílica.

Medidas de concentração micelar crítica (CMC) e energia livre de micelização ( $\Delta G_{mic}$ ) mostram que a micelização torna-se termodinamicamente mais favorável quando aumenta-se a cadeia hidrofóbica de SB3-n e tende a diminuir sua espontaneidade quando aumenta-se a fração molar de NaDeP.

Finalmente, medidas de pH na superfície micelar indicam que diminui a concentração do íon  $\text{OH}^-$  com o aumento da fração molar de NaDeP, embora o pH do solvente seja constante.

## ABSTRACT

The rates of alkaline hydrolysis of esters 2,4-dinitrophenyl acetate (DNFA), 2,4-dinitrophenyl octanoate (DNFO) and benzoic anhydride ( $Bz_2O$ ) were determined in the presence of mixed micelles of zwitterionic sulfobetaine, SB3-n ( $n = 10, 12, 14, 16$ ), and functional anionic sodium n-decyl phosphate, NaDeP, as a function of the mole fraction of NaDeP at 0.01M borate buffer, pH 8.8, at 35°C. The reactions were followed under 0.1M as total surfactant concentration, such that the substrates should be largely micellar-bound.

It was found a slight inhibition in the profiles. DNFA, as a moderate hydrophobic substrate, is sensitive to solvent pH and exhibits different partition in the aqueous pseudophase in the order: SB3-10 > SB3-12 > SB3-14 > SB3-16. In mixed micelles of SB3-10 and NaDeP, DNFA is slightly faster hydrolysed where prevail the  $OH^-$ , and in mixed micelles of SB3-16 and NaDeP the n-decyl phosphate concentrations as nucleophiles. The DNFO hydrolysis is independent on small changes in the pH and in the hydrophobic length of sulfobetaine.  $Bz_2O$  shows smooth difference on reactivities towards  $OH^-$  ion at micellar surface in the order: SB3-10 > SB3-12 > SB3-14 > SB3-16, and the profiles of  $k_{obs}$  tend to converge with increasing  $\chi_{NaDeP}$ .

Probably, the sulfobetaine participation in the micellar structure increases significantly the nucleophilicity of n-decyl phosphate ion by decreasing its hydration shell of the phosphate moiety. The kinetic evidence indicates that in mixed micelles of NaDeP and sulfobetaine the phosphate and ammonium moieties will probably be close together. This will avoid the phosphate ion exposure at the micellar surface which will be kept in a more hydrophobic region.

The second order rate constants for the phosphate monoanions catalysed reaction in water of DNFA, in the absence of surfactant,  $k_{H_2PO_4^-}$  is 0.00192  $M^{-1}s^{-1}$  and by dianion,  $k_{HPO_4^{2-}}$  is 0.00628  $M^{-1}s^{-1}$  at 35°C. For  $Bz_2O$  hydrolysis,  $k_{H_2PO_4^-}$  is 0.00571  $M^{-1}s^{-1}$  and  $k_{HPO_4^{2-}}$  is 0.02056  $M^{-1}s^{-1}$ .

Comparison between the second order rate constants in aqueous and micellar systems shows that n-decyl phosphate is less effective catalyst than the inorganic phosphate ion in aqueous system, indicating the former nucleophilic ability weakness.

The critical micellar concentration (CMC) and the  $\Delta G_{micellization}$  values show that the micellization is thermodynamically favourable as the hydrophobic length of SB3-n increases, and tends to diminish with the mole fraction of NaDeP.

Finally, the micellar surface pH values decrease as  $\chi_{NaDeP}$  is increased although the bulk pH is constant.



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. OBJETIVOS

A finalidade deste trabalho é estudar a reatividade de micelas funcionais em sistemas mistos, dando continuidade a uma das linhas de investigações do Grupo de Catálise e Mecanismos de Reações Orgânicas. Os sistemas selecionados são formados por um surfactante funcional aniônico (n-decilsulfato de sódio) e uma série homóloga de surfactantes zwitteriônicos (sulfobetainas).

Como estudos adicionais àqueles já efetuados anteriormente<sup>42, 89, 92-94</sup>, mostrar que a hidrólise alcalina de ésteres acetato de 2,4-dinitrofenila, octanoato de 2,4-dinitrofenila e de anidrido benzóico não ocorre exclusivamente via incorporação do substrato na micela aniônica com exclusão de  $\text{OH}^-$  na superfície micelar<sup>66</sup>.

Elucidar o efeito catalítico do grupo fosfato, utilizando uma demonstração matemática que especifique as contribuições na constante de velocidade observada da reação com o íon  $\text{OH}^-$  e com o íon n-decilsulfato na hidrólise dos substratos.

Fazer medidas de concentração micelar crítica para assegurar que o sistema reacional é constituído de duas pseudofases: aquosa e micelar.

Para poder compreender o objetivo do nosso trabalho, apresentaremos, a seguir, uma breve introdução dos temas mais relevantes.

## 1.2. SURFACTANTE E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Surfactantes ou detergentes são moléculas que possuem duas regiões distintas: uma apolar, hidrofóbica (lipofílica) formada por uma longa cadeia cujo comprimento pode variar de 8 a 20 átomos de carbono<sup>1</sup>, chamada "cauda", e, uma outra, polar, hidrofílica (lipofóbica) formada por um grupo iônico ou polar sem carga, chamada "cabeça"<sup>2,3,4</sup>. Em solventes que têm uma forte estrutura tri-dimensional, por exemplo, água, hidrazina, 1,2-dióis ou ácido sulfúrico<sup>2</sup>, esta dualidade estrutural conduz à auto-associação ou micelização, espontânea e reversivelmente, se a concentração do surfactante for suficiente.

Os surfactantes são caracterizados por muitos aspectos específicos: (i) habilidade de abaixar a tensão superficial em soluções por adsorção e orientação nas interfaces; (ii) muito baixa concentração máxima da forma molecular livre em solução; (iii) formação de micelas acima de uma certa concentração (concentração micelar crítica) e (iv) habilidade de solubilizar substâncias insolúveis em água no interior e na superfície das micelas<sup>5</sup>.

Surfactantes também têm um papel importante em sistemas biológicos. Eles ocorrem como um componente fundamental em paredes celulares, como revestimento em pulmões e como sais biliares que desempenham um papel importante em processos digestivos<sup>6</sup>. Na referência 7 há uma descrição interessante sobre membranas biológicas lipídicas compostas por surfactantes naturais.

A micelização é necessariamente um processo cooperativo, que requer participação simultânea de muitas moléculas ou íons anfifílicos. As forças que controlam a estrutura micelar (estabilidade, forma e tamanho da micela) dependem de um balanço entre o efeito hidrofóbico e as interações eletrostáticas dos grupos hidrofílicos<sup>8</sup>.

A formação micelar é apenas um dos muitos fenômenos de agregação característica que estas moléculas sofrem, mas isto não ocorre com cadeias longas de álcoois, amidas ou aminas que também possuem um grupo de cabeça polar e uma cadeia hidrofóbica. Para que a agregação ocorra, parece ser necessário haver um grupo de cabeça iônico (fosfato, carboxilato, sulfato, sulfonato ou amônio quaternário), ou um grupo zwitteriônico, ou preferivelmente um grupo hidrofílico contendo oxigênio vinculado ao solvente (polioxiétileno<sup>8</sup>, óxido de fosfina, óxido de amina ou um açúcar residual) capaz de estabelecer pontes de hidrogênio assim como interações dipolares com a água<sup>9</sup>.

A faixa de concentração de surfactante onde acontece a formação de micelas denomina-se concentração micelar crítica (CMC). Nesta faixa de transição ocorrem mudanças de propriedades físicas das soluções de surfactantes em meio aquoso, como a tensão superficial, condutividade elétrica, força eletromotriz, pH e densidade, bem como das propriedades de transporte como a viscosidade e as propriedades ópticas e espectroscópicas<sup>3, 8, 10</sup>. O ponto médio da inflexão da curva, originada quando se representa graficamente estas propriedades em função da concentração de surfactante, é que se toma como valor da CMC<sup>10</sup>. Uma verificação acurada revela que, em alguns casos, diferentes métodos de medida podem fornecer diferentes valores de CMC,

variando quase cinquenta por cento e, o mesmo método em diferentes mãos, pode fornecer uma variação semelhante<sup>9</sup>. Não existe definição experimental única de CMC e sua magnitude será dependente do método experimental usado<sup>11</sup>.

Em concentrações abaixo da CMC, as moléculas de surfactante estão presentes como monômeros, e em concentrações acima da CMC, como uma mistura de monômeros e agregados ou micelas. Na formação micelar uma pseudofase é formada, cujas propriedades são diferentes das do solvente. A adição de um íon solubilizado à solução de surfactante resulta na sua distribuição entre a fase aquosa e a pseudofase micelar. Como uma consequência desta partição o comportamento cinético do solubilizado é diferente daquele numa solução aquosa diluída<sup>12</sup>.

O valor da CMC depende do comprimento da cadeia do hidrocarboneto, da natureza do grupo hidrofílico, do contra-íon, do tipo e da concentração do eletrólito adicionado, além de ser afetado também pela temperatura, pressão e aditivos incorporados às micelas.

Quando a CMC é extremamente pequena ( $<10^{-6}M$ ) os métodos espectrofotométrico (UV-Vis) e tensão superficial não são sensíveis o suficiente para a sua determinação experimental<sup>10</sup>.

Os surfactantes exibem um outro fenômeno incomum em que suas solubilidades mostram um rápido aumento acima de uma certa temperatura, conhecida como o ponto Krafft. A explicação para este comportamento advém do fato que surfactantes não-associados têm uma solubilidade limitada, enquanto que as micelas são altamente solúveis. Abaixo da temperatura Krafft, a solubilidade do surfactante é insuficiente para a micelização. Conforme a temperatura é aumentada, a solubilidade aumenta lentamente até a CMC ser alcançada na temperatura Krafft. Então, uma quantidade relativamente grande de surfactante pode ser dispersada na forma de micelas, de modo que é observado um grande aumento de solubilidade.<sup>13</sup>

### 1.3. ESTRUTURA MICELAR

Em 1920 McBain e Salmon<sup>14</sup> investigaram a atividade osmótica de uma solução de estearato de potássio 1M a 90 °C. Eles verificaram que a concentração do material osmoticamente ativo era 0,42M e, conseqüentemente, concluíram que ocorreu considerável associação na solução. McBain sugeriu que as unidades associadas poderiam ser denominadas micelas. A fim de explicar a queda na condutância molar, que também foi observada, ele sugeriu que se formavam dois tipos de micelas: micelas iônicas esféricas e micelas neutras lamelares.

Mais tarde, em 1936, G. S. Hartley propôs uma estrutura micelar esférica, com um raio aproximadamente igual ao comprimento de uma cadeia parafínica, contendo de 50 a 100 monômeros, com muitos contra-íons ligados aos grupos de cabeça eletricamente carregados, na superfície micelar, reduzindo a mobilidade

da unidade (este fator explica a queda na condutância na associação). O interior da micela apresenta essencialmente propriedades de um líquido parafínico<sup>14</sup>.

No modelo proposto por Stigter, em 1964, a micela é um agregado esférico, composto de três regiões distintas: um núcleo, a camada de Stern e a dupla camada difusa de Gouy-Chapman. Ele admitiu que o formato mais provável da micela fosse o elipsoidal, mas o modelo matemático proposto por ele era insensível à forma. A superfície da micela é lisa e entre a superfície e o núcleo está a camada aquosa de Stern com "n" cabeças iônicas do detergente e  $(1-\alpha)n$  contra-íons hidratados; sendo  $\alpha$  o grau de dissociação da micela. A carga da micela está neutralizada pela presença de  $\alpha n$  contra-íons na dupla camada difusa de Gouy-Chapman. O potencial na camada de Stern independe da força iônica<sup>10</sup>.

Tanford propôs um modelo elipsoidal em concentrações um pouco acima da CMC e forma de bastão para concentrações muito acima da CMC<sup>8</sup>.

Romsted<sup>10, 15</sup>, em 1975, baseado no modelo de Stigter, reafirmou que o grau de dissociação e a concentração de contra-íons na camada de Stern é essencialmente independente da concentração do surfactante e da força iônica.

A camada de Stern é uma região extremamente anisotrópica, com propriedades intermediárias entre a água e o hidrocarboneto. Sua polaridade assemelha-se a dos álcoois<sup>16</sup>.

A carga elétrica líquida da micela é menor do que o número de agregação porque parte dos contra-íons se mantém associados na camada de Stern<sup>1, 2, 3, 17</sup>.

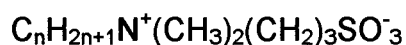
A estrutura da micela é um assunto muito discutido, mas a maioria dos autores assume que elas são de forma aproximadamente esférica<sup>1, 2, 5, 10</sup>, em soluções diluídas. Felizmente, para os estudiosos de cinética, parece que o formato micelar, por si, não é um fator dominante na reatividade química, provavelmente porque não afeta muito a natureza da interface micela-água<sup>2</sup>.

A alta densidade de carga na superfície micelar produz um elevado campo elétrico, de modo que as moléculas de solvente circundantes são altamente polarizadas e imobilizadas com uma saturação dielétrica, isto é, há uma grande redução na constante dielétrica na vizinhança da superfície micelar. Como resultado disto, as interações íon-íon e íon-dipolo são significativamente potencializadas<sup>18</sup>.

## 1.4. DETERGENTES UTILIZADOS NO TRABALHO

### 1.4.1. SULFOBETAÍNAS

A estrutura química de N-alkil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato ou simplesmente sulfobetaina (SB3-n) é:



$$n = 10, 12, 14, 16.$$

Embora surfactantes zwitteriônicos sejam formalmente neutros, eles contêm grupos hidrofílicos positiva e negativamente carregados na mesma molécula. Estas cargas opostas levam a grandes momentos dipolares com hidrofílicidade intermediária entre as classes de surfactantes iônico e não-iônico convencionais<sup>19</sup>. Além disso, apresentam valores de CMC menores do que os iônicos, por não terem repulsão coulômbica formal entre os grupos de cabeça<sup>2</sup>.

O uso conjunto de detergentes zwitteriônicos com os aniônicos permitiu um maior emprego destes últimos em aplicações industriais. Por exemplo, SB3-12 e detergente aniônico perfluorooctanoato de sódio ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COONa}$ ; SPFO) são miscíveis em todas as composições e formam micelas mistas, enquanto que SPFO é apenas parcialmente miscível com Triton X-100 (não-iônico, polioxietileno alquilfenol) e imiscível com octil sulfato de sódio (aniônico)<sup>20</sup>.

Quando SB3-10 forma uma micela mista com SPFO, o grupo amônio poderia estar próximo do grupo carboxílico de SPFO, e o grupo sulfonato, provavelmente estendido mais longe, no meio aquoso<sup>21</sup>.

Um grupo zwitteriônico simples como a sulfobetaina não tem liberdade rotacional suficiente para que o grupo sulfonato se incline de forma a neutralizar o nitrogênio positivo<sup>22</sup>. O resíduo sulfonato de SB3-16 é um nucleófilo muito fraco em água. Se o sítio de reação, na superfície de uma micela de SB3-16, é próximo aos grupos amônios, um ânion pode perder um pouco da sua camada de hidratação devido à proximidade do grupo trimetileno e se tornar mais reativo. Apesar destas micelas serem formalmente neutras, não suprimem completamente reações de ânions nucleofílicos inorgânicos como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_3^{2-}$ <sup>23,24</sup>. A estabilidade destas micelas é insensível à força iônica<sup>23</sup>.

Micelas que apresentam a camada positiva mais próxima do núcleo micelar do que a negativa (monômeros radialmente orientados) apresentarão uma densidade de carga superficial positiva maior, e por isso podem ser comparadas com uma micela catiônica não-dissociada<sup>23</sup>. Embora a micela seja eletricamente neutra, a separação radial de cargas gera um momento dipolar que por sua vez pode atrair espécies eletricamente carregadas, evidenciando a existência de caráter iônico nas micelas zwitteriônicas<sup>25</sup>.

As afinidades aniônicas observadas em micelas de SB3-16 são semelhantes aos relatados em micelas de CTAB, sugerindo que em SB3-16 ânions residem perto do grupo amônio, onde os efeitos de emparelhamento iônico podem contribuir para a seletividade aniônica observada<sup>25</sup>. A concentração de prótons na interface de micelas de SB3-16 é menor do que a do meio aquoso<sup>26</sup>.

Quando comparado com o pH do solvente (pH = 11,63), o pH superficial calculado ( $\text{pH}_{\text{app}} = 12,5$ ) indica um enriquecimento de dez vezes da superfície micelar de SB3-16 em íon  $\text{OH}^-$  superficial, o que se constitui num limite superior, calculado na base de reatividade igual de  $\text{OH}^-$  em água e na superfície micelar. Os dados obtidos por Brochsztain e col. são compatíveis, com a concentração de duas vezes do íon  $\text{OH}^-$  na superfície micelar de SB3-16, conforme relatado por Bunton e col.<sup>24</sup>

Em água pura, SB3-12 agrega-se em pequenas micelas esféricas com força de interação intermicelar atrativa, ao contrário da betaína,

$C_{12}H_{23}N^+(CH_3)_2(CH_2)_3COO^-$ , que apresenta força de interação intermicelar fortemente repulsiva. A origem molecular destas interações intermicelares ainda não é precisamente conhecida. A estrutura micelar e as interações intermicelares foram investigadas pelas medidas médias de espalhamento de luz elástica e quase-elástica e auto-difusão<sup>27</sup>. O raio hidrodinâmico médio de SB3-12, calculado através de auto-difusão e coeficiente de difusão, determinado pelas técnicas de FT-PGSE NMR e espectro de espalhamento de laser dinâmico, é cerca de 2,5nm. Todas as partículas micelares em solução mostram distribuição normal, e a maioria aparece com forma esférica com um raio de comprimento igual ao da cadeia molecular<sup>28</sup>.

Os pontos Krafft de sulfobetáinas<sup>19</sup> são: SB3-10 < 0 °C; SB3-12 < 0 °C; SB3-14 = 16 °C; SB3-16 = 28 °C.

Em bioquímica, particularmente na área de técnicas analíticas, SB3-n despertou interesse pela capacidade de solubilizar proteínas de membranas e enzimas, com concomitante retenção de atividade biológica<sup>29</sup>.

#### 1.4.2. n-ALQUILFOSFATO

Existe uma quantidade substancial de trabalho publicada sobre surfactantes alquilfosfatos, incluindo preparação e propriedades micelares como a CMC e ponto Krafft de alquilfosfatos monoânion e diânion de variados comprimentos de cadeia parafínica<sup>7, 30-37</sup>.

Estes surfactantes são utilizados em muitas aplicações industriais como detergente, emulsificante, agente anti-estático em acabamento têxtil, agente extrator de íons metálicos, inibidor de corrosão e na flotação mineral, entre outras<sup>37</sup>.

As propriedades dos grupos fosfatos nas interfaces são também de interesse para a compreensão de muitos sistemas biológicos. Os ésteres derivados do ácido fosfórico são muito numerosos e muitos deles são extremamente importantes por exercer um papel fundamental nos processos ligados a vida. É impossível imaginar-se uma rota metabólica sem a participação desta categoria de compostos. Os materiais genéticos DNA e RNA, por exemplo, são fosfodiésteres. Similarmente, a maior parte das coenzimas apresentam em sua estrutura grupos fosfato e pirofosfato. De extrema importância bioquímica, o ATP, o fosfo-enolpiruvato (PEP), a fosfocreatina e os resíduos acilfosfatados são fosfatos que constituem as moedas de troca de energia nos processos vitais<sup>38</sup>.

A adição de n-decilfosfato de benziltrimetilamônio, em acetonitrila anidra, permite aos íons n-decilfosfato dessolvatados reagirem facilmente com acetato de 2,4-dinitrofenila (DNFA), por meio de adição nucleofílica à carbonila. Acetil-n-decilfosfato é produzido e 2,4-dinitrofenolato é liberado. Em solução aquosa, o fenolato continua a ser produzido, mas o outro produto é o ácido acético. Esta reação de adição nucleofílica em meio anidro representa o primeiro modelo bioorgânico que explica, com sucesso, a síntese dos compostos ditos ricos em energia, como o acetil-fosfato e o ATP<sup>38</sup>.

Os alquilfosfato mono-sais apresentam valores de CMC intermediários entre os correspondentes carboxilatos e sulfatos. Para um dado alquilfosfato, a CMC não é muito dependente da natureza do contra-íon monovalente, exceto para contra-íons orgânicos grandes. No caso de di-sais, a natureza do contra-íon diferencia as CMCs<sup>37</sup>.

Embora os pontos Krafft divulgados na literatura não sejam unânimes, os especialistas em surfactantes alquilfosfatos citam a ocorrência de precipitado em algumas soluções aquosas destes surfactantes. Pethica e Arakawa<sup>37</sup> confirmam este fenômeno explicando que ocorre a formação de sais quaternários de composição  $RPO_4H_2.RPO_4HM$ , onde M representa um metal alcalino. Estes sais quaternários são muito estáveis na fase sólida e precipitam mesmo em pH baixo na presença de íons metálicos alcalinos.

A condutividade das soluções de dodecilsulfato de monopotássio foi examinada a temperaturas acima e abaixo dos pontos Krafft aparentes. A variação brusca do gráfico de condutividade, característica do início da formação micelar, é clara a temperaturas mais elevadas. A mudança no gráfico se torna menos abrupta conforme a temperatura é reduzida abaixo do ponto Krafft aparente, talvez refletindo a presença de microcristais<sup>37</sup>.

A acidez das soluções aquosas de n-decilsulfato de sódio muda em função da concentração do surfactante, provavelmente porque o surfactante em si seja um ácido fraco. Esta característica dos monoalquilfosfatos é impressionantemente diferente de outros surfactantes aniônicos como o SDS. Este comportamento, um crescimento dos valores de pH da solução aquosa de alquilfosfato de sódio iniciando na CMC, pode ser atribuído à troca de íons hidrogênio da fase aquosa com íons sódio nas micelas. Abaixo da CMC, um aumento na concentração do surfactante resulta em uma diminuição do pH. O pKa do grupo de cabeça fosfato deve ser maior para a molécula surfactante na micela do que para o monômero surfactante porque as interações dos grupos de cabeça desfavorecem a dissociação da forma ácida do surfactante, promovendo a ligação de contra-íon,  $H^+$ . Em termos físicos, este efeito representa protonação do surfactante; conseqüentemente o pH na fase micelar não é extensivamente controlado somente por simples troca-iônica. A mudança na acidez do surfactante, na agregação, é devido, razoavelmente, à formação de uma superfície carregada que afeta equilíbrios de protonação<sup>39</sup>.

### 1.5.1. SURFACTANTES MISTOS

Segundo Nishikido e Sugihara<sup>40</sup> "sistemas de surfactantes mistos" são aqueles em que componentes de diferentes surfactantes formam seus próprios agregados micelares em suas próprias soluções diluídas, isto é, cada surfactante componente apresenta habilidade de formar micelas típicas de tamanho grande. Portanto, o termo "surfactante" em "sistemas de surfactantes mistos" não engloba álcool graxo (incluindo glicerol), ácido graxo, amina, lipídio (lecitina, etc.), colesterol, sacarose, corante anfifílico e polímero hidrofílico (sintético e proteína),

embora estas substâncias possuam mais ou menos propriedades de superfície. Cada uma destas substâncias e um surfactante típico podem formar alguns tipos de agregados micelares ou similares em solução diluída; isto é, micelas com a incorporação de álcool, ácido, amina, lipídio ou colesterol; ou complexos formados pela ligação de surfactante a um corante ou a um polímero. Alguns autores utilizam o termo "micelas mistas" para denominar estas micelas ou complexos, assim como as micelas mistas típicas para os sistemas nos quais todos os surfactantes componentes podem formar suas próprias micelas. No entanto, o comportamento da solução destas micelas e complexos é diferente em muitos aspectos das micelas mistas típicas. Isso é atribuído ao fato que um componente que possui atividade superficial (álcool, ácido, etc.), em contraste ao surfactante típico, falha na habilidade de formar suas próprias micelas em solução diluída. Sob este ponto de vista é melhor distinguir entre micelas mistas típicas e as micelas contendo álcool, ácido, lipídio ou colesterol chamando estes últimos de "micelas solubilizadas".

Surfactantes individuais variam em suas tendências de formar estruturas agregadas. Em soluções contendo misturas de surfactantes, a tendência a formar estruturas agregadas pode ser substancialmente diferente das soluções contendo somente um tipo de surfactante. A tendência dos componentes de se distribuírem entre os estados desagregado e agregado pode variar de componente a componente para misturas. Por isso a composição de surfactante de uma micela mista pode diferir muito da composição da mistura do surfactante monomérico com o qual está em equilíbrio. Isso é importante porque os processos de interesse podem depender somente da composição monomérica ou da composição do agregado. Por exemplo, adsorção de surfactante em sólidos, como os minerais, depende somente da composição monomérica e concentração; e não das propriedades micelares. Por outro lado, solubilização de compostos em micelas depende somente da composição micelar<sup>41</sup>.

### 1.5.2. MISTURAS DE SURFACTANTES IDEAIS E NÃO-IDEAIS

Surfactantes com estrutura molecular e carga elétrica semelhantes se misturam idealmente porque os ambientes dos grupos hidrofílico e hidrofóbico, na micela mista, são semelhantes aos da micela de apenas um dos componentes: SDS + n-decilsulfato de monossódio<sup>7</sup> e SDS + laurato de sódio<sup>42</sup> são exemplos de misturas ideais.

O modelo matemático para as misturas ideais assume que a termodinâmica da mistura na micela segue a teoria da solução ideal, isto é, a concentração total de monômeros de uma mistura binária ideal está entre os valores de CMC dos surfactantes individuais envolvidos, analogamente à pressão de vapor de uma mistura líquida ideal que é intermediária entre as pressões de vapor dos componentes puros. Quando monômeros e micelas estão em equilíbrio num sistema de surfactantes A e B, pode-se escrever:



$$C_M = CMC_A \cdot CMC_B / (y_A \cdot CMC_B + y_B \cdot CMC_A) \quad (1)$$

$$x_A = y_A \cdot C_M / CMC_A \quad (2)$$

onde  $C_M$  é a concentração micelar crítica para a mistura binária de surfactantes,  $CMC_A$  e  $CMC_B$  são os valores de CMC dos componentes puros,  $y_A$  e  $y_B$  são as frações molares dos monômeros de A e B respectivamente;  $x_A$  e  $x_B$  são as frações molares micelares de A e B respectivamente, de modo que  $y_A + y_B = 1$  e  $x_A + x_B = 1$ .<sup>41</sup>

No caso de micelas com diferentes tipos de surfactantes, interações eletrostáticas entre os grupos de cabeça podem estabelecer a base para a composição "não-ideal" de mistura na micela e frequentemente mostram sinergismo nas propriedades do sistema, resultando em CMCs e tensões interfaciais substancialmente menores do que seriam esperados baseado nas propriedades dos surfactantes individuais não misturados<sup>43</sup>, isto é, o sistema apresenta desvio negativo da idealidade<sup>44</sup>.

Este desvio é atribuído principalmente ao fenômeno de diminuição da repulsão eletrostática na camada de Stern, porque a densidade de carga na superfície da micela é reduzida em micelas de surfactantes iônico/não-iônico. Outro fenômeno que contribui à não-idealidade é a formação de sais de oxônio no grupo hidrofílico de surfactante não-iônico polietoxilado; isso resulta da associação de cátions ( $H^+$  ou  $Na^+$ ) da solução com os átomos de oxigênio do éter negativamente polarizados. Em um surfactante iônico que possua um anel benzênico no seu grupo hidrofóbico, o grupo polietoxilado de um surfactante não-iônico pode interagir com o anel aromático em micelas mistas iônico/não-iônico. Em sistemas aniônico/catiônico ocorre não-idealidade induzida eletrostaticamente, formando micelas extremamente estáveis com a combinação das cargas opostas<sup>41</sup>.

Em uma solução aquosa contendo uma mistura de um surfactante zwitteriônico e um aniônico, a CMC do sistema misto é substancialmente menor do que a prevista pela equação 1.<sup>44</sup> Quanto menor o pH, a interação entre esses surfactantes aumenta e o desvio negativo da idealidade é maior<sup>45</sup>.

Um sistema binário formado por um surfactante com cadeia hidrocarbonada e um com cadeia fluorcarbonada<sup>21</sup> ou siloxano<sup>46</sup> pode apresentar desvio positivo da idealidade.

A teoria da solução não-ideal é utilizada para calcular o valor de um parâmetro,  $\beta$ , que mede a interação entre dois surfactantes na formação de monocamada mista ou micela mista. O valor deste parâmetro, junto com os valores de propriedades relevantes dos surfactantes puros, determina se haverá sinergismo em uma mistura de dois surfactantes em solução aquosa. Se a interação entre dois surfactantes é atrativa,  $\beta$  é negativo; se a interação é repulsiva,  $\beta$  é positivo. Quanto maior o módulo de  $\beta$ , mais forte é a interação<sup>45</sup>.

## 1.6. pH APARENTE NA SUPERFÍCIE MICELAR

A determinação do pH na superfície das micelas, utilizando corantes solubilizados como indicadores, foi originalmente sugerida por Hartley e Roe em 1940.

Em 1959 Ernest Grunwald divulgou estudo sobre os efeitos de detergentes nos equilíbrios dos corantes indicadores de pH<sup>1</sup>.

Desde então, indicadores espectrofotométricos se tornaram atraentes sondas para estimar o pH superficial, porque apresentam absorvidades molares elevadas, e podem ser utilizadas em concentrações muito pequenas, minimizando a perturbação da interface<sup>47</sup>.

A  $[H^+]$  na superfície é diferente devido a diferença de potencial elétrico na superfície micelar em relação ao solvente<sup>48</sup> e também por polarização iônica<sup>49</sup>.

O equilíbrio ácido-básico, de um grupo ionizável de uma molécula, localizada na superfície da micela, é afetado pela menor constante dielétrica da camada de Stern em relação a água<sup>10, 49</sup>.

