

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

TESE DE DOUTORADO

ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ÉSTERES ARÍLICOS E ANIDRIDO
BENZÓICO EM PRESENÇA DE DODECANOATO DE SÓDIO E
SULFOBETAÍNAS

VERA LÚCIA AZZOLIN FRESCURA

ORIENTADOR: FARUK NOME

FLORIANÓPOLIS- SC

1995

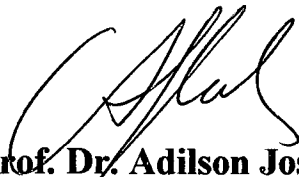
**ESTUDO DA REAÇÃO DE HIDRÓLISE DE ÉSTERES ARÍLICOS
E ANDRIDO BENZÓICO EM PRESENÇA DE DODECANOATO
DE SÓDIO E SULFOBETAÍNAS**

VERA LÚCIA AZZOLIN FRESCURA

**ESTA TESE FOI JULGADA APROVADA NA SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Orientador




Prof. Dr. Adilson José Curtius
Coordenador

Banca Examinadora:



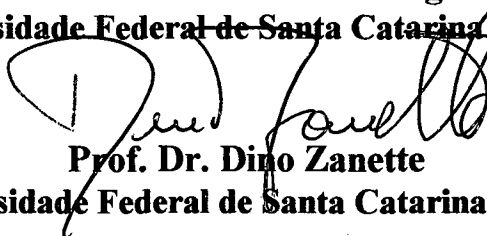
Prof. Dr. Hernan Chaimovich
Universidade de São Paulo- USP



Prof. Dr. Iolanda Cuccovia
Universidade de São Paulo - USP



Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC



Prof. Dr. Dino Zanette
Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC



Prof. Dr. Eduardo Stadler
Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC

À minha família e
à Antonieta (“in memorium”)

AGRADECIMENTOS

À Faruk Nome pela orientação, incentivo, confiança, paciência e ensinamentos transmitidos ao longo desses anos de convivência, que foram fundamentais à realização do trabalho e ao meu próprio amadurecimento pessoal e profissional.

À banca examinadora por sua participação.

Ao prof. Clifford A. Bunton pelo seu apoio e colaboração na execução das medidas de RMN.

Aos professores Dino Zanette e Dilma Marconi pela amizade, paciência e valiosas colaborações. Ao Dino, ainda, o meu sincero reconhecimento por sua imensurável força de trabalho.

À todos os colegas e amigos dos laboratórios 303 e 305, pelo companheirismo, apoio e solidariedade.

Aos funcionários da secretaria da Pós-graduação, Departamento de Química e bibliotecárias, sempre prestativos e alegres.

Ao Jaime por todo o seu amor, carinho e apoio incondicional.

Aos meus pais.

À CAPES, CNPq e FINEP pelo suporte financeiro.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Micelas	1
1.2 - Micelas mistas	8
1.3 - Ligação de íons em micelas zwitteriônicas	14
1.4 - Catálise micelar	17
1.5 - Micelas funcionais	23
1.6 - Objetivos	31
CAPÍTULO 2 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
2.1 - Materiais	33
2.2 - Métodos	33
2.2.1 - Preparação de substratos	33
2.2.2 - Preparação das soluções	34
2.2.3 - Cinéticas	35
2.2.4 - Medidas de concentração micelar crítica	35
2.2.4.1 - Método tensiométrico	35
2.2.4.2 - Método condutivimétrico	36
2.2.5 - Determinação do grau de ionização micelar	38
2.2.6 - Determinação de pK_a na ausência de surfactante	38
2.2.7 - Determinação do pH_{app} em misturas de SB3-n + SDOD	41
2.2.8 - Dados espectroscópicos de RMN	42
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS	43
3.1 - Caracterização físico-química do sistema micelar misto formado por	

SDOD + SB3-n	43
3.1.1 - Concentração micelar crítica e grau de dissociação	43
3.1.2 - Medidas de pH_{app} em misturas de SDOD + SB3-n	46
3.2 - Resultados cinéticos	55
3.2.1 - Reações em micelas de sulfobetâinas	55
3.2.2 - Hidrólise básica em presença de micelas mistas	59
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO.....	67
4.1 - Concentração micelar crítica	67
4.2 - Grau de ionização micelar	77
4.3 - pH aparente	79
4.4 - Dados de RMN	82
4.5 - Modelo cinético	86
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	110
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
APÊNDICES	123

