

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

HIDRÓLISE ÁCIDA DE ACETAIS EM PRESENÇA DE  
SURFACTANTE DE MONODECIL FOSFATO DE SÓDIO (NaDP)

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

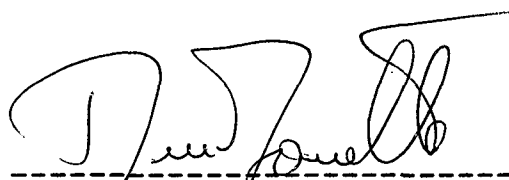
MARIA ROSÂNIA KRETZER WALTER

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
DEZEMBRO - 1990

HIDRÓLISE ÁCIDA DE ACETAIS EM PRESENÇA DE  
SURFACTANTE DE MONODECIL FOSFATO DE SÓDIO (NaDP)

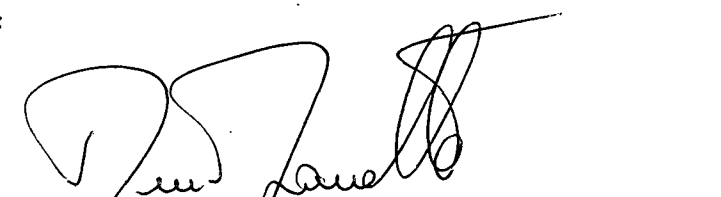
MARIA ROSANIA KRETZER WALTER

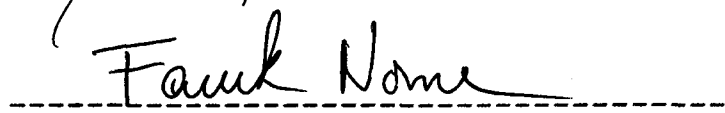
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA.

  
-----  
PROF. DINO ZANETTE, Ph.D.  
ORIENTADOR

  
-----  
PROF. ADEMIR NEVES, Ph.D.  
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

  
-----  
PROF. DINO ZANETTE, Ph.D.

  
-----  
PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

  
-----  
PROF. VALDIR CORRÊA, Dr.

Aos meus pais, Odilo e Ana e aos  
meus irmãos, José Antônio e Odilane.

Ao meu marido

Wagner.

## AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dino Zanette, pela constante assistência e orientação durante a realização deste trabalho.
- A banca examinadora.
- Ao professor Faruk Nome, pelo apoio dedicado.
- A professora Maria da Graça pelo constante apoio.
- Aos professores do grupo de Catálise e Mecanismos de Reação pela atenção prestada.
- Aos professores e funcionários do curso de Pós-graduação pela colaboração e incentivo.
- Um agradecimento especial a todos os colegas, principalmente: Lígia Catarina e Daniil pelo constante apoio e auxílio; José Carlos (Zé), por sua contribuição nos desenhos e pelo incentivo, Sônia Hess pela ajuda prestada nas traduções de textos, Sônia Santos pelo apoio e auxílio prestado e Salim, Angélica, Vanilde, Angelo e Clélia, pelo constante apoio.
- Aos funcionários da Biblioteca Setorial, principalmente a Diva e Tânia pela ajuda prestada.
- À CAPES, CNPQ, FINEP e Universidade Federal de Santa Catarina pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE GERAL

	PAG.	
1	- INTRODUÇÃO	
1.1	- Surfactantes - Relevância.....	1
1.2	- Membranas biológicas.....	3
1.3	- Surfactantes com grupo fosfato.....	7
1.4	- Propriedades físicas dos surfactantes.....	8
1.5	- Propriedades físicas dos monoalquil fosfato.....	14
1.6	- Hidrólise de acetais.....	25
1.7	- Modelo de pseudo fase de troca iônica (PIE).....	26
2	- PARTE EXPERIMENTAL	
2.1	- Materiais.....	31
2.1.1	- Reagentes.....	31
2.1.2	- Preparação do ácido alquil fosfórico.....	32
2.1.3	- Preparação do surfactante monodecila fosfato de de sódio.....	32
2.2	- Métodos.....	33
2.2.1	- Concentração micelar crítica (CMC).....	33
2.2.2	- Medidas cinéticas.....	35
2.3	- Determinação da CMC em presença de sal.....	36
2.4	- Correção da concentração por atividade.....	37
2.5	- Efeito da força iônica sobre a constante de ve- locidade em água.....	38
3	- RESULTADOS	
3.1	- Hidrólise ácida dos compostos p-MFD e 2,4-MFED em água.....	39
3.2	- Hidrólise ácida dos compostos p-MFD e 2,4-MFED em presença de NaDP.....	40
3.3	- Reações de hidrólise do composto p-MFD em NaDP na presença de sal.....	43

4	- DISCUSSÃO	
4.1	- Efeito das concentrações de sal e de surfactante sobre o pH da solução micelar de NaDP.....	46
4.2	- Tratamento cinético dos dados experimentais.....	48
4.2.1	- Efeito de adição de NaDP.....	48
4.2.2	- Efeito de adição de NaCl.....	55
5	- CONCLUSÕES.....	64
	- BIBLIOGRAFIA.....	66
	- ANEXOS.....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS

	PAG.
Figura 1 - Desenhos: 1a- Modelo de uma membrana biológica 1b- Modelo de uma dupla camada de uma membrana biológica. 1c- Estrutura de uma micela iônica..	4
Figura 2 - Equilíbrio de formação de uma micela do surfactante de monodecil fosfato de sódio.....	15
Figura 3 - Condutividade para soluções aquosas de dodecil fosfato de dissódio.....	16
Figura 4 - Variação da CMC com o comprimento da cadeia para os alquil fosfatos monopotássio a 60°C...	17
Figura 5 - A dependência da CMC de octil fosfato monopotássio sobre a concentração de íon potássio a 25°C.....	18
Figura 6 - A dependência da CMC para o dodecil fosfato dipotássio e dissódio sobre a concentração de contra íon a 25°C.....	19
Figura 7 - Efeito da temperatura sobre a CMC de alquil fosfatos.....	20
Figura 8 - As solubilidades aparentes de decil e de dodecil fosfatos monopotássio.....	24
Figura 9 - Condutividade específica <u>versus</u> concentração do surfactante NaDP em água.....	34
Figura 10 - Valores de $k_{\psi}$ e $k_D$ em função da concentração de NaCl.....	61



Figura 11 - Variação de $k_{\psi m}$ em função da concentração de NaDP, do composto p-MFD.....	41
Figura 12 - Variação de $k_{\psi m}$ em função da concentração de NaDP, do composto 2,4-MFED.....	42
Figura 13 - Variação de $k_{\psi m}$ em função da atividade de sódio em água, do composto p-MFD.....	44
Figura 14 - Variação de $k_{\psi m}$ em função da concentração de sódio em água, do composto p-MFD.....	45
Figura 15 - Variação de $k_{\psi m}$ em função da atividade de sódio em água, do composto p-MFD.....	58
Figura 16 - Variação de $k_{\psi m}$ em função da concentração de sódio em água, do composto p-MFD.....	59
Figura 17 - Variação do pH <u>versus</u> a concentração de NaDP, para a hidrólise do p-MFD.....	83
Figura 18 - Variação do pH <u>versus</u> a concentração de NaDP, para a hidrólise do 2,4-MFED.....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

	PAG.
Tabela 1 - Valores de CMC para sais alquil fosfatos.....	22
Tabela 2 - Valores de CMC em função da concentração de sódio em água.....	75
Tabela 3 - Efeito da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade $k_{\psi}$ .....	76
Tabela 4 - Efeito da concentração hidrogeniônica sobre a constante de velocidade $k_{\psi}$ .....	77
Tabela 5 - Efeito da variação da concentração de NaDP sobre a constante de velocidade $k_{\psi m}$ para a hidrólise do p-MFD.....	78
Tabela 6 - Efeito da variação da concentração de NaDP sobre a constante de velocidade $k_{\psi m}$ para a hidrólise do 2,4-MFED.....	79
Tabela 7 - Efeito da variação da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade $k_{\psi m}$ para a hidrólise do p-MFD.....	80
Tabela 7a- Efeito da variação da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade $k_{\psi m}$ para a hidrólise do p-MFD.....	81
Tabela 8 - Parâmetros utilizados nas simulações teóricas dos resultados experimentais.....	52
Tabela 9 - Valores de $K_s$ estimados com correção e sem correção da concentração de $[N^{\theta+}]_w$ para a correspondente atividade.....	82

## SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NaDP	- Monodecilo Fosfato de Sódio
p-MFD	- 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano
2,4-MFED	- 2-(2,4-dimetoxifenil)-2-etil-1,3-dioxalano
PIE	- Modelo de pseudofase troca iônica
CMC	- Concentração micelar crítica
$\alpha$	- Grau de ionização micelar
$\beta$	- Grau de associação micelar
$\gamma$	- Tensão Superficial
$L_s$	- Condutividade elétrica
$C_d$	- Concentração de detergente micelizado
$C_T$	- Concentração total de detergente em solução
$K_{H/Na}$	- Constante de troca iônica
$K_s$	- Constante de ligação do substrato a micela
$k_\psi$	- Constante de velocidade observada de primeira ordem na fase aquosa
$k_{\psi m}$	- Constante de velocidade observada de primeira ordem na fase micelar
$k_{2w}$	- Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
$k_{2m}$	- Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar
$\bar{V}$	- Volume molar do monômero na micela
$\gamma_{\pm}$	- Coeficiente de atividade
$a_{Na^+}$	- Atividade do íon sódio.

## RESUMO

O modelo de pseudofase troca iônica (PIE) permite dar interpretações quantitativas sobre efeitos micelares para um grande número de reações químicas entre substratos orgânicos e íons reativos em solução aquosa de surfactantes aniônicos e catiônicos.

Foi estudada a influência de surfactantes que contêm o grupo fosfato monoânion sobre a hidrólise ácida de acetais. O grupo funcional fosfato comporta-se como um modelo de fosfolípídeos encontrados em interface de membranas biológicas.

Os substratos usados 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD) e 2-(2,4-dimetoxifenil)-2-etil-1,3-dioxolano (2,4-MFED) exibem hidrólise catalisada por ácido. Foram medidas as constantes de velocidade a 50°C, num intervalo de pH 4 a 6 em ausência de tampão. Os resultados foram interpretados dentro das concentrações do modelo de troca iônica. Obteve-se como resultados finais valores de constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar  $k_{2m} = 652M^{-1}.s^{-1}$  e  $14,3M^{-1}.s^{-1}$  para o p-MFD e 2,4-MFED, respectivamente. A diferença de reatividade é atribuída à mudança de polaridade.

No estudo cinético do efeito da adição de sal NaCl, a constante de velocidade da reação de hidrólise do p-MFD em concentrações constantes de NaDP, a 50°C, o modelo da pseudofase com troca iônica foi utilizado para ajustar os dados cinéticos. Os ajustes dos dados cinéticos foram realizados com correção das concentrações de NaCl pela variação dos coeficientes de atividade e sem correção. Em todos os casos um valor de  $\mathcal{L} = 0,3$ ,  $k_s = 4$ ,  $K_H/Na = 1$  e  $\bar{V} = 0,25$  foram usados, para ajuste das curvas experimentais.

## ABSTRACT

The pseudophase ion-exchange (PIE) model provides quantitative interpretation of micellar effects for number of chemical reactions of organic substrates and reactive ions in aqueous solutions of anionic and cationic surfactants.

Was studied in this work the acid hydrolysis of ketals in presence of surfactants containing the phosphate monoanion group.

The phosphate group behaves as a model of phospholipids in biological membrane interfaces.

The acid hydrolysis of 2-(p-methoxyphenyl)-1,3-dioxalane (p-MFD) and of 2-(2,4-dimethoxyphenyl)-2-ethyl-1,3-dioxalane (2,4-MFED) were studied as a function of pH, in the range of 4 to 6 in absence of buffer. The micellar rate constants were measured at 50°C. The values of the second order rate constants ( $K_{2m}$ ) found in the micellar phase were  $652 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  and  $14,3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  for p-MFD and 2,4-MFED, respectively.

The PIE model was used to interpretate the kinetic data obtained from salt effect of NaCl on the hydrolysis of the p-MFD at 0,08M of phosphate surfactant converting the concentration of sodium ion in the aqueous phase to activity by using the mean ion activity coefficient of NaCl.

The best fits, in all cases, was found using  $\alpha = 0,3$ ,  $K_s = 4,0$ ,  $K_H/\text{Na} = 1$  and  $\bar{V} = 0,25$ .

## CAPÍTULO I

### 1 - INTRODUÇÃO

#### 1.1 - SURFACTANTES - RELEVÂNCIA

Atualmente surfactantes ocupam um amplo segmento da indústria química na preparação de uma heterogeneidade de produtos que contém surfatantes. Não existe nenhuma formulação de detergente sem que na composição participe pelo menos um surfactante.

O extenso uso de surfactantes reside em suas propriedades funcionais, agindo principalmente como dispersante, emulsificante, espumante, solubilizante, molhante e detergente. Estas propriedades funcionais estão relacionadas com propriedades estruturais tais como formação de agregados denominados micelas, orientação interfacial de espécies moleculares e iônicas localizadas na interface do agregado, absorção de solutos insolúveis na fase aquosa e formação de potencial elétrico na interface de surfactantes iônicos.

De outro lado, nas últimas duas décadas os químicos interessaram-se em estudar sistemas com interfaces carregadas formadas por surfactante, ditos também agentes tensioativos ou agentes de superfície ativa, principalmente porque, dadas suas propriedades

físicas e estruturais, induziam aumento da concentração de substrato e reagente na fase orgânica provocando elevação da velocidade de reações químicas, quando comparado em água; este aumento da velocidade da reação definido como catálise, não raramente mostrou acelerações na ordem de milhares de vezes<sup>1</sup>. Levados os químicos, ainda, pela possibilidade de utilizar estes sistemas como catalisadores de reações químicas e para otimizar processos de preparação industrial de produtos químicos, diversas reações químicas e um número sem igual de surfactantes foram testados ao longo dos anos<sup>2</sup>. Além desse interesse, como um agregado micelar é classificado como colóide com relação ao tamanho da partícula, o químico desenvolveu modelos cinéticos com o objetivo de determinar o efeito desses agregados sobre reações químicas, identificou propriedades químicas e físicas, constituindo, finalmente, uma ampla área de desenvolvimento de conhecimentos.

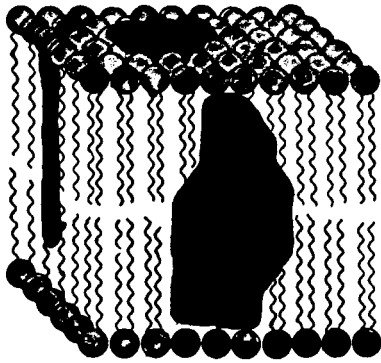
Uma extensão importante sob o ponto de vista de interesses biológicos, é o uso de agregados micelares ou análogos como vesículas, monocamadas e lipossomos para mimetizar compartimentos celulares biológicos, uma vez que membranas biológicas são formadas por anfífilos naturais; portanto, constituem atrativos sistemas de modelo para analisar processos fundamentais que podem ser de relevância para detalhar e entender propriedades de membranas biológicas<sup>3</sup>.

## 1.2 - MEMBRANAS BIOLÓGICAS

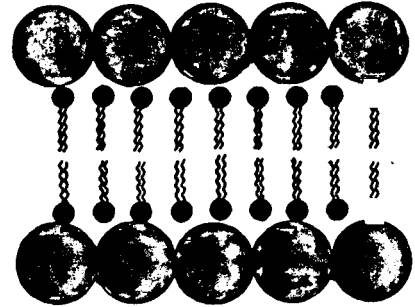
A estrutura básica de membranas biológicas é melhor representada como sendo um mosaico fluido composto por bicamadas moleculares de fosfolipídeos com proteínas embutidas na periferia da bicamada e também atravessados no interior da mesma<sup>4</sup>. A Figura 1 mostra os seguintes desenhos: 1a-membrana biológica, constituída de uma bicamada molecular, contendo fosfolipídeos e proteínas que podem ser integrais ou periféricas. As proteínas integrais, que constituem a bicamada, podem estar parcialmente embebidas em um lado da mesma ou estendidas através dela. As proteínas periféricas situam-se do lado de fora da membrana celular; 1b-uma dupla camada (normalmente constituída por dois radicais alquil); 1c-uma micela iônica que é estruturalmente mais simples, comparada com uma dupla camada de uma membrana biológica.

A complexidade estrutural e funcional é grande e varia conforme a função biológica da membrana. De outro lado, a composição lipídica correlaciona-se fortemente com a função celular. A maioria das membranas lipídicas são neutras ou formadas por íons dipolares, mas 20% são fosfolipídeos aniônicos que produzem potencial negativo nas superfícies da bicamada, tanto na interface externa como na interna<sup>5</sup>. Um número de fenômenos ocorrentes em membranas são de responsabilidade do potencial de superfície, transporte específico de íons, absorção de anestésico ou moléculas específicas, atividade de ligação de enzimas e reações enzimáticas catalisadas por prótons<sup>4-5</sup>.

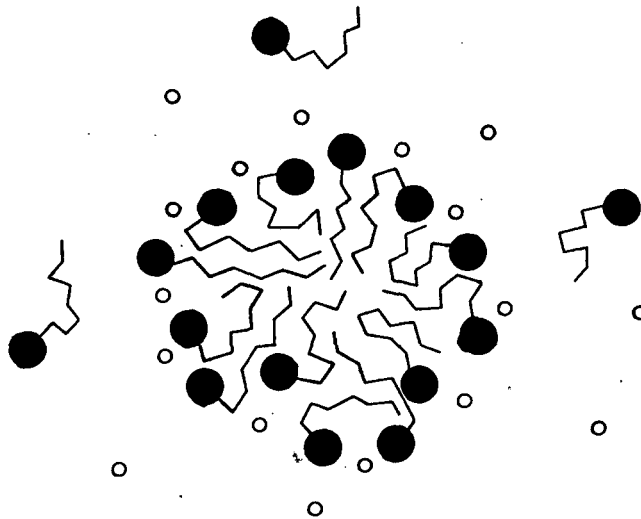




1a- Modelo da membrana biológica



1b- Modelo de uma dupla camada de uma membrana biológica.