Por exemplo, o pK de  $(CH_3)_3CN^+H=CH-C_6H_5$  aumenta de 6,55 em água para 7,02 em uma micela aniônica de SDS, diminui para 4,96 em uma micela catiônica de CTAB e para cerca de 5,0 em uma micela neutra de um detergente não-iônico<sup>50</sup>.

Por definição, o valor do pKa em água corresponde a um determinado pH onde existem em equilíbrio 50% da espécie ionizada e 50% não-ionizada, isto é, quando o logaritmo da razão das concentrações das espécies é zero. Se o composto incorpora-se totalmente na micela, então o equilíbrio  $HA \rightleftharpoons A^-$  está ocorrendo exclusivamente na micela, sob uma série de fatores que influenciam e devem depender das propriedades da região onde se encontra a espécie ionizável<sup>10</sup>.

O pK aparente, na presença de um surfactante, pode ser definido como o valor do pH intermicelar ( $-\log [H_f^+]$ ), que satisfaz a seguinte condição:<sup>51</sup>

$$[A_f] + [A_b] \equiv [HA_f] + [HA_b] \quad (3)$$

onde o subscrito *f* indica fase aquosa, *b* pseudofase micelar.

Semelhantemente ao pKa aparente, o pH interfacial em soluções micelares depende de vários fatores, como a concentração e o tipo de surfactante, o pH da solução e a concentração e o tipo do contra-íon<sup>32</sup>.

Chaimovich, Quina e col. salientaram que a adição de alta concentração de  $Na^+$  eleva o pH na superfície micelar, por repulsão dos íons hidroxônio. Isso equivale a dizer que a presença do íon  $Na^+$  aumenta a concentração de  $OH^-$  reativo, na micela aniônica. Conforme foi previsto por esses autores, a adição de NaCl acelera reações de  $OH^-$  com substrato ligado a micelas de SDS<sup>2</sup>.

O procedimento usual, empregado para estudar a variação de  $pK_{app}$ , com a concentração do surfactante micelizado, consiste em variar o pH externo com uma série de tampões em diferentes concentrações totais de surfactante<sup>52, 53</sup>. No entanto, este método apresenta complicações associadas ao potencial de superfície. A razão  $(\text{contra-íon})_{\text{ligado}} / (\text{contra-íon})_{\text{livre}}$  prevê que a  $K_{app}$  de um

ácido fraco será uma função da composição iônica exata do sistema micelar, conforme o formalismo da troca-iônica:

$$K_{app} = K_a (1 + K_{B/Y} (Y)_b / (Y)_f) / (1 + K_{BH} D_n) \quad (4)$$

onde  $K_{B/Y}$  representa a constante de troca-iônica,  $(Y)_b$  a concentração de contra-íon ligado na micela,  $(Y)_f$  a concentração de contra-íon na pseudofase aquosa,  $K_{BH}$  a constante de ligação do substrato à micela e  $D_n$  a concentração de surfactante micelizado.

Destarte, ao variar-se a concentração, o pH ou a natureza química do tampão, a relação  $(Y)_b / (Y)_f$ , em uma dada concentração de surfactante micelizado  $D_n$ , também mudará. Assim, a falta do efeito específico do tampão, na ionização do fenol, na ausência de CTAB, contrasta com a grande dependência do tampão, observado na presença de CTAB. Por isso, esse método, para determinar o efeito de CTAB em  $pK_{app}$  de ácido fraco não é adequado, e pode levar a dificuldades na análise dos resultados<sup>53</sup>.

Segundo Fendler e Fendler, medidas de indicadores não permitem determinações inequívocas da habilidade doadora de prótons ou da acidez do meio micelar, já que a influência das micelas, na razão dos coeficientes de atividade das duas formas do indicador, não pode ser negligenciada<sup>3</sup>.

Apesar destas complexidades e independentemente da validade dos resultados absolutos, os valores relativos estimados são utilizados para analisar os dados cinéticos. A investigação do pH interfacial é muito importante com escopo de avaliar as reatividades do nucleófilo e do íon hidroxila, no caso específico deste trabalho.

## 1.7. EFEITOS MICELARES NA REATIVIDADE QUÍMICA

Muitas reações orgânicas, cujos mecanismos são bem conhecidos em água, foram estudadas em presença de diferentes detergentes e tem-se observado efeitos expressivos sobre a velocidade das reações químicas<sup>3, 7</sup>. Estes podem ser divididos em duas classes: aqueles casos em que a micela em si é inerte e aqueles em que uma funcionalidade reativa no detergente participa da reação<sup>18</sup>.

Surfactantes funcionais têm grupos nucleofílicos ou básicos covalentemente ligados aos grupos de cabeça. Os grupos reativos mais estudados são: amino, tiol, imidazol, oxima, hidroxâmico, hidroxila ou hidroperóxi. A maioria destes grupos tem de ser desprotonada para fornecer o ânion reativo<sup>2, 54</sup>. Estas micelas são agentes efetivos em deacilações<sup>55-62</sup> e defosforilações<sup>63</sup>, mas em muitos destes sistemas pode resultar um produto relativamente não-reativo, porque a etapa do "turn-over" é muito lenta<sup>2</sup> (ver esquema 6).

A presença de micelas na mistura reacional pode influenciar a velocidade através de um ou da combinação de vários possíveis efeitos: (i) mudanças na concentração, induzidas por micelas que agem como "microreatores",

compartimentalizando e concentrando ou separando e diluindo reagentes<sup>16</sup>; (ii) orientações mútuas dos reagentes e (iii) miríades de efeitos resultantes da presença da camada de Stern e da dupla camada elétrica de Gouy-Chapman.

Hartley<sup>18</sup> explicou os efeitos micelares, nos equilíbrios dos indicadores, em termos de um modelo de pseudofase. Subseqüentemente efeitos micelares, nas velocidades, foram explicados qualitativamente em termos das regras que Hartley aplicou aos equilíbrios dos indicadores. Por exemplo: as micelas catiônicas catalisam reações de reagentes aniônicos, isto é, OH<sup>-</sup> com substratos hidrofóbicos, trazendo os reagentes para a pseudofase micelar, enquanto que as micelas aniônicas inibem estas reações, incorporando os substratos neutros e mantendo grande parte dos ânions hidrofílicos na água. Exemplo: as cinéticas das reações do íon hidroxila com 2,4-dinitroclorobenzeno e 2,4-dinitrofluorbenzeno em micelas de CTAB, SDS e poliéter Igepal, foram explicadas com base na suposição de que a incorporação do substrato neutro, em micela catiônica, auxilia a reação com hidroxila; enquanto que a incorporação na micela aniônica inibe a reação e a incorporação na micela neutra não tem efeito<sup>18</sup>.

Reações bimoleculares com co-íons são fortemente inibidas por micelas iônicas, mas apresenta uma pequena velocidade residual porque há uma concentração finita de co-íons na superfície micelar, apesar das interações coulômbicas desfavoráveis<sup>54</sup>; por exemplo: reações de OH<sup>-</sup> com ésteres hidrofóbicos, em surfactantes aniônicos, exibem uma pequena, mas finita velocidade, mesmo quando o substrato está completamente incorporado na micela, de modo que o OH<sup>-</sup> não está completamente excluído da superfície micelar. Esta velocidade finita foi explicada em termos do modelo de troca-iônica de Romsted, que demonstra a competição de íons sódio, em concentração molar elevada de SDS, com íons hidrogênio na superfície micelar, acarretando o aumento da concentração de OH<sup>-</sup> reativo, devido à expulsão de H<sup>+</sup> por Na<sup>+</sup><sup>64</sup>.

As reações são geralmente monitoradas espectrofotometricamente sob condições de pseudo-primeira ordem. A velocidade observada é dada por:

$$vel = k_{obs} [S_T] = k_2 [S_T] [N_T] \quad (5)$$

onde o subscrito T refere-se à concentração total, [S] a concentração molar do substrato; [N] a concentração molar do segundo reagente, em excesso ( [N] > 10.[S] );  $k_{obs}$  é a constante de velocidade observada de primeira-ordem e  $k_2$  a constante de velocidade aparente de segunda-ordem<sup>16</sup>.

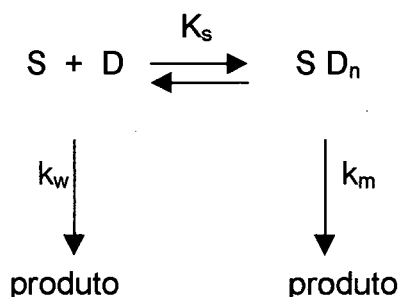
## 1.8. MODELO DE PSEUDOFASE

O modelo de pseudofase assume que mudanças no tamanho e forma da micela não são muito importantes, de maneira que somente os fatores que controlam a partição dos reagentes afetarão significativamente a velocidade de reação observada<sup>65</sup>. A reatividade é expressa pela soma das reações que ocorrem nas pseudofases.

Propriedades micelares que dependem do tamanho e forma da micela, tais como, interações intermicelares, viscosidade e aumento do tamanho da micela a altas concentrações de detergente, não podem ser tratadas em termos deste modelo, já que o volume total de micelas é considerado uma fase distinta<sup>4</sup>.

Vários modelos quantitativos foram elaborados para interpretar os resultados cinéticos. Destacam-se entre outros: Menger e Portnoy<sup>66</sup>, Berenzin e col.<sup>5, 67</sup>, Romsted<sup>15, 47, 65</sup>, Bunton<sup>55, 56, 63-65, 68, 69</sup>, Quina e Chaimovich<sup>51, 53, 70-72</sup>, Funasaki<sup>73, 74</sup>, Tonellato<sup>58</sup>, Katzhendler<sup>75</sup> e Nome<sup>76-80</sup>.

Menger e Portnoy<sup>66</sup> propuseram um modelo cinético originalmente aplicado para descrever o efeito de inibição de detergentes aniônicos em hidrólises alcalinas; este modelo considera as suposições do limite do comportamento de pseudofase: partição simples de um substrato nas pseudofases, reatividade independente nas duas pseudofases e concentração constante de monômeros livres (igual a CMC).



**Esquema 1**

onde  $k_w$  e  $k_m$  representam as constantes de velocidade de primeira-ordem nas pseudofases aquosa (w) e micelar (m), respectivamente. O equilíbrio dinâmico é dado por  $K_s$ , constante de ligação do substrato, que pode ser usualmente estimado por espectroscopia, solubilidade, cromatografia líquida ou ultrafiltração; este valor aumenta com o aumento da hidrofobicidade do substrato<sup>16</sup>.

$$K_s = \frac{[S_m]}{[S_w][D_n]} \quad (6)$$

sendo  $[D_n]$  a concentração do surfactante micelizado e é definida por

$$[D_n] = [D_T] - \text{CMC} \quad (7)$$

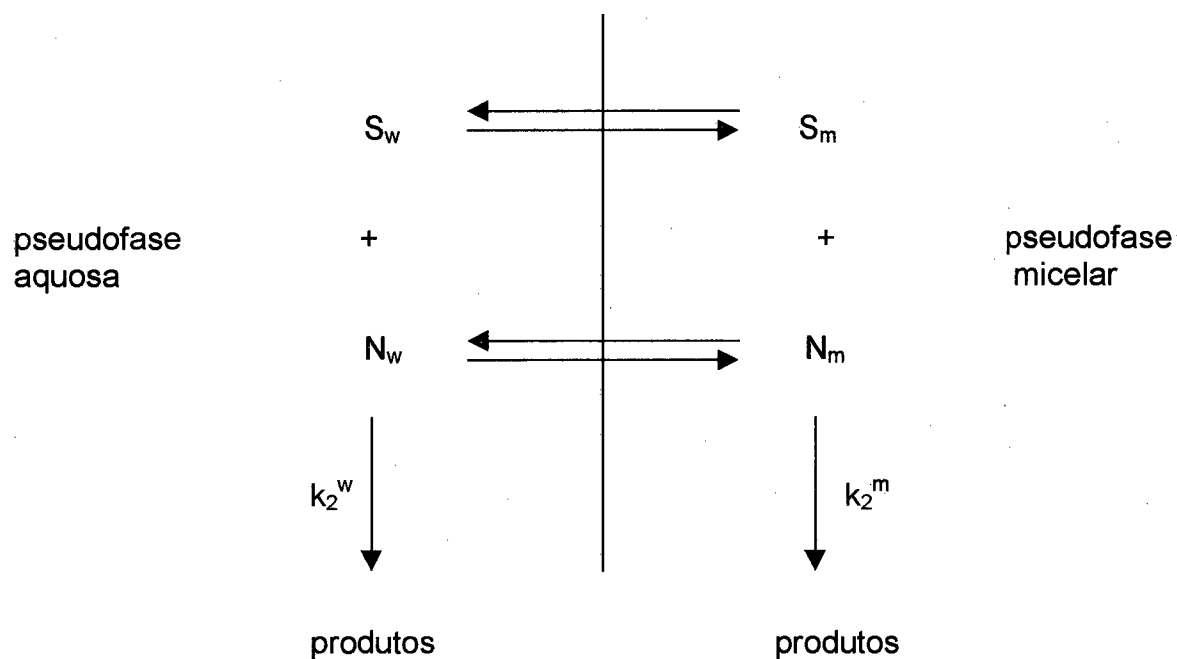
onde  $[D_T]$  é a concentração total do detergente<sup>16</sup>.

Com estas suposições, a constante de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) assume a forma:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w + k_m K_s D_n}{1 + K_s D_n} \quad (8)$$

Este modelo é especialmente adequado para tratar reações unimoleculares de substratos não-iônicos, em micelas iônicas; reações unimoleculares de qualquer substrato em uma micela não-iônica, e situações em que a hidrólise espontânea é muito maior do que a hidrólise na pseudofase micelar. No entanto, este modelo falha ao reproduzir a velocidade máxima distinta observada em perfis de  $k_{\text{obs}}$  versus  $D_T$  para muitas reações bimoleculares<sup>53</sup>.

Para reações bimoleculares, segue o esquema 2:



**Esquema 2**

As constantes  $k_2^w$  e  $k_2^m$  significam as constantes de velocidade de segunda-ordem nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente. A constante de velocidade observada assume a forma:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_2^w [N_w] + k_2^m K_s N_m [D_n]}{1 + K_s [D_n]} \quad (9)$$

O termo  $N_m$  é a concentração molar local do reagente iônico na pseudofase micelar:

$$N_m = \frac{[N_m]}{[D_n] V_m} \quad (10)$$

onde  $V_m$  é o volume molar da região reativa e  $[D_n] V_m$  representa o volume fracional micelar no qual ocorre a reação<sup>16</sup>.

A dependência da constante de velocidade total, em relação à concentração do surfactante, pode em princípio, ser tratada quantitativamente em termos da distribuição do substrato entre a fase aquosa e a pseudofase micelar, tanto para reações unimoleculares como para reações bimoleculares inibidas por micelas.

Por outro lado, para reações bimoleculares catalisadas por micelas, as constantes de velocidade observadas geralmente atravessam um máximo com o aumento da concentração do surfactante. Nestes casos, as constantes de velocidade de segunda-ordem observadas, no ou próximo dos máximos, são normalmente dependentes da concentração do reagente. Estes máximos aparecem porque aumentando-se as concentrações do surfactante, aumenta-se a concentração de micelas e portanto a quantidade de reagentes na pseudofase micelar. Mas, aumentar a concentração do surfactante micelizado significa distribuir os reagentes em uma quantidade grande de micelas, o que leva à "diluição" de reagentes na pseudofase micelar e à diminuição nas constantes de velocidade observadas<sup>81</sup>.

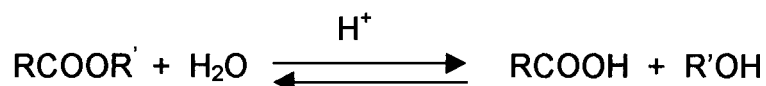
A região micelar reativa era originalmente considerada como sendo a camada de Stern e os reagentes aí localizados eram considerados não reativos com reagentes da fase aquosa. Este modelo PIE (modelo de pseudofase com troca-iônica) foi a base dos tratamentos quantitativos dos efeitos de velocidade e equilíbrio, mas minucioso exame e averiguações experimentais em relação às reações iônicas bimoleculares ilustraram a limitação. Se a camada de Stern está saturada com contra-íons, a reação do substrato incorporado na micela deveria ser independente da concentração do reagente iônico da fase aquosa, prevendo que a competição entre contra-íons reativo e inerte exista. Este prognóstico é satisfatório para íons reativos diluídos, desde que não sejam muito hidrofílicos,

mas as velocidades de reação freqüentemente aumentam com o aumento das concentrações iônicas, mesmo quando substratos hidrofóbicos estão claramente na pseudofase micelar<sup>78, 79</sup>. O modelo PBE (Equação de Poisson-Boltzmann) substitui a função-passo da distribuição iônica do modelo PIE simples, com uma suave diminuição monotônica da distribuição do contra-íon e aumento da distribuição do co-íon com a distância da superfície micelar. Segundo Bunton<sup>54</sup>, isso parece ser melhor do que o modelo original, no ajustamento de dados para reações em soluções contendo tanto íons uni e bivalentes e para reações com co-íons. No entanto, este modelo também envolve uma variedade de suposições e aproximações, e trata o substrato, incorporado na micela, como se estivesse localizado uniformemente em uma região escolhida arbitrariamente na interface micela-água.

Estudos físicos como eletroquímica, RMN, espectroscopia de fluorescência e espalhamento de luz, complementam o trabalho cinético e fornecem um grau de detalhamento dos modelos de pseudofase que tentam explicar os efeitos de velocidade<sup>54</sup>.

### 1.9. HIDRÓLISE ALCALINA DE ÉSTERES E ANIDRIDO

A hidrólise de ésteres normalmente não ocorre apenas com a presença de água, posto que o grupo de saída é pior do que o haleto (no caso de haletos de acila) ou  $\text{RCO}_2^-$  (no caso de anidridos). Há necessidade de um nucleófilo mais forte. Os ésteres podem ser hidrolisados tanto por catálise básica ou ácida<sup>82</sup>. Em solução ácida, a reação é reversível:



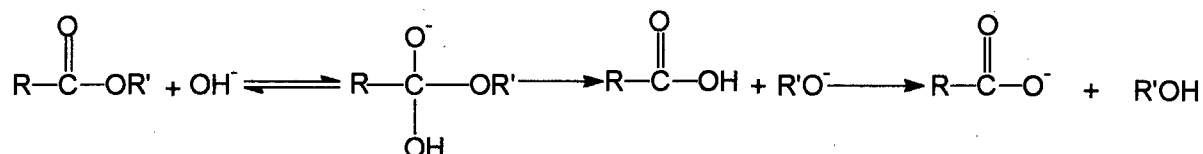
A posição do equilíbrio depende da concentração relativa da água e do álcool. Em solução aquosa, a hidrólise ocorre. Em solução alcoólica, o equilíbrio é deslocado a favor do éster. Em solução aquosa alcalina, a hidrólise é essencialmente irreversível<sup>83</sup>:



O mecanismo de hidrólise alcalina, de natureza bimolecular na etapa determinante de velocidade, pressupõe um equilíbrio dinâmico entre os



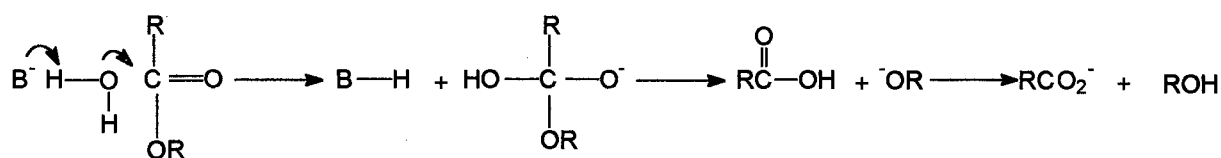
reagentes, com a formação de um intermediário tetraédrico, seguida da quebra da ligação oxigênio-acila, conforme o esquema 3:



**Esquema 3: mecanismo de catálise básica específica de ésteres, em presença de bases fortes.**

Grupos substituintes têm influência em vários aspectos do mecanismo de hidrólise, na hidrólise alcalina, substituintes retiradores de elétrons facilitam a mesma, já que o intermediário tetraédrico formado é negativamente carregado, o estado de transição será então estabilizado pelos retiradores de elétrons. Se a carbonila está conjugada com um grupo doador de elétrons, a reatividade é diminuída pela estabilização do estado fundamental. A troca do oxigênio da carbonila com o solvente, não ocorre na hidrólise básica, quando o grupo alcóxido é um bom grupo de saída. Fenóis são ácidos muito mais fortes do que os álcoois, suas bases conjugadas são melhores grupos de saída do que íons alcóxidos simples, por isso aril-ésteres são hidrolisados mais rapidamente do que alquil-ésteres e sem troca observável do oxigênio da carbonila com o solvente<sup>83</sup>.

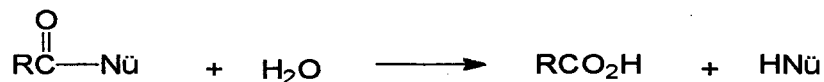
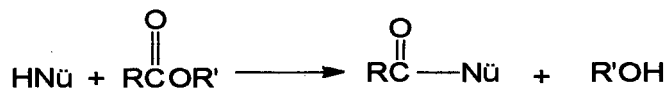
A catálise básica geral pode ocorrer no caso de ésteres que possuam substituintes que atraiam elétrons. O estado de transição, no mecanismo desta catálise básica geral, envolve transferência parcial do próton da molécula de água atacante para a base geral durante a formação do intermediário tetraédrico<sup>83</sup>.



**Esquema 4: mecanismo de catálise básica geral na hidrólise de ésteres.**

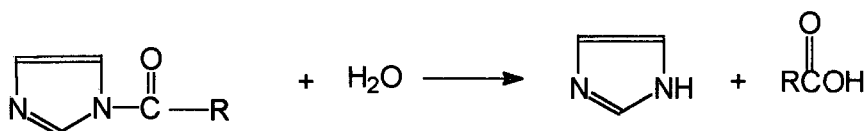
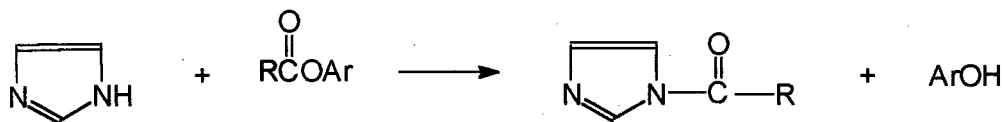
A hidrólise do éster também pode ser promovida por catálise nucleofílica. Se um componente do sistema reacional é um nucleófilo mais efetivo ao grupo carbonila do que o íon hidroxila ou a água, sob um dado conjunto de condições,

uma reação de transferência de acila pode dominar para formar um intermediário<sup>83</sup>.



**Esquema 5: mecanismo de catálise nucleofílica na hidrólise de ésteres.**

Se esse intermediário, por sua vez, é mais rapidamente atacado pela água ou o íon hidroxila do que o éster original, a reação total será mais rápida na presença do nucleófilo do que na sua ausência. Estes são os pré-requisitos para a catálise nucleofílica. Os ésteres de álcoois relativamente ácidos (em particular, fenóis) são hidrolisados pelo mecanismo de catálise nucleofílica, na presença de imidazol.



**Esquema 6: o mecanismo de catálise nucleofílica opera somente quando o grupo alcóxido a ser hidrolisado não é muito mais básico do que o catalisador nucleofílico<sup>83</sup>.**

A hidrólise de anidridos é um pouco mais lenta que a de haletos de acila, mas a reação pode ocorrer em presença de água como nucleófilo. Hidroxila ou

piridina, nucleófilos mais fortes, catalisam a reação, que ocorre via um mecanismo tetraédrico (idêntico ao descrito para os ésteres)<sup>84</sup>.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIAIS

#### 2.1.1. REAGENTES

Os detergentes N-alkil-N,N -dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato (Sigma), ou simplesmente sulfobetaina, (SB3-n), foram utilizados sem purificações adicionais.

O anidrido benzóico ( $Bz_2O$ ) foi preparado conforme descrito na referência 42.

A sonda brometo de 1-dodecil-3-piridinioaldoxima (DPA) foi generosamente cedida pelo prof. Dr. Dino Zanette.

Os ácidos, bases e sais inorgânicos utilizados têm as seguintes procedências: ácido clorídrico (Titrisol, Merck), ácido bórico (VETEC Química Fina, grau analítico), ácido fosfórico (orto, xaroposo, p.a., VETEC Química Fina), hidróxido de sódio (Grupo Química, p.a.) e cloreto de sódio (Sigma).

A água foi destilada e purificada pela passagem por um sistema de troca iônica do tipo Milli-Q Water System, com condutividade específica menor que  $0,1\mu S cm^{-1}$ .

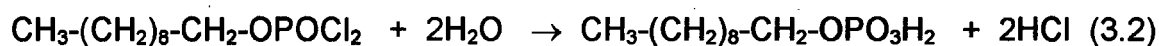
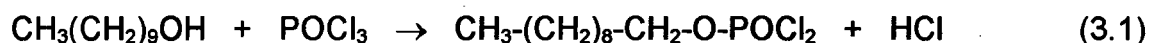
#### 2.1.2. PREPARAÇÃO DE n-DECILFOSFATO DE SÓDIO<sup>30</sup>

Num balão de três bocas, de 500 ml, imerso num banho de gelo, contendo 1 mol de cloreto de fosforila (Merck), foi adicionado gota a gota 0,95 mol de n-decanol (Aldrich) sob vigorosa agitação, mantendo-se a temperatura da reação em torno de  $25^{\circ}C$  (eq.3.1). O HCl evolado durante a reação foi removido da mistura sob pressão reduzida. A mistura reacional foi continuamente agitada por uma hora. A seguir, a temperatura foi aumentada até  $50^{\circ}C$  e mantida sob agitação por 5 horas. O dicloreto de monodecilo xifosforila obtido foi despejado gota a gota dentro de um largo excesso de água fria e agitado continuamente por 5 horas a  $30^{\circ}C$  (eq.3.2). Depois de esfriado forma-se um gel branco. O produto foi extraído com éter etílico (anidro, marca Nuclear). O extrato etéreo foi lavado com água, duas vezes. Quando a água era adicionada, formava-se uma emulsão difícil de se romper, de modo que foi adicionada uma solução de NaCl e deixado em repouso por 48 horas. A fração etérea foi seca em rota-evaporador, resultando um produto líquido viscoso, denso e branco. Este produto foi

recristalizado com hexano (Merck). O ácido decilfosfórico resultante é um cristal branco.

Dissolveu-se 15,0g de ácido decilfosfórico em aproximadamente 10ml de álcool etílico (absoluto, analítico, QUIMEX) sob leve aquecimento. Em seguida, o ácido foi neutralizado com NaOH 1M até que a solução resultante atingisse o pH 5,5 (o pH aceitável deve ser entre 5,4 a 5,8) controlado por um eletrodo de vidro combinado, imerso na solução. Após a titulação, a solução foi levemente aquecida para promover-se a completa solubilização e em seguida filtrou-se. Então, foi adicionado álcool etílico na proporção de duas vezes o volume final da titulação, e o produto final foi precipitado após resfriamento no congelador. Finalmente o NaDeP foi purificado mediante recristalizações sucessivas em hexano e seco a vácuo. Os resultados da análise elementar (e calculados) para o NaDeP (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>PNa) foram: C - 46,17% (46,16%); H - 8,74% (8,52%).

A verificação do ponto de fusão e calor de transição (Shimadzu DSC-50) não foi possível devido à decomposição da substância. Segundo Barbosa<sup>31</sup> isso provavelmente seria devido a transição cristal/cristal.



#### Esquema 7: síntese de ácido n-decilfosfórico

Análise de IV<sup>85</sup> :

- 2920 cm<sup>-1</sup> (banda intensa): deformação axial assimétrico de CH<sub>2</sub> .
- 2852 cm<sup>-1</sup> : deformação axial simétrico de CH<sub>2</sub> .
- 1260 cm<sup>-1</sup> (banda média): deformação axial de P=O do grupo fosfato.
- 1088 cm<sup>-1</sup> (banda muito intensa, pode ser dublete): deformação axial de P-O-C do grupo fosfato ligado à cadeia parafínica.
- 922 cm<sup>-1</sup> (banda intensa): deformação axial de P-OH .
- 722 cm<sup>-1</sup> (banda fraca): CH<sub>2</sub> *rocking* mais do que quatro carbonos.

O aumento da frequência da deformação axial do P=O do éster, em relação aos óxidos, é consequência da eletronegatividade dos grupos alcóxi a ele ligados.

### 2.1.3. PREPARAÇÃO DO ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA (DNFA)

O DNFA foi preparado conforme procedimento de Chattaway<sup>86</sup>.

Em um balão foram misturados 0,01mol de 2,4-dinitrofenol (Merck) com 5ml de NaOH 3M. Após, foi adicionado 10 a 20g de gelo picado e mantido sob agitação em uma cuba de gelo. Rapidamente foi adicionado 1,5g de anidrido acético recém-destilado (na faixa de 135-136<sup>o</sup>C) (Merck). A mistura permaneceu sob vigorosa agitação por 15-20 minutos. O produto foi filtrado e recristalizado em etanol quente. Finalmente, os cristais foram lavados com etanol absoluto gelado (Merck) e secos a vácuo.

Análise de IV<sup>87</sup>:

- 3114 cm<sup>-1</sup>, 3093 cm<sup>-1</sup>: deformação axial de C-H aromático.
- 1774 cm<sup>-1</sup>: deformação axial de C=O. A frequência é mais elevada do que em ésteres normais (aproximadamente 1740 cm<sup>-1</sup>) devido à conjugação do grupo fenila com o oxigênio do álcool.
- 1611 cm<sup>-1</sup>: deformação axial de C=C do anel.
- 1534 cm<sup>-1</sup>: deformação axial assimétrica de N=O (grupo NO<sub>2</sub>).
- 1351 cm<sup>-1</sup>: deformação axial simétrica de N=O (grupo NO<sub>2</sub>).
- 1179 cm<sup>-1</sup>: deformação axial de CC(=O)-O
- depois de 700 cm<sup>-1</sup>: bandas de deformação angular do anel.