ÍNDICE DE FIGURAS

- FIGURA 1-Representação simplificada de estruturas organizadas formadas por surfactantes em diferentes meios..... 2
- FIGURA 2 - Representação esquemática de vários modelos para a estrutura micelar..... 5
- FIGURA 3 - Micrografias eletrônicas de espécimes agregadas em soluções aquosas de CTABr.(a)[CTABr] = $2,75 \times 10^{-3}$ M; (b) [CTABr] = $1,4 \times 10^{-3}$ M, [NaBr] = 0,5 M; (c)[CTABr] = $1,4 \times 10^{-2}$ M, [NaBr] = 0,5 M..... 6
- FIGURA 4 -Valores de CMC para misturas de surfactantes. Os pontos graficados são experimentais, a linha sólida é prevista pelo modelo de micela mista não ideal, e as linhas pontilhadas corresponde à previsão para mistura ideal. (a) $C_{10}(OCH_2CH_2)_4$ OH + SDS, $\beta = - 3,6$; (b) SB3-12 + surfactante aniônico (vermelho F3B), $\beta = - 4,7$ 13
- FIGURA 5 -Estrutura molecular de surfactantes zwitteriônicos: (a) N-hexadecil-N,N-dimetilamôniopropanato (carboxibetaína), (b) N-hexadecil - N, N - dimetilamônioetilsulfito (sulfobetaina), (c)N-hexadecil-N,N-dimetilamôniopropanosulfonato,SB3-16, (sulfobetaina), (d)3-hexadecilglicero fosfatidil colina (lisiPC). 16
- FIGURA 6 -Modelo esquemático de micela zwitteriônica onde está apresentada a região dipolar de espessura S, o raio da calota positiva R_A e o raio da calota negativa R_B 18
- FIGURA 7 - Esquema de reação para a clivagem de ésteres por micelas funcionalizadas nucleofilicamente..... 26
- FIGURA 8 - Gráfico de tensão Superficial em função do logaritmo da concentração de SB3-12 + SDOD. Fração molar de SDOD

- de 0,2, pH = 9,06, 25,0 °C..... 37
- FIGURA 9 - Gráfico da condutividade específica versus concentração de dodecanoato de sódio, pH = 9, 00, 25,0 °C..... 39
- FIGURA 10 - Efeito da fração molar de SDOD em misturas de SDOD e SB3-14 sobre o espectro de absorção do DPA. Em condições que $[SDOD] + [SB3-14] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH = 9,05 e a 25,0 °C..... 48
- FIGURA 11 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e sobre a razão $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-10] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05, 25,0 °C 51
- FIGURA 12 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e sobre a razão $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-12] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05, 25,0 °C..... 52
- FIGURA 13 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e sobre a razão $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-14] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,06, 25,0 °C..... 53
- FIGURA 14 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e sobre a razão $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-16] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05, 25,0°C..... 54
- FIGURA 15 -Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do DNPA em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,1$ M, em 0,01 M tampão borato , pH 9,06 e a 25,0 °C; (O) SB3-10, (□) SB3-12, (▲) SB3-14, (●) SB3-16..... 60
- FIGURA 16 - Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do DNPO em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,1$ M, tampão borato 0,01 M , pH 9,06 e a 25,0 °C;

(○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16..... 61

FIGURA 17 - Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do Bz_2O em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,1$

M, tampão borato 0,01 M, pH 9,06 e a 25,0 °C; (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16..... 62

FIGURA 18 -Valores de constantes de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise do DNPA em misturas equimolares de SB3-n +

SDOD, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C, (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16..... 64

FIGURA 19 - Valores de constantes de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise do DNPO em misturas equimolares de SB3-n +

SDOD, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25 °C, (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16..... 65

FIGURA 20 - Valores de constantes de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise do Bz_2O em misturas equimolares de SB3-n +

SDOD, em 0,01 M tampão borato, pH = 9,06 e a 25,0 °C, (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16..... 66

FIGURA 21 - Gráfico da condutividade específica versus concentração total de surfactante, para uma mistura de SB3-12 + SDOD, fração

molar de SDOD de 0,6, pH = 9,00, 25,0 °C..... 68

FIGURA 22 -Valores de CMC para a mistura de SDOD e SB3-10.

(●) dados experimentais, (---) prevista pela teoria regular para um $\beta = -2,4$, (—) prevista para misturas ideais..... 72

FIGURA 23 -Valores de CMC para a mistura de SDOD e SB3-12.