1c- Estrutura de uma micela iônica

Figura 1 - Desenhos: 1a, 1b e 1c.

Devido à complexidade das funções de membranas em sistemas biológicos costuma-se separar as múltiplas funções em funções mais simples utilizando modelos miméticos que simulem propriedades de membranas. Esta área de estudo tem sido desenvolvida amplamente nos últimos anos. Assim, a química de colóides tem explorado as propriedades de duplas camadas elétricas de interfaces aquosas carregadas, tais como monocamadas<sup>5</sup>, micelas<sup>6-12</sup>, polieletrólitos<sup>13</sup>, microemulsões<sup>14-17</sup> e, mais recentemente, vesículas formadas de fosfolipídeos<sup>18-20</sup>.

Recentes estudos em vesículas de fosfolipídeos indicam que a resposta dinâmica das bicamadas lipídicas depende da composição da membrana. O fenômeno de difusão ou de transporte de componentes necessários para o funcionamento normal das células é a função mais importante das membranas biológicas. Além da difusão simples de metabolitos de baixo peso molecular que se difundem livremente, dependendo do gradiente de concentração através da membrana, há também fenômenos de transporte que envolvem proteínas as quais complexam com substrato na face externa da membrana e o liberam no interior por dissociação do complexo<sup>4</sup>. Este fenômeno está relacionado com mudanças de polaridade devido aos diferentes ambientes onde ocorrem complexação e dissociação. Na superfície da bicamada há um gradiente de potencial enquanto que o interior é hidrofóbico. Portanto, mudanças em "fluidéz" de membranas estão relacionadas com mudanças do pH local, sal adicionado, concentração de prótons e pKa de grupos funcionais que ligam substrato na superfície<sup>21</sup>. Interações específicas de lipídeos carregados com outros componentes em membranas com proteínas, po-

dem depender da extensão da ionização de grupos funcionais cujos pKa devem estar próximos do pH da superfície da membrana. Os pKa efetivos dos grupos polares dos fosfolipídeos tipo  $R_1-O-PO_3H-R_2$  são sensíveis às mudanças de concentração de sal e tipo de contra-íon; e, em consequência, alteração no fenômeno de "fluidéz" de membranas compostas por fosfolipídeos.

Estes mesmos fenômenos, mudanças de pKa, de concentração protônica e efeito salino, têm sido extensivamente estudados em sistemas análogos sintéticos menos complicados, tais como micelas<sup>10-12</sup>, monocamadas<sup>22</sup> e vesículas<sup>18</sup>.

Os tratamentos quantitativos sugerem que as mudanças de pKa para um mesmo grupo polar ionizável, correlaciona-se com mudanças em concentração de sal, por exemplo, mas não em mudanças da acidez intrínseca do grupo<sup>23-24</sup>. Lipídeos carregados podem induzir mudanças conformacionais em proteínas ligadas em membranas. Este efeito provém de mudanças de concentração de íons uni e divalentes e de prótons, que poderiam ocorrer fisiologicamente durante o transporte. Assim, lipídeos podem agir como receptores, transmissores ou também amplificadores de sinais intra e extra célula para outros componentes da membrana.

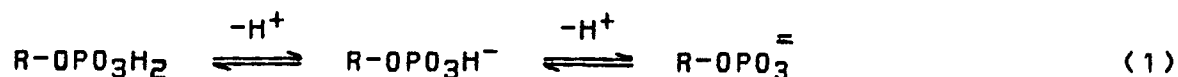
Uma das metas deste trabalho é simular mimeticamente a dupla camada elétrica de interfaces complexas de membranas, utilizando um sistema organizado mais simples que tem interfaces carregadas, no caso, micelas de monoalquil fosfato de sódio. Este surfactante apresenta grupo fosfato que tem a mesma cabeça iônica dos fosfolipídeos que participam da composição de membranas biológicas.

### 1.3 - SURFACTANTES COM GRUPO FOSFATO

Surfactantes alquil fosfato têm sido usados e recomendados em diferentes aplicações industriais, tais como, agente antiestático na indústria têxtil, detergentes, emulsificantes e como inibidores de corrosão. Muitos trabalhos sobre estes surfactantes têm sido publicados, descrevendo propriedades físicas como medidas de concentração crítica micelar (CMC)<sup>25-27</sup>, determinação de ponto de Krafft<sup>25</sup>, grau de dissociação de micelas<sup>28</sup>, efeito de contra-íon sobre CMC<sup>26</sup>, efeito do comprimento da cadeia alquílica sobre propriedades micelares<sup>28</sup>, determinação de constante de equilíbrio em monocamadas<sup>29,30</sup> e preparação de vesículas com di-n-alkil fosfato<sup>31</sup>. Mais recentemente métodos espectroscópicos, incluindo ESR e NMR de <sup>31</sup>P e <sup>13</sup>C, foram utilizados para estimar tamanho de micelas, forma, grau de dissociação e ligação de contra-íon e mobilidade interna de cadeia<sup>32</sup>.

No entanto, não há na literatura, estudos destes surfactantes utilizando-os para fins de estudos de sistemas químicos, como efeitos de agregados tipo micelar, microemulsões ou complexos micela/polímero, formados por alquil fosfatos sobre reações químicas, estudo de mudanças de pKa de indicadores localizados na interface de agregados, medidas de variação de concentração hidrogeniônica e troca de prótons por efeitos salinos. Finalmente, não há descrição teórica utilizando modelos para descrever comportamento cinético de reações químicas.

O ácido alquilfosfórico tem dois hidrogênios ionizáveis representado pelo equilíbrio:



Para o fosfato de n-butila o primeiro e o segundo pKa são 1,80 e 6,84, respectivamente. A solubilidade do ácido em água é baixa e a faixa apropriada para preparar micelas de monoalquil fosfato é entre pH 4 e 6. Acima de pH 6 há um aumento da formação de dialquilfosfato pois está próximo do segundo pKa (6,84).

Recentemente, Romsted e Zanette<sup>10</sup>, estudaram a influência do surfactante monodecila fosfato de sódio (NaDP) sobre o pKa aparente ( $\text{pK}_a^{\text{app}}$ ) de um indicador piridina-2-azo-p-dimetilanilina (PADA), cujo pKa em água é 4,5. Sendo assim, seria possível estudar mudanças espectrais dentro da faixa de pH 4 e 6. Considerando o equilíbrio ácido/base do indicador  $\text{AH} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}^+$  e que as espécies protonada e desprotonada estão totalmente ligadas, os autores mediram a razão das absorções  $[\text{A}]/[\text{AH}^+]$  em função de sal adicionado para diferentes pH iniciais, controlado por tampão succinato. O tratamento matemático dos dados obtidos foi feito com base no modelo de pseudofase de troca iônica (PIE) e todos os resultados experimentais foram simulados usando a Equação<sup>2</sup>, onde  $K_A$  é a constante de acidez intrínseca do PADA na pseudofase micelar,  $K_{\text{H}/\text{Na}}$  é a constante de troca iônica

$$\frac{[\text{A}]}{[\text{AH}^+]} = \frac{K_A K_{\text{H}/\text{Na}} a_{\text{Na}}}{\beta a_{\text{H}}} \quad (2)$$

entre o contra-íon e o íon hidrônio,  $\beta$  é o grau de ligação do contra-íon e  $a_H$  e  $a_{Na}$  são atividades dos íons hidrogênio e do contra-íon, respectivamente.

O gráfico  $[A] / [AH^+]$  vs  $a_{Na} / a_H$  é linear e a constante de acidez intrínseca do indicador avaliado foi  $2,21 \times 10^{-4}M$  ou seja  $pK_a = 3,66$  (em água a  $50^\circ C$ ,  $4,13$ ).

Os mesmos autores<sup>11</sup>, utilizando o mesmo sistema resumidamente descrito anteriormente, avaliaram a razão  $[A] / [HA^+]$  do PADA em micelas de monodecilo fosfatos de diferentes contra-íons,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  e  $Cs^+$ , em função de sal adicionado MCl (onde  $M = Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Rb^+$  e  $Cs^+$ ).

Uma conclusão importante obtida é que a seletividade próton/íon metálico segue a série de Hofmeister,  $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+$ , isto é, seletividade decrescente com o aumento do tamanho do cátion hidratado. Curiosamente, a ordem de seletividade para os cátions para diferentes vesículas fosfolipídicas segue o sentido contrário<sup>33-34</sup>, sugerindo que a interação específica do contra-íon na micela e em vesículas de fosfato é fundamentalmente diferentes.

#### 1.4 PROPRIEDADES FÍSICAS DOS SURFACTANTES

Os agentes de superfície ativa possuem dualidade e assimetria de propriedades, ou seja, a superfície micelar é anfifílica, possuindo simultaneamente ambas as propriedades, hidrofóbica e hidrofílica. Estas tendências opostas são assimetricamente e si-

multaneamente satisfeitas.

Os agentes tensoativos apresentam uma tendência muito forte para adsorção e orientação na interface da solução aquosa, ocorrendo uma diminuição da energia livre do sistema como resultado da adsorção. Todavia, no volume da solução onde não há superfícies sobre as quais a adsorção possa ocorrer, as moléculas da cadeia parafínica (íons) formarão agregados acima de uma certa concentração. A concentração na qual as moléculas se agregam denomina-se concentração micelar crítica (CMC)<sup>35</sup>.

A formação de micelas ocorre a uma concentração, na qual o potencial químico parcial das moléculas da cadeia parafínica no estado de soluto é igual ao potencial químico parcial no estado micelar, conforme está definido abaixo:

$$\mu_{\text{soluto}} = \mu_{\text{micelar}} \quad (3)$$

Tratando-se de espécies eletricamente carregadas, com possibilidade de desempenharem um trabalho elétrico, o potencial químico é substituído pelo potencial eletroquímico, que contém um termo de energia adicional que descreve o número de cargas do íon, a carga eletrônica e o potencial elétrico do mesmo<sup>35</sup>.

Existe um número de métodos que são aplicados para a determinação da concentração micelar crítica de agentes tensoativos. A maioria das mudanças das propriedades físico-químicas pode ser usada para determinação da CMC, desde que as medidas da propriedade particular possam ser conduzidas com precisão.

Os métodos mais utilizados para a determinação da CMC são: Condutividade Elétrica, Tensão Superficial, Índice de Refração, Espalhamento de Luz, Viscosidade, entre outros<sup>35</sup>.

Dentre os métodos citados anteriormente, o de Condutividade Elétrica e de Tensão Superficial são os que mais se destacam, sendo brevemente descritos a seguir:

Condutividade Elétrica ( $\kappa$ ): As medidas de condutância para detergentes iônicos podem ser realizadas com precisão e não envolvem quaisquer problemas especiais exceto a aplicação de forças elétricas externas. A precisão aumenta a altas concentrações de sal adicionado. Desde que a mobilidade de íons quando presentes como espécies simples assemelha-se àquelas de sais dissociados e difere marcadamente daquela de íons agregados, existe uma mudança brusca na condutividade equivalente a CMC. Muitos estudos cuidadosos de condutância elétrica de soluções de agentes iônicos têm sido feitos. Em termos de precisão e quantitatividade, dados de condutância têm mais peso que qualquer outro método de medida das propriedades de agentes de superfície ativa coloidais<sup>35</sup>.

Tensão superficial ( $\gamma$ ): A tensão superficial de soluções aquosas de agentes ativos na superfície diminui muito rapidamente até que a CMC seja alcançada, e então fica constante acima da CMC. Assim, a CMC pode ser determinada a partir das inflexões das curvas de tensão superficial versus o logaritmo da concentração. O método é aplicável com muito sucesso a agentes de superfície ativa não iônicos puros. A vantagem do uso deste método para a determinação da CMC é que a precisão da determinação da inflexão (ou CMC) é quase a mesma para substâncias de cadeia mais longa ou mais cur-



ta, porque o valor da tensão superficial muda com quase a mesma magnitude<sup>35</sup>.

Analisando-se a CMC de agentes tensoativos da maioria das moléculas comuns, usualmente aquelas que possuem um grupo dissociável no final da cadeia hidrocarbônica reta, observa-se que há diminuição de energia livre devido a agregação das cadeias hidrocarbônicas. De estudos experimentais de CMC de sais de cadeias parafínicas homólogas versus o comprimento da cadeia hidrocarbônica na mesma força iônica, a energia livre padrão, muda para cada grupo metilênico na ordem de 1,98 KT (a 25°C). Pode-se afirmar que a adição de um grupo metilênico abaixa o valor da CMC de um terço do valor inicial.

Tem sido demonstrado que a CMC diminui logaritmicamente com o aumento do número de átomos de carbono  $m$  para vários surfactantes e esta dependência é expressada pela Equação:

$$\log_{10} C = A - Bm \quad (4)$$

onde A e B são constantes para uma série homóloga em particular e para uma dada temperatura.

Por outro lado, hidrocarbonetos adicionados, tais como benzeno ou heptano, são solubilizados no interior da micela aumentando o tamanho da mesma e mudando levemente a curvatura da superfície micelar. Esta mudança na curvatura pode diminuir levemente o potencial elétrico e portanto o trabalho elétrico de micelização, por íon formando micela. A energia livre da superfície diminui na cadeia hidrocarbônica do agente tensoativo sob miceli-

zação, podendo diminuir levemente, também, devido a presença de hidrocarbonetos solubilizados no interior da micela. Estes dois fatores levam a uma diminuição da CMC, observando-se um decréscimo de 5 a 30%. Todavia, este efeito é muito pequeno, comparado ao de sais, ao de homólogos com cadeias mais longas e ao de álcoois.<sup>35</sup>

A mudança na CMC como função de quantidades de vários aditivos é um aspecto que deve ser devidamente considerado. A variação da CMC na presença de aditivos dá-nos informações do efeito dos mesmos sobre a atividade superficial do agente tensoativo e sobre a atividade superficial dos aditivos, fornecendo um entendimento mais claro, a respeito do comportamento dos agentes de superfície ativa.

O efeito de aditivos pode ser classificado como segue: 1) O efeito da concentração e número de cargas dos contra íons; 2) O efeito de adição de um agente de superfície ativa intimamente relacionado; 3) O efeito de álcoois adicionados, de cadeias mais altas; 4) O efeito de hidrocarbonetos não polares adicionados; 5) Efeito do PH.

Há vários efeitos diferentes de sais adicionados sobre a CMC. Acima de tudo o efeito da concentração e número de cargas dos contra íons são mais importantes. Corrin e Harkin<sup>36</sup>, chegaram à conclusão que íons que têm uma carga elétrica de mesmo sinal que a micela têm um efeito desprezível sobre a CMC, ao contrário de íons que têm uma carga de sinal oposto, cuja a influência sobre a concentração crítica é marcante. As diferenças de CMC, devido a diferentes contra íons, resultam de diferenças no raio iô-

nico, no grau de hidratação e no grau de dissociação dos mesmos.

Vários experimentos sobre efeito de sais adicionados levaram a conclusão que o logaritmo da CMC muda linearmente com o logaritmo da concentração dos contra íons,  $Cl$ , de acordo com a Equação:

$$\ln c = - k_g \ln Cl + \text{constante} \quad (5)$$

onde  $k_g$  é uma constante experimental com um valor que varia de aproximadamente 0,4 a 0,6.

### 1.5 - PROPRIEDADES FÍSICAS DOS MONOALQUIL FOSFATOS

Abaixo de uma determinada concentração os monoalquil fosfatos encontram-se dissociados, na forma de monômeros e em torno desta concentração eles se agregam em micelas. Para o caso do monodecilo fosfato de sódio esta concentração é em torno de  $3,6 \cdot 10^{-2} M$ . A Figura 2 esquematiza o equilíbrio de formação de uma micela do surfactante de monodecilo fosfato de sódio.

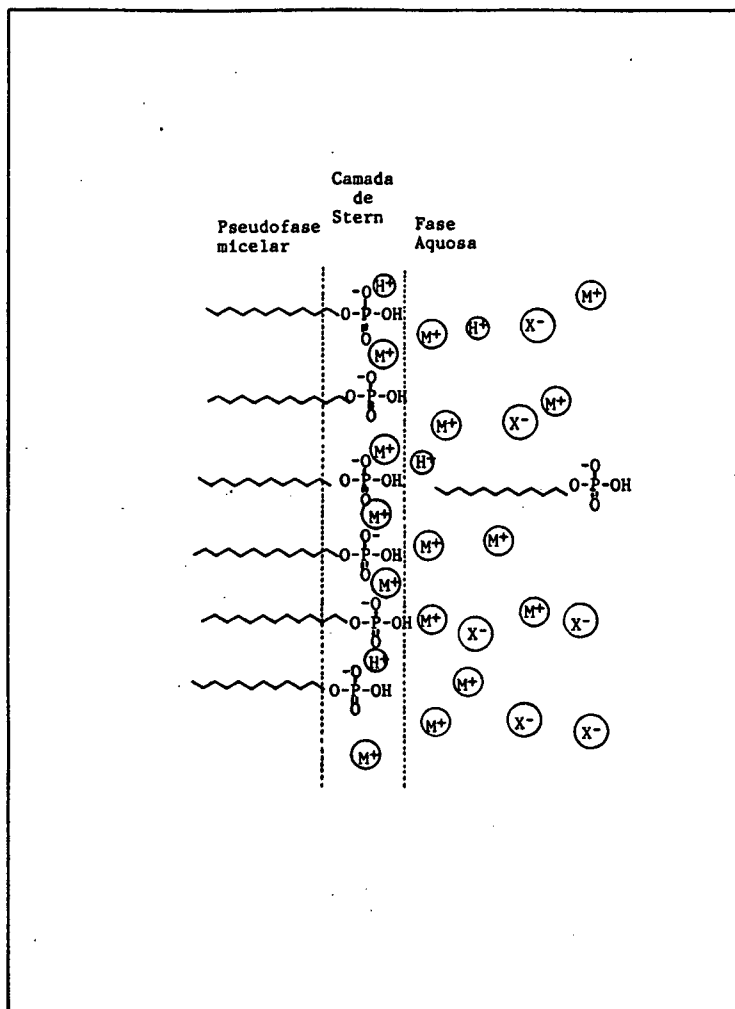


Figura 2 - Equilíbrio de formação de uma micela do surfac-  
tante de monodecil fosfato de sódio.