#### 2.1.4. OCTANOATO DE 2,4-DINITROFENILA (DNFO)

Este composto é o mesmo preparado e utilizado na referência 42. Foi purificado através de uma coluna cromatográfica de silicagel com hexano/acetona (4:1 V/V) como eluente (Merck).

##### Análise de IV:

- 3112  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial de C-H aromático.
- 2930  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial assimétrico de  $\text{CH}_2$  .
- 2859  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial simétrico de  $\text{CH}_2$  .
- 1782  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial de C=O .
- 1611  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial de C=C do anel.
- 1542  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial assimétrica de N=O (grupo  $\text{NO}_2$ ).
- 1348  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial simétrica de N=O (grupo  $\text{NO}_2$ ).
- 1087  $\text{cm}^{-1}$  : deformação axial de CC(=O)-O .
- 724  $\text{cm}^{-1}$  :  $\text{CH}_2$  *rocking* mais do que quatro carbonos.
- depois de 700  $\text{cm}^{-1}$  : deformação angular do anel.

## 2.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.2.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

As soluções estoque dos substratos (0,01M) foram preparadas em 1,4-dioxano (Merck), num volume total de 10ml cada. Empregou-se 0,0226g de acetato de 2,4-dinitrofenila ; 0,0310g de octanoato de 2,4-dinitrofenila e 0,0226g de anidrido benzóico.

A solução tampão 0,01M de borato de sódio foi preparada diluindo-se a massa correspondente de ácido bórico em água, ajustando o pH desejado (8,8) mediante adição de hidróxido de sódio 1M. A solução era mantida sob agitação e deixada em repouso por 30 minutos antes de medir-se o pH. Então, o volume final era ajustado, filtrado e imediatamente utilizado.

A solução de n-decilfosfato de sódio foi preparada diluindo-se no mesmo recipiente, a massa correspondente do detergente e a massa correspondente de ácido bórico para obter-se 0,01M de tampão borato em água, a 35°C. O pH desejado (8,8) era ajustado adicionando hidróxido de sódio 1M. A solução era mantida sob agitação a 35°C e deixada em repouso por 30 minutos antes de medir-se o pH, repetindo-se este procedimento até que o pH se estabilizasse. Então, o volume final era ajustado, filtrado e imediatamente utilizado.

As soluções das sulfobetaínas foram preparadas pelo mesmo procedimento da solução de n-decilfosfato de sódio, de modo que todas as soluções necessárias para a obtenção dos dados experimentais ficassem prontas com o mesmo pH.

As soluções tampões de fosfato de sódio foram preparadas separadamente para cada pH (6,5 a 8,6) e para cada concentração (0,05M a 1,5M) ajustando-se o pH desejado com hidróxido de sódio 1M.

### 2.2.2. MEDIDAS DE pH

O pH das soluções foi medido na temperatura da medida cinética, ou na mais próxima possível, com um pHmetro Beckman  $\Phi$ 71, equipado com um eletrodo combinado de vidro da Cole Parmer. O pHmetro era previamente calibrado com tampões padrões, comercialmente disponíveis, pH 7,00 e 10,00.



### 2.2.3. CINÉTICAS DE HIDRÓLISE

As velocidades de transferência de acetila e octanoila foram medidas seguindo-se o aparecimento do íon 2,4-dinitrofenolato em 360 nm ; a velocidade do desaparecimento do anidrido benzóico em 244 nm, utilizando-se um espectrofotômetro Hewlett Packard, modelo HP 8452 A, acoplado com banho termostatizado modelo MQBTZ 99-20 da Microquímica. As cinéticas foram acompanhadas por no mínimo, durante 4 meias-vidas. Os valores das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $k_{obs}$ ) foram estimados por simulação das curvas cinéticas, usando-se o *software* HP 89532 K. O desvio padrão sobre valores de  $k_{obs}$ , avaliados pelo método, era sempre menor que  $1 \times 10^{-4}$ .

As medidas cinéticas foram realizadas em cubetas de quartzo, de caminho ótico de 10 mm, com capacidade para 3 ml. Os surfactantes (3 ml de volume total) eram misturados na própria cubeta e o sistema era equilibrado termicamente, a 35°C, por 15 minutos. Após, era adicionada 10 a 15  $\mu$ l da solução estoque do substrato, de modo que as corridas foram efetuadas sob condições de pseudo-primeira ordem:  
[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M;  
[substrato]<sub>inicial</sub> =  $3,3 \times 10^{-5}$  a  $5 \times 10^{-5}$  M e 0,33% a 0,5% de volume de 1,4-dioxano.

As cinéticas, na ausência de surfactante, foram feitas de modo análogo, apenas variando-se o pH (6,5 a 8,6) mantendo-se uma determinada concentração do tampão fosfato ou variando-se a concentração (0,05M a 1,5M) deste, para um determinado pH. O objetivo era verificar o efeito catalítico causado pelos íons  $\text{OH}^-$  e fosfato na hidrólise do DNFA e  $\text{Bz}_2\text{O}$ .

## 2.2.4. DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

As medições de CMCs foram executadas num aparelho automático para medidas de tensão superficial, pelo método do peso da gota, com variação contínua de concentração, desenvolvido por Lemhkuhl no nosso laboratório<sup>88</sup>. A figura 1 ilustra o sistema automático.

O tensiômetro possui um sistema de termostatização que permite medições em qualquer temperatura, através da camisa de banho acoplada a um banho termostatizado modelo MQBTZ 99-20 da Microquímica.

O microcomputador 386 DX-40, utilizando um *software* desenvolvido em linguagem Turbo Pascal versão 6.0, encarrega-se do controle da velocidade da bomba de seringa, leitura do detector ótico, leitura dos dados enviados pela balança e de todos os cálculos matemáticos envolvidos no processo. Ao término da medição, os valores de CMC e  $\Delta G_{mic}$  são fornecidos<sup>88</sup>.

Para a determinação de CMC e  $\Delta G_{mic}$  das misturas dos surfactantes NaDeP e SB3-n, alíquotas de cada solução, preparadas separadamente, eram misturadas num becker e, conforme a necessidade, ou não, o volume era completado com tampão borato 0,01M, de pH igual ao das soluções de surfactantes. A mistura era mantida sob leve agitação à temperatura de aproximadamente 35°C, enquanto o aparelho era preparado.

A solução da mistura de surfactantes, previamente termostatizada, era cuidadosamente colocada na seringa evitando-se a formação de bolhas.

A câmara de mistura era completamente preenchida com solução tampão borato de sódio, de mesmo pH da solução de surfactante, também previamente termostatizada, e vigorosamente agitada para eliminar todas as bolhas.

O canal de ligação entre a seringa e a câmara de mistura era preenchido com a solução de surfactante, também evitando-se a formação de bolhas. O canal de ligação entre a câmara de mistura e a balança era preenchido com a solução tampão, a fim, ainda, de eliminar-se qualquer bolha.

Dados utilizados para todas as medições:

- velocidade de fluxo da bomba de seringa: 2 passos por segundo.
- concentração inicial de surfactante na solução da câmara de mistura igual a zero.
- volume da câmara de mistura = diferença de peso entre a câmara de mistura, com peixinho magnético, cheia de solução tampão e a câmara, com peixinho, seca.
- densidade das soluções = 1,0 g/cm<sup>3</sup>.
- temperatura experimental = 308 K

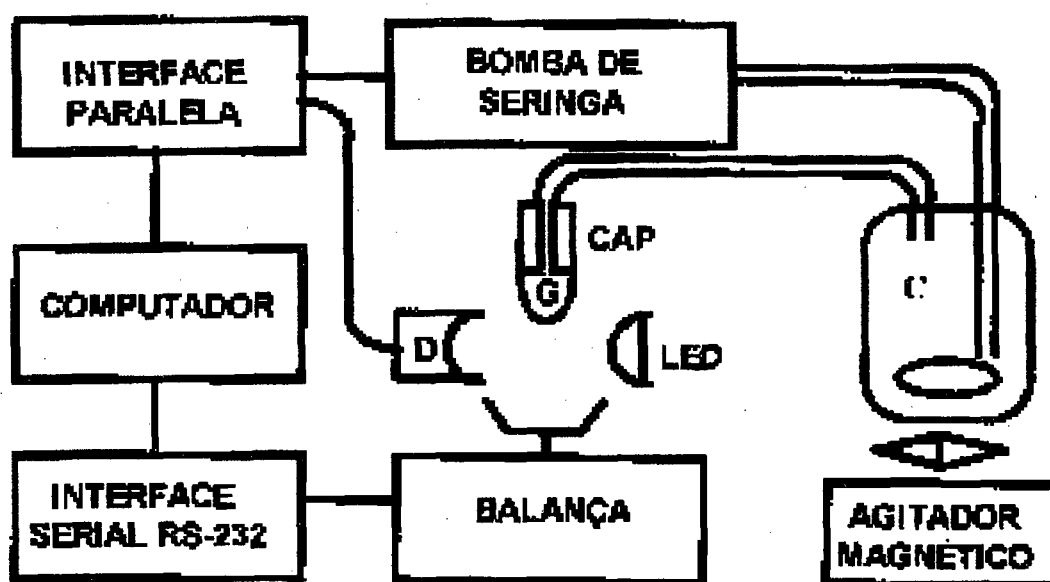
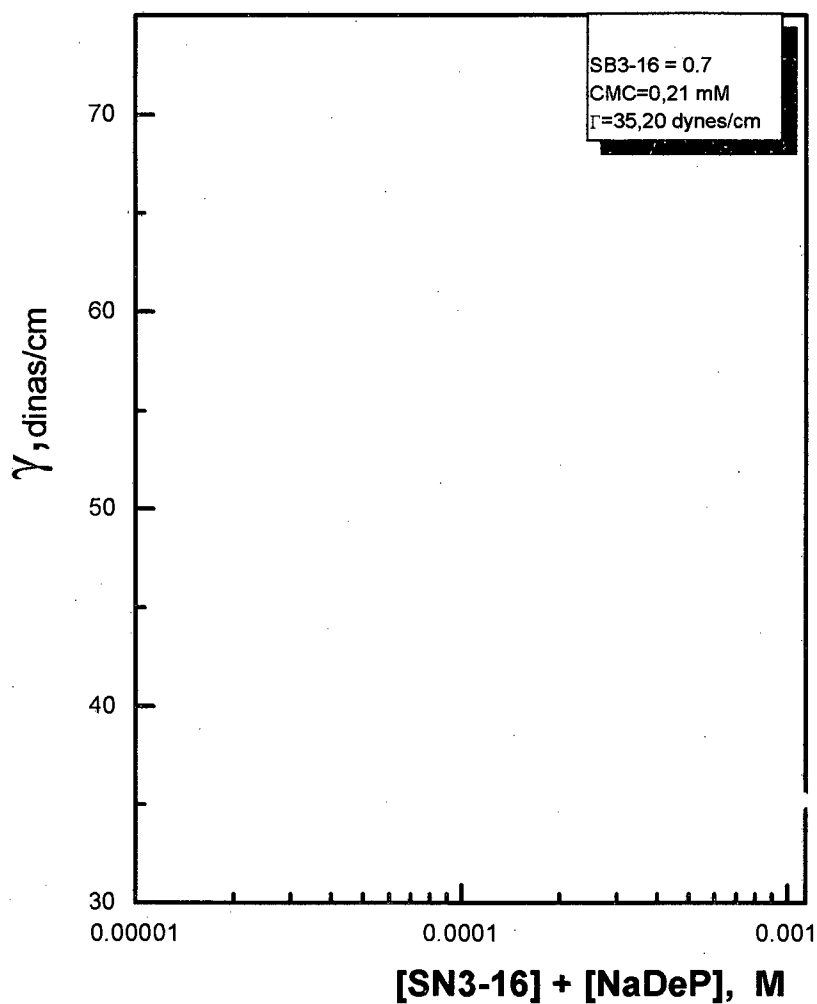


FIG.1. Tensiômetro automático.  
Detector ótico (D), capilar de vidro (CAP), gota em formação (G),  
câmara de mistura (C), diodo emissor de luz (LED) .

A figura 2 ilustra uma curva obtida por este método.



**FIG.2.** Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de SB3-16 + NaDeP.  
Fração molar de NaDeP = 0.3.  
Tampão borato 0,01M; pH = 8,8 e T = 35°C.

## 2.2.5. MEDIDA DE $pK_a$ NA ÁGUA

Como todo o trabalho experimental foi realizado na temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , achou-se conveniente determinar o valor de  $pK_a$  da sonda brometo de 1-dodecil-3-piridinioaloxima (DPA) em água nesta mesma temperatura, mesmo que o valor não diferisse muito do já descrito na literatura para  $25^\circ\text{C}$  <sup>89</sup>.

O  $pK_a$  foi obtido mediante registro dos espectros de absorção na faixa de 200 a 400 nm das espécies (protonada e desprotonada) a  $35^\circ\text{C}$ . Os registros foram feitos adicionando-se a 3 ml de solução tampão 0,01M, termostatzada a  $35^\circ\text{C}$  por 15 minutos, 5  $\mu\text{l}$  de brometo de 1-dodecil-3-piridinioaloxima 0,01M, solubilizado em metanol (Merck), resultando uma concentração final de  $1,66 \times 10^{-5}$  M na cubeta de quartzo.

Foram utilizadas soluções tampões fosfato de sódio em pH: 7; 7,5 e 8; borato de sódio em pH: 8,5; 9; 9,5 e 10.

As absorbâncias, das formas completamente protonada e completamente desprotonada, foram obtidas utilizando-se 3 ml de solução 0,1M de HCl e 0,1M de NaOH, respectivamente.

Sobre os espectros lia-se as absorbâncias a 340 nm, relativas ao comprimento de onda máximo da forma completamente desprotonada.

De acordo com a equação 11, é possível traçar-se o gráfico  $\log (A_b - A_i) / (A_i - A_a)$  versus pH, onde:

$A_b$  = absorbância da espécie desprotonada;

$A_i$  = absorbância das espécies protonada e desprotonada misturadas;

$A_a$  = absorbância da espécie protonada;

e apresentou uma reta cujos coeficientes angular e linear foram: -0,81085 e 6,74996, respectivamente. Este gráfico foi obtido utilizando-se o programa ORIGIN da Microsoft.

A partir do ponto  $\log ([DPA^-] / [DPA]) = 0$  foi estimado  $pK_a = 8,32$ . Este valor está dentro da dimensão necessária para monitorar as propriedades interfaciais das micelas mistas de NaDeP e SB3-n, em solução aquosa, com tampão borato de concentração 0,01M em pH 8,8.

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[DPA]}{[DPA^-]} \text{ quando } pK_a = \text{pH}, [DPA] = [DPA^-] \quad (11)$$

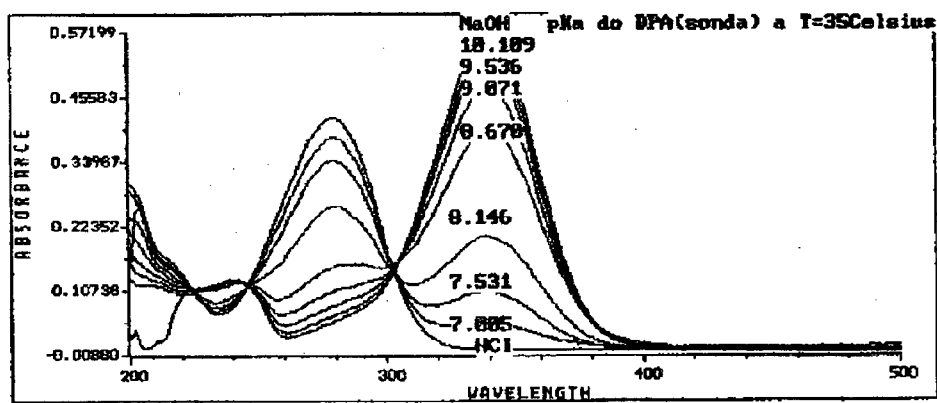
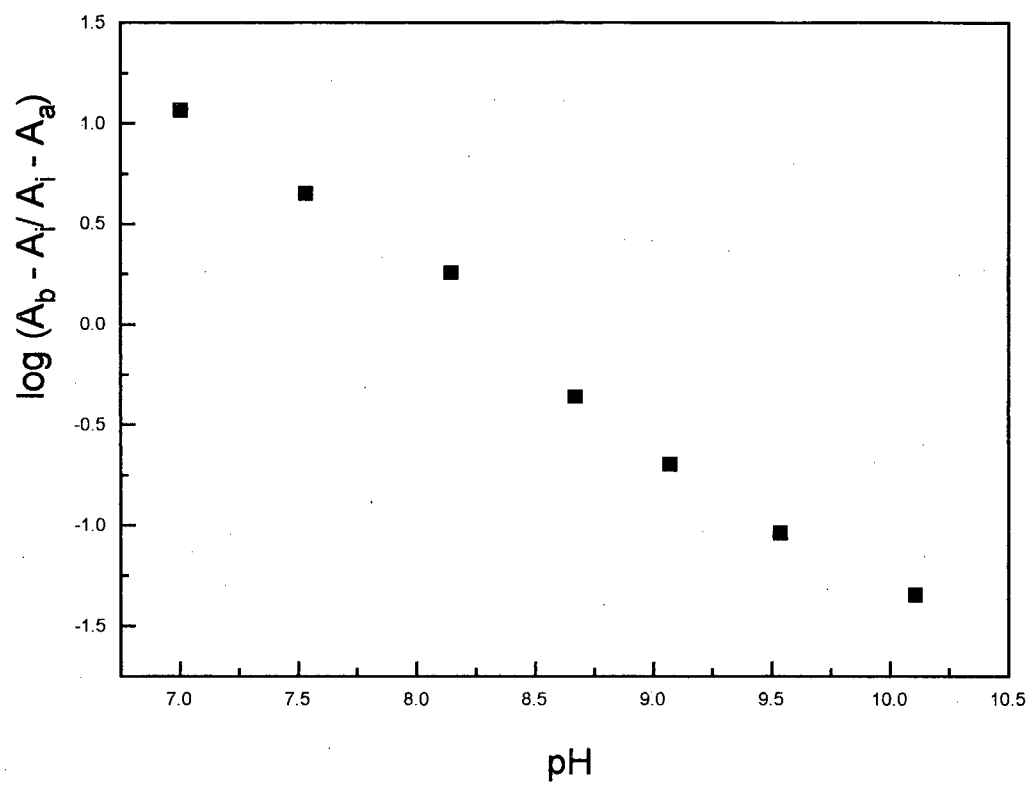


FIG. 3. Espectros de absorção no UV da sonda  $DPA \rightleftharpoons DPA^-$ , em água, com a variação de pH.  $T=35^\circ C$ .



**FIG. 4.**  $pK_a$  da sonda DPA em meio aquoso a  $T = 35^\circ\text{C}$

## 2.2.6. MEDIDA DE pH APARENTE ( $pH_{app}$ ) NA SUPERFÍCIE DAS MICELAS

Todas as medidas de pH aparente na superfície micelar foram feitas utilizando-se as soluções de surfactantes nas mesmas condições em que estas foram utilizadas para medir as cinéticas de hidrólise dos substratos DNFA, DNFO e Bz<sub>2</sub>O (veja seção 2.2.3.).

Foi utilizado um espectrofotômetro HP 8452 A, acoplado com banho termostaticado modelo MQBTZ99-20, da Microquímica, para realizar-se as medidas cinéticas e, simultaneamente, foi utilizado um outro aparelho idêntico para proceder-se as medidas do pH aparente a fim de que as condições físico-químicas das soluções estudadas fossem idênticas nas duas medições (propriedades diferentes).

Os surfactantes, 3 ml de volume total, eram misturados na própria cubeta de quartzo, de caminho ótico de 10 mm, e o sistema era equilibrado termicamente a 35°C por 15 minutos. Após, era adicionada 5 µl de sonda brometo de 1-dodecil-3-piridinioaloxima (DPA) 0,01M (solubilizada em metanol), de modo que na cubeta obtinha-se as concentrações [NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M; [DPA] = 1,66X10<sup>-5</sup>M; tampão borato 0,01M e pH igual a 8,8.

As absorvâncias das formas completamente protonadas foram obtidas utilizando-se 3 ml de solução de HCl 0,1M (Titrisol, Merck).

As absorvâncias das formas completamente desprotonadas foram obtidas mediante adição de solução de NaOH ≈ 3M com microseringa (Hamilton), em 3 ml de solução de surfactante cuja composição era 100% SB3-n 0,1M em tampão borato 0,01M; pH = 8,8. Após, a absorvância lida era corrigida em função da variação do volume, utilizando-se a fórmula:

$$A = A_{obs} \times \frac{V_f}{V_i} \quad (12)$$

onde:  $A_{obs}$  = absorvância lida.

$V_f$  = volume final (3 ml + volume de NaOH adicionado).

$V_i$  = volume inicial (=3 ml).

A variação de volume foi no máximo de 6,7% .

As curvas de absorção foram acompanhadas no intervalo de 250 a 500 nm. Nos espectros lia-se as absorvâncias a 356 nm para SB3-10;



358 nm para SB3-12 e SB3-14; 360 nm para SB3-16, referentes ao comprimento de onda máximo da espécie totalmente desprotonada.

O pH aparente da superfície micelar foi estimado através da equação

$$\text{pH}_{\text{app}} = \text{pK}_a - \log \frac{A_{\text{DPA}^-} - A_{\text{mist}}}{A_{\text{mist}} - A_{\text{DPA}}} \quad (13)$$

onde:

$\text{pK}_a = -\log$  (constante de dissociação do DPA em água a 35°C) = 8,32.

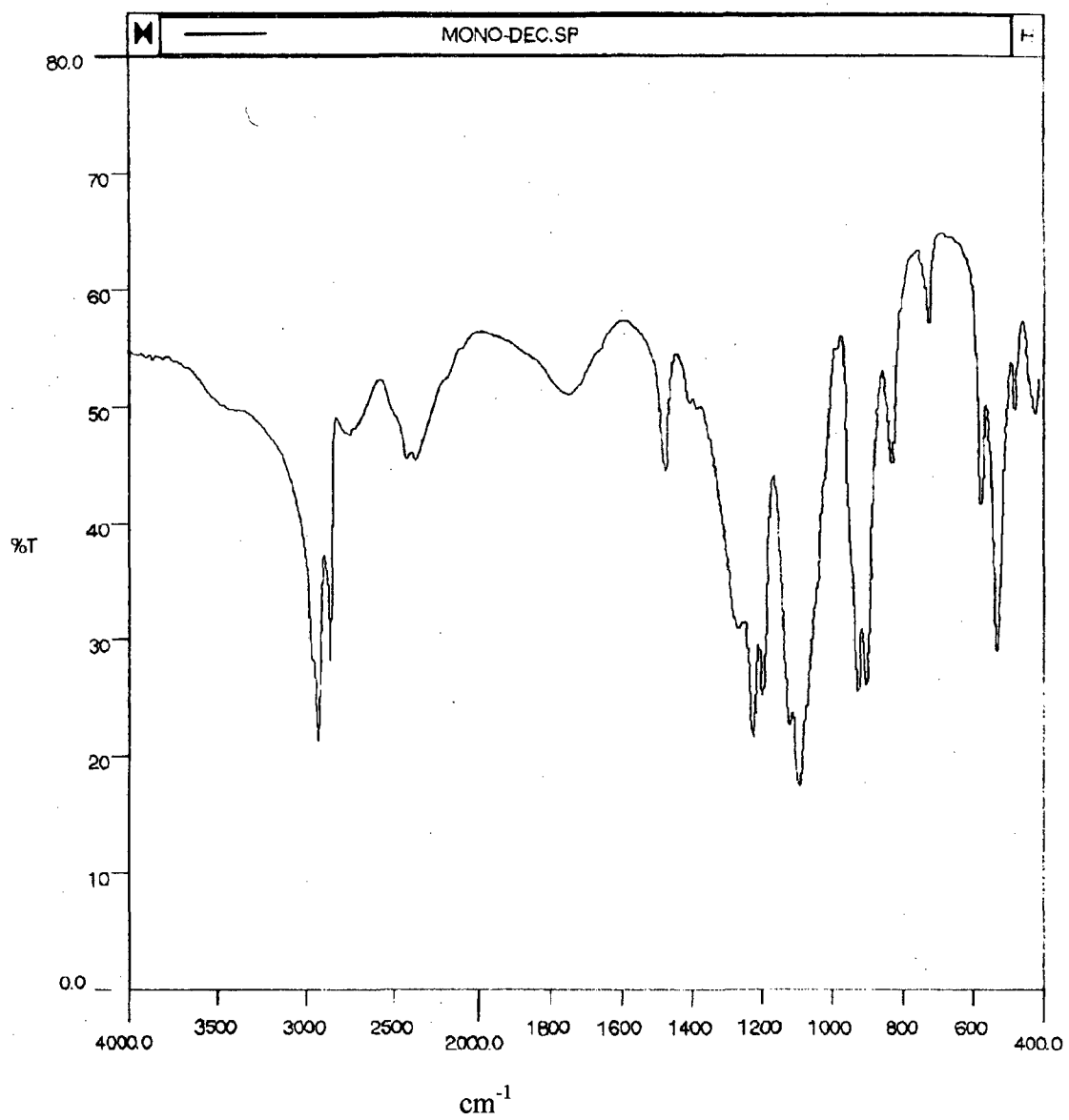
$A_{\text{DPA}^-}$  = absorvância da espécie em solução totalmente desprotonada, em presença de SB3-n.

$A_{\text{DPA}}$  = absorvância da espécie em solução totalmente protonada, na ausência de surfactante.

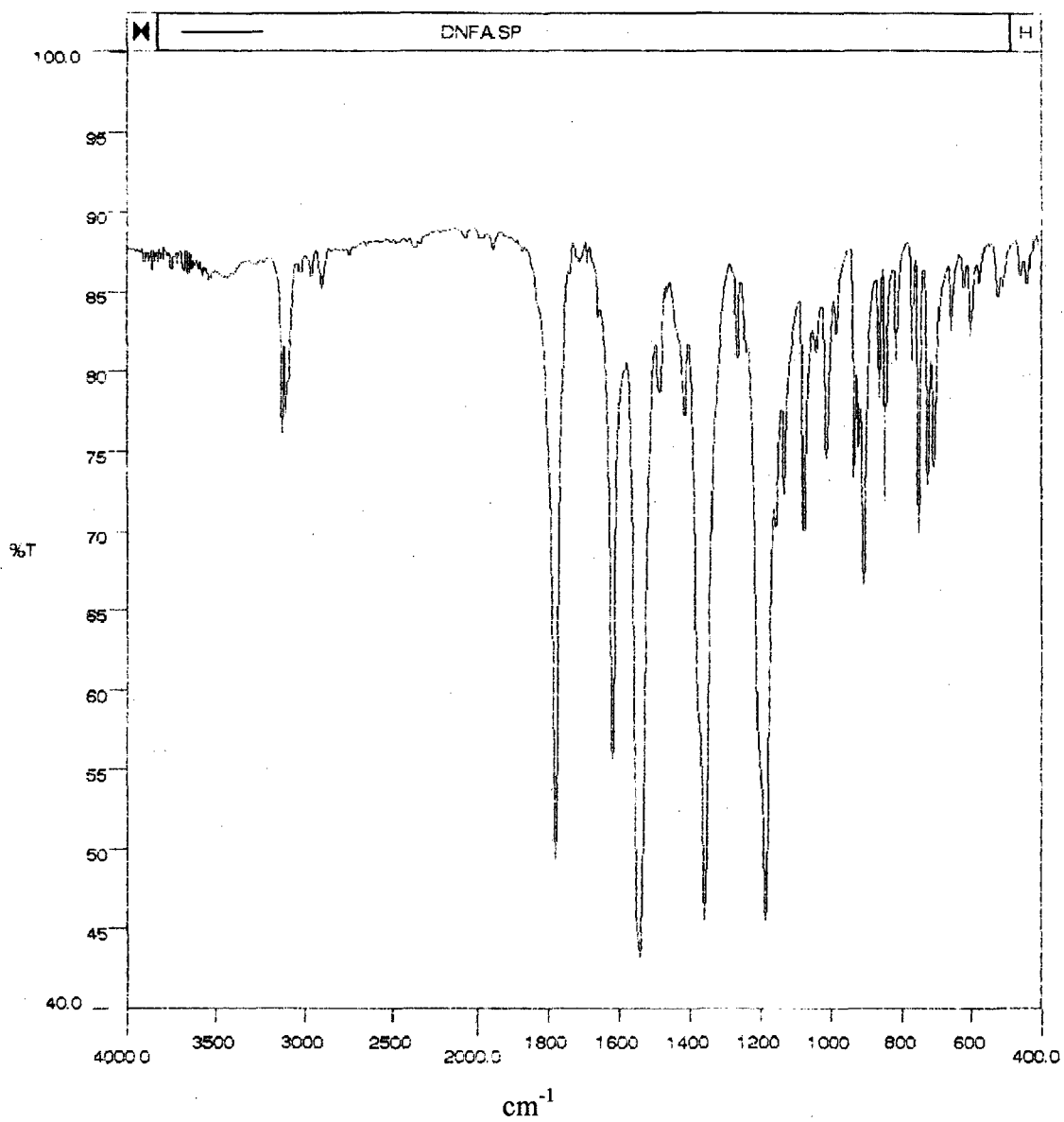
$A_{\text{mist}}$  = absorvância das espécies em solução em determinadas frações molares de SB3-n.