(●) dados experimentais, (---) prevista pela teoria regular para um $\beta = -3,5$, (—) prevista para misturas ideais..... 73

FIGURA 24 -Valores de CMC para a mistura de SDOD e SB3-14.

(●) dados experimentais, (---) prevista pela teoria regular

- para um $\beta = -4,5$, (—) prevista para misturas ideais..... 74
- FIGURA 25 - Valores da fração molar de monômeros de SDOD (X_{SDOD}), na CMC, em função da fração molar total de SDOD para a mistura de SB3-14 + SDOD. pH = 9,06, 25,0 °C. (●) solução regular, (...) solução ideal..... 76
- FIGURA 26 - Valores para os deslocamentos químicos de ^1H (ppm) do SB3-14 em presença de 0,10 M de SDOD com o aumento da concentração de SB3-14. D_2O , pD = 11,40..... 87
- FIGURA 27 -Valores para os deslocamentos químicos de ^1H (ppm) do SDOD (0,10 M) com o aumento da concentração de SB3-14. D_2O , pD = 11,40..... 88
- FIGURA 28 -Valores para as contribuições pela reação com OH^- e SDOD na velocidade observada para a hidrólise do DNPA em misturas de SDOD+SB3-10..... 98
- FIGURA 29 -Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPA em misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,1 \text{ M}, 0,01 \text{ M}$ tampão borato, pH = 9,06 25,0 °C. (O) SB3-10; (□) SB3-12; (△) SB3-14; (●) SB3-16..... 104
- FIGURA 30 - Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPO em misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,1 \text{ M}$. pH=9.06,tampão borato 0.01 M, 25,0 °C. (O) SB3-10; (□) SB3-12; (△) SB3-14; (●) SB3-16..... 105
- FIGURA 31 -Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do Bz_2O em misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,1 \text{ M}$. Os símbolos representam uma média entre os valores para SB3-10; SB3-12; SB3-14 e SB3-16. pH=9.06,tampão borato 0.01 M, 25,0 °C..... 106

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Valores de constantes catalíticas de velocidade ($k_c \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para alguns surfactantes funcionalizados na clivagem do PNPA e do PNPH obtidos em pH 7,95.....	29
TABELA 2 - Valores de concentração micelar crítica e de grau de ionização em função da fração molar de SDOD em misturas de [SDOD] + [SB3-n] = 0,1 M , em 0,01 M de tampão borato, pH = 9,06.	44
TABELA 3 - Valores de concentração micelar crítica em função da fração molar de SDOD em misturas de SDOD + SB3-n = 0,1 M, em 0,01 M de tampão borato, pH = 9,06.....	45
TABELA 4 - Valores de pH_{app} , estimados pelo BDA, para a mistura de SDOD e SB3-12, em condições que [SDOD]/[SB3-12] = 1, tampão borato 0,01M, pH=10,04 e 25,0 °C.....	50
TABELA 5 - Valores de constante de velocidade observada da hidrólise básica do DNPA em presença de SB3-n, 0,01 M de tampão borato pH 9,06 e a 25,0 °C.....	56
TABELA 6 - Valores de constante de velocidade observada da hidrólise básica do DNPO em presença de SB3-n, 0,01 M de tampão borato pH 9,06 e a 25,0 °C.....	57
TABELA 7 -Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise básica do Bz ₂ O em presença de SB3-n, em 0,01 M de tampão borato pH 9,06 e a 25,0 °C.....	58
TABELA 8 -Valores para os deslocamentos químicos de ¹ H (ppm) do SDOD, em D ₂ O, pD = 11,4 e 25,0 °C.....	83
TABELA 9 - Valores para os deslocamentos químicos de ¹ H (ppm) do SB3-14, em D ₂ O, pD = 11,4 e 25,0 °C.....	85
TABELA 10-Valores de constantes de velocidade de segunda ordem (k'_{DOD}), calculadas a partir da equação 28.....	107