Pethica e colaboradores<sup>25</sup>, determinaram valores de CMC para monoalquil fosfatos a partir dos gráficos de condutividade molecular ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), contra a raiz quadrada da concentração de surfactante a diferentes temperaturas. A Figura 3 mostra exemplos dos perfis de  $\Lambda$  versus  $C^{1/2}$  para o dodecil fosfato dissódio a várias temperaturas, sendo que a quebra no perfil é devido às mudanças bruscas da condutividade ocorridas no início da formação de agregados micelares:

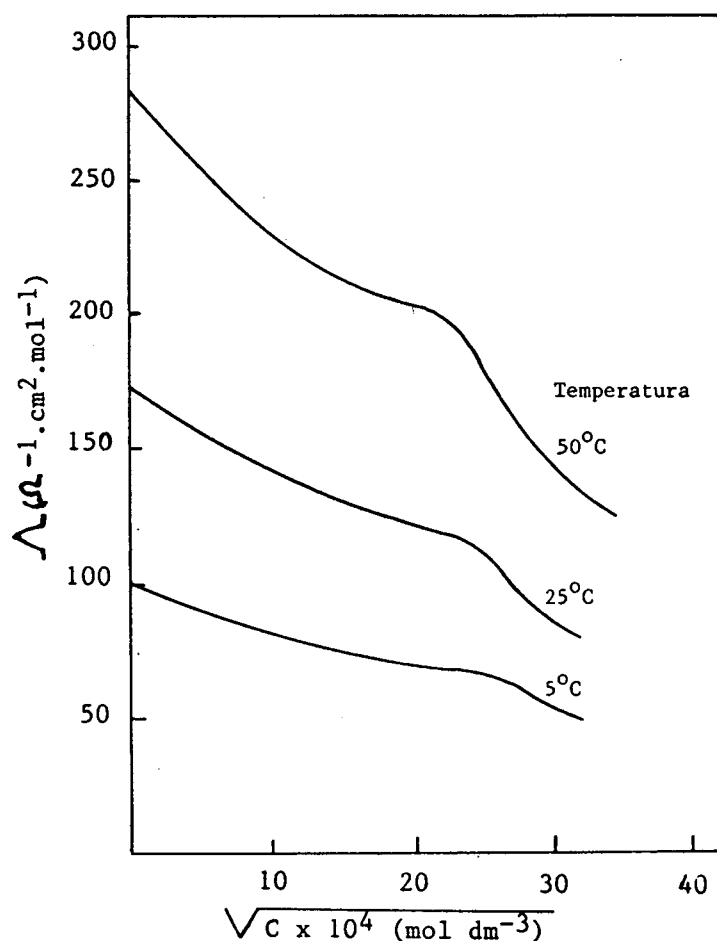


Figura 3 - Condutividade para soluções aquosas de dodecil fosfato de dissódio.

Para uma série homóloga de surfactante alquíli de cadeia re-  
ta, a CMC varia com o comprimento (m) da cadeia de acordo com a  
Equação 4.

Um exemplo desta variação é mostrado por Pethica para o caso  
do alquíli fosfato monopotássio a 60°C, onde a Figura 4 mostra o  
perfil de log da CMC contra o comprimento da cadeia hidrocarbôni-  
ca<sup>25</sup>.

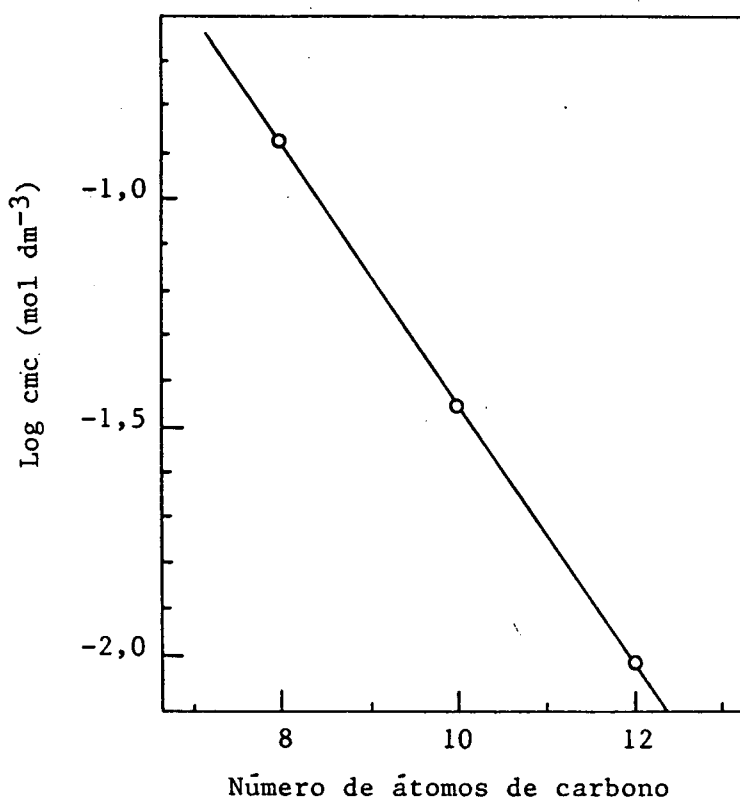


Figura 4 - Variação da CMC com o comprimento da cadeia para  
os alquíli fosfatos monopotássio a 60°C.

Por outro lado, ocorre mudança na CMC com a concentração de sal adicionado,  $C_i$ , de acordo com a Equação 5. As Figuras 5 e 6 mostram os resultados para octil fosfato monopotássio e os dissais de dodecil fosfato<sup>25</sup>.

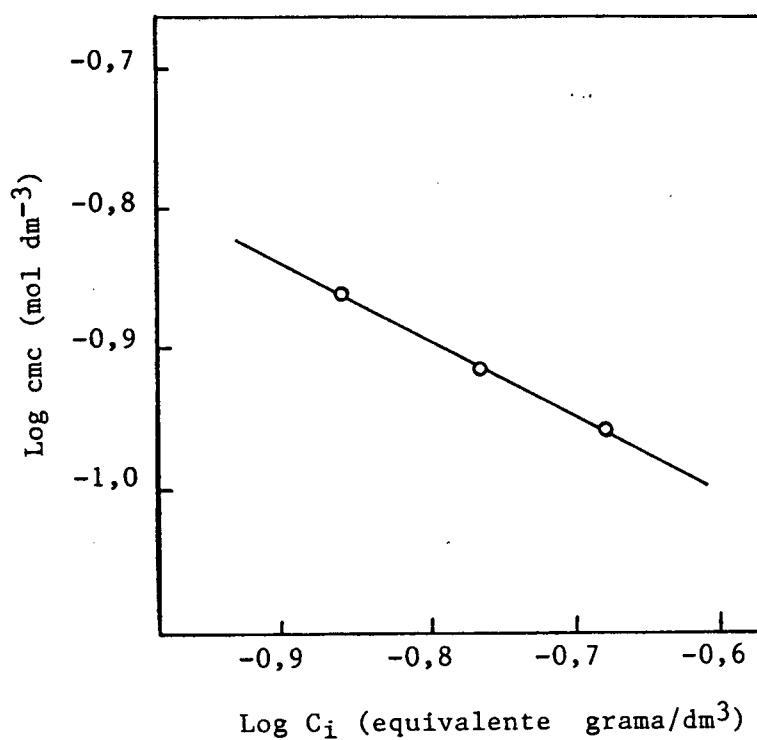


Figura 5 - A dependência da CMC de octil fosfato monopotássio sobre a concentração de íon potássio a 25°C.

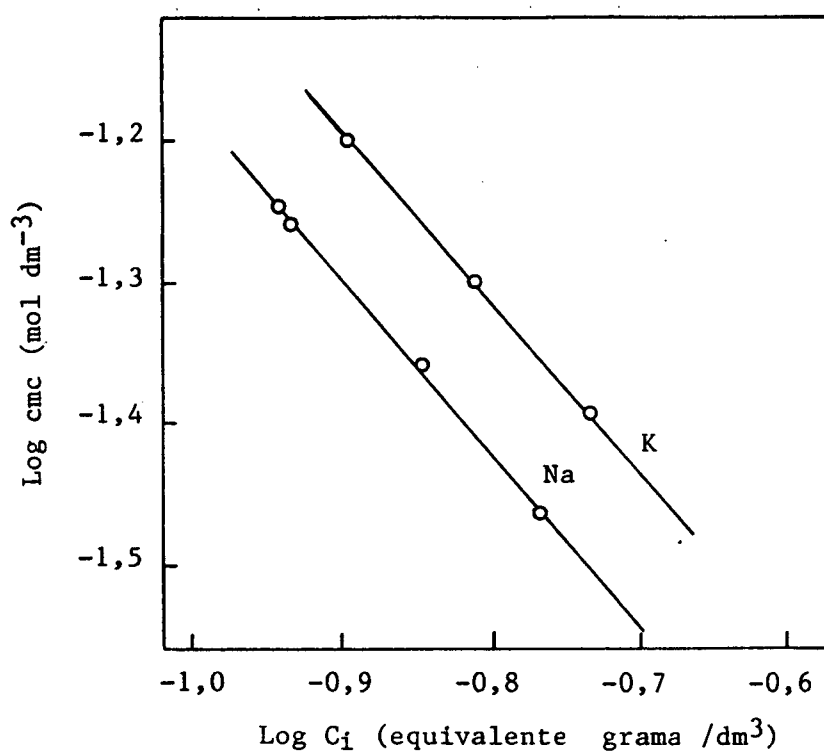


Figura 8 - A dependência da CMC para o dodecilo fosfato dipotássio e dissódio sobre a concentração de contra-íon a 25°C.



Verificou-se, também, que vários sais alquil fosfatos de cadeia longa apresentam pouca dependência da temperatura sobre a CMC, conforme a Figura 7<sup>25</sup>.

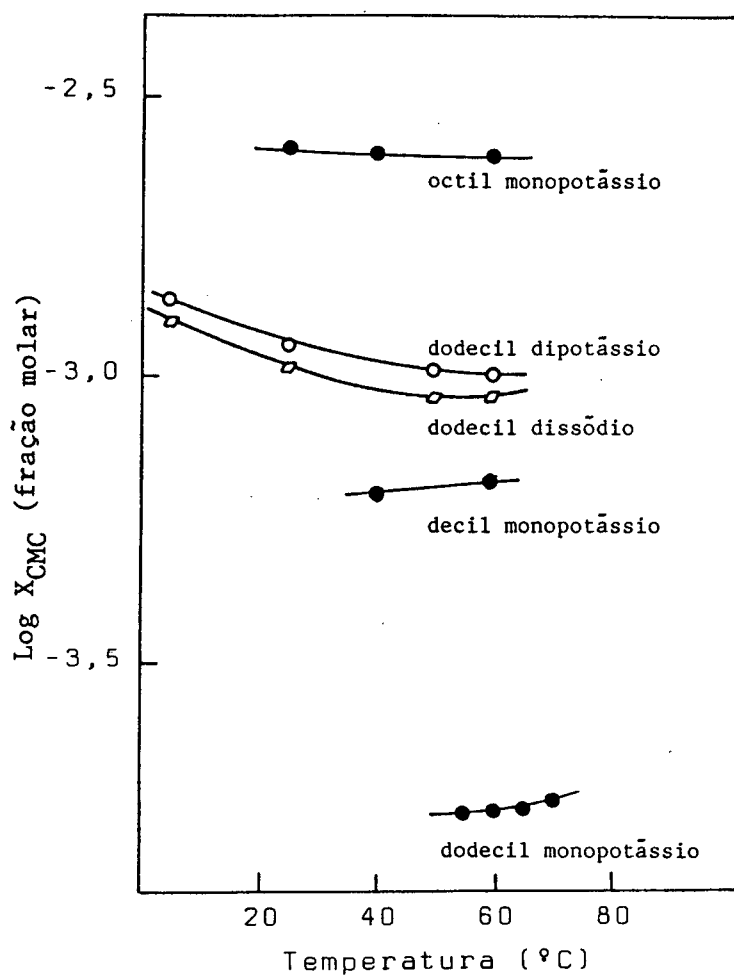


Figura 7 - Efeito da temperatura sobre a CMC de alquil fosfatos.

A adição de sais sobre monoalquil fosfatos mostra que os valores de CMC para os sais dissódio e dipotássio são mais baixos que os malonatos duplamente ionizados. A variação da CMC dos monosais com o comprimento da cadeia é similar a dos outros alquil surfactantes unicamente carregados.

Para um dado surfactante, a CMC não é marcadamente dependente da natureza do contra-íons monovalente, exceto para grandes contra-íons orgânicos. Dos dados da Tabela 1, é visto que a diferença na CMC para os sais monossódio e monopotássio dos alquil fosfatos é pequena. Os alquil fosfatos exibem um decréscimo na CMC se o contra-íon de metal alcalino é trocado na sequência Li para Cs. Para os disais de dodecil fosfato, a sequência não se mantém e o sal dipotássio tem uma CMC mais alta que a dos compostos com Na ou Cs<sup>25</sup>.

Tabela 1 - Valores de CMC para sais alquil fosfato

composto	solvente	T(°C)	CMC (mol dm <sup>3</sup> )	
Octil monopotássio	água	25	0,138	
		40	0,136	
		60	0,132	
	0,05M KCl	25	0,122	
		0,1M KCl	25	0,110
Decil monopotássio	água	40	0,0344	
		60	0,0355	
Decil monossódio	água	60	0,0364	
Dodecil monopotássio	água	55	0,0094	
		60	0,0095	
		65	0,0096	
		70	0,0099	
Dodecil dissódio	água	5	0,069	
		25	0,057	
		50	0,050	
		60	0,050	
		5% excesso NaOH	25	0,055
		5% excesso NaOH, 0,05M NaCl	25	0,044
	5% excesso NaOH, 0,1M NaCl	25	0,034	
Dodecil dipotássio	água	5	0,074-0,077	
		25	0,063	
		50	0,056	
		60	0,055	
		5% excesso KOH	25	0,062
		5% excesso KOH, 0,05M KCl	25	0,050
		5% excesso KOH, 0,1M KCl	25	0,040
Dodecil dicésio	5% excesso CsOH	25	0,058	

É também conhecido que a solubilidade dos sais de cadelas parafínicas é uma função muito peculiar da temperatura; sistemas de qualquer composição de sais de cadelas parafínicas e água tornam-se homogêneos a uns poucos graus acima de uma certa temperatura, que é conhecida como ponto de Krafft<sup>25</sup>.

Os surfactantes normalmente se encontram precipitados como sólidos abaixo de seus pontos de Krafft. Quando a temperatura sobe até atingir o ponto de Krafft, a solubilidade aquosa de surfactantes aumenta marcadamente como resultado do aumento da dissolução das moléculas de surfactantes devido a formação de estruturas micelares. Logo, no ponto de Krafft a solução torna-se transparente e sua condutividade específica aumenta repentinamente. As solubilidades do monodecilo fosfato de potássio e dodecilo fosfato de potássio foram examinadas, como mostrado na Figura 8.

As linhas de solubilidade e da CMC se encontram em um ponto bem definido, que pode ser considerado como um aparente ponto de Krafft, a 53 e 33°C para os compostos mono dodecilo e mono decilo fosfato de potássio respectivamente.