## 2.2.7. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

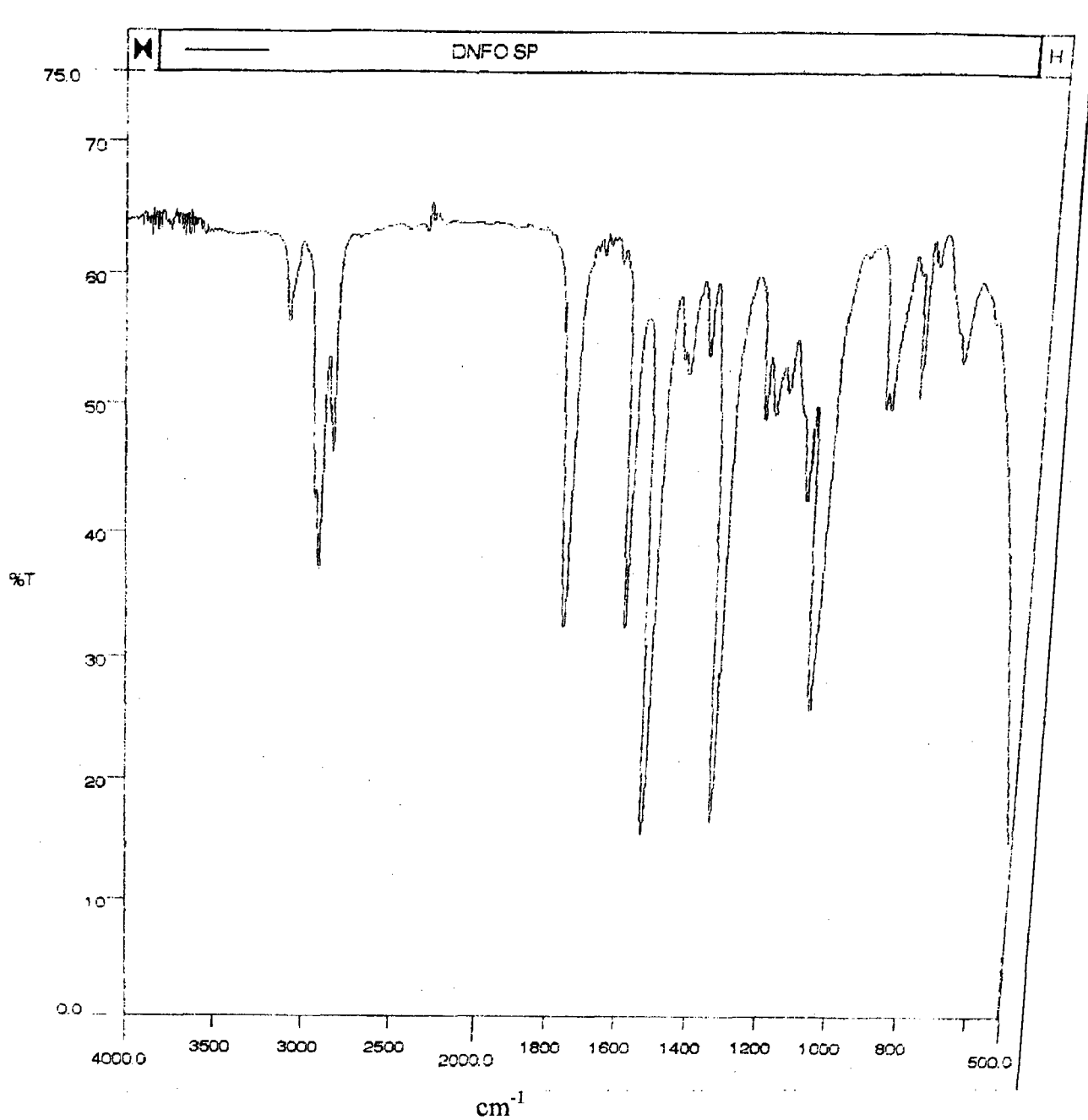
O registro dos espectros vibracionais foi feito em aparelho Perkin Elmer 16PC FT-IR, seguindo-se os métodos tradicionais de manipulação de amostras.



**FIG. 5. Espectro de absorção no IV do n-decilfosfato de sódio.**



**FIG. 6. Espectro de absorção no IV do acetato de 2,4-dinitrofenila.**



**FIG. 7. Espectro de absorção no IV do octanoato de 2,4-dinitrofenila.**

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1.1. REAÇÃO DO ACETATO DE 2,4-DINITROFENILA EM ÁGUA SEM SURFACTANTE

Os valores das constantes de velocidade observadas,  $k_{obs}$ , da hidrólise de DNFA, em água, sem surfactante, em diferentes valores de pH, e em diferentes concentrações do tampão fosfato, na temperatura de 35°C, estão expostos na tabela 1.

As frações molares das formas monoânion e diânion foram calculadas através da equação

$$pH = pK_a + \log \frac{[HA^{-2}]}{[H_2A^{-}]} \quad (14)$$

sendo  $[H_2A^{-}]$  e  $[HA^{-2}]$  as formas monoânion e diânion respectivamente, no equilíbrio descrito abaixo, cujo  $pK_2$  é igual a 7,21.



A partir dos dados da tabela 1, foi traçado um gráfico do coeficiente angular, obtido a cada pH, *versus* fração molar de  $HPO_4^{-2}$ , a fim de estimar as constantes catalíticas pelos diânion  $HPO_4^{-2}$  e monoânion  $H_2PO_4^{-}$ . As constantes de velocidade de segunda ordem, assim obtidas, foram:  $k_{HPO_4^{-2}} = 0,00628 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{H_2PO_4^{-}} = 0,00192 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  indicando que o diânion é um catalisador mais efetivo.

Marconi<sup>90</sup> realizou esta experiência a  $T = 25^{\circ}\text{C}$  e encontrou:  $k_{HPO_4^{-2}} = 0,00313 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $k_{H_2PO_4^{-}} = 6 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . A variação da temperatura de 25°C a 35°C aumenta as constantes catalíticas pelos íons fosfatos.

Foi traçado também um gráfico, a partir da tabela 1, do coeficiente linear *versus* pH (figura 8). Se esse gráfico resultasse em uma reta horizontal, indicaria uma reação independente da concentração de ácido ou base em solução, isto é, seria uma reação de hidrólise não catalisada. Mas apresentou uma variação de  $k_{obs}$  em função da concentração de  $OH^{-}$ . Pode-se expressar este fenômeno através da seguinte equação:

$$k_0^{obs} = k_0 + k_{OH} [OH^{-}] \quad (15)$$

As constantes  $k_0$  e  $k_{OH}$ , da equação acima, deduzidas a partir da figura 8, não diferem muito dos valores apresentados na referência 42, de forma que optou-se por utilizar os valores contidos na referida fonte porque aquele gráfico está mais completo do que a figura 8 deste trabalho.

### 3.1.2. REAÇÃO DO ANIDRIDO BENZÓICO EM ÁGUA SEM SURFACTANTE

Os valores das constantes de velocidade observadas,  $k_{obs}$ , da hidrólise do anidrido benzóico, em água, sem surfactante, em diferentes valores de pH, e em diferentes concentrações do tampão fosfato, a  $T=35^{\circ}C$ , estão expostos na tabela 2.

A partir dos dados desta tabela foi obtido um gráfico do coeficiente angular, a cada valor de pH, *versus* fração molar de  $HPO_4^{2-}$ , para estimar as constantes catalíticas pelos ânions  $HPO_4^{2-}$  e  $H_2PO_4^{-}$ . As constantes de velocidade de segunda ordem, assim obtidas, foram:  $k_{HPO_4^{2-}} = 0,02056 M^{-1} s^{-1}$  e  $k_{H_2PO_4^{-}} = 0,00571 M^{-1} s^{-1}$ .

Estes valores mostram que a catálise na hidrólise do anidrido benzóico é mais efetiva tanto com o fosfato monoânion como o diânion do que no caso do DNFA.

Foi traçado também o gráfico, a partir da tabela 2, do coeficiente linear *versus* pH (figura 9). Esta curva é mais pobre do que a figura 8 e impossibilita a obtenção da constante  $k_0$  da equação 15, pela ausência de um patamar; é uma faixa de pH onde ocorre catálise pelo íon  $OH^{-}$ . A estimativa de  $k_{OH}$  (da equação 15) feita com o gráfico  $k_0^{obs}$  *versus*  $[OH^{-}]$  não difere muito do valor apresentado na referência 42, por isso foram utilizados os valores contidos nesta referência.

**TABELA 1.** Valores das constantes de velocidade observadas,  $k_{obs}$ , da hidrólise de DNFA, em diferentes valores de pH, e em diferentes concentrações do tampão fosfato, em água, sem surfactante, a  $T=35^{\circ}\text{C}$ .

[Tampão fosfato], M	$10^3 k_{obs}$ , $\text{s}^{-1}$ pH 6.5	$10^3 k_{obs}$ , $\text{s}^{-1}$ pH 6.8	$10^3 k_{obs}$ , $\text{s}^{-1}$ pH 7.2	$10^3 k_{obs}$ , $\text{s}^{-1}$ pH 7.8	$10^3 k_{obs}$ , $\text{s}^{-1}$ pH 8.5
0.05	0.4213	0.6021	0.7388	1.590	2.711
0.1	0.5941	0.7812	1.095	1.889	2.829
0.5	1.734	2.15	2.955	4.003	6.138
0.75	2.266	2.909	3.876	5.556	7.287
1	3.087	3.865	4.900	6.808	9.589
1.5	4.073	5.367	6.835	8.691	11.48
COEFIC. ANGULAR	0.00255	0.00331	0.00417	0.00502	0.00632
COEFIC. LINEAR	0.00037	0.00046	0.00069	0.00149	0.00256
$\chi_{\text{HPO}_4^{2-}}/\chi_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$	0.17/0.83	0.28/0.72	0.5/0.5	0.8/0.2	0.95/0.05

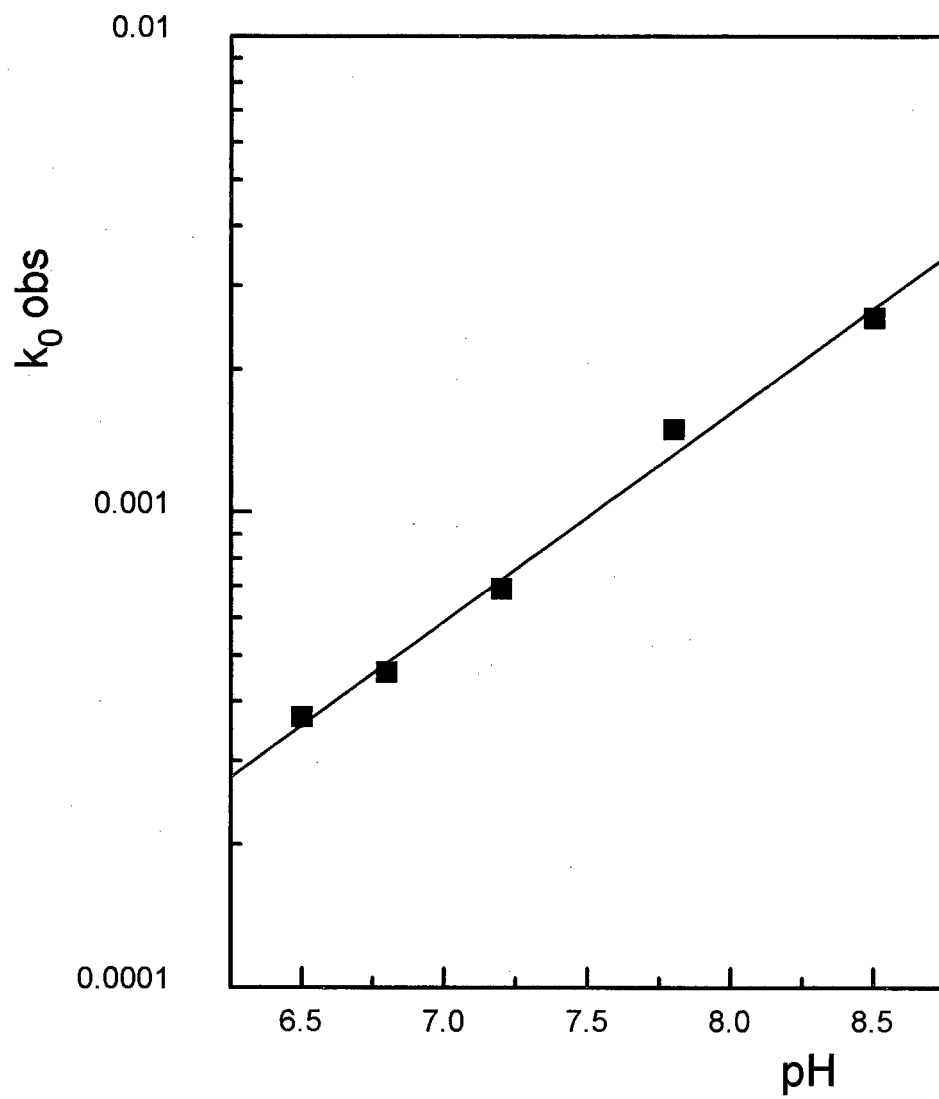


FIG.8. Valores de  $k_0^{obs}$  em função de pH na hidrólise de DNFA a  $T=35^{\circ}\text{C}$



**TABELA 2.** Valores das constantes de velocidade observadas,  $k_{obs}$ , da hidrólise de  $B_2O_3$ , em diferentes valores de pH, e em diferentes concentrações do tampão fosfato, em água, sem surfactante, a  $T=35^\circ C$ .

[TAMPÃO FOSFATO], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ pH 6.5	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ pH 6.8	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ pH 7.2	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ pH 7.8	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ pH 8.5
0.05	1.559	2.149	2.54	4.253	7.007
0.1	2.114	2.423	3.208	5.289	7.683
0.5	5.343	7.581	9.531	13.80	19.36
0.75	7.461	9.932	13.24	17.82	24.53
1	9.840	12.10	16.42	21.86	33.53
1.5	13.34	17.85	19.45	27.04	35.06
COEFIC. ANGULAR	0.0082	0.01081	0.01226	0.01616	0.0212
COEFIC. LINEAR	0.00128	0.00165	0.00276	0.00451	0.00741
$\chi_{HPO_4^{2-}} / \chi_{H_2PO_4^-}$	0.17/0.83	0.28/0.72	0.5/0.5	0.8/0.2	0.95/0.05

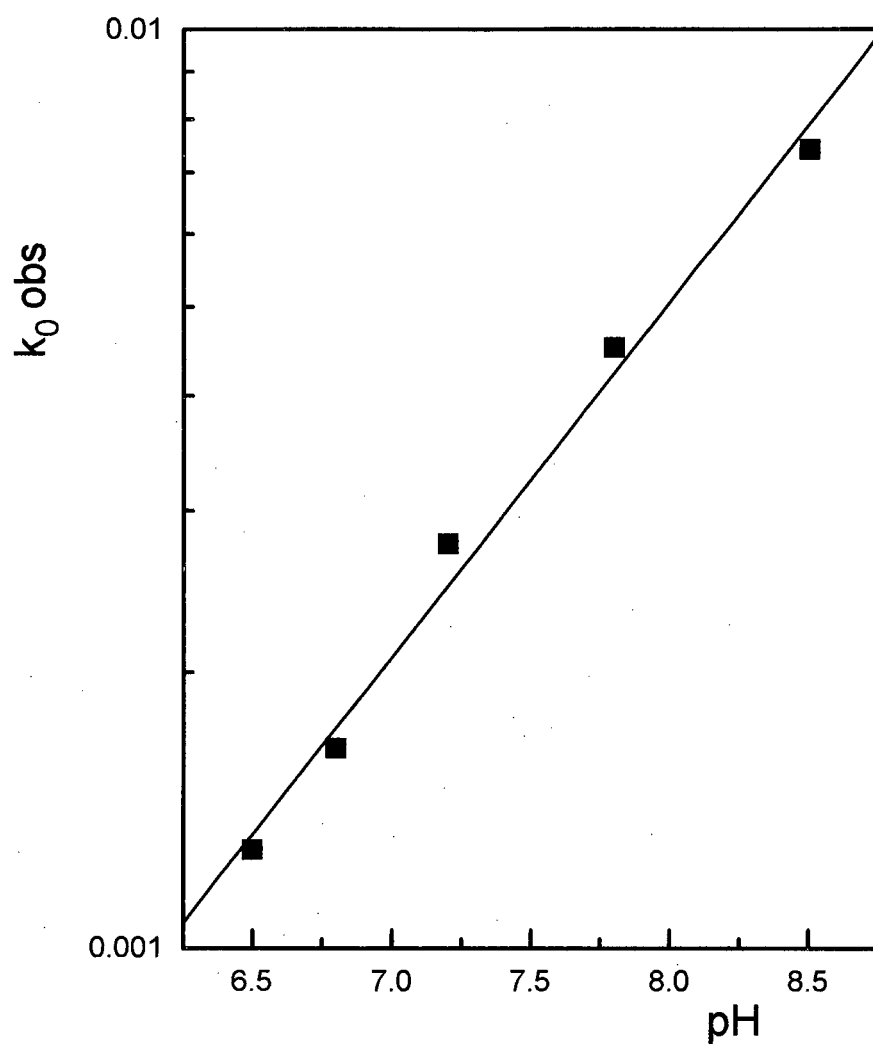


FIG. 9. Valores de  $k_0^{obs}$  em função de pH na hidrólise de anidrido benzóico a  $T=35^{\circ}\text{C}$ .

### 3.2. MEDIDAS DE CMC E $\Delta G_{\text{micelização}}$ PARA AS MISTURAS NaDeP/SB3-n (n=10,12,14,16)

A figura 10 (tabela 3) mostra o efeito da  $\chi_{\text{NaDeP}}$  sobre a CMC para diferentes misturas de NaDeP e SB3-n (n = 10, 12, 14, 16), em tampão borato 0,01M, pH = 8,8 e T = 308K.

A figura 11 (tabela 4) mostra a variação da energia livre de micelização ( $\Delta G_{\text{mic}}$ ) em função de  $\chi_{\text{NaDeP}}$  para diferentes misturas de NaDeP e SB3-n (n = 10, 12, 14, 16). Estes valores são obtidos a partir da equação 16.

$$\Delta G_{\text{mic}} = RT \ln[\text{CMC}] \quad (16)$$

Da figura 10 observa-se que para a mistura SB3-10 + NaDeP, a CMC aumenta com a  $\chi_{\text{NaDeP}}$ , mostrando que as interações entre os grupos de cabeça são sensíveis a qualquer diferença de quantidade de NaDeP presente na estrutura micelar. Para SB3-12 + NaDeP, a variação da CMC também é sensível ao aumento da  $\chi_{\text{NaDeP}}$ , observa-se uma variação significativa a partir de  $\chi_{\text{NaDeP}} = 0,6$ . Para SB3-14 + NaDeP e SB3-16 + NaDeP os valores de CMC quase se mantêm constantes até  $\chi_{\text{NaDeP}} \sim 0,9$  sinalizando que a hidrofobicidade das sulfobetaínas domina na micelização. A partir dos valores de  $\chi_{\text{NaDeP}}$  0,9 a 0,99 observa-se que o efeito da variação da CMC aumenta, independentemente do parâmetro usado para comparação. Mesmo na presença ínfima de sulfobetaína, 1%, a diferença dos valores é significativa:  $\text{CMC}_{\text{SB3-14 (1\%)} + \text{NaDeP (99\%)}} = 17,3 \text{ mM}$  e  $\text{CMC}_{\text{SB3-16 (1\%)} + \text{NaDeP (99\%)}} = 8,32 \text{ mM}$  denotando a importância da cadeia da sulfobetaína na diminuição da CMC.

Da figura 11 observa-se que  $\Delta G_{\text{mic}}$  torna-se termodinamicamente mais favorável quando aumenta-se a cadeia hidrofóbica da sulfobetaína (linhas horizontais da tabela 4) e que tende a diminuir sua espontaneidade quando aumenta-se a fração molar de NaDeP para qualquer valor de n em SB3-n.

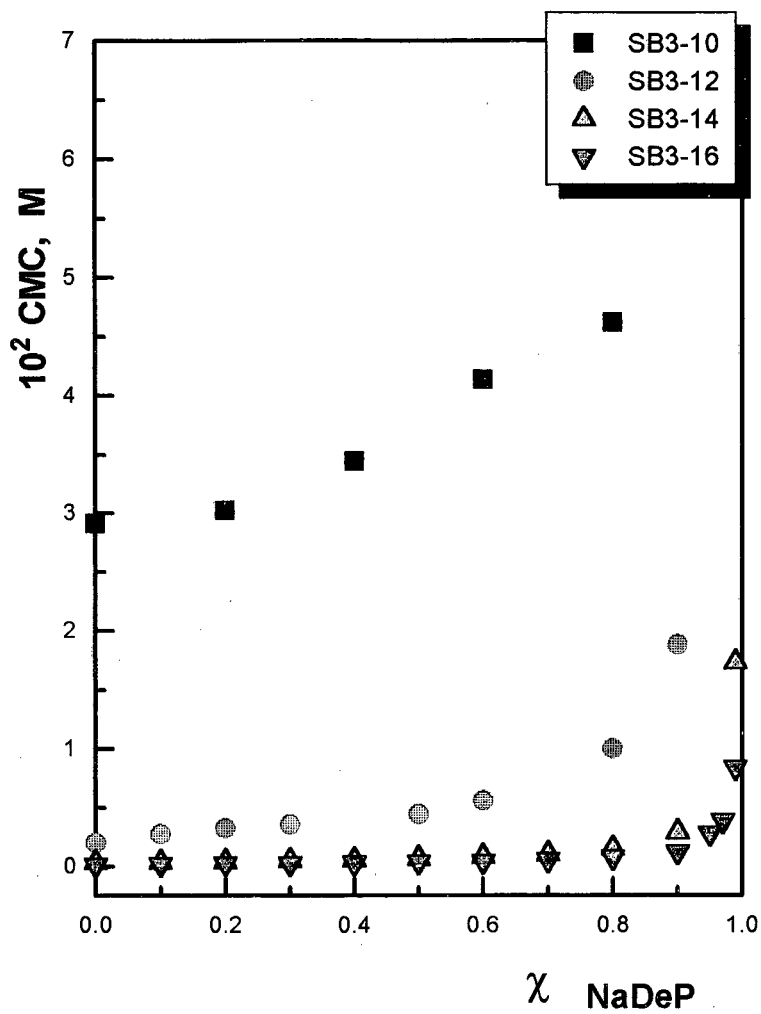
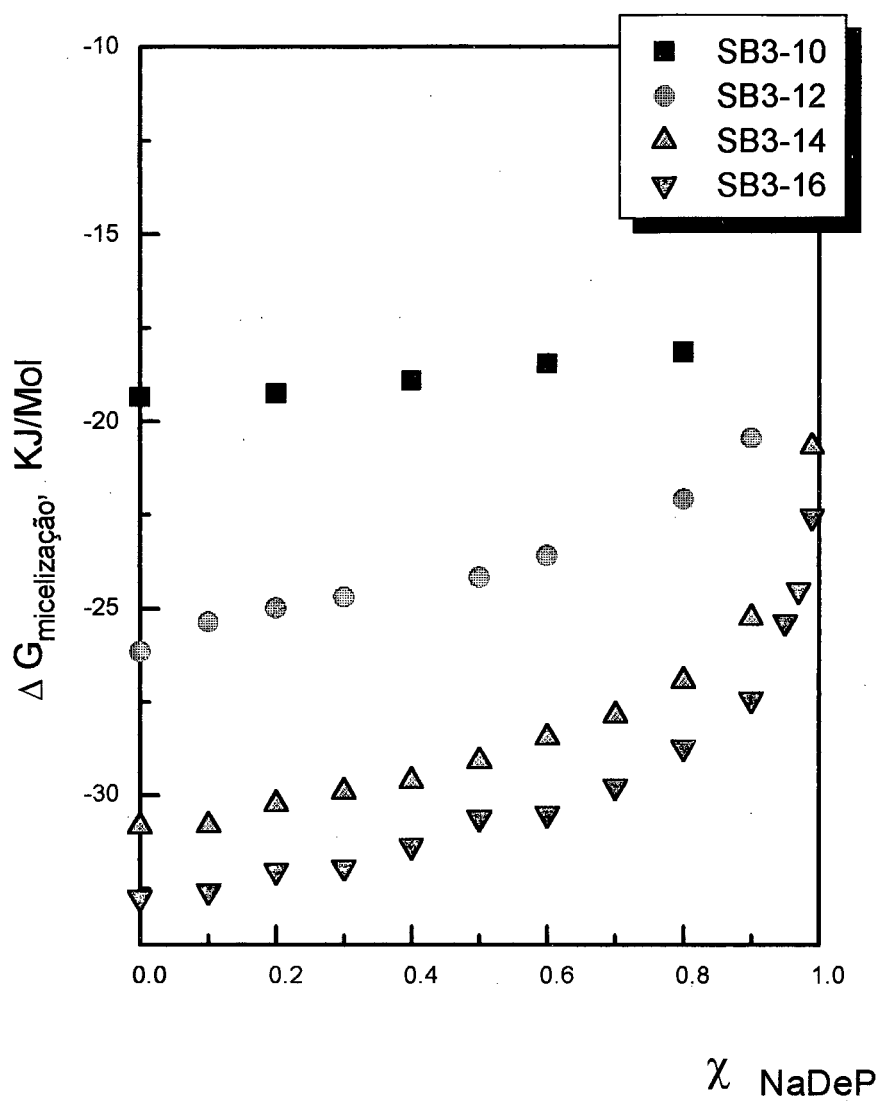


FIG. 10. Efeito da fração molar de NaDeP sobre a concentração micelar crítica (CMC) a 35°C ; tampão borato 0,01M; pH=8,8.

**TABELA 3. Valores de CMC em função da fração molar de NaDeP para as misturas NaDeP/SB3-n (n = 10, 12, 14, 16). Condições: tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.**

$\chi_{\text{NaDeP}}$	SB3-10 10 <sup>2</sup> CMC, M	SB3-12 10 <sup>2</sup> CMC, M	SB3-14 10 <sup>2</sup> CMC, M	SB3-16 10 <sup>2</sup> CMC, M
0	2.911	0.204	0.033	0.015
0.1	-	0.277	0.033	0.017
0.2	3.020	0.322	0.041	0.020
0.3	-	0.360	0.047	0.021
0.4	3.436	-	0.052	0.027
0.5	-	0.443	0.065	0.036
0.6	4.130	0.555	0.083	0.037
0.7	-	-	0.104	0.050
0.8	4.613	0.995	0.150	0.074
0.9	-	1.879	0.288	0.123
0.95	-	-	-	0.275
0.97	-	-	-	0.384
0.99	-	-	1.730	0.832



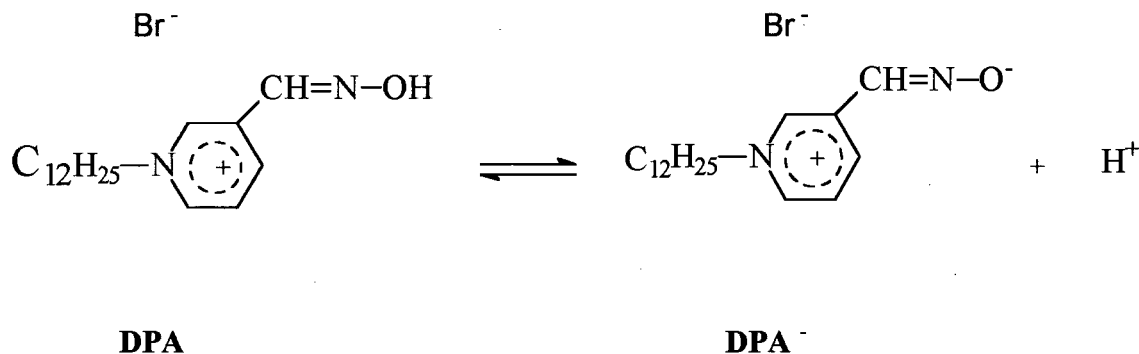
**FIG. 11.** Efeito da fração molar de NaDeP na variação da energia livre de micelização para diferentes misturas de NaDeP e SB3-n (n = 10, 12, 14, 16) a  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

**TABELA 4. Valores de  $\Delta G_{\text{micelização}}$  em função da fração molar de NaDeP para as misturas NaDeP/SB3-n (n = 10, 12, 14, 16) a T = 35°C .**

$\chi_{\text{NaDeP}}$	SB3-10 (KJ/Mol)	SB3-12 (KJ/Mol)	SB3-14 (KJ/Mol)	SB3-16 (KJ/Mol)
0	-19.34	-26.15	-30.84	-32.75
0.1	-	-25.37	-30.81	-32.58
0.2	-19.25	-24.98	-30.24	-32.04
0.3	-	-24.70	-29.92	-31.94
0.4	-18.92	-	-29.63	-31.37
0.5	-	-24.17	-29.10	-30.62
0.6	-18.45	-23.59	-28.45	-30.52
0.7	-	-	-27.88	-29.77
0.8	-18.16	-22.09	-26.94	-28.73
0.9	-	-20.46	-25.26	-27.45
0.95	-	-	-	-25.38
0.97	-	-	-	-24.53
0.99	-	-	-20.68	-22.55

### 3.3. MEDIDAS DE pH DA SUPERFÍCIE MICELAR EM MICELAS MISTAS DE NaDeP + SB3-n (n = 10, 12, 14, 16)

Os valores de pH aparente foram obtidos indiretamente, usando-se o indicador ácido-base, brometo de 1-dodecil-3-piridínioaloxima (DPA), que é suficientemente hidrofóbico para ser quantitativamente incorporado na micela. Este indicador apresenta também sensibilidade a pequenas variações no pH do meio (esquema 8).



**Esquema 8**

A desprotonação do DPA foi seguida espectrofotometricamente mantendo-se a soma das concentrações ( $[\text{SB3-n}] + [\text{NaDeP}]$ ) constante (ver seção 2.2.6.) e o pH na pseudofase aquosa foi mantida com tampão borato 0,01M.

Os espectros das formas protonada e desprotonada são nitidamente diferentes, de modo a servir como um instrumento adequado para estimar as respectivas concentrações.

Em água, a espécie protonada (DPA) absorve no comprimento de onda máximo 280 nm e a espécie desprotonada (DPA<sup>-</sup>) absorve no comprimento de onda máximo 340 nm.