ÍNDICE DE APÊNDICES

APÊNDICE 1 - Espectro de RMN do octanoato de 2,4-dinitrofenila	123
APÊNDICE 2 - Espectro de absorção no IV do octanoato de 2,4-dinitrofenila	124
APÊNDICE 3 - Valores de pH_{app} estimados pelo DPA na superfície micelar de misturas de $[SB3-n] + [SDOD] = 0,10$ M, tampão borato 0,010 M, $pH = 9,06$ e a $25,0$ °C.....	125
APÊNDICE 4 - Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do DNPA em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] =$ 0,10 M, tampão borato 0,01 M , pH 9,06 e a $25,0$ °C.....	126
APÊNDICE 5 - Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do DNPO em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] =$ 0,10 M, tampão borato 0,01 M , pH 9,06 e a $25,0$ °C.....	127
APÊNDICE 6 - Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do Bz_2O em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] =$ 0,10 M, tampão borato 0,01 M , pH 9,06 e a $25,0$ °C.....	128
APÊNDICE 7 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise do DNPA em misturas onde $[SB3-n]/[SDOD] = 1$, tampão borato 0,01 M, $pH = 9,06$ e a $25,0$ °C.....	129
APÊNDICE 8 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise do DNPO em misturas onde $[SB3-n]/[SDOD] = 1$, tampão borato 0,01 M, $pH = 9,06$ e a $25,0$ °C.....	130
APÊNDICE 9 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise do Bz_2O em misturas onde $[SB3-n]/[SDOD] = 1$, tampão borato 0,01 M, $pH = 9,06$ e a $25,0$ °C.....	131
APÊNDICE 10-Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPA em misturas de $[SDOD] + [SB3-n] =$ 0,10 M, em tampão borato 0,01 M, $pH = 9,06$ e em $25,0$ °C..	132

APÊNDICE 11-Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD})
na hidrólise do DNPO em misturas de [SDOD] + [SB3-n] =
0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e em 25,0 °C.. 133

APÊNDICE 12-Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD})
na hidrólise do Bz₂O em misturas de [SDOD] + [SB3-n] =
0,10 M, em tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e em 25,0 °C.. 134

RESUMO

Foram determinados valores de concentração micelar crítica, grau de ionização micelar, α , e de pH aparente (pH_{app}) para misturas binárias de dodecanoato de sódio (SDOD) e sulfobetainas ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{N}^+\text{Me}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3^-$, SB3-n, $n = 10, 12, 14, 16$), em função do fração molar de SDOD. Os valores de pH_{app} , calculados usando o brometo de 1-dodecil-3-piridínio aldoxima como um indicador, diminuem com o aumento da fração molar de SDOD. Os valores de α aumentam com o aumento da fração molar de SB3-n.

Os sistemas mostraram sinergismo na formação da micela mista. Usando a teoria da solução não ideal, foram determinados valores para os parâmetros de interação molecular para a formação das micelas mistas de $\beta = -2.4$, $\beta = -3.4$ e $\beta = -4.5$, para as misturas de SDOD + SB3-10, SDOD + SB3-12 e SDOD + SB3-14, respectivamente.

Foram estudadas a hidrólise do acetato e octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNPA e DNPO respectivamente) e do anidrido benzóico (Bz_2O) em presença de soluções aquosas de SDOD e misturas de SDOD e SB3-n. Micelas de sulfobetainas são inibidores moderados da hidrólise desses compostos. Surpreendentemente, as misturas de SDOD e SB3-n são catalisadores mais eficientes do que o SDOD sozinho. Para uma concentração total de surfactante de 0,1 M, os valores de constante de velocidade de primeira ordem passam através de um máximo em uma fração molar de SDOD de cerca de 0,5 para o DNPA e DNPO e de 0,8 para o Bz_2O . Esses máximos na velocidade são ajustados quantitativamente para a reação do OH^- e do íon dodecanoato postulando-se que as micelas de sulfobetainas aumentam a nucleofilicidade do íon carboxilato. Baseado na espectroscopia de ^1H NMR

para a mistura de SDOD e SB3-14, esse efeito na velocidade é atribuído ao decréscimo na hidratação e emparelhamento de íon sofrido pelo íon dodecanoato nas micelas mistas. Embora a incorporação do íon dodecanoato na sulfobetaina diminua a reação pela diluição desse na micela, a inibição é superada pela ativação nucleofílica do íon dodecanoato.

ABSTRACT

Fractional micellar ionization, α , critical micelle concentrations and apparent pH values (pH_{app}) have been measured for binary mixtures of sodium dodecanoate (SDOD) and sulfobetaines ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \text{N}^+\text{Me}_2 (\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3^-$, SB3-n, $n = 10, 12, 14, 16$), as a function of mole fraction of SDOD. The values of pH_{app} , calculated by using 1-dodecylpyridinium-4-aldoxime bromide as probe, decreased with the increase in mole fraction of SDOD. Values of α increased with the increase of mole fraction of SB3-n.