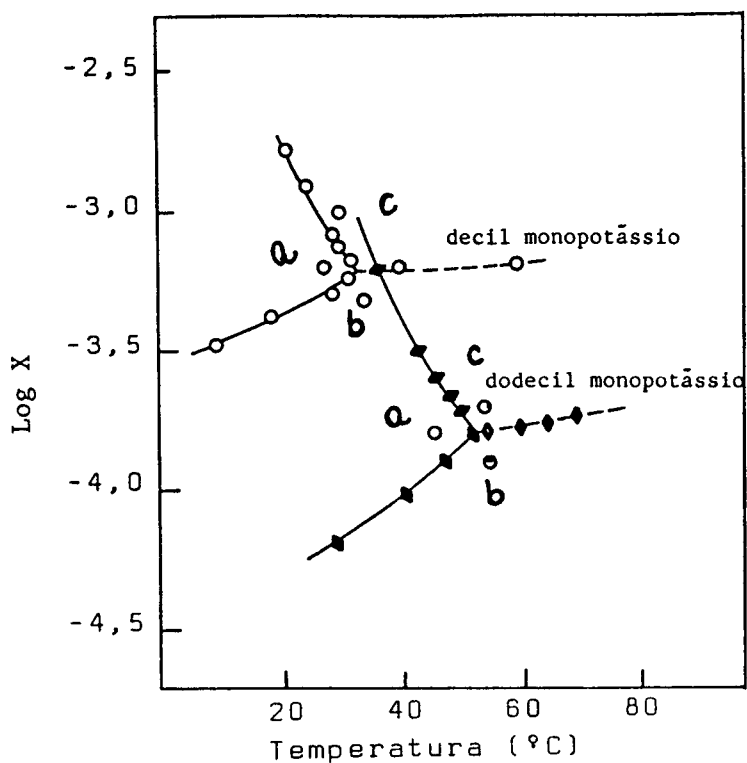
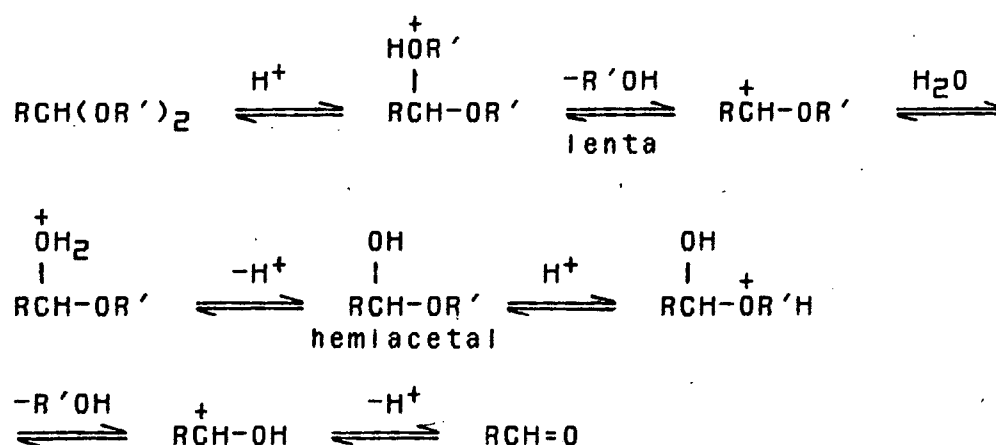


Figura 8 - As solubilidades aparentes de decil (o) e dodecil (◆) fosfatos monopotássio. A composição total das misturas é expressa como a fração molar  $X_1$  dos sais monopotássio. Região (a) corresponde a precipitação dos sais quaternários  $RPO_4H_2 \cdot RPO_4HK$ . Regiões (b) e (c) são ambas soluções claras dos monosais. As soluções na região (c) contém micelas e as linhas quebradas dão os valores de CMC para os sais monopotássio.

## 1.6 - HIDRÓLISE DE ACETAIS

Os acetais têm a estrutura dos ésteres e como eles hidrolisam-se em meio ácido, são distinguidos dos ésteres, contudo, pela extrema facilidade com que sofrem hidrólise ácida e pela estabilidade em meio básico.

O mecanismo de hidrólise ácida de acetais é análogo ao do processo de substituição nucleofílica unimolecular ( $S_N1$ ) e pode ser representado genericamente através do seguinte esquema:



Esquema 1

O grupo alcoxi -OR não é um bom grupo de saída, e assim os acetais devem ser convertidos em seus ácidos conjugados para serem hidrolisados. A reação completa requer a ruptura de duas ligações carbono-oxigênio, adição de uma molécula de água ao substrato e

várias reações de transferência de próton. Segue que a reação hidrolítica deve envolver formação de um número de intermediários ao longo do percurso da reação<sup>37-38</sup>.

A etapa determinante dessa reação é a formação do carbocátion e o intermediário principal formado é um hemiacetal. A formação deste intermediário através da hidratação do carbocátion, formado na etapa lenta com posterior desprotonação para formar o hemiacetal, depende da estabilidade do carbocátion formado, ou seja, da natureza de R. Logo, substituintes R com efeito doador de elétrons ao átomo de carbono tendem, também, a estabilizar o carbocátion formado, aumentando assim, a velocidade da reação<sup>37</sup>.

### 1.7 - MODELO DE PSEUDO FASE DE TROCA IÔNICA (PIE)

Muitas publicações têm sido feitas desde 1960, sobre reações químicas ocorrendo em presença de surfactante<sup>5</sup>. É sabido que micelas alteram a velocidade das reações químicas aumentando ou inibindo-as. Diferentes tratamentos matemáticos têm sido apresentados com o objetivo de tratar quantitativamente e também qualitativamente propriedades desses agregados<sup>5,39,40</sup>.

Para soluções de micelas iônicas, o melhor modelo de tratamento cinético desenvolvido para diferentes tipos de reações químicas, é o formalismo de pseudofase de troca iônica, que é capaz de descrever e predizer um grande número de efeitos de micelas iônicas sobre velocidade de reações e equilíbrios, numa faixa ampla

de condições experimentais tais como pH, sal adicionado e variação de concentração de detergente<sup>39,41</sup>. A vantagem do formalismo é que com parâmetros relativamente simples consegue-se explicar fenômenos em soluções micelares que por outros meios é relativamente complicado.

Fundamentalmente, o modelo PIE assume que as micelas agem como uma fase separada de propriedades constantes, sem ser afetadas por composição da solução. Assim, a constante de velocidade para uma reação na pseudofase micelar e a distribuição dos reagentes entre as pseudofases aquosas e micelar dependem somente do volume total da pseudofase micelar e são independentes do tamanho e forma das micelas. A distribuição dos íons hidrônios e contra-íons,  $y$ , em micelas aniônicas é descrita pela constante de troca:



O correspondente coeficiente de seletividade é dado, então, por:

$$K_{H/Y} = \frac{H_f \times Y_b}{H_b \times Y_f} \quad (7)$$

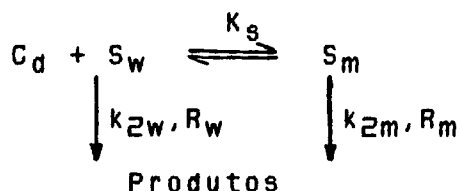
onde os índices b e f representam as espécies ligadas e livres (na fase aquosa).

Partindo da Equação 6 e fazendo os balanços de massa convenientes, é possível avaliar a concentração do íon hidrônio ( $X_b$ ) na superfície da micela<sup>41</sup>.

Para um caso particular de uma reação bimolecular, o esquema 2 ilustra a reação entre um substrato, S, e um reagente de carga oposta ao anfifílico, R. A reação pode ocorrer tanto na fase



aquosa como na fase micelar, onde  $C_d$  corresponde a concentração de surfactante micelizado,  $S_w$  e  $S_m$  são concentrações de substrato na água e na micela, respectivamente,



Esquema (2)

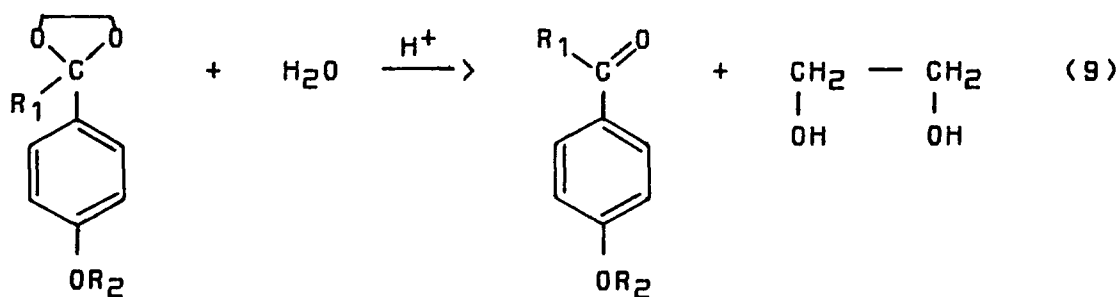
e  $k_{2w}$  e  $k_{2m}$  são as constantes de velocidade na fase aquosa e micelar. A expressão geral da velocidade da reação para uma reação bimolecular é dada por:

$$V_{el} = k_{2w} [S_w] [R_w] + k_{2m} [S_m] [R_m] \quad (8)$$

Tratamentos a partir do modelo têm dado oportunidade para derivar Equações que têm interpretado resultados para um número muito grande de reações biomoleculares ocorrentes em soluções aquosas de surfactantes iônicos<sup>5,6-15</sup>. Além disso, tem-se estendido para outros sistemas que contêm interfaces carregadas como microemulsões<sup>14,15</sup>, vesículas<sup>18-20</sup> e complexos polímero/surfactante<sup>42</sup>.

## 1.8 - OBJETIVOS

As razões que nos levam a escolher acetais como modelo para estudar as propriedades de micelas com grupo fosfato como cabeça aniônica são diversas: i) hidrólise de acetais sofrem catálise ácida específica, salvo alguns casos que sofrem catálise ácida geral<sup>60</sup>, este favorece-nos a concluir que todo o efeito catalítico das micelas dependerá da concentração de próton na superfície; ii) hidrólise de acetais são reações cujo mecanismo é bastante conhecido, sendo que, a etapa lenta é determinada pela facilidade de formação do incipiente carbocátion que é estabilizado por grupos que doam elétrons no sentido do centro positivo; iii) o produto da reação de hidrólise é um benzaldeído arilsubstituído ou uma fenona arilsubstituída (conforme o caso), que absorvem fortemente na região do ultravioleta, e, portanto, as cinéticas podem ser acompanhadas seguindo o aparecimento do produto.



Grupos propostos:  $\text{R}_1 = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$

Por essas razões o presente trabalho visa:

- I) O estudo da hidrólise ácida de acetals tipo dioxalano em presença de surfactante aniônico, monodecilo fosfato de sódio,  $C_{10}H_{21}OPO_3H^-Na^+$  (NaDP), na ausência de tampão.
- II) Avaliar a influência de adição do sal monovalente NaCl sobre a hidrólise ácida de dioxalanos em presença de NaDP.
- III) Testar a validade do modelo cinético de pseudofase de troca iônica (PIE) nos casos acima relacionados.
- IV) Determinar efeitos catalíticos desse surfactante sobre a hidrólise ácida de dioxalanos.

## CAPÍTULO II

### 2 - PARTE EXPERIMENTAL

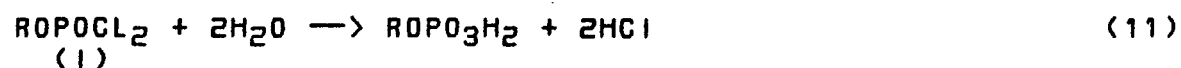
#### 2.1 - MATERIAIS

##### 2.1.1 - REAGENTES

O álcool 1-decanol (MERCK) foi previamente purificado por destilação antes de ser usado. O cloreto de fosforíla (MERCK) foi usado assim como foi adquirido. Bases, sais, ácidos inorgânicos e solventes que foram utilizados têm as seguintes procedências: NaOH (MERCK-pa); NaCl (MERCK-pa); KCl (MERCK-pa); RbCl (MERCK-pa); CsCl (MERCK-pa). A água utilizada nos experimentos era destilada, previamente fervida, descarbonatada e mantida sob atmosfera de nitrogênio. O composto 2-(p-metóxifenil)-1,3-dioxolano (p-MFD), foi preparado por Ricardo Rocha Pereira<sup>43</sup>. O composto 2-(2,4-dimetóxifenil)-2-etil-1,3-dioxolano (2,4-MFED) foi gentilmente doado por Zhen-Min He, the State University of New Jersey, Rutgers, USA.

### 2.1.2 - PREPARAÇÃO DO ÁCIDO ALQUIL FOSFÓRICO

O ácido decil fosfórico foi preparado conforme método descrito por G. IMOKAWA, H. TSUTSUMI<sup>44</sup>. O processo sintético usado consiste em tratar álcool com cloreto de fosforila conforme Equações:



A reação se processa pela formação do cloreto de fosforila (1), com posterior adição de água para formação do ácido em questão.

O produto ácido foi purificado por meio de recristalizações sucessivas em hexano até que o ponto de fusão fosse igual ao da literatura (Lit. 49°C).

### 2.1.3 - PREPARAÇÃO DO SURFACTANTE MONODECIL FOSFATO DE SÓDIO

Tipicamente, 15g do ácido decil fosfórico foram dissolvidos em aproximadamente 10 ml de álcool etílico anidro, sob ligeiro aquecimento. Em seguida o ácido foi recristalizado com um equivalente de base, cerca de 63ml de NaOH, adicionados por meio de uma

bureta. À solução resultante foram adicionadas álcool etílico 2 (duas) vezes o volume final da titulação e a mistura final foi levada à geladeira para recristalizar. O produto foi filtrado e recristalizado nas mesmas condições anteriores 2 (duas) vezes.

## 2.2 - MÉTODOS

### 2.2.1 - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (CMC)

A Concentração Micelar Crítica do surfactante, NaDP foi determinada através da curva de condutividade específica (Ls) versus a concentração de NaDP, utilizando-se um condutivímetro marca ANALION, modelo C-701, acoplado a um eletrodo de platina da mesma marca, calibrado com solução de KCl 0,10M a  $18,35 \text{ ohms}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

A técnica utilizada consiste em diluir uma solução inicial de surfactante concentrado com água bidestilada adicionada por meio de uma bureta. As leituras de condutividade eram feitas após cada ml de água adicionado. A Figura 9 mostra a variação da Condutividade Específica (Ls) versus a variação da concentração de detergente. A concentração de detergente equivalente ao ponto de quebra da reta inicial era formada como o valor da CMC.

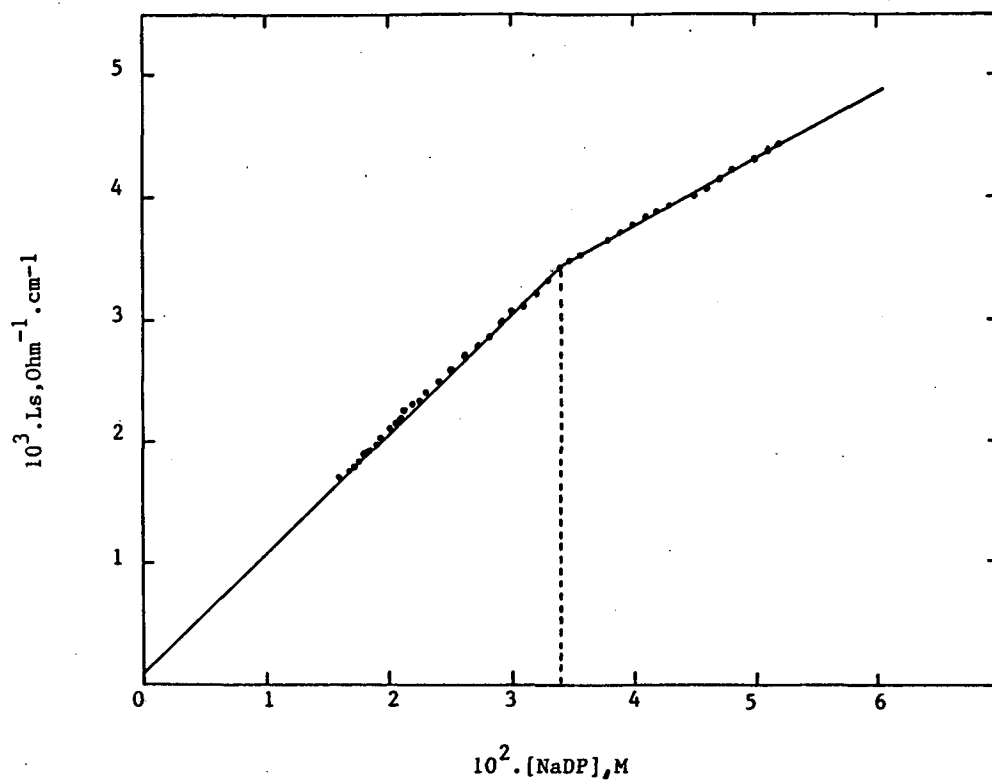


Figura 9 - Condutividade específica versus concentração do surfactante NaDP em água, a 50°C.

## 2.2.2 - MEDIDAS CINÉTICAS

As reações de hidrólise ácida dos compostos (p-MFD) e (2,4-MFED) em presença de NaDP foram realizadas numa temperatura de 50°C. As reações foram acompanhadas em condições de pseudo-primeira ordem, determinando a variação da absorbância referente ao aparecimento do produto p-metoxibenzaldeído em 284 nm ou do o,p-dimetoxibenzil propiofenona em 286 nm. Os dados de absorbância eram determinados através dos espectrofotômetros Shimadzu-VV-210A ou do Beckman DU-65 e transferidos para o microcomputador TK 3000 II e, através de uma interface A/D de 8 bits. O conversor era operado usando três programas em linguagem Assembler: Tempo, CONV e Fetch, os quais operam um relógio por software (tempo), operam o conversor (CONV) e sincronizam a ação de Tempo e CONV (Fetch). Em todas as curvas cinéticas, eram adquiridos 250 pontos experimentais, e as constantes de velocidade observadas ( $K_{\psi m}$ ) eram calculadas usando um programa baseado no método iterativo. Todos os perfis foram lineares, com coeficientes de correlação maiores que 0,99. As medidas cinéticas foram realizadas em células de quartzo, de caminho ótico de 1 cm com capacidade de 3 ml.

Rotineiramente, eram adicionados na cubeta 2,5 ml da solução de surfactante na concentração desejada. O efeito da concentração de NaDP sobre as hidrólises ácidas do p-MFD e 2,4 MFED foi determinado adicionando 10 ml de solução estoque  $10^{-2}M$  em acetonitrila dos substratos em 2,5 ml de diferentes concentrações aquosas de surfactante. A influência da adição de sal sobre a hidrólise do



(p-MFD), foi determinada adicionando-se alíquotas de solução estoque de NaCl, sobre uma solução de surfactante 0,08M.

Todas as medidas de pH de soluções cinéticas eram feitas por meio do pH metro Micronal, modelo B-222, calibrado previamente com tampões da Electronic Instruments Limited (EIL) pH = 6,97 e 4,08 a 50°C. O pH das soluções era medido antes de adicionar o substrato. A razão desta operação, era para determinar a atividade hidrogeniônica que experimentalmente variava com as concentrações de NaDP de sal adicionado. Os surfactantes alquilfosfatos em água agem como tampões, e o equilíbrio é afetado pela força iônica da solução e pela ação específica de íons presentes<sup>45</sup>.