Na pseudofase micelar, em ausência de NaDeP, o espectro do indicador apresenta banda centrada em 356 nm para SB3-10, 358 nm para SB3-12 e SB3-14, 360 nm para SB3-16, bandas estas que representam o espectro quando apenas a forma desprotonada encontra-se em solução.

Os aspectos das curvas 12, 13, 14, 15 são semelhantes, isto é, todas absorvem em comprimentos de onda máximos muito parecidos. Pode-se concluir que o indicador encontra-se num ambiente micelar muito parecido e, portanto, responde da mesma forma durante a diminuição da concentração local de íon hidroxila na superfície micelar. O ponto isobéstico constante indica que a sonda está toda incorporada na pseudofase micelar e não está particionada na fase aquosa.



Os  $pH_{app}$  foram determinados a fim de avaliar-se os seus valores nas mesmas condições experimentais cinéticas.

Os cálculos para a obtenção dos valores de  $pH_{app}$  para as misturas de NaDeP e SB3-n foram feitos através da equação 13 (seção 2.2.6.).

Admitiu-se que o  $pK_a$  da equação (13) é constante para todas as formas micelares e igual a  $-\log$  (constante de dissociação do DPA em água a  $35^{\circ}C$ ) = 8,32, conforme está descrito na seção 2.2.5.

Segundo Romsted e Zanette<sup>91</sup>, a constante de acidade do indicador PADA (piridina 2-azo-p-dimetilanilina) incorporado em micelas de NaDeP ou SDS é levemente menor do que o seu valor em água, consistente com a visão comumente defendida de que a reação ocorre na superfície micelar rica em água e não no núcleo hidrocarbonado.

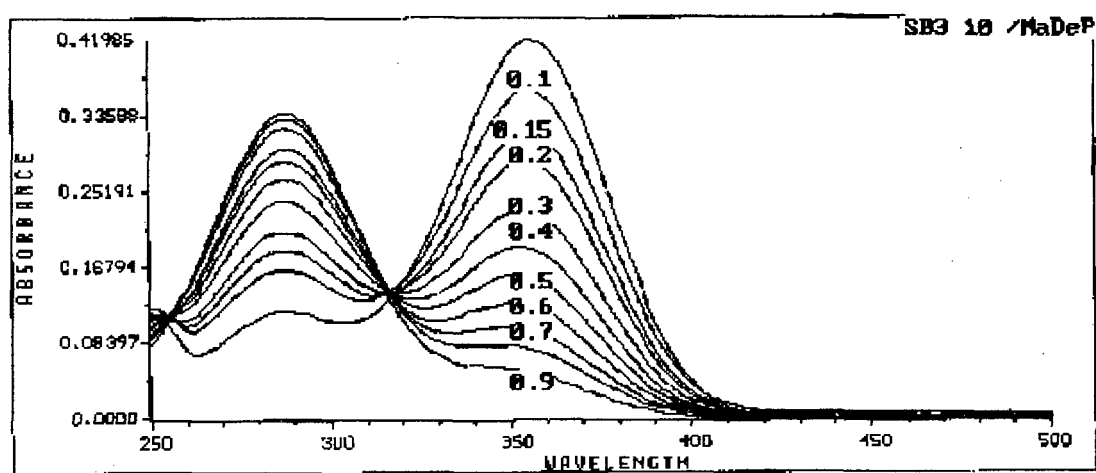
As figuras 16, 17, 18 e 19 (tabela 5) mostram que o pH na superfície micelar diminui com o aumento da fração molar de NaDeP.

Os valores nas micelas de sulfobetainas são levemente maiores do que aqueles na pseudofase aquosa, consistente com as previsões teóricas de pequena adsorção de ânions hidrofílicos nas superfícies destas micelas (ver seção 1.4.1.). A adição de NaDeP aumenta a densidade de carga negativa na superfície micelar, diminuindo a concentração de  $OH^-$  e o  $pH_{app}$ . Foi negligenciado a possibilidade de mudanças na constante de auto-protólise da água na superfície micelar. A diminuição no  $pH_{app}$  não é sensível ao comprimento da cadeia parafínica da sulfobetaina.

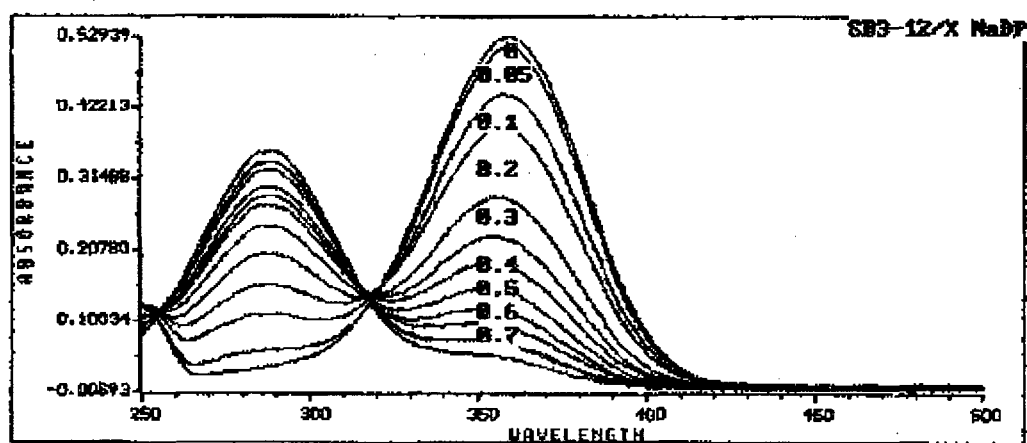
O pH aparente em micelas mistas de dodecil sulfato de sódio e laurato de sódio (SDS/SDOD), investigado através da utilização da mesma sonda DPA, diminui com o aumento da fração molar de SDOD, variando de 8,16, quando se tem somente SDS, a 7,68, quando se tem somente SDOD. Condições experimentais: tampão borato 0,01M; pH = 10,01; T =  $25^{\circ}C$ . Isso é atribuído à diferença da densidade de carga negativa na camada de Stern; isto é, as micelas de SDS possuem um raio maior que as formadas por SDOD, portanto a densidade de carga na superfície é menor, repelindo menos as hidroxilas da superfície micelar<sup>42</sup>.

Na mistura de sulfobetaina e SDOD, o pH aparente, determinado pela mesma metodologia, diminui com o aumento da fração molar de SDOD de 9,2 (somente sulfobetaina) a 6,58 (somente SDOD). Condições experimentais: tampão borato 0,01M; pH = 9,06; T =  $25^{\circ}C$ . Essa variação é atribuída ao aumento da densidade de cargas negativas na superfície micelar por SDOD, diminuindo a concentração de hidroxilas<sup>92</sup>.

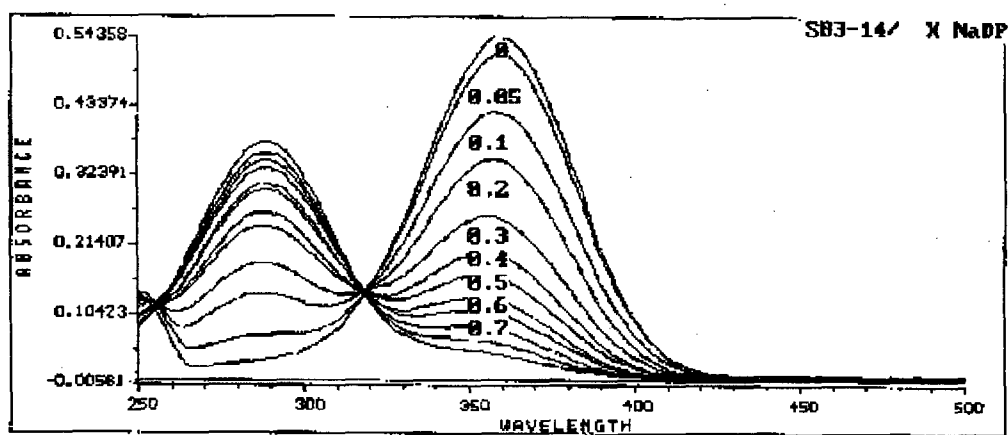
Segundo Nome e col., embora a relação entre  $pH_{app}$  e a densidade de carga tenha sido tratada empiricamente, notou-se semelhança da sua forma em equações que foram usadas para estimar potenciais elétricos de superfícies com mudanças nos equilíbrios dos indicadores<sup>89</sup>.



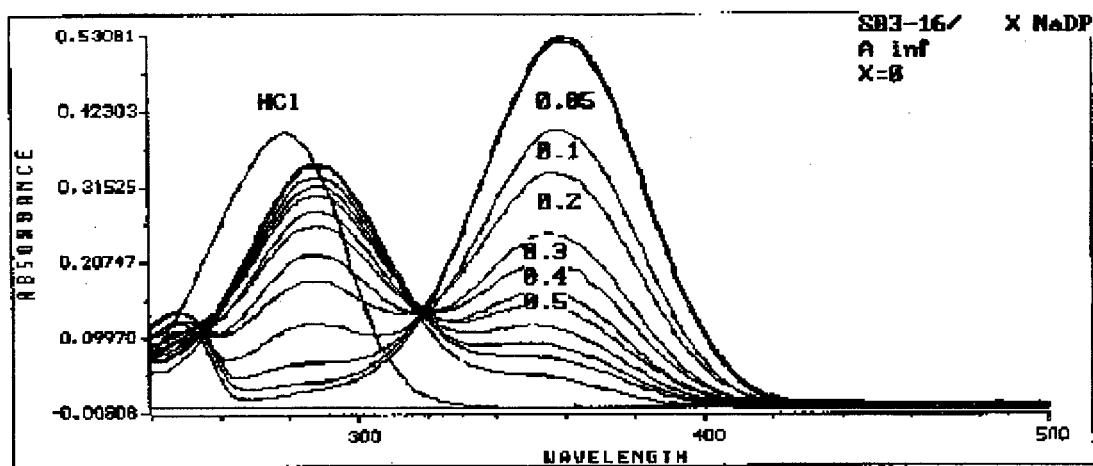
**FIG. 12.** Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de [NaDeP] + [SB3-10] sobre o espectro de absorção do DPA. Condições: [NaDeP]+[SB3-10] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C .



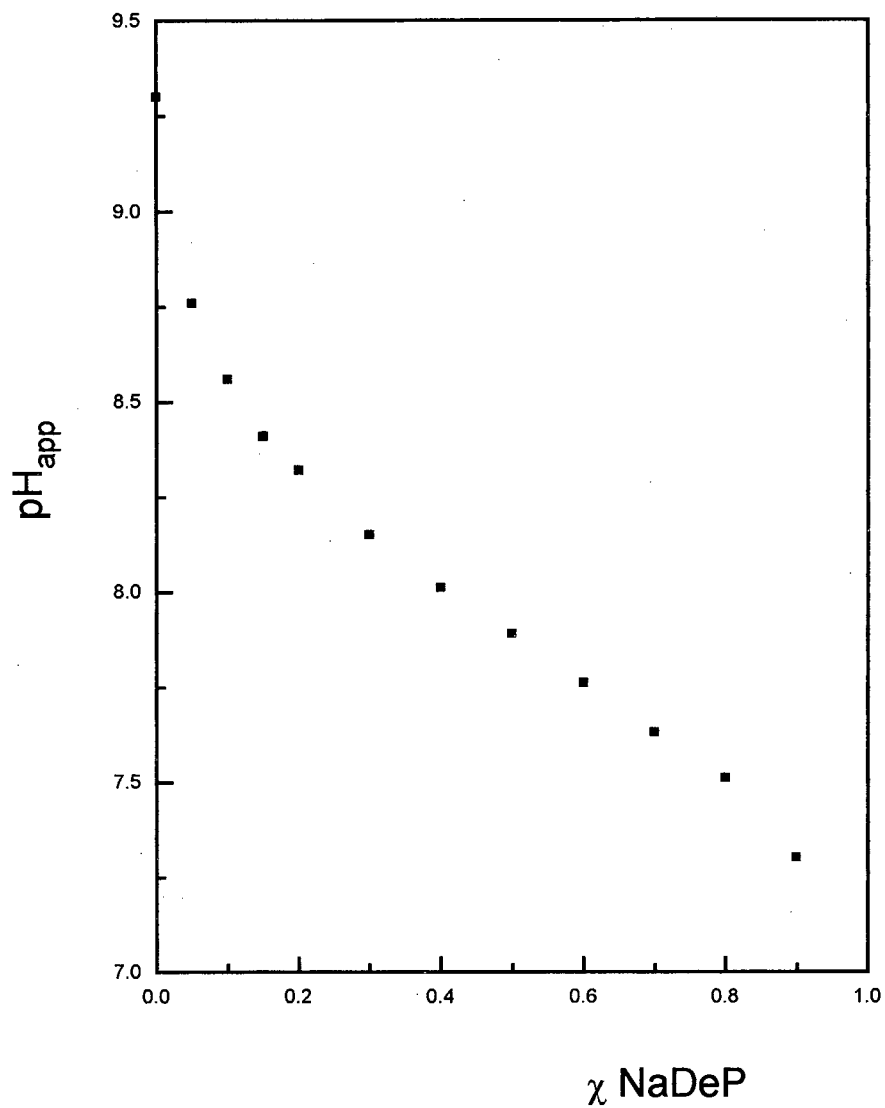
**FIG. 13.** Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-12 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições:  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-12}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}\text{C}$



**FIG. 14.** Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-14 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições:  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-14}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .



**FIG. 15.** Efeito da fração molar de NaDeP em misturas de NaDeP + SB3-16 sobre o espectro de absorção do DPA. Condições:  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-16}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .



**FIG. 16.** Efeito da fração molar de NaDeP sobre o  $\text{pH}_{\text{app}}$  estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de  $[\text{SB3-10}] + [\text{NaDeP}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .

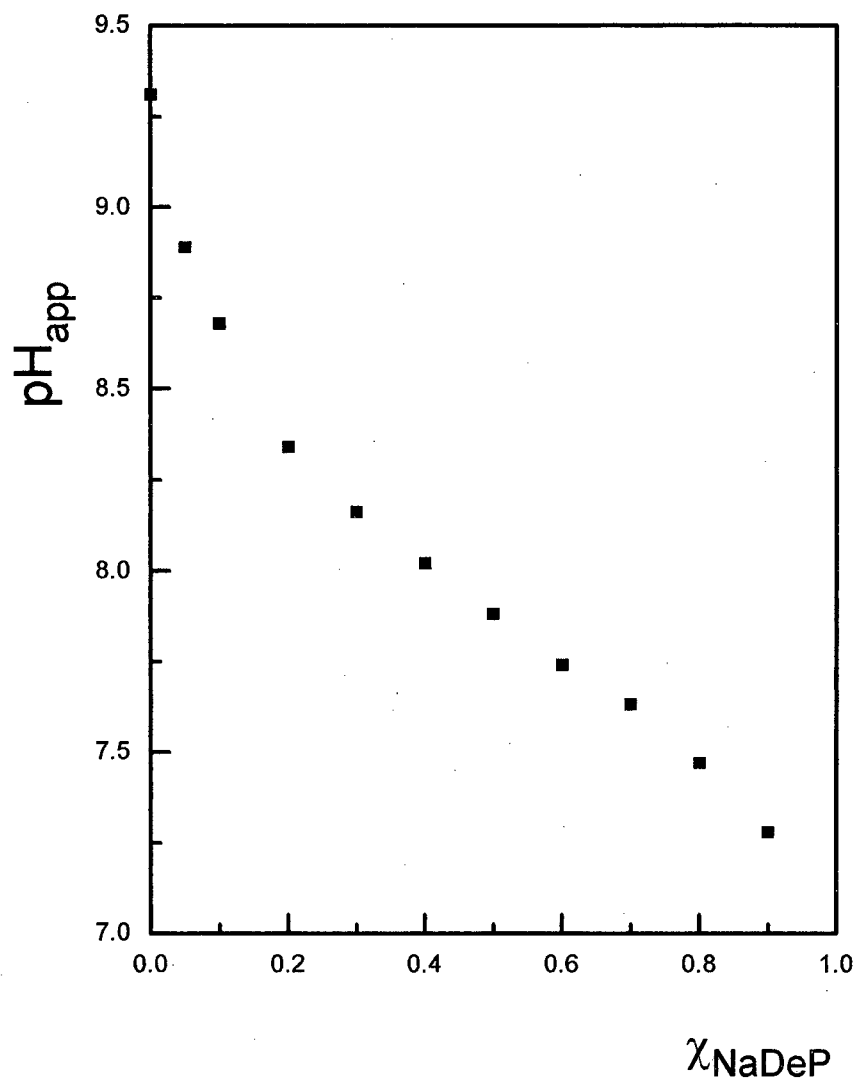
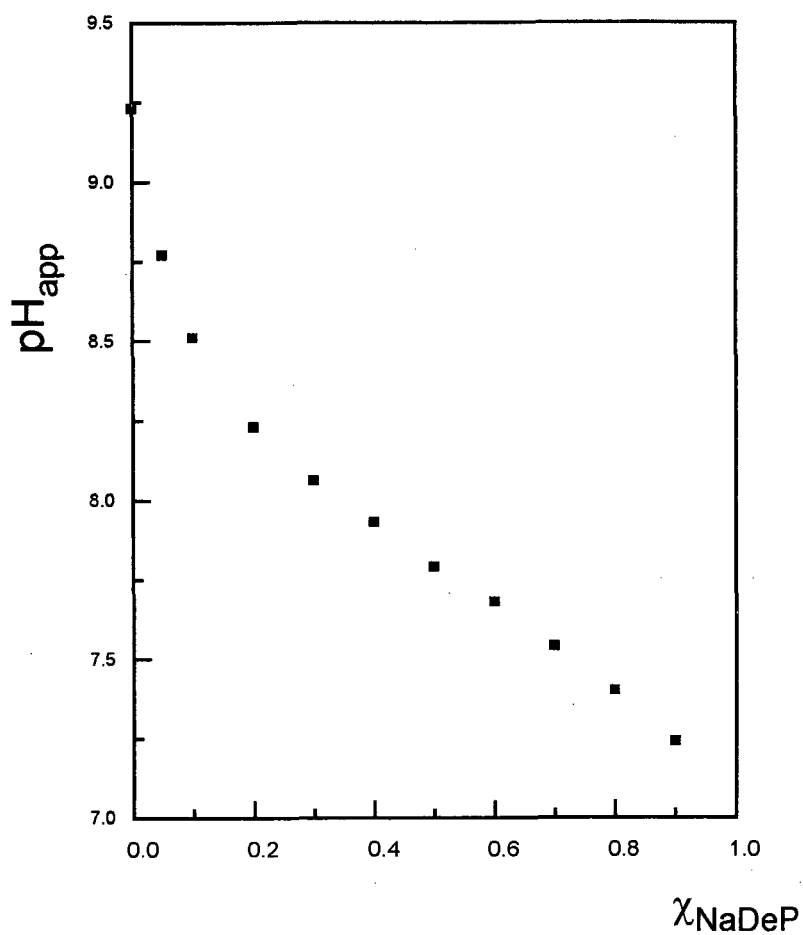
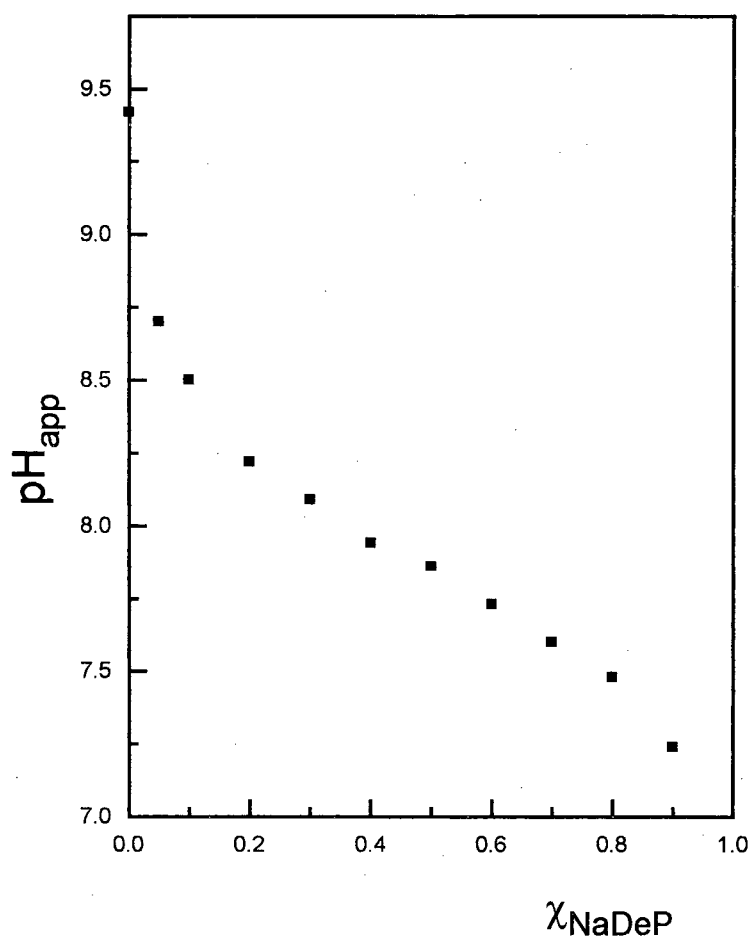


FIG. 17. Efeito da fração molar de NaDeP sobre o  $\text{pH}_{\text{app}}$  estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de  $[\text{SB3-12}] + [\text{NaDeP}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .



**FIG. 18.** Efeito da fração molar de NaDeP sobre o  $\text{pH}_{\text{app}}$  estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de  $[\text{SB3-14}] + [\text{NaDeP}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .





**FIG.19.** Efeito da fração molar de NaDeP sobre o  $\text{pH}_{\text{app}}$  estimado, com a utilização da sonda DPA, em misturas de  $[\text{SB3-16}] + [\text{NaDeP}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

**TABELA 5.** Valores de pH na superfície micelar de misturas de NaDeP e SB3-n (n = 10, 12, 14, 16). Condições: [NaDeP] + [SB3-n] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH da solução = 8,8; T = 35°C.

$\chi_{\text{NaDeP}}$	pH <sub>app</sub> SB3-10	pH <sub>app</sub> SB3-12	pH <sub>app</sub> SB3-14	pH <sub>app</sub> SB3-16
0	9.30	9.31	9.23	9.42
0.05	8.76	8.89	8.77	8.70
0.1	8.56	8.68	8.51	8.50
0.15	8.41	-	-	-
0.20	8.32	8.34	8.23	8.22
0.30	8.15	8.16	8.06	8.09
0.40	8.01	8.02	7.93	7.94
0.5	7.89	7.88	7.79	7.86
0.6	7.76	7.74	7.68	7.73
0.7	7.63	7.63	7.54	7.60
0.80	7.51	7.47	7.40	7.48
0.9	7.30	7.28	7.24	7.24

### 3.4. HIDRÓLISE ALCALINA DOS SUBSTRATOS DNFA, DNFO E Bz<sub>2</sub>O EM PRESENÇA DE MICELAS MISTAS FORMADAS POR NaDeP E SB3-n.

A hidrólise alcalina dos substratos DNFA, DNFO e Bz<sub>2</sub>O foram acompanhadas espectrofotometricamente em presença de solução 0,1M de misturas de surfactantes, constituída de n-decilsulfato de sódio e uma série homóloga de sulfobetainas, em tampão borato de sódio 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.

Os dados experimentais sobre a velocidade de hidrólise, em função da fração molar de NaDeP, estão expostos nas figuras 20-22 (tabelas 6-8).

A figura 20 mostra o efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de [NaDeP] + [SB3-n] = 0,1M, sobre a  $k_{obs}$  para a hidrólise de DNFA. Observa-se um efeito total de pequena inibição. Esta inibição é consistente com a previsão teórica do modelo de pseudofase<sup>54</sup>: uma micela aniônica, que tem sua superfície carregada negativamente, automaticamente repele as hidroxilas, inibindo desta forma as hidrólises básicas. As medidas indiretas de pH na superfície micelar (ver seção 3.3.) mostram que [OH<sup>-</sup>] diminui com o aumento da fração molar de NaDeP. E também, provavelmente, uma razão fundamental pela qual a água promove a inibição do processo reside no simples fato de que a solvatação preferencial do ânion fosfato pela água, decresce quimicamente a sua habilidade nucleofílica, ao mesmo tempo em que permite, simultaneamente, que ele aja como um catalisador básico geral na reação hidrolítica<sup>38</sup>.

O acetato de 2,4-dinitrofenila, por ser um substrato moderadamente hidrofóbico, é sensível à variação do pH do solvente, conforme indica a região de  $\chi_{NaDeP} = 0$  da figura 20; a hidrólise básica de DNFA mostra deslocamento na constante de velocidade observada de acordo com a magnitude do pH do solvente (pH do solvente da solução de SB3-12 = 8,9; SB3-10 = 8,8; SB3-16 = 8,8; SB3-14 = 8,7);  $k_{obs}$  não sendo determinada exclusivamente pelo efeito micelar, em micelas simples de sulfobetainas. As curvas da figura 20 mostram uma inibição inicial devido à brusca diminuição do íon hidroxila na superfície micelar (ver tabela 5), sem compensação de reatividade suficiente do íon fosfato, atingindo-se em seguida, um "máximo", em função da cadeia parafínica de SB3-n. A CMC de SB3-10 > SB3-16 (ver tabela 3), portanto a partição do substrato na fase aquosa segue a seguinte ordem, SB3-10 > SB3-12 > SB3-14 > SB3-16. Esta estimativa é feita utilizando-se a seguinte expressão:

$$\chi_{\text{substrato na pseudofase micelar}} = \frac{K_s [Dn]}{1 + K_s [Dn]} \quad (17)$$

onde  $\chi_{\text{substrato na pseudofase micelar}}$  representa a fração molar do substrato na pseudofase micelar,  $K_s$  a constante de incorporação e  $[Dn]$  a concentração do surfactante micelizado. A curva de  $k_{\text{obs}}$  referente ao SB3-10 atinge primeiro o "máximo" porque a reação é levemente mais favorecida na região onde predomina a reatividade do íon  $\text{OH}^-$ , isto é, na região onde  $\chi_{\text{NaDeP}}$  é menor. Por outro lado, SB3-16 é o último a atingir o "máximo" porque a reação é um pouquinho mais favorecida na região onde predomina a reatividade do íon fosfato. Por este motivo, à medida que aumenta a fração molar de NaDeP, a posição dos pontos dos gráficos acima citados tende a se inverter para o caso dos ésteres:  $(k_{\text{obs}})_{\text{SB3-16}} > (k_{\text{obs}})_{\text{SB3-10}}$ . Esta tendência é acrescida, também, pelo fato da carga positiva do nitrogênio quaternário interferir eletrostaticamente menos ao contactar a carga negativa do grupo fosfato, que é o responsável pela hidrólise dos ésteres neste caso.

Comparando-se com as figuras 21 e 22, percebe-se que para o DNFO e  $\text{Bz}_2\text{O}$  o deslocamento existente é por outro motivo, isto é, mostra que para o DNFO, a pequena variação do pH do solvente e a variação do comprimento da cadeia parafínica da sulfobetaina não influenciam na constante de velocidade observada. A constante de incorporação de DNFO <sup>42</sup>,  $K_s = 1500 \text{ M}^{-1}$ , indica que esse substrato está quantitativamente incorporado na micela.

Para o anidrido benzóico o deslocamento é oriundo provavelmente da diferença de reatividade do íon hidroxila da superfície micelar na seguinte ordem:  $\text{SB3-10} > \text{SB3-12} > \text{SB3-14} > \text{SB3-16}$ . As constantes de velocidade de segunda ordem, da reação do anidrido benzóico com o  $\text{OH}^-$ , na pseudofase micelar, em micelas simples de sulfobetainas, calculadas, foram as seguintes:  $(k_{\text{OH}})_{\text{SB3-10}} = 247,59 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $(k_{\text{OH}})_{\text{SB3-12}} = 195,65 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $(k_{\text{OH}})_{\text{SB3-14}} = 149,62 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $(k_{\text{OH}})_{\text{SB3-16}} = 102,97 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Na figura 22, os pontos dos gráficos tendem a convergir, provavelmente, pela compensação dos efeitos de reatividade dos íons hidroxilas e íons fosfatos do grupo de cabeça da micela. Pela mesma figura, observa-se também que o  $\text{Bz}_2\text{O}$  reage menos com  $\text{OH}^-$  e mais com o íon n-decilsulfato.