The systems showed synergism in mixed micelle formation. Using nonideal solution theory, values for the molecular interaction parameters for mixed micelle formation of $\beta = -2.4$, $\beta = -3.4$ and $\beta = -4.5$, were determined for SDOD + SB3-10, SDOD + SB3-12 and SDOD + SB3-14 mixtures, respectively.

The hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl acetate and octanoate (DNPA and DNPO respectively) and benzoic anhydride (Bz_2O) were studied in aqueous solutions in the presence of SB3-n and mixtures of SDOD and SB3-n. Sulfobetaine micelles are moderate inhibitors of the hydrolysis of these compounds. Surprisingly, mixtures of SDOD and SB3-n are more efficient as catalysts than SDOD alone. For 0.1 M total surfactant first order rate constants of hydrolyses go through maxima at mole fraction of SDOD of ca. 0.5 for DNPA and DNPO and 0.8 for Bz_2O . These rate maxima are fitted quantitatively in terms of reactions of OH^- and dodecanoate ion on the assumption that sulfobetaines micelles increase the nucleophilicity of the carboxylate ion. This rate effect is ascribed to decreased hydration and ion-

pairing of the dodecanoate ion in the mixed micelles, based on ^1H NMR spectrometry in mixtures of SDOD and SB3-14. Therefore incorporation of dodecanoate ion in SB3-n slows reaction by "dilution" in the micelle but this inhibition is offset by activation of the nucleophilic dodecanoate ion.

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

v	- volume da cadeia parafínica do surfactante
l	- comprimento da cadeia parafínica totalmente estendida
a	- área ocupada pelo grupo hidrofílico do surfactante
CTABr	- brometo de hexadeciltrimetilamônio
SDS	- dodecil sulfato de sódio
SDOD	- dodecanoato de sódio
DOD	- íon dodecanoato
SB3-n	- n-álquil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato
DNPA	- acetato de 2,4-dinitrofenila
DNPO	- octanoato de 2,4-dinitrofenila
Bz ₂ O	- anidrido benzóico
DPA	- brometo de 1-dodecil-3-piridíniaaldoxima
BDA	- brometo de (2-hidroxi-4-nitro)benzil-N,N-dimetildodecilamônio
CMC	- concentração micelar crítica
CMC _{a(b)}	- concentração micelar crítica do surfactante A ou B
Y _{a(b)}	- fração molar de monômero do componente A ou B na CMC da mistura
X _{a(b)}	- fração molar micelar do componente A ou B na CMC da mistura
f _{a(b)}	- coeficiente de atividade do surfactante A ou B
χ _{a(b)}	- fração molar do surfactante A ou B
β	- parâmetro de interação entre os surfactantes A ou B
α	- grau de dissociação micelar
S ₁ e S ₂	- coeficientes angulares das curvas no gráfico de condutância específica versus concentração molar do surfactante, acima e

abaixo da CMC

pK_{app}	- pK_a aparente
λ_{max}	- valor do comprimento de onda correspondente ao máximo de uma banda de absorção
δ	- deslocamento químico
RMN	- ressonância magnética nuclear
DSS	- (3-trimetilsilil)-propano ssulfonato de sódio
V	- volume molar do surfactante
[Dn]	- concentração de surfactante micelizado
P_s	- coeficiente de partição do substrato entre as duas pseudo fases
K_s	- constante de incorporação de um substrato neutro
V_M	- volume parcial molar da região de reação na pseudo fase micelar
k_{obs}	- constante de velocidade observada experimentalmente
k_0	- constante de velocidade de primeira ordem para a hidrólise espontânea do substrato
k_w	- constante de velocidade de segunda ordem da reação do substrato com o OH^- na fase aquosa
k_{OH}	- constante de velocidade de segunda ordem da reação do substrato com o OH^- na fase micelar
k'_{DOD}	- constante de velocidade de segunda ordem da reação do substrato com o íon dodecanoato na fase aquosa
k_{DOD}	- constante de velocidade de segunda ordem da reação do substrato com o íon dodecanoato na fase micelar

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- Micelas

Surfactantes são moléculas anfifílicas em cuja estrutura molecular existem duas regiões com características distintas, uma hidrofóbica e outra hidrofílica.¹ Estas moléculas podem associar-se formando uma variedade de possíveis micro-estruturas que dependem da estrutura, da concentração e da composição do sistema, tais como micelas esféricas, cilíndricas, globulares e discoidais, vesículas, lipossomas, microtúbulos, bicamadas, micelas invertidas e microemulsões.^{1,2} A Figura 1 mostra, de uma forma simplificada, alguns exemplos de estruturas organizadas formadas por surfactantes em diferentes meios.³