### 2.3 - DETERMINAÇÃO DA CMC EM PRESENÇA DE SAL

O logaritmo da CMC apresenta uma dependência linear com o logaritmo da concentração do contra-íon. Esta relação é dada pela seguinte Equação:

$$\text{Log CMC} = - B \log ([\text{Na}_{ad}] + [\text{Na}_b] + \text{CMC}) + A \quad (12)$$

onde  $[\text{Na}_{ad}] + [\text{Na}_b] + \text{CMC}$  são respectivamente as concentrações de íons sódio na fase aquosa, provenientes do NaCl adicionado, do tampão e do monômero surfactante e, A e B são as duas constantes da reta.

Os valores de A e B foram obtidos a partir dos dados de CMC e  $\text{Na}_T$  (Tabela II), página 4693 da ref. 10, a 50°C, que correspon-

dem a  $-2,453$  e  $-0,614$ , respectivamente. Partindo-se desses valores, a Equação 11, foi resolvida por método iterativo, usando um computador para determinar os valores de CMC's para cada concentração de NaCl adicionado. (Tabela 2 - Anexos)

#### 2.4 - CORREÇÃO DA CONCENTRAÇÃO POR ATIVIDADE

Para que fosse feita a correção foram convertidas as concentrações de íons sódio aquoso em atividades. Para isto usamos o coeficiente de atividade média do íon, para o NaCl,  $\gamma_{\pm}$ , a  $50^{\circ}\text{C}$  em água.

$$a_{\text{Na}} = [\text{Na}_w] \gamma_{\pm} \quad (13)$$

onde  $[\text{Na}_w]$  é a concentração total do íon sódio em fase aquosa.

$$[\text{Na}_w] = [\text{Na}_b] + [\text{Na}_{ad}] + \text{CMC} + (1-\beta) ([\text{C}_T] - \text{CMC}) \quad (14)$$

onde  $[\text{Na}_b]$ ,  $[\text{Na}_{ad}]$ , CMC e  $(1-\beta) ([\text{C}_T] - \text{CMC})$  são as quantidades de íon sódio aquoso contribuídas pelo tampão, pelo NaCl adicionado, pelo monômero surfactante e pelo surfactante micelizado, respectivamente.

Para estimar  $\gamma_{\pm}$  acima de  $0,1\text{M}$  de NaCl, nós usamos uma Equação empírica empregada por Robinson e Harned<sup>10,59</sup>, Equação 15.

$$\log \gamma_{\pm} = 1 - A/T - \beta \log T \quad (15)$$

Os valores das constantes  $l$ ,  $A$  e  $B$  são listados na Tabela (12-4-1), pag. 377, da ref. 59, a  $T = 323K$ . Para estimar  $\gamma_{\pm}$  abaixo de  $0,1M$ , usamos os dados da Tabela (12-1-1) ref. 59, pag. 360, a  $25^{\circ}C$ .

## 2.5 - EFEITO DA FORÇA IÔNICA SOBRE A CONSTANTE DE VELOCIDADE EM ÁGUA

O efeito da força iônica sobre a constante de velocidade foi verificado em presença de tampão succinato  $pH=5,20$ , na ausência de surfactante, em presença de  $NaCl$ , a  $50^{\circ}C$ . Os processos para determinar  $k_{\psi}$  e as medidas de  $pH$  de soluções cinéticas foram análogos aos descritos no item (2.2.2 - Medidas Cinéticas), para reações em presença de surfactante.

A partir dos dados obtidos, foi feita uma correção que consistia em determinar  $k_0$  para cada concentração de  $NaCl$ , através da Equação 16.

$$k_0 = k_{2w} [H^+] \quad (16)$$

onde  $[H^+]$  é determinado a partir dos valores de  $pH$  medidos.

A Figura 10 (veja discussão item 4.2.2 b), mostra os valores de  $k_{\psi}$  e  $k_0$  em função da concentração de sal, respectivamente, graficados e calculados através da Tabela 3 (Anexos).

## CAPÍTULO III

### 3 - RESULTADOS

#### 3.1 - HIDRÓLISE ÁCIDA DOS COMPOSTOS p-MFD E 2,4-MFED EM ÁGUA

As reações de hidrólise ácida dos compostos p-MFD e 2,4 - MFED foram estudadas em água com o objetivo de determinar as constantes de velocidade de segunda ordem ( $k_{2w}$ ).

A Tabela 4 (Anexos), mostra os valores das constantes de velocidade ( $k_p$ ) para os compostos p-MFD e 2,4-MFED em tampão formiato 0,01M, numa faixa de pH que vai de 3,20 a 4,40. Os valores das constantes  $k_{2w}$  foram obtidos através de interpolação linear dos dados da Tabela 4 (Anexos), sendo que os valores obtidos foram  $1,94 \times 10^2 M^{-1} \cdot s^{-1}$  e  $12,68 M^{-1} \cdot s^{-1}$  para os substratos p-MFD e 2,4-MFED, respectivamente.

### 3.2 - HIDRÓLISE ÁCIDA DOS COMPOSTOS p-MFD e 2,4-MFED EM PRESENÇA DE NaDP

As Tabelas 5 e 6 (Anexos), mostram os valores das constantes de velocidade ( $k_{\psi m}$ ) em função da concentração de NaDP para os substratos de p-MFD e 2,4-MFED. As Figuras 11 e 12 mostram os valores graficados das Tabelas 5 e 6 (Anexos).

O composto p-MFD apresentou uma curva cujo valor máximo de  $k_{\psi m}$  é maior que para o composto 2,4-MFED. O valor máximo de  $k_{\psi m}$  obtido para o composto p-MFD, é de  $16,60 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$ , enquanto que para o composto 2,4-MFED,  $2,24 \cdot 10^{-3} \cdot s^{-1}$ .

Observando-se as Figuras 11 e 12, notamos que ambas as curvas aumentam de forma não linear em função da concentração de NaDP, porém, apresentam intensidades de picos diferentes, devido a diferença de hidrofobicidade.

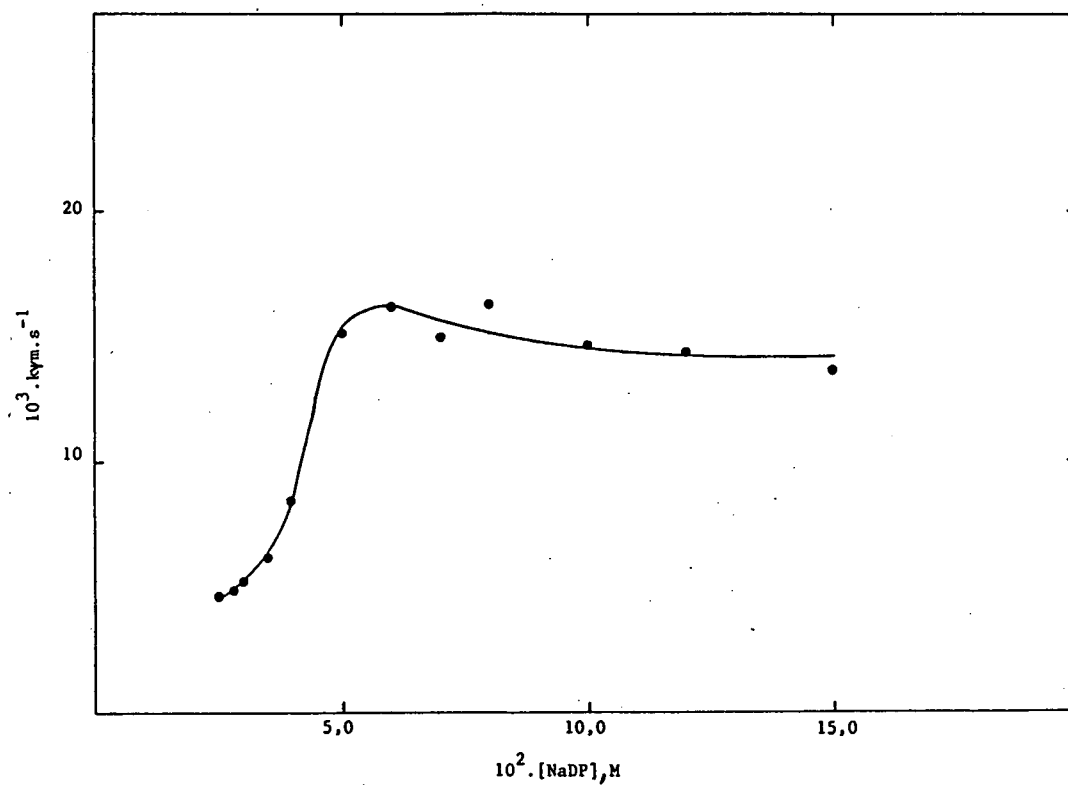


Figura 11 - Variação de  $k\psi_m$  em função da concentração de NaDP, (●) valores de  $k\psi_m$  do composto p-MFD, (-) valores de  $k\psi_m$  teóricos, calculados a partir da Equação 19

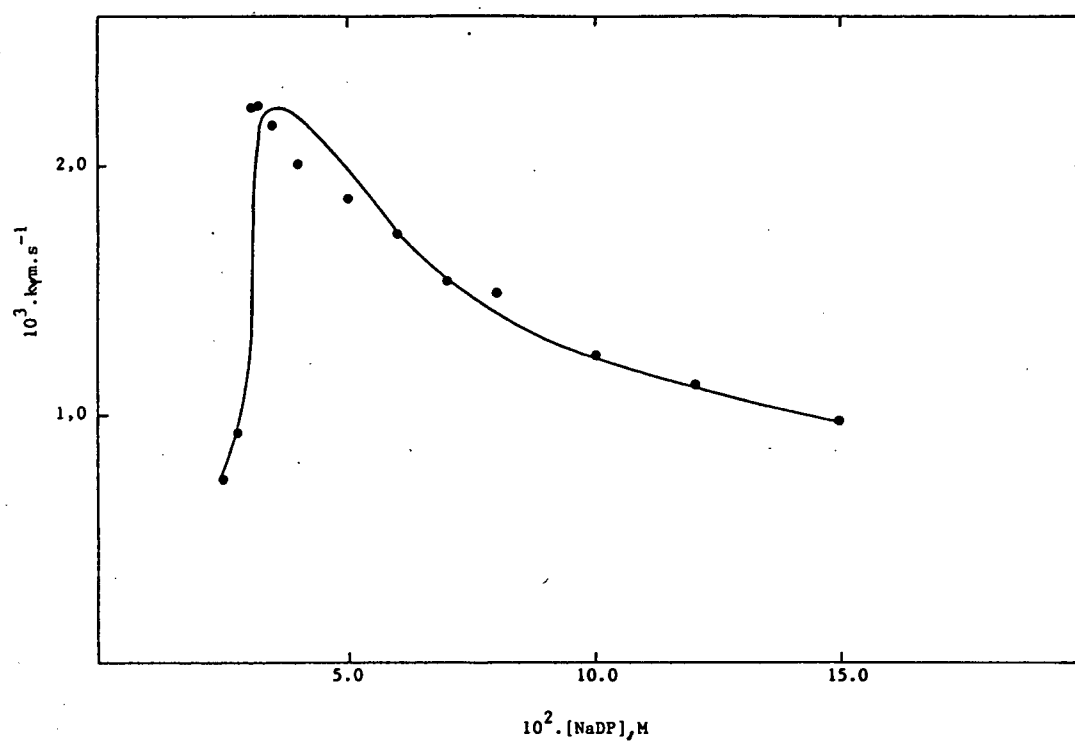


Figura 12 - Variação de  $k\psi m$  em função da concentração de NaDP; (●) valores de  $k\psi m$  do composto 2,4-MFED, (-) valores de  $k\psi m$  teóricos, calculados a partir da Equação 19.

### 3.3 - REAÇÕES DE HIDRÓLISE DO COMPOSTO p-MFD EM NaDP NA PRESENÇA DE SAL.

Os valores das constantes de velocidade  $k_{2m}$  em presença de sal NaCl adicionado, para o composto p-MFP a 0,08M de NaDP, encontram-se na Tabela 7 (Anexos). Neste caso também foi avaliada a concentração hidrogeniônica medindo-se o pH de cada solução cinética.

As Figuras 13 e 14 mostram os valores de  $k_{\psi m}$  em função da atividade e da concentração de sódio em água, respectivamente, graficados e calculados a partir da Tabela 7 (Anexos). Os dados experimentais mostram significativa inibição da velocidade da reação de hidrólise ácida do p-MFD em função de sal adicionado.



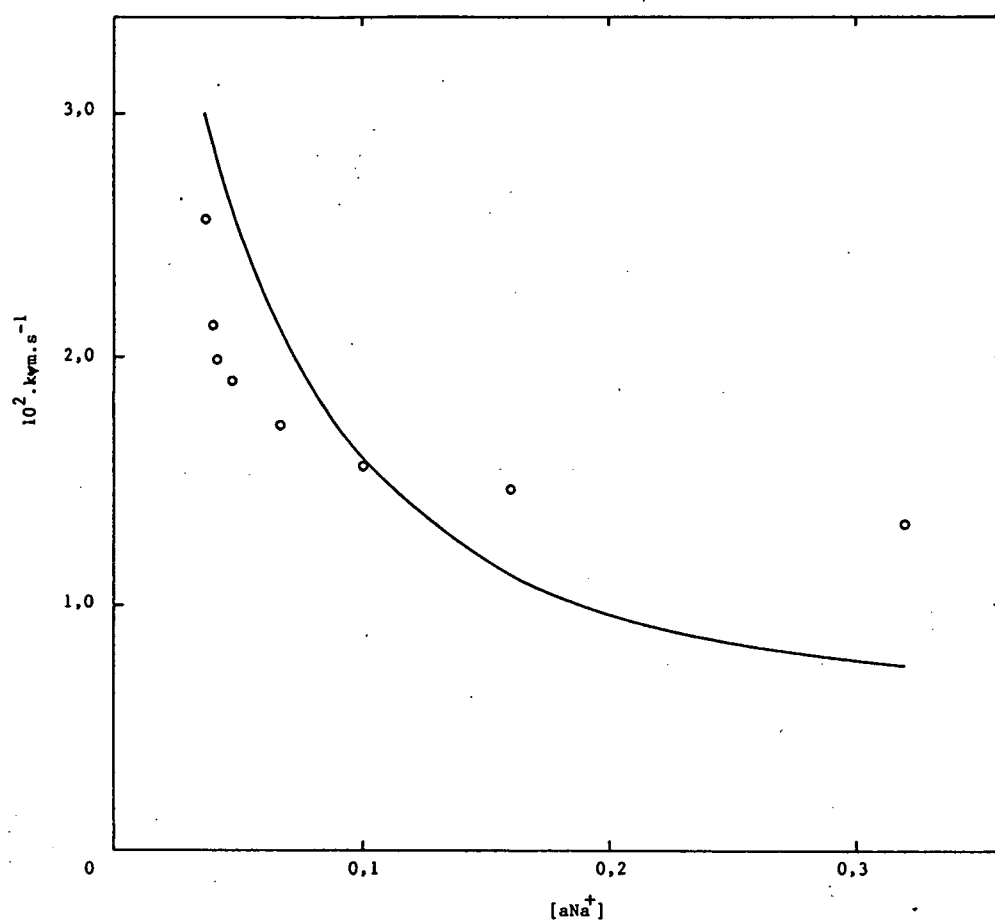


Figura 13 - Variação de  $k_{\psi}$  em função da atividade de sódio em água: (o) valores de  $k_{\psi}$  do composto p-MFD, (-) valores de  $k_{\psi}$  teóricos, calculados a partir da Equação 19.

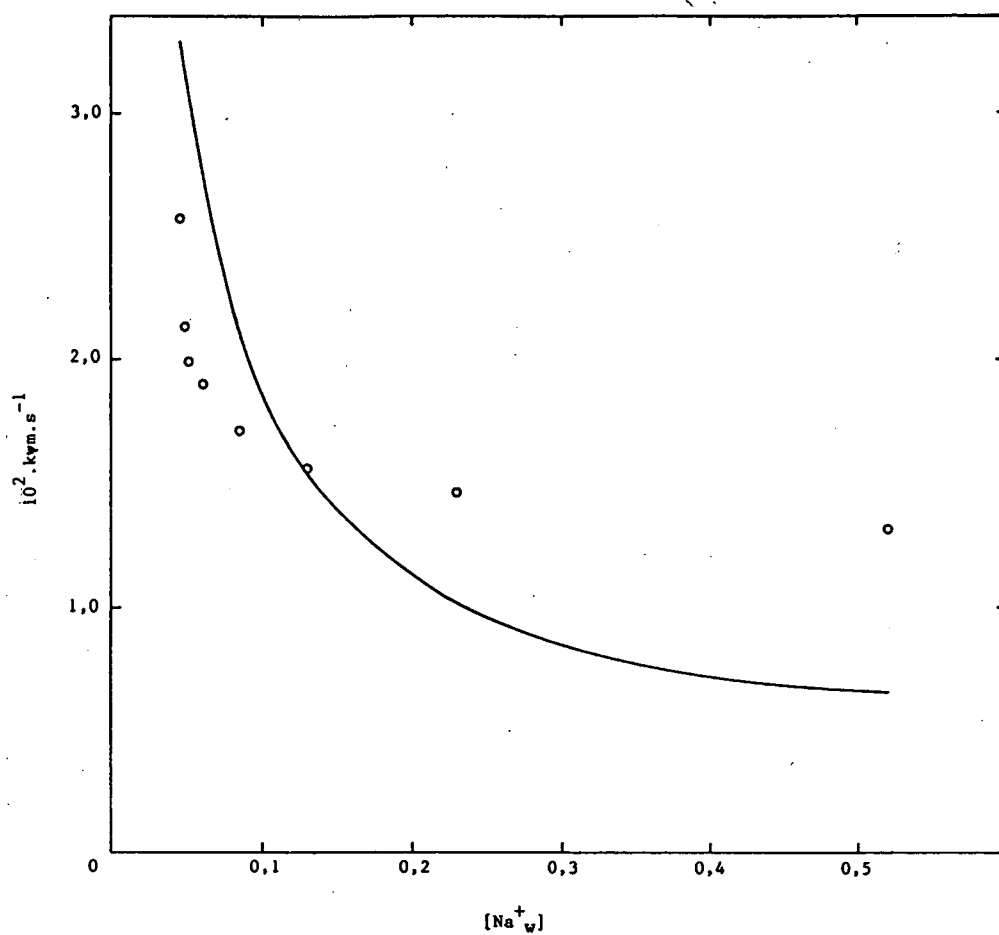


Figura 14 - Variação de  $k\psi m$  em função da concentração de sódio em água: (o) valores de  $k\psi m$  do composto p-MFD, (-) valores de  $k\psi m$  teóricos, calculados a partir da Equação 19.