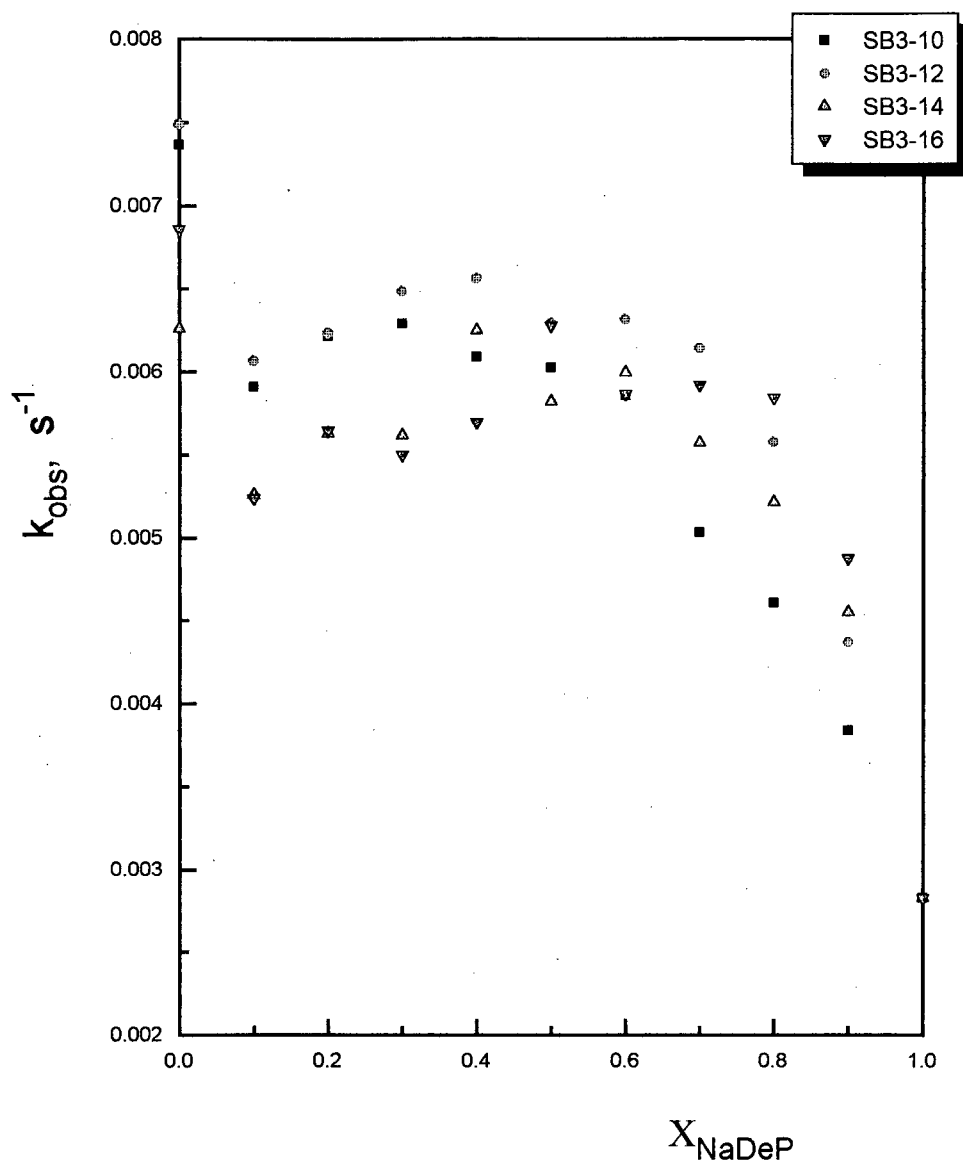
É uma redundância, mas isso indica que aumentando-se a fração molar de NaDeP, modifica a natureza das micelas, conseqüentemente, as propriedades e as reatividades obviamente também modificam.

A magnitude das constantes de velocidade observadas segue inversamente a ordem de hidrofobicidade dos substratos:  $\text{DNFO} < \text{Bz}_2\text{O} < \text{DNFA}$ .

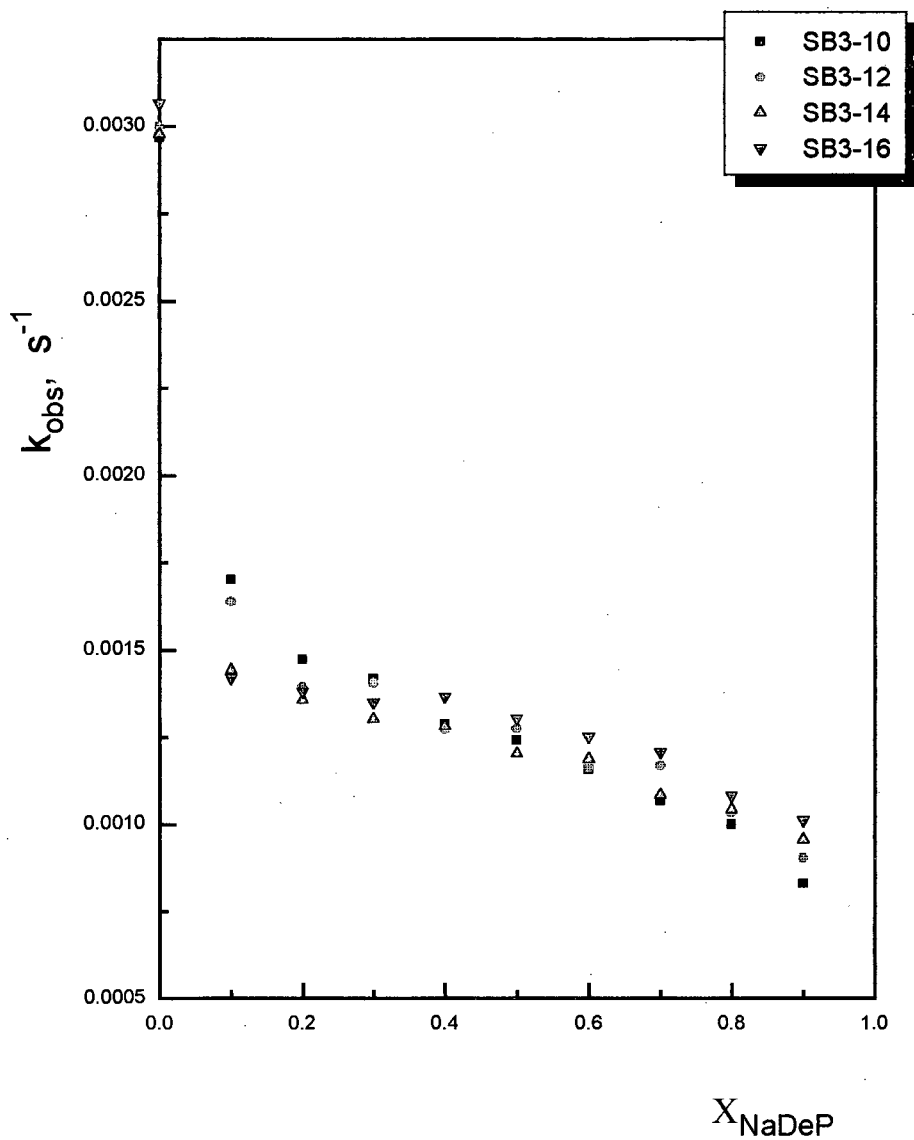
Um outro fato interessante que emerge da análise é a diferença de reatividade observada entre DNFA e DNFO, na pseudofase micelar. É possível que esta diferença seja originada por uma diferença de sítio de solubilização do substrato. No caso do DNFA, a força diretriz para ancorar o substrato na micela é o anel 2,4-dinitrofenil. Esta situação deve inverter-se no caso de DNFO, onde certamente a cadeia alquílica do octanoato deve estar incorporada na micela <sup>42</sup>.

As medidas de CMC (ver seção 3.2.) evidenciam que, nas condições cinéticas, o sistema reacional é constituído de duas pseudofases: aquosa e micelar, porque todos os valores de CMC obtidos são inferiores a 0,1M. Dados de literatura <sup>42</sup> indicam que o íon borato na concentração 0,01M, presente na

solução para tamponar o sistema, é cineticamente inerte na hidrólise alcalina de DNFA, DNFO e Bz<sub>2</sub>O.



**FIG. 20.** Efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-n}] = 0,1\text{M}$ , sobre a constante de velocidade observada,  $k_{\text{obs}}$ , para a hidrólise do acetato de 2,4-dinitrofenila (DNFA); tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.



**FIG. 21 .** Efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-n}] = 0,1\text{M}$ , sobre a constante de velocidade observada,  $k_{\text{obs}}$ , para a hidrólise do octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNFO); tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}\text{C}$ .

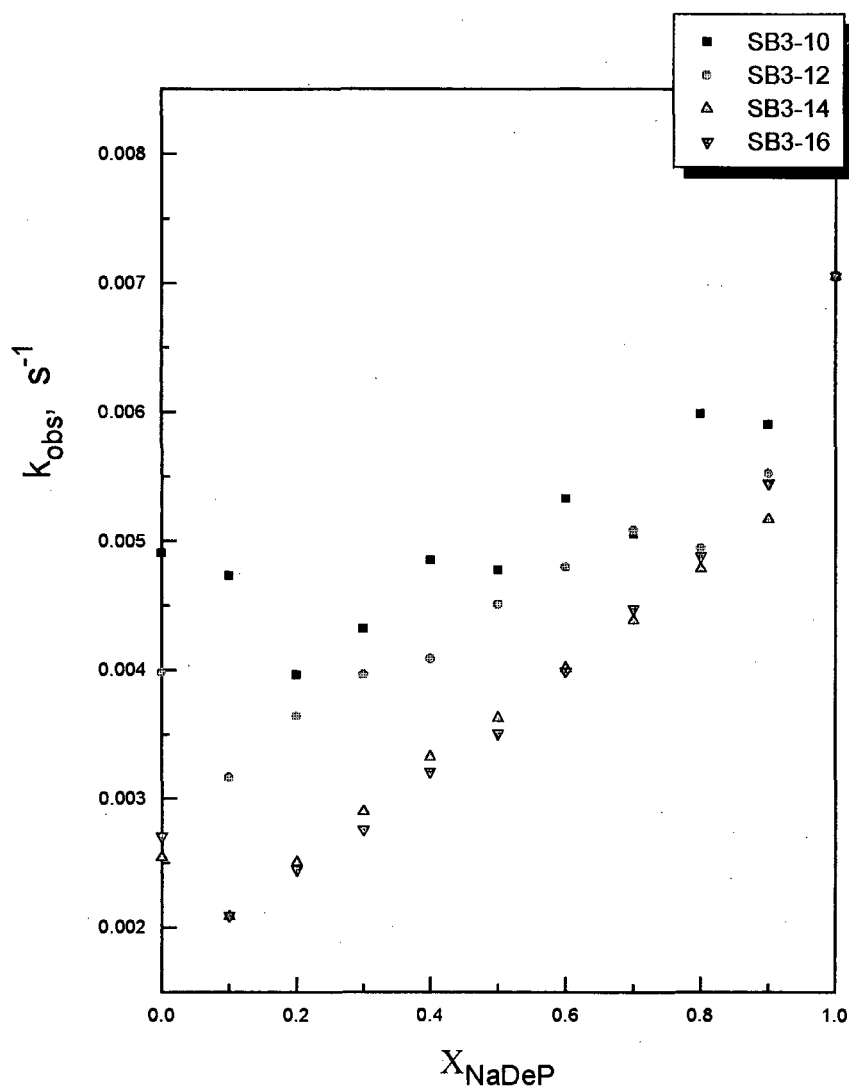


FIG. 22. Efeito da fração molar de NaDeP, em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-n}] = 0,1\text{M}$ , sobre a constante de velocidade observada,  $k_{\text{obs}}$ , para a hidrólise do anidrido benzóico ( $\text{Bz}_2\text{O}$ ); tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .



**TABELA 6.** Valores das constantes de velocidade observadas, de pseudo-primeira ordem, em função da fração molar de NaDeP, para a hidrólise do DNFA, em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-n}] = 0,1\text{M}$ . Condições: tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .

$\chi_{\text{NaDeP}}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-10	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-12	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-14	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-16
0	7.365	7.488	6.259	6.858
0.1	5.908	6.068	5.258	5.235
0.2	6.212	6.232	5.625	5.643
0.3	6.289	6.484	5.614	5.5
0.4	6.089	6.563	6.248	5.695
0.5	6.024	6.292	5.819	6.276
0.6	5.852	6.315	5.992	5.864
0.7	5.030	6.141	5.57	5.916
0.8	4.604	5.575	5.209	5.841
0.9	3.835	4.369	4.549	4.873
1	2.825	2.825	2.825	2.825

**TABELA 7.** Valores das constantes de velocidade observadas, de pseudo-primeira ordem, em função da fração molar de NaDeP, para a hidrólise do DNFO, em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-n}] = 0,1\text{M}$ . Condições: tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .

$\chi_{\text{NaDeP}}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-10	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-12	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-14	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ SB3-16
0	2.969	3	2.978	3.065
0.1	1.701	1.639	1.442	1.419
0.2	1.473	1.394	1.355	1.38
0.3	1.418	1.404	1.3	1.349
0.4	1.288	1.273	1.281	1.365
0.5	1.241	1.274	1.202	1.302
0.6	1.157	1.163	1.186	1.251
0.7	1.067	1.168	1.083	1.206
0.8	0.9999	1.032	1.041	1.082
0.9	0.83	0.9019	0.9555	1.01

**TABELA 8.** Valores das constantes de velocidade observadas, de pseudo-primeira ordem, em função da fração molar de NaDeP, para a hidrólise do  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ . Condições: tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C .

$\chi_{NaDeP}$	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ SB3-10	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ SB3-12	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ SB3-14	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$ SB3-16
0	4.904	3.979	2.539	2.705
0.1	4.729	3.164	2.085	2.089
0.2	3.96	3.643	2.505	2.451
0.3	4.319	3.963	2.896	2.76
0.4	4.852	4.086	3.32	3.209
0.5	4.774	4.507	3.625	3.506
0.6	5.327	4.795	4.01	3.989
0.7	5.052	5.084	4.381	4.473
0.8	5.986	4.945	4.782	4.88
0.9	5.9	5.525	5.164	5.446
1	7.05	7.05	7.05	7.05

### 3.5. MODELO TEÓRICO

A formulação do modelo matemático que permite ajustar os dados cinéticos obtidos, em presença de surfactante, é feita com base no modelo de pseudofase. Uma das suposições do modelo é que as micelas agem como fases separadas, uniformemente distribuídas na solução. A reação pode ocorrer tanto na pseudofase micelar como na fase aquosa dependendo da hidrofobicidade do substrato no meio, que é definido pela constante de partição ( $K_s$ ).

A expressão geral para a constante de velocidade total da reação é dada pela soma das contribuições das velocidades em cada pseudofase:

$$k_{\text{obs}} = \frac{(k_0 + k_w[\text{OH}]_w + k'_{\text{DeP}}[\text{DeP}]_w)[\text{S}]_w + (k_{\text{OH}}[\text{OH}]_M + k_{\text{DeP}}[\text{DeP}]_M)[\text{S}]_M}{[\text{S}]_T} \quad (18)$$

onde  $S$  e  $\text{DeP}$  representam o substrato e o íon  $n$ -decilfosfato, os subscritos  $w$  e  $M$  as pseudofases aquosa e micelar;  $k_w$ ,  $k_{\text{OH}}$ ,  $k'_{\text{DeP}}$  e  $k_{\text{DeP}}$  são as constantes de velocidade de segunda ordem em relação à reação com o  $\text{OH}^-$  ou com o íon  $n$ -decilfosfato nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente e  $k_0$  a constante de velocidade de primeira ordem para a hidrólise não catalisada de  $S$ .

### 3.6. DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES NECESSÁRIAS

A partição do substrato ocorre entre a pseudofase micelar de volume fracional  $v$  e a fase aquosa de volume fracional de  $1 - v$ . Definindo  $v = V_m [Dn]$  onde  $V_m$  é o volume molar parcial da região reativa na pseudofase micelar e  $[Dn]$  a concentração do surfactante micelizado.

A concentração total do substrato  $[S]_T$  pode ser relacionada pelo balanço material:

$$[S]_T = [S]_w + [S]_M = [S]_w (1 - V_m [Dn]) + [S]_M V_m [Dn] \quad (19)$$

A constante de velocidade observada pode ser convenientemente expressa em termos de duas constantes:

( i ) Um coeficiente de partição do substrato entre as duas pseudofases:  $Ps = [S]_M / [S]_w$  (20)

$$[S]_w = [S]_M / Ps \quad (21)$$

Substituindo (21) em (19):

$$[S]_T = \frac{[S]_M}{Ps} (1 - V_m [Dn]) + [S]_M V_m [Dn] \quad (22)$$

Substituindo (21) e (22) em (18) e rearranjando, obtém-se:

(23)

$$k_{obs} = \frac{k_0 + k_w[OH]_w + k'_{DeP}[DeP]_w + (k_{OH}[OH]_M + k_{DeP}[DeP]_M)Ps[Dn]V_m}{1 + (Ps - 1)[Dn]V_m}$$

( ii ) Uma constante de ligação do substrato à micela:

$$K_s = \frac{[S]_M v}{[S]_w [Dn]} \quad (24)$$

Substituindo  $v$  por  $V_m[Dn]$  e (21) em (24),

$$K_s = P_s V_m \quad (25)$$

O valor de  $P_s$  é determinado pela magnitude das interações hidrofóbicas e eletrostáticas entre o substrato e a fase micelar<sup>91</sup>, quando  $P_s \gg 1$ , como geralmente é o caso,  $(P_s - 1) \approx P_s$ . Então,

$$(26)$$

$$k_{obs} = \frac{k_0 + k_w[OH]_w + k'_{DeP}[DeP]_w + (k_{OH}[OH]_M + k_{DeP}[DeP]_M) K_s [Dn]}{1 + K_s [Dn]}$$

Por definição:

$$[D_T] = [Dn] + CMC \quad (27)$$

$$[NaDeP]_T = [DeP]_M + [DeP]_w \quad (28)$$

$$D_T \chi_a = [Dn] X_a + CMC Y_a \quad (29)$$

onde  $[D_T]$  é a concentração total de surfactante,  $CMC$  a concentração micelar crítica do surfactante misto,  $\chi_a$  a fração molar total de  $NaDeP$ ,  $Y_a$  a fração monomérica e  $X_a$  a fração molar micelar de  $NaDeP$ .

Para altas concentrações de surfactante  $X_a \approx \chi_a$ , podendo-se negligenciar o fator da reação do substrato com o íon n-decilsulfato, não micelizado, na velocidade total da reação. Exprimindo-se a  $[DeP]_M$  em termos de fração molar, a constante de velocidade observada é dada pela equação:

$$k_{obs} = \frac{k_0 + k_w[OH]_w + (k_{OH}[OH]_M + k_{DeP} \chi_{NaDeP}) K_s [Dn]}{1 + K_s [Dn]} \quad (30)$$

### 3.7. CÁLCULOS

Supondo-se que os valores de  $pH_{app}$  (ver tabela 3) forneçam as concentrações de  $OH^-$  na superfície micelar, torna-se possível especificar as contribuições, para a constante de velocidade observada, da reação com o íon  $OH^-$  e com o íon n-decilsulfato, na hidrólise dos substratos investigados, assumindo-se algumas considerações:

( i ) a concentração de  $OH^-$  na superfície da micela mista,  $[OH]_M$ , é calculada pelo  $pH_{app}$ .

( ii ) a constante de velocidade de segunda ordem da reação com o  $OH^-$  na fase micelar,  $k_{OH}$ , não é afetada pela variação da fração molar do íon n-decilsulfato, sendo seu valor calculado em  $\chi_{NaDeP} = 0$ .

( iii ) para a hidrólise do DNFO, por ser insolúvel em água,  $k_{obs}$  é expressada pela equação simplificada:

$$k_{obs} = k_{OH} [OH]_{M_{mista}} \frac{[OH]_{M_{mista}}}{[OH]_{SB3-n}} + k_{DeP} \chi_{NaDeP} \quad (31)$$

onde  $[OH]_{M_{mista}}$  e  $[OH]_{SB3-n}$  representam as concentrações de  $OH^-$  nas superfícies da micela mista e da micela de sulfobetaina simples, respectivamente.

( iv ) os valores de  $k_0$ ,  $k_w$  e  $K_s$  são considerados constantes com a variação da fração molar de n-decilsulfato de sódio e foram obtidos da referência 42:

para o DNFA:

$$k_0 = 1,90 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

$$k_w = 82,1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_s = 55 \text{ M}^{-1}$$

para o Bz<sub>2</sub>O:

$$k_0 = 3,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

$$k_w = 320 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$K_s = 1000 \text{ M}^{-1}$$

Com estes dados e dispondo-se dos valores de  $[OH]_w$  e  $[Dn]$ , é possível calcular a constante de velocidade de primeira ordem, da reação com o íon n-decilsulfato na fase micelar,  $k_{DeP}$ , através das equações (30) e (31).

A contribuição da constante de velocidade da reação do íon n-decilsulfato, na constante de velocidade total da reação, é estimada pelo termo:  $\frac{k_{DeP} \chi_{NaDeP} K_s [Dn]}{1 + K_s [Dn]}$  para o caso de DNFA e Bz<sub>2</sub>O; e pelo

termo  $k_{DeP} \chi_{NaDeP}$  para o caso de DNFO.

A contribuição da constante de velocidade da reação do íon OH<sup>-</sup> da superfície micelar, na constante de velocidade total da reação, é estimada pelo termo:  $\frac{k_{OH} [OH]_M K_s [Dn]}{1 + K_s [Dn]}$  para o caso de DNFA e Bz<sub>2</sub>O;

pelo termo  $k_{OH} [OH]_{M,mista} \frac{[OH]_{M,mista}}{[OH]_{M,SB3-n}}$  para o caso de DNFO.

As figuras 23-25 (tabelas 9-11) apresentam os valores das constantes de velocidade de primeira ordem da reação com o íon n-decilsulfato na fase micelar, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M.

Os valores de  $k_{DeP}$  não variam com o comprimento da cadeia parafínica da sulfobetaína na hidrólise dos ésteres; mas na hidrólise do anidrido benzóico verifica-se uma pequena variação em frações molares de sulfobetaína maiores, tendendo a um mesmo valor quando o teor do íon n-decilsulfato na micela aumenta. As micelas cujos raios são menores (SB3-10 < SB3-16) apresentam valores de  $k_{DeP}$  um pouquinho maiores na hidrólise do anidrido benzóico.

À medida que aumenta-se a fração molar de n-decilsulfato de sódio, a reatividade micelar pelo íon n-decilsulfato, das micelas mistas, tende a se aproximar da reatividade micelar, pelo mesmo íon, das micelas simples de n-decilsulfato de sódio. A participação da sulfobetaína na estrutura micelar aumenta significativamente a reatividade do íon n-decilsulfato na hidrólise de DNFA, DNFO e Bz<sub>2</sub>O.

As figuras 26 a 36 mostram os perfis dos valores das constantes de velocidade observadas,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de velocidade pela reação com OH<sup>-</sup> na fase micelar e constante de velocidade pela reação com o íon n-decilsulfato na hidrólise dos substratos em misturas de [NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M em função da fração molar de NaDeP.

A contribuição da reação com o íon OH<sup>-</sup>, da superfície micelar, tende a valores muito pequenos à medida que o teor do íon n-decilsulfato na micela aumenta. Na hidrólise de DNFA, a partir da fração molar de NaDeP 0,3, a contribuição da reação com o íon n-decilsulfato, da micela mista, na constante de velocidade observada, supera 90% da reatividade. O mesmo pode ser dito para o anidrido benzóico.



A reatividade na fase aquosa da hidrólise de DNFA participa com 1,5% no valor da constante de velocidade observada. Na hidrólise de Bz<sub>2</sub>O esta participação é menor do que 1%.

A teoria apresentada na referência 91 postula que a nucleofilicidade do grupo carboxilato, no íon dodecanoato, é aumentada pela sua incorporação em micelas de sulfobetainas, isto é, a reatividade aumenta com o aumento da fração molar da sulfobetaina. Esta hipótese foi fundamentada na observação de que o grau de dissociação micelar do SDOD aumenta com o aumento da sulfobetaina na micela mista, indicando que os grupamentos carboxilatos do dodecanoato de sódio estejam mais livres. Medidas de deslocamento químico de <sup>1</sup>H RMN para o CH<sub>2</sub>(2) do íon dodecanoato, em micelas mistas de SB3-14 / SDOD, indicaram a possibilidade da transferência da porção CH<sub>2</sub> - CO<sub>2</sub><sup>-</sup> da molécula de SDOD para uma região protegida da água, provocando marcante decréscimo no deslocamento químico.

A solvatação é de importância fundamental no grau de nucleofilicidade dos ânions.

No início dos anos setenta, George e col. publicaram um trabalho que se tornou um marco no estudo da classe dos compostos fosfatados. Analisando os aspectos termodinâmicos das reações de hidrólise, em diversos valores de pH, para vários compostos ricos em energia, eles concluíram que os efeitos intramoleculares analisados têm importância secundária, se comparados com a interação de reagentes e produtos com o solvente. Os autores analisaram, por exemplo, uma série de reações de hidrólise envolvendo pirofosfatos. O pirofosfato é o mais simples composto fosfatado de alta energia. Foi mostrado que em fase aquosa, o pirofosfato completamente protonado (H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) tem uma entalpia de hidrólise 4 kcal moi<sup>-1</sup> mais negativa que a espécie P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>. Estes resultados demonstram que a interação do pirofosfato com o solvente compensa muito bem a repulsão intramolecular muito forte da espécie completamente desprotonada. De acordo com esta nova proposta, a energia de hidrólise de um composto fosfatado é determinada pelas diferenças nas energias de solvatação de reagentes e produtos. Quanto mais solvatado se encontra o composto, mais estável (isto é, menos reativo) ele é <sup>38</sup>.

Fazendo analogia a estas teorias e repetindo o que já foi dito antes, a solvatação preferencial do ânion fosfato pela água decresce quimicamente a sua habilidade nucleofílica, ao mesmo tempo em que permite, simultaneamente, que ele atue como um catalisador básico geral na reação hidrolítica <sup>38</sup>.

As constantes de velocidade de segunda ordem na pseudofase micelar, k' <sub>DeP</sub>, podem ser estimadas através da equação:

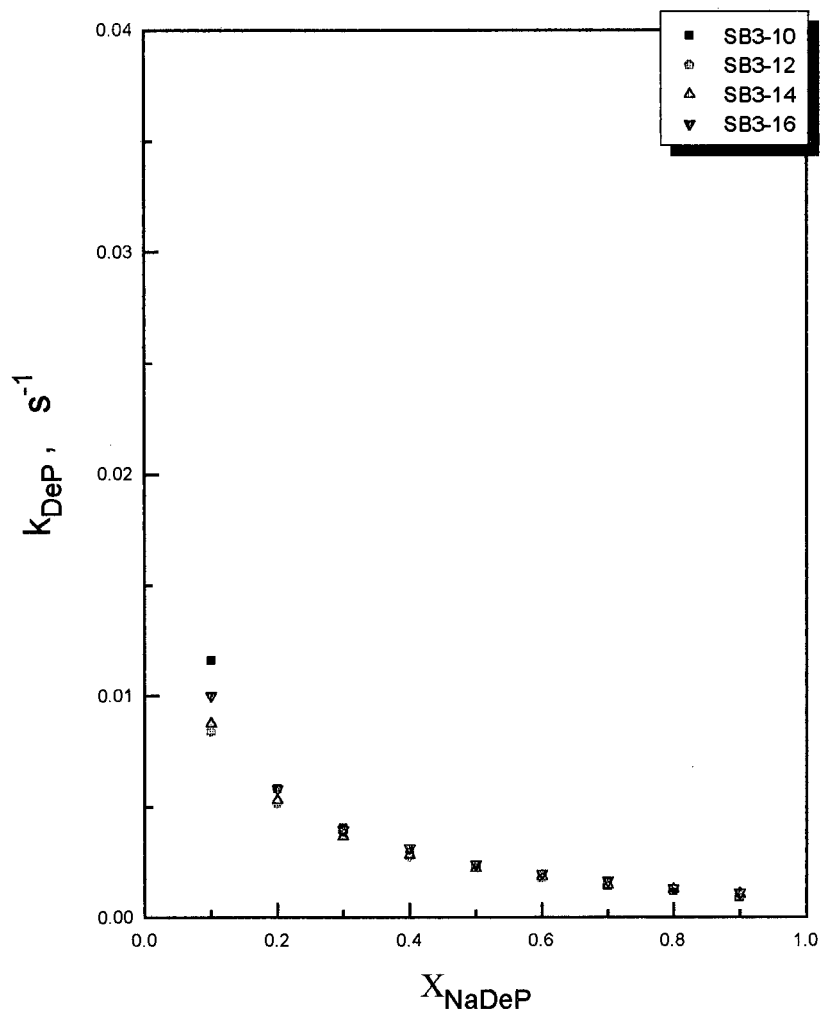
$$k'_{DeP} = k_{DeP} V_m \quad (32)$$

onde  $V_m$  representa o volume molar parcial da região de reação na pseudofase micelar.

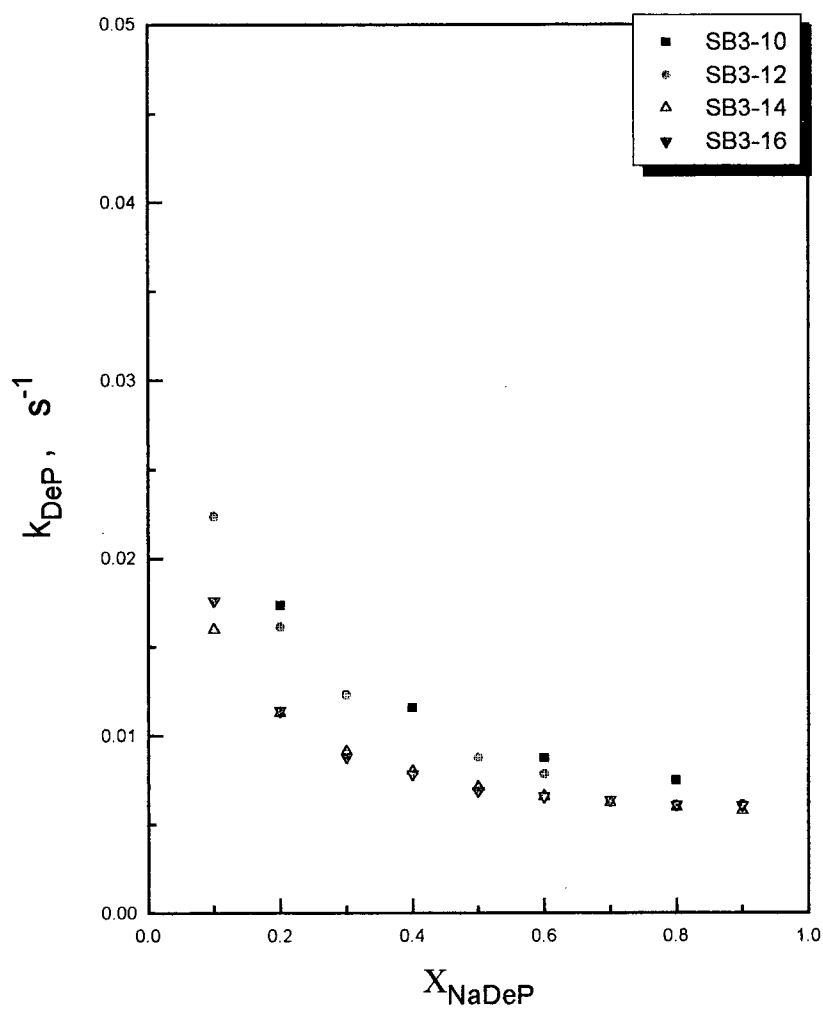
$V_m$  geralmente é empregado entre os valores  $0,14 \text{ M}^{-1}$  que representa o volume molar micelar da camada de Stern, e  $0,37 \text{ M}^{-1}$  que representa o volume molar da micela de CTAB.