## CAPÍTULO IV

### 4 - DISCUSSÃO

#### 4.1 - EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE SAL E DE SURFACTANTE SOBRE O PH DA SOLUÇÃO MICELAR DE NaDP

Neste trabalho assumiu-se que as moléculas de detergente não afetam significativamente as medidas de pH devido ao possível depósito das mesmas sobre a membrana do eletrodo combinado de vidro. Esta influência pode ser observada com maiores evidências somente quando deseja-se obter medidas em equipamentos com precisão de três casas decimais.

Já era de conhecimento que em soluções de surfactantes alquil fosfatos o pH da solução varia com alteração da concentração de surfactante ou com a adição de sal à solução<sup>46</sup>. Para tanto, em todos os experimentos cinéticos foi necessário controlar o pH da solução como único meio para conhecer a concentração total de prótons na solução e, em consequência, calcular a concentração de prótons na superfície micelar com base nas premissas das definições do modelo de troca iônica de pseudofase micelar que, discutiremos mais adiante.

Na verdade, os monoalquil fosfatos agem em solução como tampões e o equilíbrio ácido/base, do monômero na solução aquosa, seja na fase micelar, pode ser alterado em função de mudanças de parâmetros como força iônica ou concentração total de surfactante. Este comportamento já foi descrito por Pethica e col.<sup>25</sup>, onde observaram variação do pH em função da concentração de decil fosfato de monopotássio aumentando justamente a partir da CMC do surfactante. Qualitativamente os autores interpretaram o fenômeno como devido à troca iônica de íons hidrogênio com íons potássio da superfície da micela deixando, portanto, a solução aquosa menos ácida. Engberts e col.<sup>47</sup> utilizaram esta técnica para medir CMC de diferentes razões de alquil fosfatos mono e dissódio, uma vez que técnicas convencionais como tensão superficial e condutivimetria não eram eficientes pois, graficamente, a mudança da propriedade analisada na CMC não era patente. Romsted e Zanette<sup>10</sup> utilizaram a mesma técnica de medida do pH da solução em diferentes situações para controlar mudanças da atividade hidrogeniônica da fase aquosa e avaliar a partir deste dado, a concentração hidrogeniônica na superfície da micela.

Os resultados de medidas de pH em função da concentração de surfactante (Tabelas 5 e 6 - Anexos) mostram variações bastantes significativas sendo que o sucesso dos resultados de simulação dos dados experimentais deste trabalho é atribuído principalmente a esta técnica. Observou-se ainda que, sempre que se usam lotes diferentes de surfactantes, mesmo que o procedimento de preparação seja idêntico, todavia, os valores experimentais medidos não são os mesmos (comparar Tabelas 5 e 6 - Anexos). Isto provém do

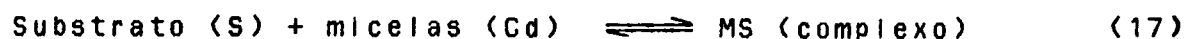
fato de que na preparação do surfactante alquil fosfato a partir do ácido correspondente, o processo de neutralização nunca é repetitivo (veja Materiais e Métodos, Item 2.1.3).

É importante ainda observar que a adição de sal até 0,5M à solução de 0,08M de NaDP (Tabela 7 - Anexos) não altera significativamente o pH da solução, apenas um  $\Delta\text{pH}$  de 0,18 unidades; no entanto, ocorre uma diminuição com o aumento da concentração salina, justamente ao contrário do efeito de aumento da concentração de NaDP (Tabelas 5,6 e 7 - Anexos). Este fenômeno é atribuído à troca iônica de sódio/íons hidrogênio da superfície micelar para a fase aquosa, deixando-a mais ácida.

## 4.2 - TRATAMENTO CINÉTICO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

### 4.2.1 - EFEITO DE ADIÇÃO DE NaDP

Uma das hipóteses importantes do modelo P.I.E é que as micelas agem como uma fase separada uniformemente distribuída por toda a solução micelar. A reação química pode ocorrer tanto na fase micelar como na fase aquosa dependendo da solubilidade do substrato particionado entre as duas fases, descrita pela constante de ligação ( $K_S$ ) do substrato definida pelo equilíbrio:



Assume-se ainda que o grau de dissociação ( $\alpha$ ) dos agregados micelares é constante mesmo em situações práticas adversas, como em altas concentrações de detergente e de sais de contra-íons diferentes<sup>48</sup>. Para micelas iônicas, o modelo de PIE admite que existe competição entre íons hidrogênio e outros cátions no caso de micelas aniônicas, ou entre ânions quando se trata de micelas catiônicas. A seletividade de micelas com relação à troca de prótons com cátions entre as fases aquosa e micelar, para nosso sistema, por exemplo, é descrita, para micelas de NaDP, pela constante de troca iônica  $K_{H/Na}$  obtida do equilíbrio<sup>18</sup>:



onde os subscritos w e m representam água e micela, respectivamente. Na verdade a interface do agregado micelar atua como se fosse uma resina de troca iônica. Para o nosso sistema aqui estudado, micelas de NaDP, esta última hipótese funciona perfeitamente e é um dos suportes no tratamento cinético dos dados.

Utilizando a base do formalismo de troca iônica desenvolvido por Chaimovich e Quina<sup>41</sup>, foi possível estimar a constante de velocidade de segunda ordem ( $k_{2m}$ ) para a hidrólise ácida dos substratos p-MFD e 2,4-MFED. Para uma reação bimolecular envolvendo um substrato não carregado e o contra-íon reativo  $H^+$ , a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  está relacionada com  $k_{2m}$  segundo Equação:

$$k_{\Psi m} = \frac{[H^+]_w [(k_{2m}/\bar{V}) K_s K_{H/Na} ([Na^+]_m/[Na^+]_w) + k_{2w}]}{(1 + K_s C_d)} \quad (19)$$

onde  $\bar{V}$  é o volume parcial por moles de surfactante micelizado;  $C_d$  é a concentração de surfactante micelizado definida por

$$C_d = C_T - CMC \quad (20)$$

onde  $C_T$  é a concentração total de surfactante. As concentrações de sódio nas fases micelar e aquosa são definidas pelas Equações:

$$[Na^+]_m = (1 - \alpha) C_d - [H^+]_m \quad (21)$$

$$[Na^+]_w = \alpha C_d + CMC + [H^+]_m + [Na^+]_{ad} \quad (22)$$

onde o último termo da Equação (22) representa a concentração de sal contendo o mesmo contra-íon do surfactante usado.

Considerando que neste trabalho as condições de acidez das soluções cinéticas estudadas estão entre pH 5 e 6, as concentrações de íons hidrogênio estimados na superfície micelar encontram-se em faixas de concentrações entre  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  M; as Equações 21 e 22 podem ser simplificadas para:

$$[Na^+]_m = (1 - \alpha) C_d \quad (23)$$

$$[Na^+]_w = \alpha C_d + CMC + [Na^+]_{ad} \quad (24)$$

Nas Figuras 11 e 12 encontram-se os resultados das simulações teóricas dos dados experimentais: constante  $k_{\psi m}$  em função da concentração de NaDP, para a hidrólise ácida dos substratos p-MFD e 2,4-MFED, respectivamente (curvas contínuas), usando a Equação 19. É importante salientar que as simulações podem ser consideradas boas uma vez que foram feitas utilizando parâmetros medidos experimentalmente neste trabalho ou obtidos da literatura. De outro lado o desvio médio dos valores de  $K_{2m}$  calculado para cada ponto experimental pode ser considerado aceitável, uma vez que o número de fontes de possíveis erros experimentais e teóricos é relativamente grande.

Os parâmetros usados na Equação 19 e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 8.



Tabela 8 - Parâmetros utilizados nas simulações teóricas dos resultados experimentais (Figuras 11, 12, 13 e 14)

PARÂMETROS	SUBSTRATO		
	2,4-MFED	p-MFD	
		Sem. NaCl Adicionado	Com NaCl Adicionado
$\alpha$	0,30	0,30	0,30
$\bar{V}$	0,25	0,25	0,25
$k_{2w}$	12,68	194	194
$K_H/Na$	1	1	1
GMC	0,027	0,036	(a)
Desvio médio	0,88	20,4	159
Erro (%)	6,1	3,1	29,5
$K_{2m}$	14,3	652	538
$K_s$	4	4	4
$K_{2m}/K_{2w}$	1,14	3,4	2,8

(a) Os valores de GMC variam em função da concentração de sódio em água, conforme descrito em materiais e métodos e encontram-se na Tabela 2 (Anexos).

De regra geral as simulações dos dados experimentais eram feitas com o auxílio de programas de computação especialmente

elaborados para este fim. Eram introduzidos como dados de entrada os valores de  $k_{vm}$ , concentração molar de NaDP ou concentração de NaCl adicionado (conforme a experiência referente às Tabelas 5, 6 e 7 veja Anexos). Os valores de pH medidos em cada ponto cinético também eram introduzidos como dado de entrada (Tabelas 5, 6 e 7 Anexos) juntamente com os demais dados da Tabela 8. Por meio da Equação 19 avaliava-se os  $K_{2m}$  para cada dado de entrada, tirava-se a média aritmética dos valores, calculava-se o desvio médio e o erro percentual. Finalmente, com a média dos valores de  $K_{2m}$  calculava-se as constantes de velocidade teóricas a partir da mesma Equação 19.

Os parâmetros utilizados como o grau de dissociação e o volume V foram pegos da literatura 49,50,10.

Mesmo que o valor de  $\bar{V} = 0,25M^{-1}$  foi medido para o dodecilo sulfato de sódio assumiu-se o mesmo para o NaDP devido a semelhança em termo de propriedades físicas e químicas<sup>10</sup>. Analogamente o valor de 0,3 para o grau de dissociação corresponde ao valor de menor erro na simulação. Utilizamos o valor  $K_H/Na = 124$  assumindo o mesmo valor da literatura para o dodecilo sulfato de sódio.

A CMC do NaDP foi medida por condutivimetria (Veja Figura 9) e o resultado obtido assemelha-se ao da literatura<sup>10,11</sup>. Este resultado pode ser usado como critério de pureza do surfactante NaDP. É relevante observar que o melhor valor de CMC 0,027 usado para fazer a simulação para a hidrólise do substrato 2,4-MFED (Figura 12) é ligeiramente menor que o valor experimental. É possível justificar este valor se observarmos o perfil da curva ex-

perimental (Figura 12), onde a micela de NaDP catalisa a reação já abaixo do valor 0,03M de surfactante. Este abaixamento da CMC tem sido sugerido como um processo induzido pelo substrato que age como aditivo à solução micelar<sup>52</sup>.

Já foi relatado na introdução (item 16) que a maioria dos acetals apresentam catálise ácida específica de  $H^+$ . Analisando a Tabela 4 (Anexos), considera-se que para ambos os subbstratos a catálise é governada exclusivamente por catálise específica de íon hidrogênio. Considerando a diferença de valores das constantes de velocidade  $k_{2w}$  esperar-se-ia uma maior reatividade do 2,4-MFED, caso considere-se que a reatividade em água seja determinada apenas pela estabilização do incipiente carbocátion por grupos que doam elétrons, já que o 2,4-MFED tem dois grupos metoxi, ligados ao anel benzênico. No entanto, a ordem de grandeza entre os diferentes valores de  $k_{2w}$  é 16. Esta apreciável diferença reside no fato de que o substrato 2,4-MFED no estado de transição tem o carbono incipiente muito mais impedido que o p-MFD pelo grupo  $-C_2H_5$  e talvez, principalmente pelo grupo  $-OCH_3$  em posição 2 do anel benzênico. Como o carbocátion tem estrutura planar é possível, qualitativamente analisando, que o efeito estérico sobrepuje o efeito eletrônico.

Os valores das constantes de velocidade na micela,  $k_{2m}$ , avaliados pela Equação 19, Tabela 8, mostram valores que são muito próximos aos valores na água, considerados normais em termos de diferença da reatividade quando se leva em consideração as incertezas na técnica de simulação dos dados experimentais. Uma destas possíveis fontes é o valor da constante de ligação  $K_s$  que é de-

terminada por tentativa com o auxílio do computador, cuja técnica consiste em buscar um melhor valor da constante para que se tenha uma melhor simulação. De qualquer forma o valor obtido a 50°C,  $K_s=4$ , corresponde a um valor aparentemente baixo. Um cálculo aproximado, considerando por exemplo a concentração de NaDP 0,080M que corresponde ao  $K_{\psi m}$  máximo da Figura 11 mostra que nestas condições, a razão p-MFD ligado ( $S_m$ )/p-MFD na água ( $S_w$ ) é igual a 0,098. Isto implica uma razão aproximada de 1:10 de substrato ligado/na água, ou seja, o substrato nestas condições encontra-se preferencialmente na fase aquosa.

#### 4.2.2 - EFEITO DE ADIÇÃO DE NaCl

As Figuras 13 e 14 mostram o efeito de adição de sal NaCl sobre a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  (curvas experimentais e teóricas), utilizando a Equação 19. Os dados experimentais mostram forte inibição da velocidade da reação. O efeito da adição de sal tem sido interpretado como uma prova concreta do fenômeno de troca iônica<sup>41</sup> entre íons de mesma carga, descrito pelo equilíbrio da Equação 18. Neste caso particular a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  diminui à medida que se adiciona NaCl, justamente por que os íons sódio trocam com os íons  $H^+$  ligados na superfície da micela.

Numa primeira análise do resultado da Figura 14, diria-se que a Equação 19 falha e não consegue simular com precisão os dados experimentais, haja visto que um erro de 37% é considerado

grande.

Três possibilidades foram estudadas para tentar justificar a aparente falha: a primeira seria de tratar os dados considerando atividade de íons sódio em água, uma vez que se sabe que o coeficiente de atividade varia consideravelmente com adição de sal, além de que o termo  $[H^+]_w$  da Equação 19 na verdade é atividade de  $H^+$  medido potenciométricamente; a segunda seria de verificar se a força iônica em água não estaria afetando a reatividade do meio modificando consideravelmente a constante de velocidade  $K_{2w}$ . Esta possibilidade é sustentada pelo fato de que o substrato p-MFD a  $50^\circ C$  é muito solúvel em água; finalmente, a terceira seria uma possível mudança da constante de ligação do substrato provocada pela adição de sal.

a) Tratamento com atividade do íon Sódio:

Pioneiramente Romsted e Zanette<sup>10,11</sup> trataram os dados experimentais de influência de adição de sal sobre  $pK_a$  aparente de um indicador de pH totalmente ligado à micela de monodecilo fosfato de sódio, assumindo que um possível erro no tratamento dos dados por meio do modelo de PIE seria o de usar concentração de espécies iônicas, em situações drásticas como em altas concentrações de sal. É notório que o coeficiente de atividade de qualquer espécie iônica é fortemente afetado pelo aumento da concentração salina da solução<sup>53</sup>. No entanto enúmeros trabalhos são encontrados na literatura de efeito de adição de sais sobre a constante de velocidade e sobre constante de acidez aparente de indicadores sem tampouco levar em conta mudança da atividade<sup>10,11,54,55</sup>. No nosso caso, a curva teórica da Figura 13 mostra o resultado da

simulação teórica usando a Equação 19, trocando o termo  $[H^+]_w$  por atividade de íon sódio em água avaliada conforme descrição em Materiais e Métodos (item 2,4). Na verdade, o resultado obtido é melhor, o erro cai para (29%), porém, não é satisfatório.

Finalmente se não usarmos o último valor da concentração de NaCl (0,5M Tabela 7 - Anexos) na simulação teórica o erro cai, na verdade, para 17,9% com correção de atividade e 22,9% sem correção. Os valores de  $k_{\psi m}$  foram calculados e graficados a partir da Tabela 7a (Anexos). As Figuras 15 e 16 mostram o resultado. Esta diminuição no erro é devida ao fato de que, a uma concentração muito alta de sal, a solubilidade do substrato orgânico diminui em água e se concentra mais na fase micelar.

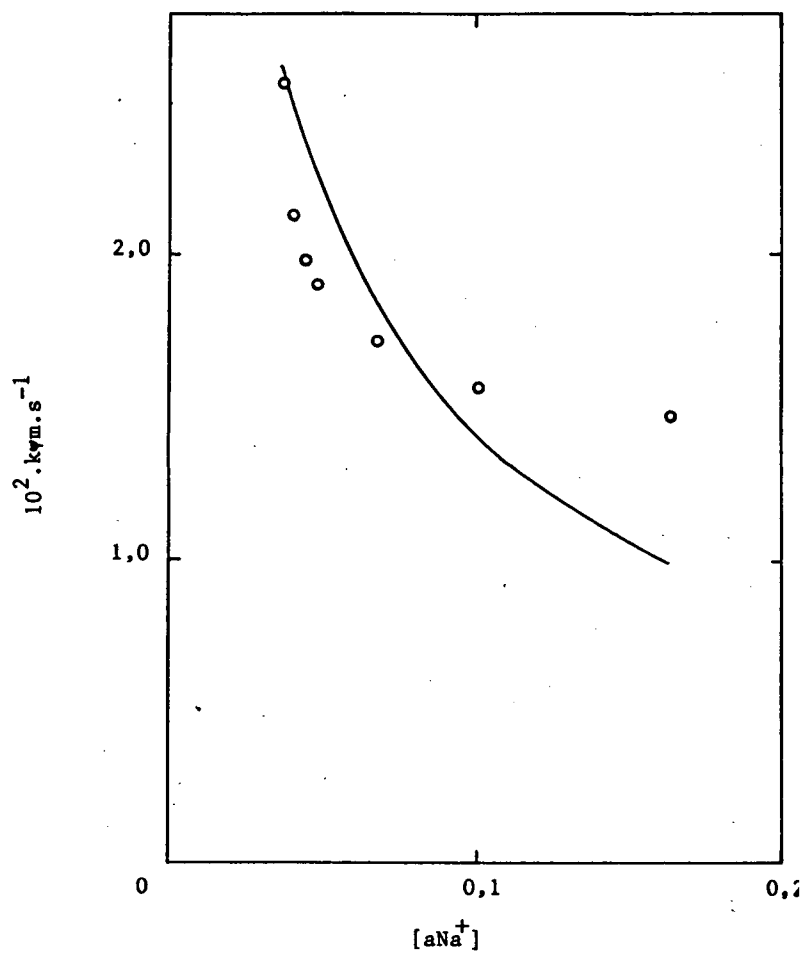


Figura 15 - Variação de  $k_{\psi m}$  em função da atividade de sódio em água; (o) valores de  $k_{\psi m}$  do composto p-MFD, (-) valores de  $k_{\psi m}$  teóricos, calculados a partir da Equação 19.

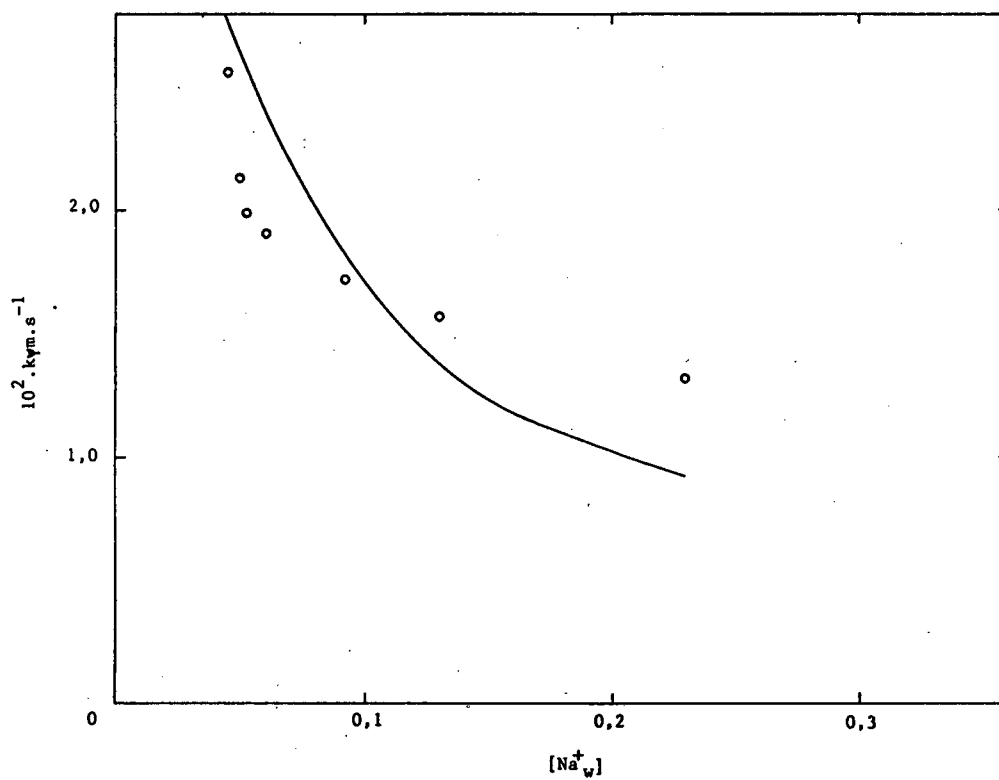


Figura 16 - Variação de  $k_{\psi_m}$  em função da concentração de sódio em água: (o) valores de  $k_{\psi_m}$  do composto p-MFD, (-) valores de  $k_{\psi_m}$  teóricos, calculados a partir da Equação 19.



b) Efeito adição de sal sobre a constante de velocidade em água.

A Figura 10 mostra um aumento da constante  $k_{\psi}$  à medida que se aumenta sal adicionado. A 0,5M de NaCl adicionado,  $k_{\psi}$  é cerca de 2,6 vezes maior que sem adição. Em princípio ter-se-ia assumido como um possível motivo para justificar o erro na simulação teórica, uma vez que  $K_s$  é pequeno (implica que o substrato está quase totalmente em água), a constante de velocidade  $K_{2w}$  não deveria ter sido admitida constante. No entanto, esta experiência foi executada em tampão succinato com um pH inicial de 5,20. Um rígido controle do pH do tampão mostrou que o pH experimental diminuía com adição de NaCl (Tabela 3 - Anexos). Corrigindo cada valor de  $k_{\psi}$  da Figura 10 pela variação do pH de tampão verificou-se que o aumento de  $k_{\psi}$  era devido unicamente à mudança da constante de acidez do ácido succínico.

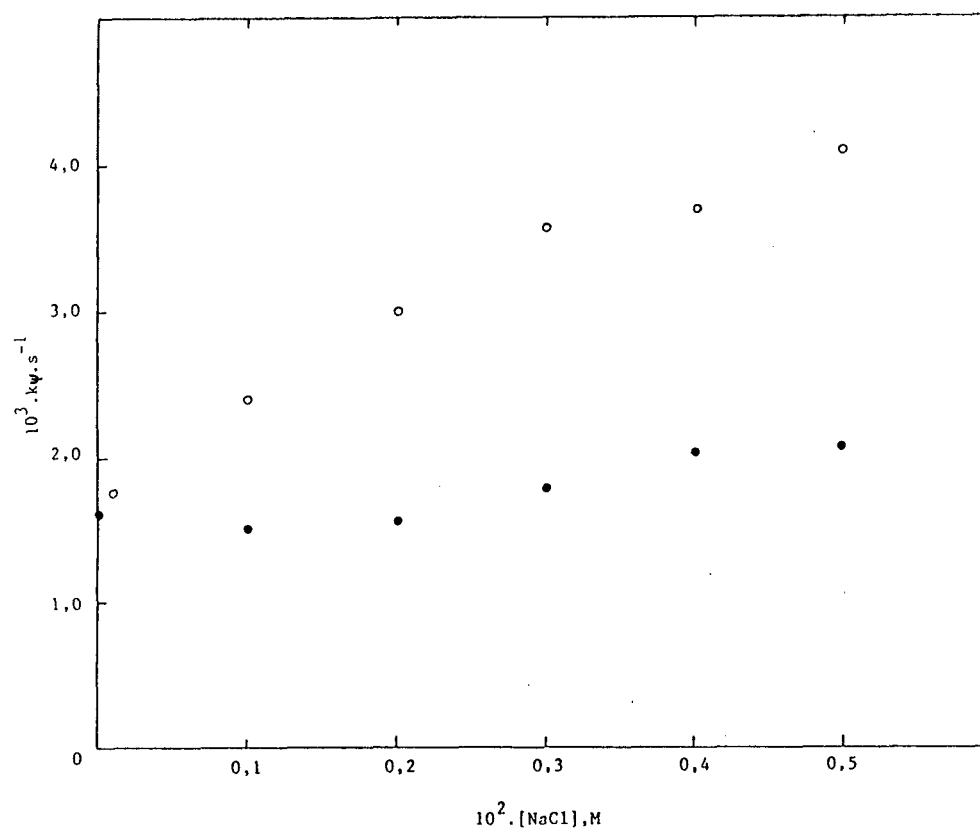


Figura 10 - Valores de  $k\psi$  e  $k_0$  em função da concentração de NaCl.

### c) Análise de $K_s$ com Sal Adicionado

Recentemente K.A. Wilk<sup>56</sup> demonstrou que o comportamento de reações de desidrobromação em meio básico de brometos de 2-etilfenil substituídos em presença de micelas de haletos de hexadeciltrimetilamônio a adição de sais acima de 0,2M podia ser interpretada dentro dos limites experimentais do modelo de PIE, desde que levasse em conta mudanças de  $K_s$  com a concentração de sal. Uma extensão deste trabalho seria o estudo de desidrocloreção do DDT em meio básico em presença do mesmo surfactante acima desenvolvido por Faruk e col<sup>57</sup>. Os autores mostram que o modelo de PIE falha para altas concentrações de hidróxido.

Uma diferença importante entre as duas linhas é de que o substrato DDT é insolúvel em água e o valor de  $K_s$  é alto.

Portanto, a Tabela 9 (Anexos), mostra uma estimativa do valor de  $K_s$  com correção e sem correção da concentração de  $[Na^+]_w$  para a correspondente atividade.

O  $K_s$  foi calculado através da Equação 19 admitindo um valor de  $K_{2m}$  de  $652M^{-1}s^{-1}$  (Tabela 8), para cada valor de  $k_{\psi m}$  (Tabela 7). Curiosamente os valores mostram que mantendo todos os parâmetros constantes, os valores de  $K_s$ , para os valores mais baixos de concentrações de sal dentro dos erros experimentais, são idênticos aos obtidos neste trabalho (Tabela 8), e que deixam de ser constantes apenas para as concentrações mais altas. É importante observar que as melhores simulações para os dados experimentais da reação de hidrólise do p-MFD, porém em presença de dodecil fosfato de sódio, forneceram um valor de  $K_s$  entre 2 a 3, a  $50^{\circ}C$ <sup>42</sup>.

É aceitável que o aumento da força iônica de uma solução tende a diminuir a solubilidade de solutos<sup>58</sup>. O p-MFD nas condições cinéticas é muito solúvel em água e a adição de sal provocaria uma diminuição da solubilidade alterando  $K_s$  e, portanto, forçando-o ir para a micela. Desta forma a altas concentrações de sal a velocidade da reação aumenta devido ao fato de que se concentra substrato na micela.

Chalmovich e Quina<sup>41</sup> demonstraram que o modelo de PIE funciona em soluções micelares contendo tampão e sem tampão na ausência de sal adicionado.

As deduções das Equações cinéticas levaram a expressões matemáticas definidas em presença de tampão e na ausência. Na verdade não passa de uma conveniência matemática partindo da premissa de que se conhece a concentração protônica em água ou não se conhece. No caso com tampão, admitia-se o pH da água o mesmo do tampão e, ou caso contrário conhecia-se a concentração total de  $H^+$  da solução. Nós demonstramos que com ou sem tampão o importante para que o modelo funcione é medir a concentração hidrogeniônica da água pois a constante de acidez do tampão pode ser afetada pela força iônica. No nosso caso particular o próprio monômero de NaDP funcionou como tampão e, portanto, o pH da água está sujeito a mudanças devido à adição de sal e à concentração de surfactante.

## CAPÍTULO V

### 5 - CONCLUSÕES

- Utilizando o modelo de pseudofase troca iônica (PIE), foi possível ajustar dados cinéticos obtidos da hidrólise ácida dos substratos p-MFD e 2,4-MFED.
- Na presença ou ausência de tampão o importante para que o modelo PIE funcione é medir a concentração hidrogeniônica da água.
- A reação química pode ocorrer tanto na fase micelar como na fase aquosa dependendo da solubilidade do substrato particionado entre as duas fases.
- Para ambos os substratos (p-MFD e 2,4-MFED) a catálise é governada exclusivamente por catálise específica de íon hidrogênio.
- O abaixamento da CMC na hidrólise ácida do 2,4-MFED é um processo induzido pelo substrato que age como aditivo à solução micelar.

- As constantes de velocidade de primeira ordem observadas  $k_p m$ , para a hidrólise ácida do p-MFD em micelas de NaDP diminuem gradativamente com a adição de NaCl.
- Em soluções de surfactantes alquil fosfatos o pH da solução varia com alteração da concentração de surfactante ou com a adição de sal à solução.
- Os monoalquil fosfatos agem em solução como tampões e o equilíbrio ácido/base, do monômero pode ser alterado, seja na solução aquosa, seja na fase micelar, em função de mudanças de parâmetros como força iônica ou concentração total de surfactante.
- O surfactante NaDP possui efeitos catalíticos sobre a hidrólise ácida dos substratos p-MFD e 2,4-MFED, acelerando 3,4 e 1,14 vezes respectivamente, assim, as velocidades das reações.

## BIBLIOGRAFIA

1. MITTAL, K. L. Micellization, solubilization and microemulsions. New York: Plenum Press, 1977. v.2.
2. MITTAL, K. L. FENDLER, E. J. Solution behavior of surfactants: theoretical and applied aspects. New York: Plenum Press, 1982. v. 2.
3. TANFORD, Charles. The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes. New York: John Wiley, 1980. 233p.
4. CONN, E. E., STUMPT, P. K.. Outlines of biochemistry. New York: John Wiley, 1972.
5. FENDLER, J. H. Membrane mimetic chemistry. New York: Wiley Interscience, 1982.
6. STANDLER, E., ZANETTE, D., REZENDE, M. G. Kinetic behavior of cetylmethylammonium hydroxide. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) ethane and some of its derivatives. J. Phys. Chem., v.88, n.9, p. 1892-1896, 1986.
7. BUNTUN, C.A., ROMSTED, L. S. Reactive counterion surfactants. In: MITTAL, K. L. Solution behavior of surfactants. New York: Plenum Press, 1982. v.2., p. 975.
8. GONSALVES, M., PROBST, S. REZENDE, M. G. et al. 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., v. 89, p. 1127-1130, 1985.

9. NEVES, M. F., ZANETTE, D., QUINA, F. et al. Origin of the apparent breakdown ou the pseudophase ion-exchange model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants. J. Phys. Chem., v. 93, n.4, p. 1502-1505, 1989.
10. ROMSTED, L. S., ZANETTE, D. Quantitative treatment of Indicator equilibria in micellar solutions of sodium decyl phosphate and sodium lauryl sulfate. J. Phys. Chem., v. 92, p. 4890-4898, 1988.
11. HE, Z. M., O'CONNOR, J., ROMSTED, L. S. et al. Specific counterion effects on indicator equilibria in micellar solution of ceryl phosphate and lauryl sulfate surfactantes. J. Phus. Chem., v. 93, p. 4219, 1989.
12. CHAINOVICH, H., ALEIXO, R. M. V., CUCCORIA, I. M., et al. Quantitative analysis of micellar affects on chemical reactivity and equilibria: an evolutionary overview. In: MITTAL, K. L. FENDLER, E. J. Solution behavior of surfactants: theoretical and applied aspects. New York: Plenum Press, 1982. v.2, p. 949-973.
13. BILLMEYER, JR. RED W. Textbook of polymer science, 3rd New York: J. Wiley, 1984. p. 218.
14. SILVA, I. S., ZANETTE, D., NOME, F. Reações em microemulsões: desidratação do DDT e derivados. Atual. Fis.-Quim. Org., p. 123-138, 1985.
15. PEREIRA, R. R., ZANETTE, D., NOME, F. Application of the pseudophase Ionexchange model to kinetics in microemulsions of anionic detergents. J. Phys. Chem., v. 94, p. 356-361, 1990.



16. VAN NIEUWKOOP, J., SNOLI, G. Conductivity measurements in single-phase microemulsions of the system sodium dodecyl sulfate/1-britanol/water/heptane. J. Coll. Interf. Sci., v. 103, p. 417-435, 1985.
17. MACKAY, R. A. Reactions in microemulsions. The ion-exchange model. J. Phys. Chem., v. 86, p. 4756-4758, 1982.
18. CHAIMOVICH, H., BONILHA, J. B. S., ZANETTE, D. et al. Analysis of the effect of micelles and vesicles on the reactivity of nucleophiles derived from the dissociation of weak acids. In: MITTAL, K. L., LINDMAN, B. Surfactants in solution. New York: Plenum Press, 1984. v. 2, p. 1121-1138.
19. CUGCOVIA, I. M., QUINA, F. H., CHAIMOVICH, H. A remarkable enhancement of the rate of ester hydrolysis by synthetic amphiphilic vesicles. Tetrahedron, v. 38, n. 7, p. 917-920, 1982.
20. FENDLER, J. H., WILLIE, L. H. Reactivity control in micelles and mechanism of base-catalyzed hydrolysis of 5,5-dithio-bis(2-nitrobenzoic acid) in water, hexadecyltrimethylammonium bromide micelles, and dioctadecyl dimethylammonium chloride surfactant vesicles. J. Amer. Chem. Soc., v. 103, n. 18, p. 5439-5447, 1981.
21. SINGER, S. J., NICOLSON, G. L. Fluid mosaic model of the structure of cell membranes. Science, v. 175, p. 720-731, 1972.
22. CASTELLAN, G. W. Físico - Química. 11 ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 1984 p. 452.