Comparando-se as constantes de velocidade de segunda ordem do sistema aquoso com o sistema micelar, percebe-se que no sistema micelar o íon n-decilmfosfato é menos reativo do que o íon fosfato inorgânico da reação em água, demonstrando enfraquecimento da habilidade nucleofílica.

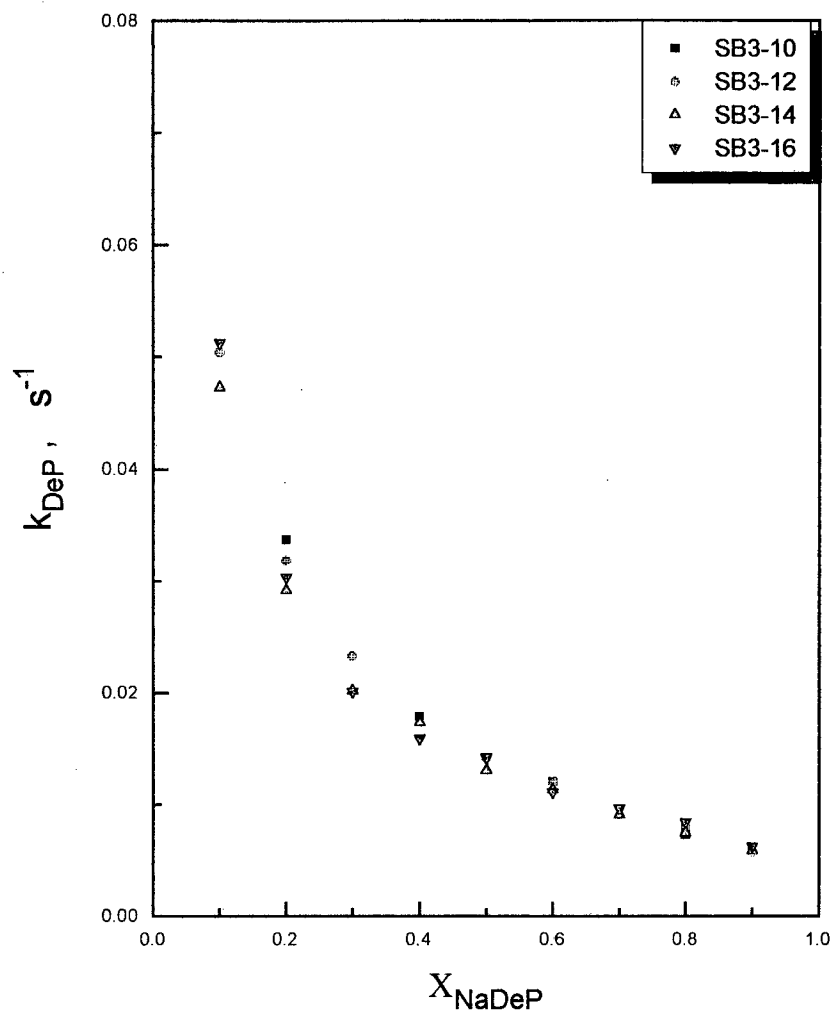
Segundo a hipótese sugerida nas referências 21 e 89, a provável disposição das moléculas nas micelas mistas de sulfobetaína e n-decilmfosfato é o grupo amônio quaternário, da sulfobetaína, estar próximo do grupo fosfato e o grupo sulfonato estar estendido mais longe no meio aquoso, formando uma "barreira" contra a hidratação do grupo fosfato, aumentando assim a reatividade do fosfato. O fragmento propila da sulfobetaína, que separa os grupos amônio e sulfonato, é apoiar, por isso não forma pontes de hidrogênio com a água, e isso é um fator importante para explicar que nesta região é um ambiente menos hidratado do que no meio do solvente.



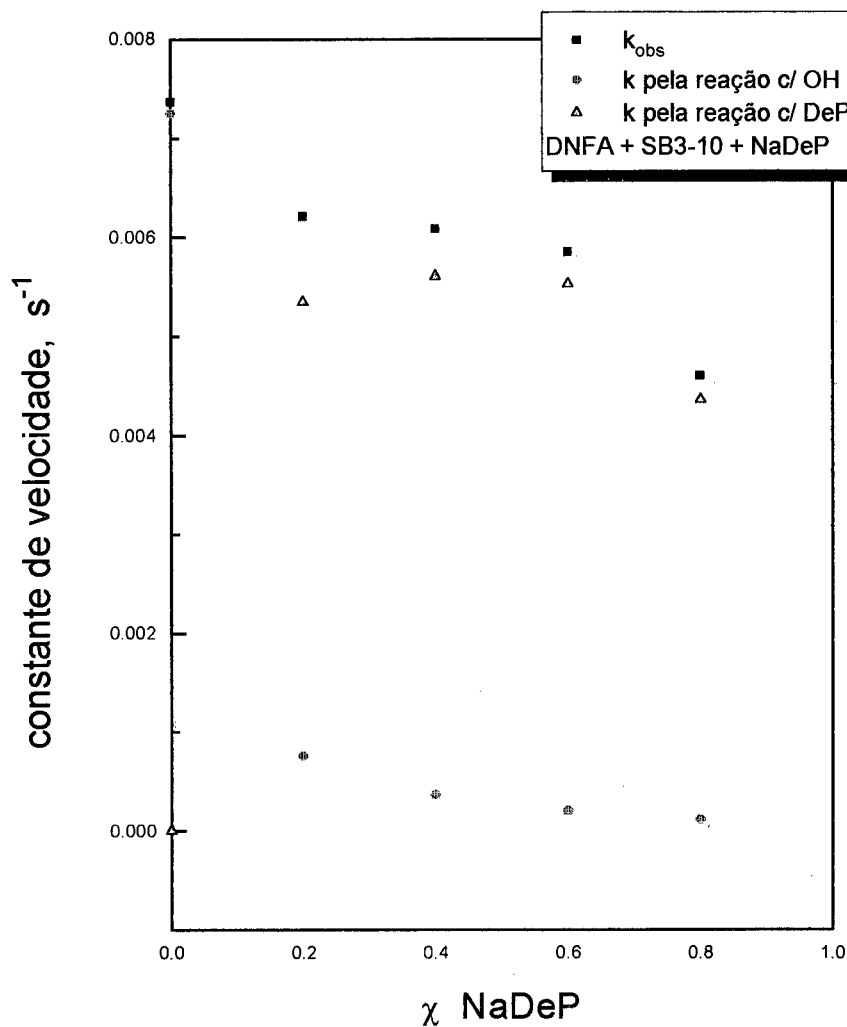
**FIG. 23.** Valores das constantes de vel. da reação com o íon n-decilmfosfato, na pseudofase micelar, na hidrólise de DNFO, em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$ .



**FIG. 24.** Valores das constantes de vel. da reação com o íon n-decilsfosfato, na pseudofase micelar, na hidrólise de  $\text{Bz}_2\text{O}$ , em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-n}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .



**FIG. 25.** Valores das constantes de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na pseudofase micelar, na hidrólise de DNFA, em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-n] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$ .



**FIG. 26.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-n]=0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.

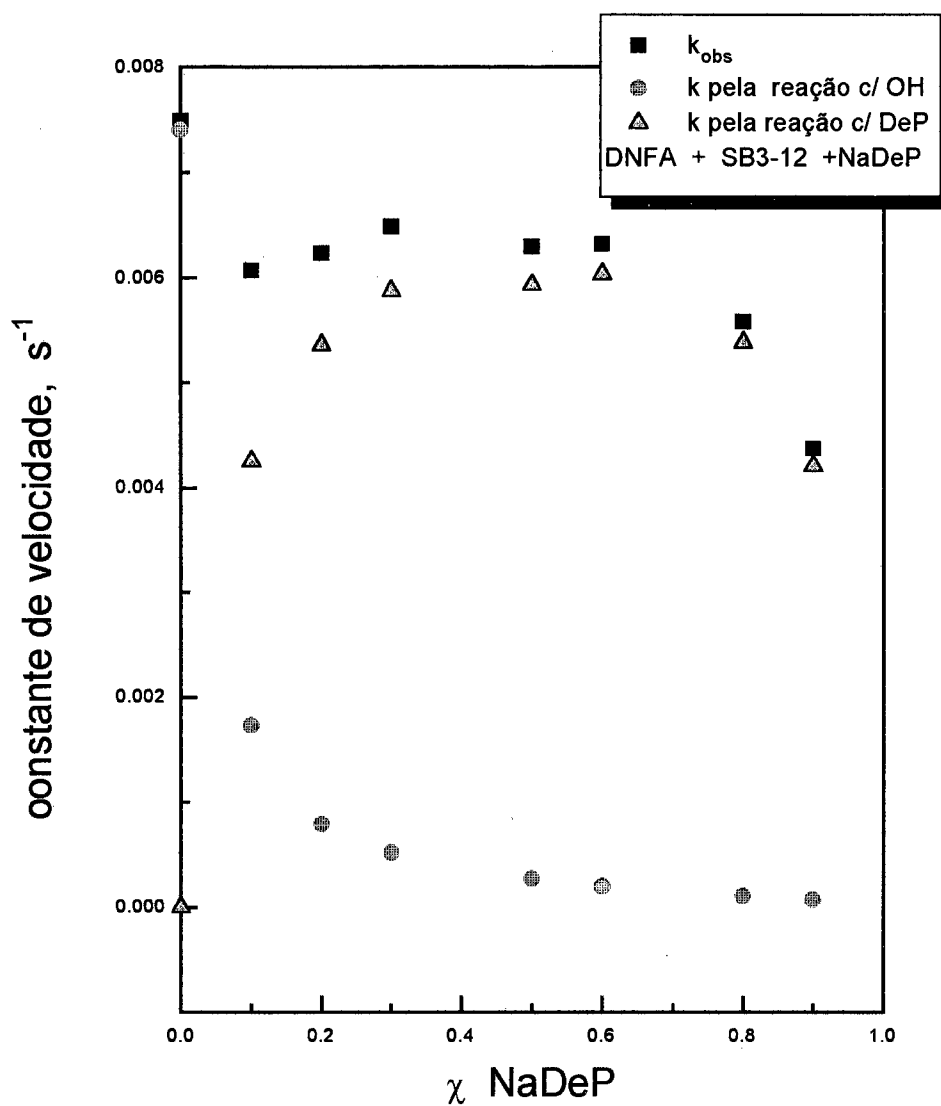
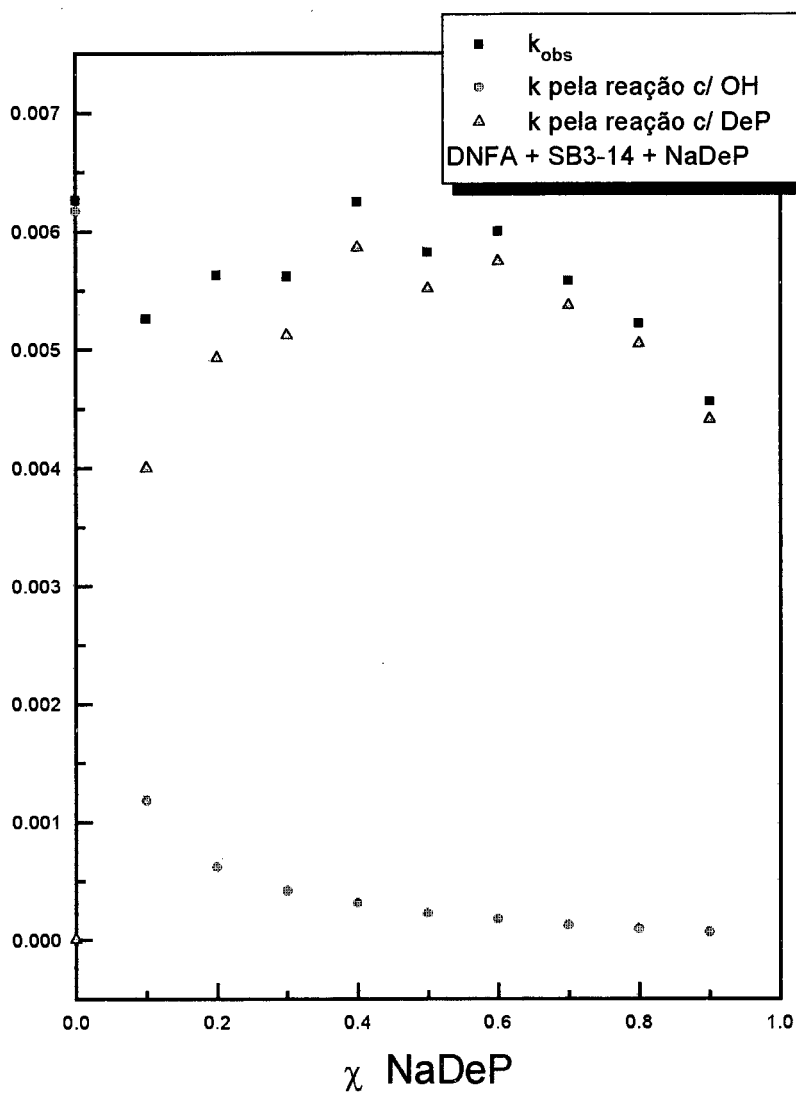
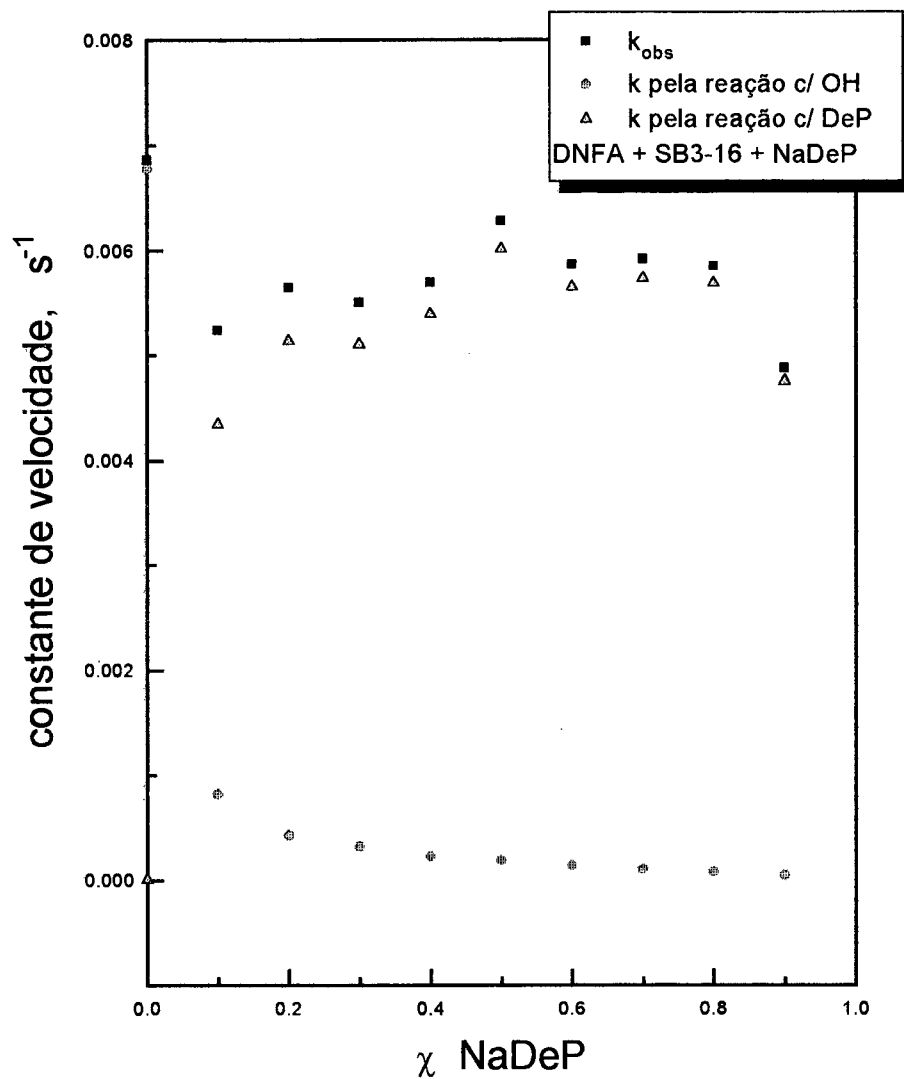


FIG. 27. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de [NaDeP]+[SB3-12] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.

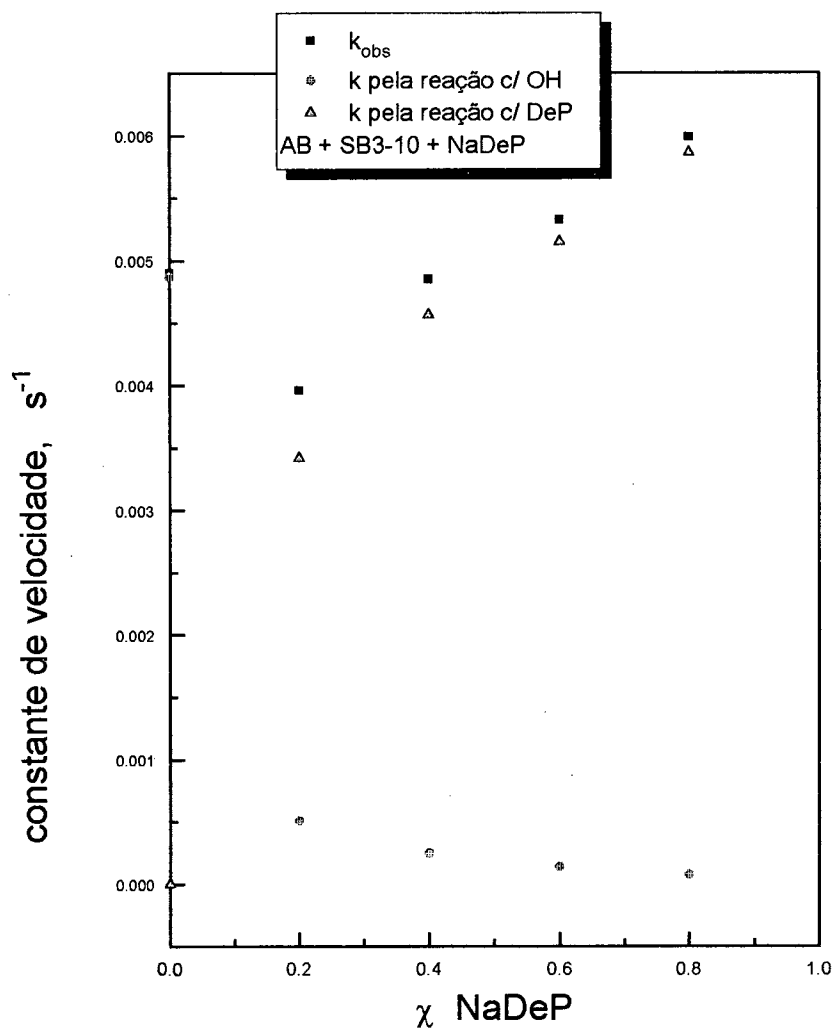


**FIG. 28.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-14] = 0.1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$ .

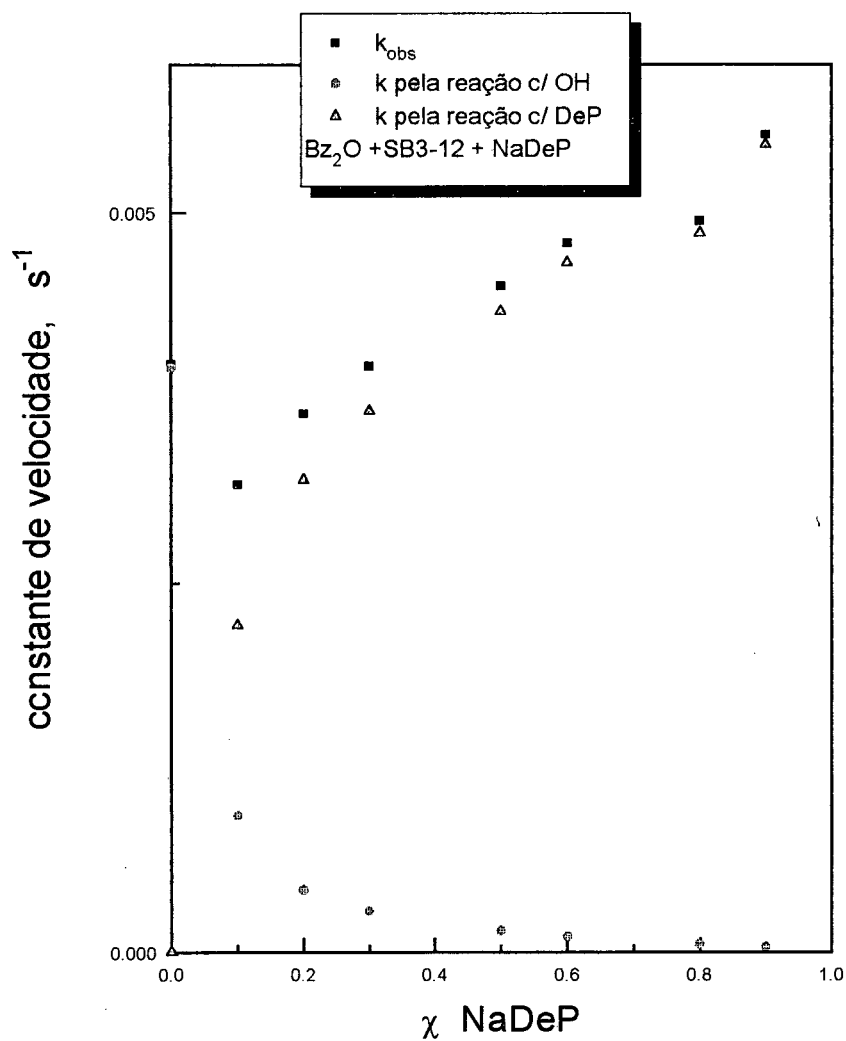




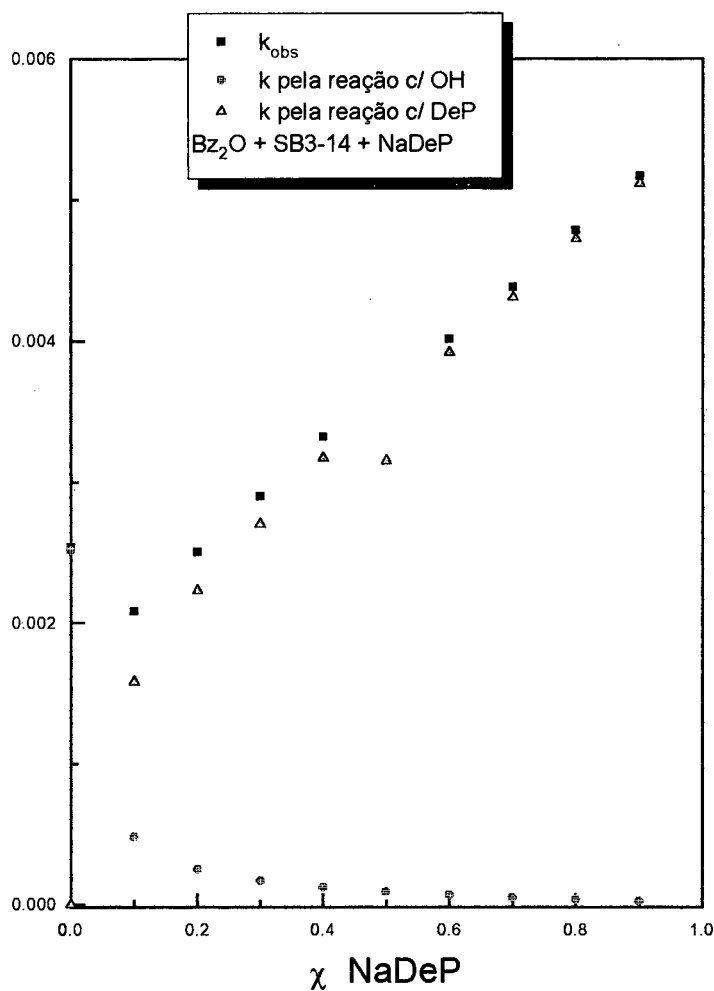
**FIG. 29.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em contante de vel. da reação com  $\text{OH}^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de DNFA, em misturas de  $[\text{NaDeP}]+[\text{SB3-16}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .



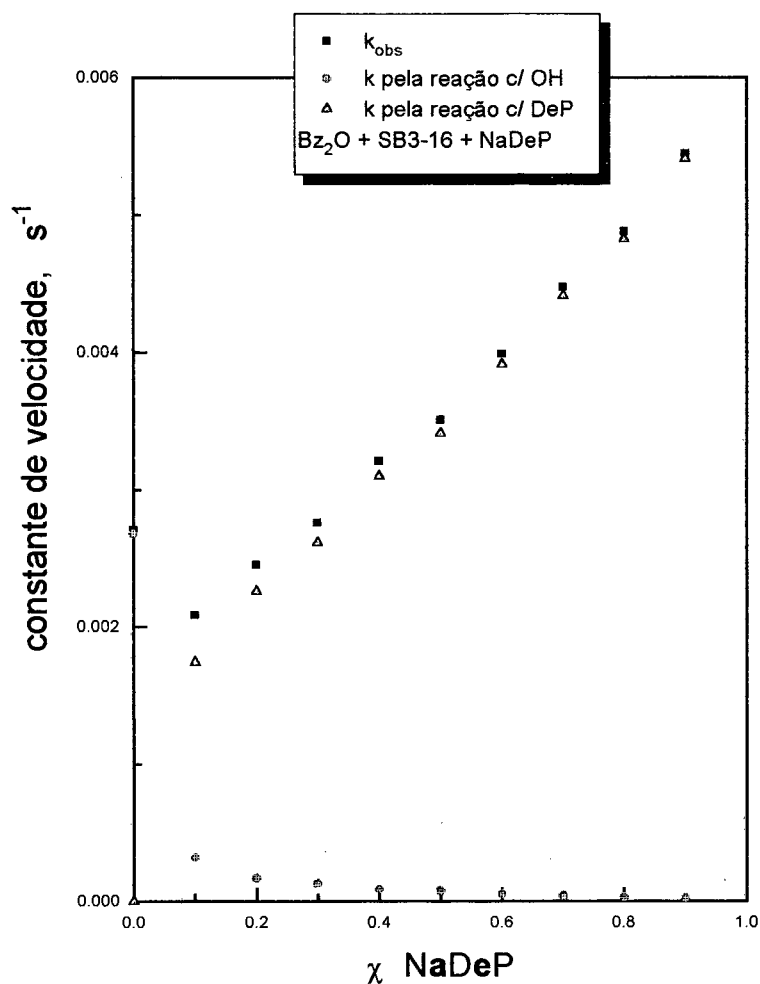
**FIG. 30.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP] + [SB3-10] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^\circ C$ .



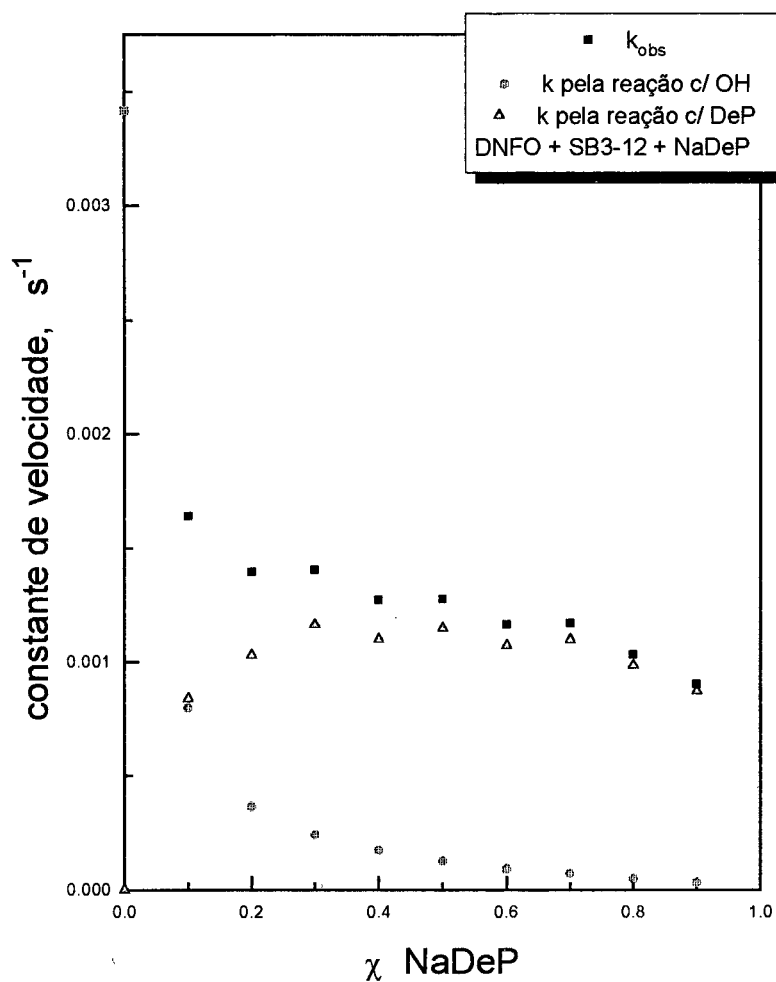
**FIG. 31.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP]+[SB3-12] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$ .