23. BUNTON, C. A., HONG, Young-Seuk, ROMSTED, L. S. A quantitative treatment of the deprotonation equilibria of benzimidazole in basic solutions of cetyltrimethylammonium ion (CTAX) surfactants. In: MITTAL, K. L., FENDLER, E. J. Solution behavior of surfactants: theoretical and applied aspects. New York: Plenum Press, 1982. v. 2, p. 1137-1155.
24. BUNTON, C. A., HONG, Y. S., ROMSTED, L. S. et al. Catalysis by hydrophobic tetraalkylammonium ions. Dephosphorylation of p-nitrophenyl diphenyl phosphate. J. Amer. Chem. Soc., v. 103, n. 19, p. 5788-5794, 1981.
25. ARAKAWA, J., PETHICA, B. A. Micellization in aqueous solutions of monoalkyl phosphate salts. J. Coll. Interf. Sci., v. 75, n. 2, p. 441-450, 1980.
26. TAHARA, T. SATAKE, I., MATUURA, R. The micellar properties of disodium monoalkyl phosphates in aqueous solution. Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 42, n. 5, p. 1201-1205, 1969.
27. TAHARA, T., SATAKE, J., MATUURA, R. The micellar properties of disodium monoalkyl phosphates in aqueous solutions. Bull. Chem. Soc. Jpn., v. 42, p. 1201, 1969.
28. PALLAS, N. R., PETHICA, B. A. The adsorption of disodium and dipotassium salts dodecyl dihydrogen phosphate at the air-water interface. Progr. Coll. Polym. Sci., v. 68, p. 8, 1983.
29. NAKAGAKI, M., HANDA, T. Effect of structure on activity at the critical micelle concentration and on the free energy of micelle formation. Ionic and nonionic and surfactants. ACS Symp. Ser., n. 253, p. 73-86, 1984.

30. PARREIRA, H. C. Syringe for surface tension measurements at constant temperature. J. Coll. Interf. Sci., v. 20, p. 44-9, 1965
31. BETTS, J. J., PETHICA, B. A. Ionisation characteristics of monolayers of weak acids and bases. Trans. Far. Soc., v. 52, p. 1581-9, 1956.
32. WAGENAAR, A, ROPERT, L. A. N. ENGBERTS, J. B. F. N. Synthesis and vesicle formation of identical and mixed-chain di-n-alkyl phosphate amphiles. J. Org. Chem., v. 54, n. 11, p. 2638-2642, 1989.
33. PUSKIN, J. S. Divalent cation binding to phospholipids: and EPR study. J. Membr. Biol., v. 35, p. 39, 1977.
34. EISEMBERG, M., GRESALFI, T., RICCIO, T. et al. Adsorption of monovalent cations to bilayer membranes containing negative phospholipids. Biochemistry, v. 18, p. 5213-23, 1979.
35. SHINODA, K. Colloidal surfactants. New York: Academic Press, 1963. Cap. 1: The formation of micelles, p. 1-95.
36. CORRIN, M. L., HARKINS, W. D. Determination of the critical concentration for micelle formation in solutions of colloidal electrolytes by the spectral change of a dye. Mic. Format. Coll. Elect. Over Meth., v. 69, p. 679-683, 1947.
37. MARCH, J. Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1985.
38. CORDES, E. H., BULL, H. G. Mechanism and catalysis for hydrolysis of acetals, ketals, and orth esters. Chem. Rev., v. 74, n. 5, p. 581-603, 1974.

39. ROMSTED, L. S. Micellar effects on reaction rates and equilibria. In: MITTAL, K. L., LINDMAN, B. Surfactants in solution. New York: Plenum Press, 1984. v. 2, p. 1015-1068.
40. MARTINEK, A., YATSIMIRSKI, A. K., LEVASHOV, A. V. et al. The kinetic theory and the mechanisms of micellar effects on chemical reactions. In MITTAL, K. L. Micellization, solubilization, and microemulsion. New York: Plenum Press, 1977. v. 2, p. 489-507.
41. QUINA, F. H., CHALMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. J. Phys. Chem., v. 83, n. 14, p. 1844-1850, 1979.
42. ZANETTE, D., RUZZA, A. Resultados não publicados.
43. PEREIRA, R. R. Hidrólise do composto 2-(p-metoxifenil)-1,3-dioxolano em microemulsões. Diss. (M. Sc.) - Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, 1988.
44. IMOKAWA, G. TSUTSUMI, H. KUROSAKI, T. Surface activity and cutaneous affects of monoalkyl phosphate surfactants. J. Amer. Oil Chem. Sci., v. 55, p. 839-843, 1978.
45. POLKOVNICHENKO, I. T., CHISTYAKOV, B. E., BALAKHONOV, G. G. The acid-base equilibrium constants for mono- and di-alkyl phosphoric acids. J. Phys. Chem., v. 51, n. 4, p. 554-555, 1977.
46. BUNTON, G. A., DIAZ, S., ROMSTED, L. S., VALENZUELA, O. The effect of substrate micellization on the hidrolisis of n-decyl phosphate. J. Org. Chem., v. 41, p. 3037, 1976.

47. BRACKMAN, J. C., ENGBERTS, JAN B. F. N. The effect of surfactant headgroup charge on polymer-micelle interaction. J. Coll. Interf. Sci., v. 132, n.1, p 250-55, 1989.
48. ROMSTED, L. S. Rate enhancements in micellar systems. Theses (Ph. D) Bloomington: Indiana University, 1975.
49. NEVES, Maria de Fátima Santana. Propriedades Físico-químicas de detergentes catiônicos. Diss. (M. SC.) - Curso de Pós-graduação em Físico-química, UFSC, 1987.
50. SHINODA, K., SODA, T. Partial molal volumes of surface active agents in micellar, singly dispersed, and hydrated solid states. J. Phys. Chem., v. 67, n. 10, p. 2072-2074, 1963.
51. SHAW, D. J. Introdução a química dos colóides e de superfícies. São Paulo: E. Blucher, 1975.
52. ERIKSON, J. A., LINGAFELTER, E. C. Primary Salts effects with some paraffin-chain salt solutions. J. Coll. Interf. Sci., v. 10, p. 71-87, 1985.
53. MARON, S. N., PRUTTON, G. F. Principles of physical chemistry. 4 ed. New York: The Macmillan Company, 886p, 1965.
54. GODDARD, E. D., HARVA, G., JONES, T. G. The effect of univalent cations on the critical micelle concentration of sodium dodecyl sulphate. Trans. Far. Soc., v. 49, p. 980-984, 1953.
55. SCHICK, M. J., FOWKES, F. M. Foam stabilizing additives for synthetic detergents. Interaction of additives and detergents in mixed micelles. J. Phys. Chem., v. 61, p. 1062-1068, 1957.

56. WILK, K. A., BURCZYK, B. Micellar effects upon the reaction of hydroxide ion with 2-phenylethyl derivatives. J. Phys. Chem., v. 93, n. 25, 8219-8223, 1989.
57. NOME, F., RUBIRA, A. F., FRANCO, C. et al. Eliminations 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., v. 86, n. 10, p. 1881-1885, 1982.
58. CAREY, F. A., SUNDBERG, R.J. Advanced organic chemistry. New York: Plenum Press, 1984. Parte B, 726p.
59. HARNED, H. S., OWEN, B. B. The physical chemistry of electrolytic solutions. 2 ed. New York: Reinhold, 1950.
60. FIFE, H. T., ANDERSON, E. General acid catalysis, of acetal hidrolisis. The hidrolisis of substituted benzaldehyde di-tert-butyl acetals. J. Amer. Chem. Soc., v. 92, p.1701-1704, 1970.

A N E X O S

Tabela 2 - Valores de CMC em função da concentração de sódio em água, na presença de NaDP 0,08M, para hidrólise ácida do p-MFD, a 50°C.

$10^2 \cdot [\text{NaCl}], \text{M}$	CMC
0	0,030
0,5	0,028
1,0	0,026
2,0	0,024
5,0	0,018
10,0	0,013
20,0	$9,21 \cdot 10^{-3}$
50,0	$5,38 \cdot 10^{-3}$



Tabela 3 - Efeito da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade  $k_{\psi}$  em tampão succinato pH=5,20, a 50°C, para o composto p-MFD.

$10^2 \cdot [\text{NaCl}], \text{M}$	$10^6 [\text{H}^+], \text{M}$	$10^3 \cdot k_{\psi} \cdot \text{s}^{-1}$	$10^3 \cdot k_0 \cdot \text{s}^{-1}$	pH(a)
0	6,02	1,60	1,60	5,22
1,0	-	1,75	-	-
10,0	7,76	2,36	1,50	5,11
20,0	8,51	3,00	1,65	5,07
30,0	9,33	3,59	1,80	5,03
40,0	10,40	3,68	2,01	4,98
50,0	10,70	4,14	2,07	4,97

(a) Valores de medidas de pH das soluções cinéticas.

TABELA 4 - Efeito da concentração hidrogeniônica sobre a constante de velocidade  $k_{\psi}$  em tampão formiato 0,01molar, a 50°C, para os compostos p-MFD e 2,4 MFED.

=====			
$10^3 k_{\psi} \cdot s^{-1}$			
-----			
pH	$10^4 [H^+], M$	p-MFD	2,4-MFED
-----			
3,20	6,30	121,0	8,16
3,40	3,98	78,0	4,46
3,60	2,50	51,0	3,00
3,80	1,58	31,0	2,19
4,00	1,00	18,0	1,38
4,20	0,63	12,0	1,11
4,40	0,40	7,0	0,63
=====			

Tabela 5 - Efeito da variação da concentração de NaDP sobre a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do p-MFD, a 50°C.

$10^2 \cdot [\text{NaDP}], \text{M}$	$10^3 \cdot k_{\psi m} \cdot \text{s}^{-1}$ teórico	$10^3 \cdot k_{\psi m} \cdot \text{s}^{-1}$ experimental	pH(a)
2,5	-	4,68	4,70
2,8	-	4,87	4,78
3,0	-	5,22	4,84
3,5	-	6,18	4,96
4,0	8,39	8,39	5,06
5,0	15,62	15,13	5,22
6,0	16,17	16,14	5,38
7,0	15,50	14,94	5,50
8,0	15,04	16,24	5,58
10,0	14,08	14,61	5,69
12,0	14,24	14,32	5,73
15,0	14,39	13,68	5,76

(a) Valores de pH obtidos a partir da curva da Figura 17 (Anexos)

Tabela 6 - Efeito da variação da concentração de NaDP sobre a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do 2,4-MFED, a 50°C.

$10^2 \cdot [\text{NaDP}], \text{M}$	$10^3 \cdot k_{\psi m} \cdot \text{s}^{-1}$ teórico	$10^3 \cdot k_{\psi m} \cdot \text{s}^{-1}$ experimental	pH(a)
2,5	-	0,739	4,50
2,8	0,928	0,923	4,74
3,1	1,89	2,23	4,90
3,2	2,05	2,24	4,94
3,5	2,25	2,17	5,05
4,0	2,18	2,01	5,20
5,0	2,01	1,86	5,36
6,0	1,72	1,72	5,48
7,0	1,50	1,53	5,56
8,0	1,39	1,48	5,60
10,0	1,22	1,23	5,65
12,0	1,17	1,12	5,65
15,0	1,08	0,968	5,65

(a) Valores de pH obtidos a partir da curva da Figura 18 (Anexos)

Tabela 7 - Efeito da variação da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do p-MFD, em NaDP 0,08M, a 50°C.

=====						
$10^2 \cdot k_{\psi m} \cdot s^{-1}$						
-----						
$10^2 \cdot [NaCl], M$	$a_{Na^+}$	$[Na^+]_w$	Experimental	(a) Teórico	(b) Teórico	(c) pH
=====						
0	0,037	0,045	2,57	2,98	3,31	5,36
0,5	0,040	0,049	2,13	2,87	3,15	5,36
1,0	0,042	0,052	1,99	2,77	3,00	5,36
2,0	0,048	0,061	1,90	2,60	2,79	5,35
5,0	0,067	0,087	1,71	2,08	2,17	5,34
10,0	0,100	0,134	1,56	1,59	1,60	5,32
20,0	0,163	0,233	1,46	1,12	1,07	5,29
50,0	0,348	0,544	1,32	0,756	0,681	5,18
=====						

(a) Considerando atividade de sódio em água.

(b) Considerando concentração de sódio em água.

(c) Valores de pH das soluções cinéticas.

Tabela 7a - Efeito da variação da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade  $k_{\psi m}$  para a hidrólise ácida do p-MFD, em NaDP 0,08M, a 50°C.

=====			
$10^2 \cdot k_{\psi m} \cdot s^{-1}$			
$10^2 \cdot [NaCl], M$	Experimental	Teórico(a)	Teórico(b)
=====			
0	2,57	2,62	2,80
0,5	2,13	2,53	2,67
1,0	1,99	2,44	2,54
2,0	1,90	2,29	2,36
5,0	1,71	1,83	1,84
10,0	1,56	1,40	1,36
20,0	1,46	0,993	0,915
=====			

(a) Considerando atividade de sódio em água.

(b) Considerando concentração de sódio em água.

Tabela 9 - Valores de  $K_s$  estimados com correção e sem correção da concentração de  $[Na^+]_w$  para a correspondente atividade.

$10^2 \cdot [NaCl], M$	$K_s$	
	(a)	(b)
0	2,6	3,2
0,5	2,2	2,7
1,0	2,1	2,6
2,0	2,1	2,8
5,0	2,4	3,2
10,0	3,0	4,3
20,0	4,5	7,3
50,0	7,4	16,5

(a) Considerando atividade de sódio (correção).

(b) Considerando concentração de  $[Na^+]_w$  (sem correção).

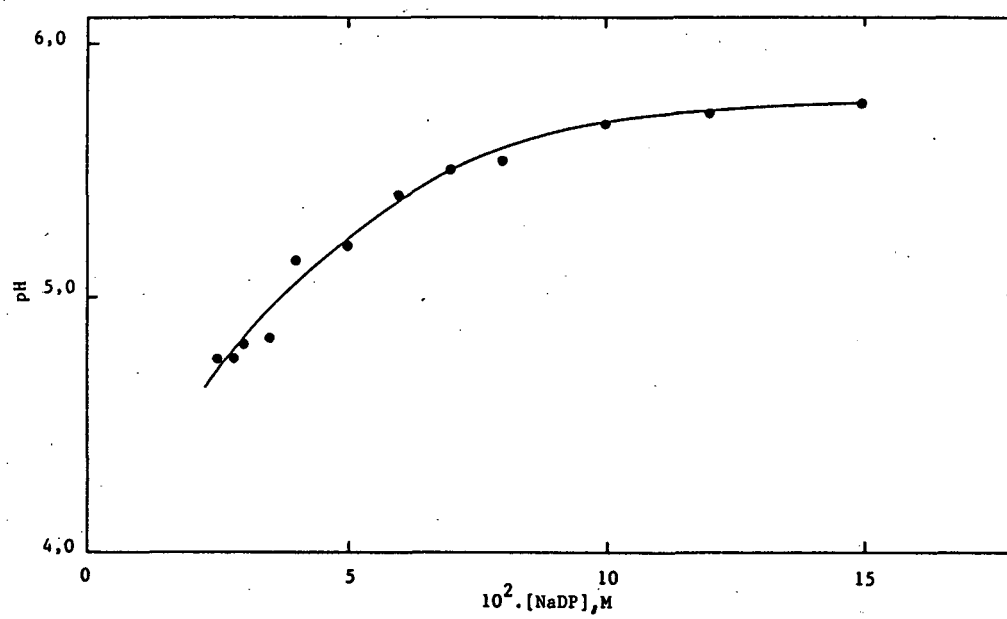


Figura 17 - Variação do pH versus a concentração de NaDP para a hidrólise ácida do p-MFD, a 50°C.



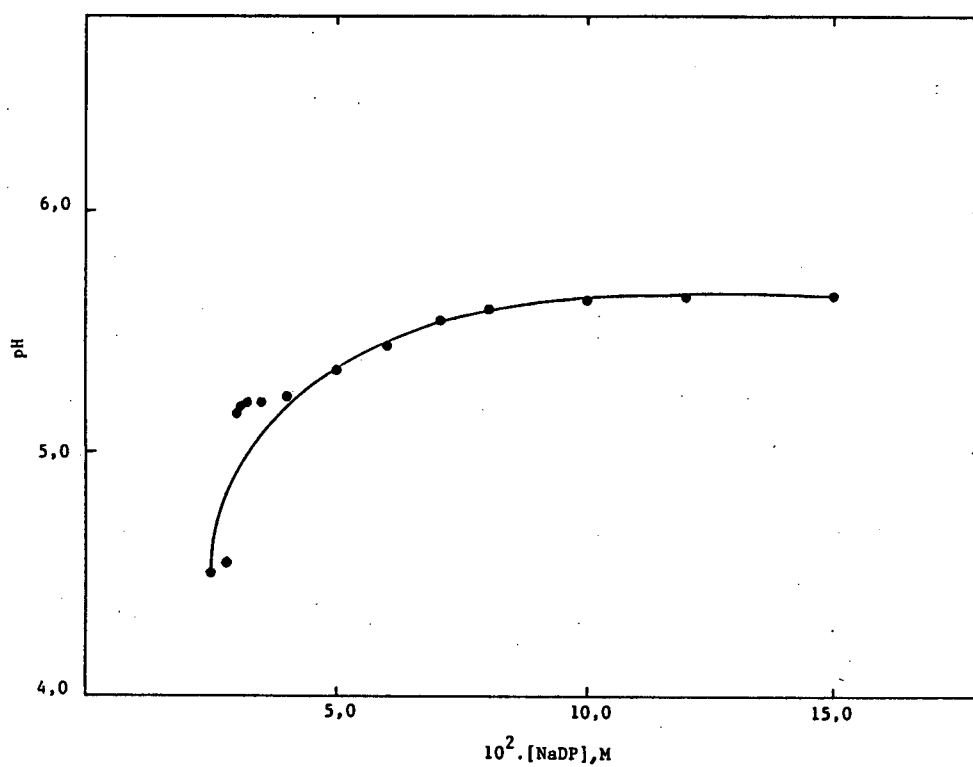


Figura 1B - Variação do pH versus a concentração de NaDP para a hidrólise ácida do 2,4-MFED, a 50°C.