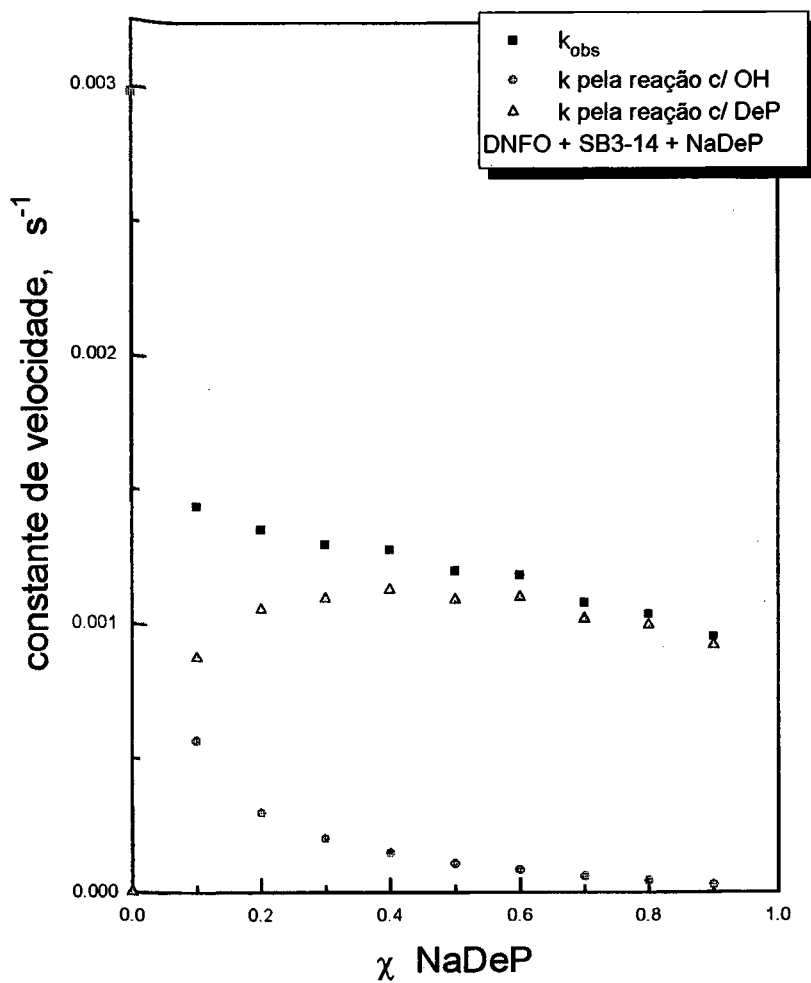
**FIG. 32.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $\text{OH}^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de  $\text{Bz}_2\text{O}$ , em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-14}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .



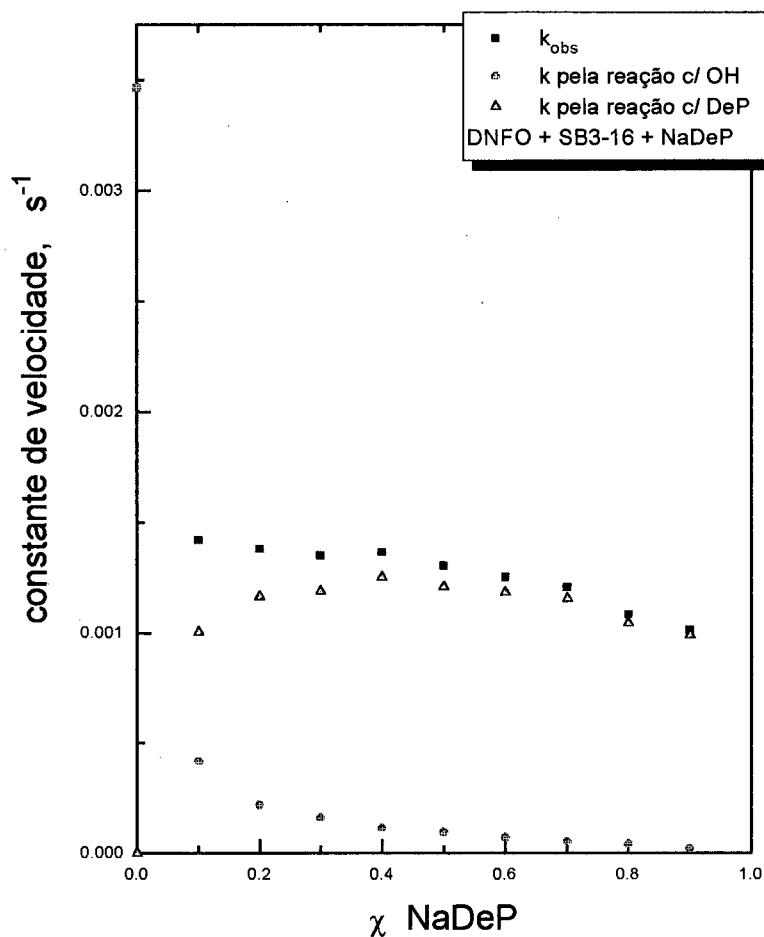
**FIG. 33. Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de  $Bz_2O$ , em misturas de  $[NaDeP] + [SB3-16] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$ .**



**FIG. 34.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $\text{OH}^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de DNFO, em misturas de  $[\text{NaDeP}] + [\text{SB3-12}] = 0,1\text{M}$ ; tampão borato  $0,01\text{M}$ ;  $\text{pH} = 8,8$ ;  $T = 35^\circ\text{C}$ .



**FIG. 35.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com OH<sup>-</sup> na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilsulfato, na hidrólise de DNFO, em misturas de [NaDeP]+[SB3-14] = 0,1M; tampão borato 0,01M; pH = 8,8; T = 35°C.



**FIG. 36.** Perfil dos valores da constante de vel. observada,  $k_{obs}$ , desmembrados parcialmente em constante de vel. da reação com  $OH^-$  na fase micelar e constante de vel. da reação com o íon n-decilfosfato, na hidrólise de DNFO, em misturas de  $[NaDeP] + [SB3-16] = 0,1M$ ; tampão borato  $0,01M$ ;  $pH = 8,8$ ;  $T = 35^{\circ}C$ .



## 4. CONCLUSÃO

A partir dos dados descritos neste trabalho, podemos confirmar a teoria<sup>42, 89, 92-94</sup> de que a hidrólise dos substratos acetato de 2,4-dinitrofenila, octanoato de 2,4-dinitrofenila e anidrido benzóico, em presença de micelas mistas, compostas de um surfactante funcional aniônico, n-decilsulfato de sódio, e uma série homóloga de surfactantes zwitteriônicos, sulfobetaínas (SB3-n, n = 10, 12, 14, 16), não ocorre somente pela incorporação do substrato na micela aniônica, com repulsão da hidroxila na superfície micelar. A velocidade de reação depende da fração molar de n-decilsulfato de sódio da mistura.

Independentemente da validade dos valores absolutos, os valores relativos estimados, de pH aparente da superfície micelar, indicam que a concentração de OH<sup>-</sup> na superfície da micela diminui com o aumento da fração molar de NaDeP.

A sulfobetaína participa na estrutura da micela, provavelmente, de modo a formar um "escudo" contra a hidratação preferencial do ânion fosfato, aumentando, assim, a reatividade do fosfato.

Cálculos matemáticos demonstram que a partir da fração molar de NaDeP 0,3, mais de 90% da reação ocorre pelo íon n-decilsulfato que atua como agente de catálise básica geral ou nucleofílica.

Medidas de CMC mostram que na mistura SB3-10 + NaDeP os valores aumentam gradativamente com a  $\chi_{\text{NaDeP}}$ . Em SB3-12 + NaDeP ocorre uma variação acentuada nos valores a partir de  $\chi_{\text{NaDeP}} = 0,6$ . Em SB3-14 + NaDeP e SB3-16 + NaDeP os valores são quase constantes até  $\chi_{\text{NaDeP}} \sim 0,9$ , verificando-se um grande aumento quando a fração molar de NaDeP ( $\chi_{\text{NaDeP}}$ ) varia de 0,9 a 0,99. A diferença dos valores de CMC a  $\chi_{\text{NaDeP}} = 0,99$  de misturas de SB3-14 e SB3-16 é surpreendente.

## BIBLIOGRAFIA

1. FENDLER, J. H. "Membrane Mimetic Chemistry". *C & EN*. Jan 2, 1984, pp 25-38.
2. BUNTON, C. A. ; SAVELLI, G. "Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies". *Adv. In Phys. Org. Chem.* Vol. 22, Academic Press, London, 1986, pp 213-309.
3. FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*. Academic Press, New York, 1975.
4. BERTONCINI, C. R. A. *Efeito de Aditivos em Micelas Catiônicas*. Dissertação ( M. Sc. ) - Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1989.
5. BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A. K. " Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis". *Russ. Chem. Review* (engl. trans.) 42 ( 10 ), 1973, pp 787-802.
6. MILLER, C. A. ; NEOGI, P. " Surfactants". In: *Interfacial Phenomena - Equilibrium and Dynamic Effects*. Chapter IV. Surfactant Science Series, volume 17. Marcel Dekker, Inc. New York, 1985.
7. FROEHNER, S. J. *Efeitos de Micelas Funcionais de Decilfosfato de Sódio sobre a Hidrólise Ácida de Acetais*. Dissertação ( M. Sc. ) - Curso de Pós-Graduação em Química, UFSC, 1995.
8. TANFORD, C. *The Hydrophobic Effect : formation of micelles and biological membranes*. John Wiley, New York, 2<sup>nd</sup> ed, 1980.
9. HUNTER, R. J. *Foundations of Colloid Science*. Vol. I. Oxford Science Publications, 1995, pp 565.
10. ZANETTE, D. *Preparação de Anfifílicos Funcionais e Estudo de Suas Propriedades em Micelas Iônicas*. Tese de Doutorado. Instituto de Química / USP, 1981.
11. SENZ, A. ; GSPONER, H. E. " Micellar Binding of Phenoxide Ions to Cetyltrimethylammonium Chloride (CTAC)". *J. Coll. Interf. Sci.* 165, 1, jun 1994, pp 60-65.

12. NOME A., F. J. *Ph.D. Thesis*, Texas A&M University, Texas, USA, 1976.
13. SHAW, D. J. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4<sup>th</sup> ed. Butterworth Heinemann. Reed Educational and Professional Publishing Ltd. Oxford, England, 1996, pp 93.
14. OTTEWILL, R. H. *Surfactants* (ed. Th. F. Tadros). Academic Press, USA, 1984.
15. ROMSTED, L. "Rate Enhancements in Micellar Systems". *Ph.D. Thesis*. Department of Chemistry, Indiana University, Bloomington, Indiana, 1975.
16. BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F.H.; ROMSTED, L. S. "Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces". *Acc. Chem. Res.* Vol. 24, n<sup>o</sup> 12, 1991, pp 357-364.
17. ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Wiley, New York, 5<sup>th</sup> ed., 1990.
18. BRUICE, T. C. "Proximity Effects and Enzyme Catalysis". In: *The Enzymes* (ed. Boyer, P. D.), vol. II, 3<sup>rd</sup> ed., chapter 4. Academic Press, 1970, pp 217-279.
19. WEERS, J. G. et al. "Effect of the Intramolecular Charge Separation Distance on the Solution Properties of Betaines and Sulfobetaines". *Langmuir*. Vol. 7 (5), 1991, pp 854-867.
20. PEIZENG, Y. et al. "Interaction and Mixed Micelle Formation of Fluorocarbon and Hydrocarbon Surfactants". In: *Surfactants in Solution* (ed. K. L. Mittal and D. O. Shah). Vol. 11, part III, section 1. Plenum Press, USA, 1991.
21. GUO, W.; FUNG, B. M.; CHRISTIAN, S. D.; GUZMAN, E. K. "Micellization in Mixed Fluorocarbon - Hydrocarbon Surfactant Systems". In: *Mixed Surfactant Systems* (ed. P. M. Holland and D. N. Rubingh). ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington, D. C., 1992, pp 244-254.
22. BAPTISTA, M. S.; CUCCOVIA, I.; CHAIMOVICH, H.; POLITI, M. J.; REED, W. F. "Electrostatic Properties of Zwitterionic Micelles". *J. Phys. Chem.* vol. 96 (15), 1992, pp 6442-6449.

23. BUNTON, C. A. ; MHALA, M. M.; MOFFATT, J. R. " Nucleophilic Reactions in Zwitterionic Micelles of Amine Oxide or Betaine Sulfonate Surfactants " . *J. Phys. Chem.* vol. 93 ( 2 ), 1989, pp 854-858.
24. BROCHSZTAIN, S. et al. " Ion Binding and Selectivity in Zwitterionic Micelles " . *J. Phys. Chem.* vol. 94 (17 ), 1990, pp 6781-6785.
25. BAPTISTA, M. S.; POLITI, M. J. " Dipole Oriented Anion Binding and Exchange in Zwitterionic Micelles " . *J. Phys. Chem.* vol. 95 ( 15 ), 1991, pp 5936-5942.
26. BAPTISTA, M. S. *Ligação e Troca Iônica em Interfaces Zwitteriônicas*. Dissertação ( M. Sc. ) . Instituto de Química, USP, São Paulo - SP, 1990.
27. CHEVALIER, Y. et al. " Aqueous Solutions of Zwitterionic Surfactants with Varying Carbon Number of the Intercharge Group. 3. Intermicellar Interactions " . *Langmuir*. Vol. 12 ( 13 ), 1996, pp 3225-3232.
28. JIDING, X.; WEIDE, T. " Micellar Size and Shape of Binary Mixed Solution of Sodium Laurate with Lime Soap Dispersing Agents " . In: *Surfactants in Solution* ( ed. K. L. Mittal and D. O. Shah ), vol. 11, part III, section 1, Plenum Press, USA, 1991.
29. GONENNE, A. ; ERNST, R. " Solubilization of Membrane Proteins by Sulfobetaines, Novel Zwitterionic Surfactants " . *Analytical Biochemistry* 87, 1978, pp 28-38.
30. IMOKAWA, G.; TSUTSUMI, H. " Surface Activity and Cutaneous Effects of Monoalkyl Phosphate Surfactants " . *J. Amer. Oil Chem. Soc.* 55, 1978, pp 839-843.
31. BARBOSA, A. A. *Preparação de Anfífilos Potencialmente Geradores de Mesomorfismos e Estudo de suas Propriedades Físico - Químicas*. Tese de Doutorado. Curso de Pós - Graduação em Química, UFSC, 1995.
32. HE, ZHEN - MIN; O'CONNOR, P. J.; ROMSTED, L. S.; ZANETTE, D. " Specific Counterion Effects on Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Decyl Phosphate and Lauryl Sulfate Surfactants " . *J. Phys. Chem.* 93, 1989, pp 4219 - 4226.
33. BUNTON, C. A. ; DIAZ, S.; ROMSTED, L. S.; VALENZUELA, O. "The Effect of Substrate Micellization on the Hydrolysis of n-Decyl Phosphate " . *J. Org. Chem.* vol. 41 ( 18 ), 1976, pp 3037 - 3040.

34. TAHARA, T.; SATAKE, I.; MATUURA, R. " The Micellar Properties of Disodium Monoalkyl Phosphates in Aqueous Solutions ". *Bull. Chem. Soc. Jpn.* vol. 42 ( 5 ), 1969, pp 1201 - 1205.
35. NELSON, A . K.; TOY, A . D. F. " The Preparation of Long - Chain Monoalkyl Phosphates from Pyrophosphoric Acid and Alcohols " . *Inorg. Chem.* vol. 2 ( 4 ), 1963, pp 775 - 777.
36. PALLAS, N. R.; PETHICA, B. A . " The adsorption of disodium and dipotassium salts of dodecyl phosphoric acid at the air-water interface " . *Progr. Colloid & Polymer Sci.* Vol. 68, 1983, pp 8 -13.
37. ARAKAWA, J.; PETHICA, B. A . " Micellization in Aqueous Solutions of Monoalkyl Phosphate Salts " . *J. Coll. Interf. Sci.* Vol. 75 ( 2 ), 1980, pp 441 - 450.
38. MACHADO, V. G. " *O Papel da Água ( ou a sua ausência) na Formação de Compostos Ricos em Energia nos Sistemas Biológicos* " . Tese de Doutorado. Curso de Pós - Graduação em Química, UFSC, 1997.
39. RUZZA, A . A .; WALTER, M. R. K.; NOME, F.; ZANETTE, D. " Effects of Monoalkyl Phosphate Surfactants upon the Acid Hydrolysis of Dioxolanes". *J. Phys. Chem.* vol. 96 ( 3 ), 1992, pp 1463 - 1467.
40. NISHIKIDO, N.; SUGIHARA, G. " Bibliography and Classification of the Studies on Mixed Surfactant Systems " . In: *Mixed Surfactant Systems* (ed. Keizo Ogino and Masahiko Abe), Marcel Dekker Inc., 1993, pp 393.
41. SCAMEHORN, J. F. "An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures " ( ed. J. F. Scamehorn). ACS Symposium Series 311, American Chemical Society, Washington, D. C., 1986, pp 1 - 27.
42. MARCONI, D. M. de O . *Efeito de Micelas Aniônicas Funcionais e Inertes e de Pré - Agregados Micelares sobre as Reações de Hidrólise do Anidrido Benzóico e de Alcanoatos de 2,4-Dinitrofenila* . Tese de Doutorado, Curso de Pós - Graduação em Química, UFSC, 1995.
43. HOLLAND, P. M.; RUBINGH, D. N. " Mixed Surfactant Systems - an overview " . In: *Mixed Surfactant Systems* (ed. P. M. Holland and D. N. Rubingh). ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington, D. C., 1992, pp 2 - 30 .
44. HOLLAND, P. " Modeling Mixed Surfactant Systems - basic introduction" . In: *Mixed Surfactant Systems* (ed. P. M. Holland and D. N. Rubingh).

- ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington, D. C., 1992, pp 31 - 44.
45. ROSEN, M. J. "Molecular Interaction and Synergism in Binary Mixtures of Surfactants". In: *Phenomena in Mixed Surfactant Systems* (ed. John F. Scamehorn), American Chemical Society, Washington, D. C., 1986, pp 144.
46. HILL, R. M. "Interactions between Siloxane Surfactants and Hydrocarbon Surfactants". In: *Mixed Surfactant Systems* (ed. P. M. Holland and D. N. Rubingh). ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington, D. C., 1992, pp 278 - 291.
47. ROMSTED, L. S. "Micellar Effects on Reaction Rates and Equilibria". In: *Surfactants in Solution*. Vol. 2 (ed. K. L. Mittal and B. Lindman). Plenum Press, New York, 1984, pp 1015 - 1068.
48. MUKERJEE, P.; BANERJEE, K. "A Study of the Surface pH of Micelles Using Solubilized Indicator Dyes". *J. Phys. Chem.* vol. 68 (12), 1964, pp 3567 - 3574.
49. FERNANDEZ, M. S.; FROMHERZ, P. "pH Indicators as Probes of Electrical Potential and Polarity in Micelles". *J. Phys. Chem.* vol. 81 (18), 1977, pp 1755 - 1761.
50. JENCKS, W. P. *Catalysis in Chemistry and Enzymology*. Dover Publications, Inc. New York, 1987, pp 407 - 408.
51. QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. "Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions". *J. Phys. Chem.* vol. 83 (14), 1979, pp 1844 - 1850.
52. SANTOS, S. F. "*Interação entre o Hialuronato e Surfactante Catiônico - Propriedades Catalíticas e Físico - Químicas*". Dissertação (M. Sc.). Curso de Pós - Graduação em Química, UFSC, 1993.
53. CHAIMOVICH, H. et al. "The Quantitative Analysis of Micellar Effects on Chemical Reactivity and Equilibria. An Evolutionary Overview". In: *Solution Behavior of Surfactants*. Part V. (ed. K. L. Mittal and E. J. Fendler). Plenum Press, New York, 1982, pp 949 - 973.
54. BUNTON, C. A. "Micellar Rate Effects: What We Know and What We Think We Know". In: *Surfactants in Solution* (ed. K. L. Mittal and D. O. Shah). Vol. 11. Plenum Press, USA, 1991, pp 17 - 40.

55. BIRESAW, G.; BUNTON, C. A. " Nucleophilic Reactions in Functional and Nonfunctional Micelles. Validity of the Pseudophase Ion - Exchange Model " . *J. Org. Chem.* 51, 1986, pp 2771 - 2777.
56. BIRESAW, G.; BUNTON, C. A. " Size vs. Reactivity in "Organized Assemblies " : Deacylation and Dephosphorylation in Functionalized Assemblies" . *J. Phys. Chem.* vol. 90 ( 22 ), 1986, pp 5849 - 5853.
57. TAGAKI, W. et al. " Functional Micelles . 8. Micellar Catalysis of the Hydrolysis of Substituted Phenyl Carboxylates by Imidazole Containing Cationic Surfactants" . *J. Org. Chem.* vol. 44 ( 4 ), 1979, pp 555-563.
58. FORNASIER, R.; TONELLATO, U. " Functional Micellar Catalysis. Part 3. Quantitative Analysis of the Catalytic Effects due to Functional Micelles and Comicelles " . *J. C. S. Faraday I.* 76, 1980, pp 1301 - 1310.
59. ANOARDI, L.; FORNASIER, R.; TONELLATO, U. " Functional Micellar Catalysis. Part 4. Catalysis of Activated Ester Hydrolysis by Surfactant Systems as Chymotrypsin Models " . *J. C. S. Perkin II* . 1981, pp 260 - 265.
60. TONELLATO, U. " Functional Micellar Catalysis. Part 2. Ester Hydrolysis Promoted by Micelles containing the Imidazole Ring and the Hydroxy-group " . *J. C. S. Perkin II.* 1977, pp 821 - 827.
61. HEITMANN, P. et al. " The Nucleophilic Activity of the Imidazole Group in Micelles " . *Tetrahedron.* Vol. 30, 1974, pp 4137 - 4140.
62. MOSS, R. A . ; NAHAS, R. C.; RAMASWAMI, S. " Sequential Bifunctional Micellar Catalysis " . *J. Am. Chem. Soc.* 99 : 2, 1977 pp 627 - 629.
63. BUNTON, A . C.; GAN, L. H.; SAVELLI, G. " Dephosphorylation and Aromatic Nucleophilic Substitution in an Alkoxide Functionalized Micelle " . *J. Phys. Chem.* 87, 1983, pp 5491 - 5498.
64. BUNTON, C. A . ; MHALA, M. M.; MOFFATT, J. R. " Reactions of Anionic Nucleophiles in Anionic Micelles. A Quantitative Treatment " . *J. Phys. Chem.* 93 ( 23 ), 1989, pp 7851 - 7856.
65. BUNTON, C. A . ; ROMSTED, L. S.; SAVELLI, G. " Tests of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis : Its Partial Failure " . *J. Am. Chem. Soc.* 101 : 5 , 1979 , pp 1253 - 1259.

66. MENGER, F. M.; PORTNOY, C. E. " On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Aggregates". *J. Am. Chem. Soc.* 89 : 18 ; 1967, pp 4698 - 4703.
67. MARTINEK, K.; OSIPOV, A. P.; YATSIMIRSKI, A. K.; BERENZIN, I. V. " Mechanism of Micellar Effects in Imidazole Catalysis - Acylation of Benzimidazole and Its N-Methyl Derivative by p-Nitrophenyl Carboxylates ". *Tetrahedron*. Vol. 31, 1975, pp 709 - 718.
68. BUNTON, C. A. ; MOFFATT, J. R. " Ionic Competition in Micellar Reactions : A Quantitative Treatment ". *J. Phys. Chem.* vol. 90 ( 4 ), 1986, pp 538 - 541.
69. BUNTON, C. A. ; ROBINSON, L.; SEPULVEDA, L.. " Structural Effects upon Catalysis by Cationic Micelles ". *J. Org. Chem.* vol. 35 ( 1 ), 1970, pp 108 - 114.
70. CHAIMOVICH, H.; QUINA, F. H. et al. " Ion Exchange in Micellar Solutions. 2. Binding of Hydroxide Ion to Positive Micelles ". *J. Phys. Chem.* vol. 83 ( 14 ), 1979, pp 1851 - 1859.
71. QUINA, F. H. ; CHAIMOVICH, H. et al. " Ion Exchange in Micellar Solutions. 4. " Buffered " Systems. *J. Phys. Chem.* vol. 84 ( 4 ), 1980, pp 361 - 365.
72. QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. et al. " Ion Exchange in Micellar Solutions. 7. Effect of Detergent Structure on the Binding and Reactivity of OH<sup>-</sup> in Cationic Micellar Solutions ". *J. Phys. Chem.* vol. 86 ( 25 ), 1982, pp 4941 - 4947.
73. FUNASAKI, N. " The Effect of a Cationic Surfactant on Basic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Esters ". *J. Coll. Interf. Sci.* Vol. 64 ( 3 ), 1978, pp 461 - 469.
74. FUNASAKI, N. " Effects of Buffers on Micellar Catalysis in the Basic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Carboxylates ". *J. Phys. Chem.* 83 ( 2 ), 1979, pp 237 - 241.
75. SHIFFMAN, R.; RAV-ACHA, C.; CHEVION, M.; KATZHENDLER, J.; SAREL, S. " Dipolar Micelles. 5. Micellar Effects on the Hydrolysis of Neutral and Charged Esters ". *J. Org. Chem.* vol. 42 ( 20 ), 1977, pp 3279 - 3284.



76. FERREIRA, L. C. M.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D.; NOME, F. "Pseudophase Ion - Exchange Model Applied to Kinetics in Aqueous Micellar under Extreme Conditions : A Simple Modification " . *J. Phys.Chem.* 96, 1992, pp 9058 - 9061.
77. PEREIRA, R. R. ; ZANETTE, D.; NOME, F. " Application of the Pseudophase Ion - Exchange Model to Kinetics in Microemulsions of Anionic Detergents " . *J. Phys. Chem.* 94, 1990, pp 356 -361.
78. NOME, F. et al. " Limitations of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of 1,1,1 - Trichloro - 2,2 - bis (p-chlorophenyl) ethane and some of Its Derivatives " . *J. Phys. Chem.* vol. 86 (10), 1982, pp 1881 -1885.
79. STADLER, E.; ZANETTE, D.; REZENDE, M. C.; NOME, F. " Kinetic Behavior of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. The Dehydrochlorination of 1,1,1 - Trichloro - 2,2 - bis (p-chlorophenyl) ethane and Some of Its Derivatives " . *J. Phys. Chem.* vol. 88 ( 9 ), 1984, pp 1892 - 1896.
80. GONSALVES, M.; PROBST, S.; REZENDE, M. C.; NOME, F.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D. " Failure of the Pseudophase Model in the Acid - Catalyzed Hydrolysis of Acetals and p-Methoxybenzaloxime Esters in the Presence of an Anionic Micelle " . *J. Phys. Chem.* vol. 89 ( 7 ), 1985, pp 1127 - 1130.
81. BUNTON, C. A. ; CERICHELLI, G.; IHARA, Y.; SEPULVEDA, L. "Micellar Catalysis and Reactant Incorporation in Dephosphorylation and Nucleophilic Substitution " . *J. Am. Chem. Soc.* 101 : 9, 1979 pp 2429 - 2435.
82. MARCH, J. *Advanced Organic Chemistry - Reactions, Mechanisms, and Structure*, 3<sup>rd</sup> ed. Wiley - Interscience Publication, USA, 1985.
83. CAREY, F. A. ; SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry - Part A : Structure and Mechanisms*. 3<sup>rd</sup> ed. Plenum Press, New York, 1990, pp 465 - 470.
84. FARIA, A . C. *Estudo Comparativo entre catálise por micelas e polímeros em reações de hidrólise alcalina* . Dissertação ( M. Sc. ). Curso de Pós - Graduação em Química, UFSC, 1994.
85. HILTON, C. L.; KAPUR, B. L. " Analysis and Testing of Amphoteric Surfactants " . In: *Amphoteric Surfactants* ( ed. Bernard R. Bluestein

- and Clifford L. Hilton ). Surfactant Science Series, volume 12, Marcel Dekker, Inc., USA, 1982, pp 291.
86. CHATTAWAY, F. D. " Acetylation in Aqueous Alkaline Solutions " . *J. Chem. Soc.* 134, 1931, pp 2495 - 2496.
87. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos* . Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, RJ, 3ª ed., 1987.
88. LEHMKUHL, A .; GANZAROLLI, E. M.; SOUZA, A . L.; NOME, F. *Montagem de um Sistema Automático para Medidas de Tensão Superficial pelo Método do Peso da Gota com Variação Contínua de Concentração*. XX Reunião Anual da SBQ, 22FQ, Poços de Caldas, MG, 1997.
89. NOME, F. et al. " Nucleophilically Assisted Deacylation in Mixed Micelles. Quantitative Evidence on Premicellar Complexes and Indicator Equilibrium". In : *Atualidades de Físico - Química Orgânica* ( ed. J.J.Eduardo Humeres) III Conferência Latinoamericana de Físico - Química Orgânica. Florianópolis / SC - Brasil, 1996, pp 640 - 658.
90. MARCONI, D. M. de O . Comunicação pessoal.
91. ROMSTED, L.; ZANETTE, D. " Quantitative Treatment of Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Sodium Decyl Phosphate and Sodium Lauryl Sulfate " . *J. Phys. Chem.* 92, 1988, pp 4690 - 4698.
92. FRESCURA, V. *Estudo da Reação de Hidrólise de Ésteres Arílicos e Anidrido Benzóico em Presença de Dodecanoato de Sódio e Sulfobetáinas*. Tese de Doutorado. Curso de Pós - Graduação em Química, UFSC, 1995.
93. NOME, F. et al. " Nucleophilically Assisted Deacylation in Sodium Dodecanoate and Dodecyl Sulfate Micelles. Quantitative Evidence on Premicellar Complexes " . *J. Phys. Chem.* vol. 98 ( 47 ), 1994 pp 12415 - 12419.
94. NOME, F. et al. " Effects of Sulfobetaine - Sodium Dodecanoate Micelles on Deacylation and Indicator Equilibrium " . *J. Phys. Chem.* 99, 1995, pp 11494 - 11500.