Essas associações constituem microfases possuindo regiões semelhantes a óleos e grandes áreas interfaciais¹. Muitos processos biológicos e industriais utilizam suas propriedades interfaciais. Em processos biológicos, os anfifílicos continuamente transformam-se de uma microestrutura para outra em resposta às delicadas variações em concentração, pH, força iônica e temperatura. Em conjunção com as proteínas eles formam “super associações”, que mediam e controlam processos vitais.² Em aplicações industriais, tais como a utilização de anfifílicos como sistemas transportadores de medicamentos, o objetivo do uso do agregado anfifílico é para que a estrutura com a droga incorporada, mantenha sua integridade sob condições adversas e,

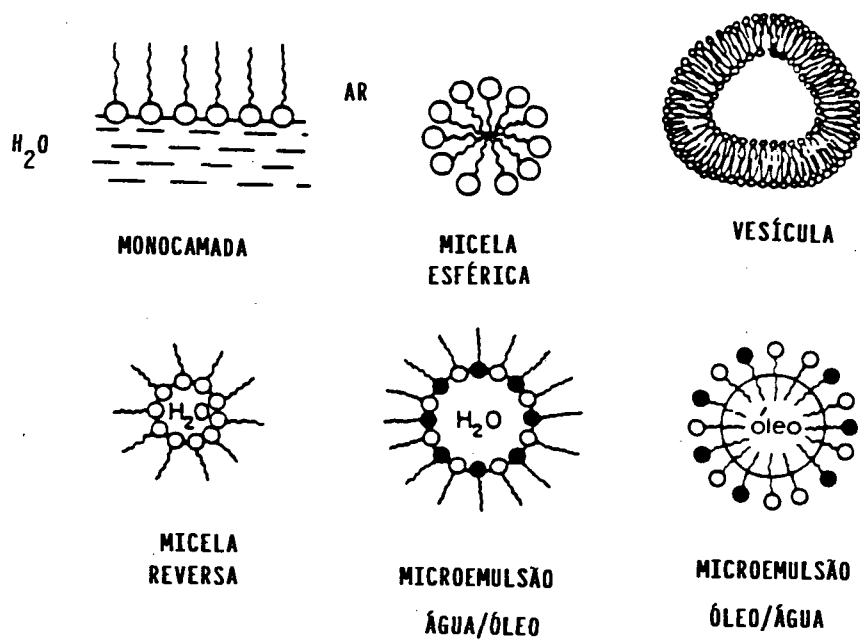


Figura 1 - Representação simplificada de estruturas organizadas formadas por surfactantes em diferentes meios.³

então, transforme-se ou disperse-se no local onde pretende-se que a droga seja liberada.^{2a}

Através do conceito de parâmetro de empacotamento pode-se relacionar a estrutura molecular do surfactante com a forma da associação formada preferencialmente. O parâmetro de empacotamento é uma medida da curvatura local na interface agregado-solvente e ignora interações entre partículas. É definido como v/la , onde v corresponde ao volume da cadeia parafínica, l ao comprimento da cadeia totalmente estendida e a à área ocupada por grupo hidrofílico. O parâmetro de empacotamento prediz a formação de micelas esféricas para $v/la < 1/3$, micelas cilíndricas polidispersas quando $1/3 < v/la < 1/2$, micelas na forma de discos, vesículas ou bicamadas quando $1/2 < v/la < 1$ e micelas inversas para $v/la > 1$.^{4,5} A aplicabilidade do conceito desse parâmetro pode ser exemplificada para o dodecil sulfato de sódio (SDS). Para este surfactante $v \approx 350 \text{ \AA}^3$, $l \approx 16 \text{ \AA}$, $a \approx 60 \text{ \AA}^2$, e o valor de 0,34 encontrado para a razão v/la pertence ao intervalo de valores que prevê a formação de micelas esféricas. Essa previsão é confirmada por medidas de espalhamento de nêutrons e de raio X, que também sugerem forma esférica para micelas de SDS, quando em solução aquosa diluída e na ausência de sal.⁶

Pode-se dividir as micelas em diversos subgrupos, de acordo com as características eletrostáticas do grupo polar do monômero, como catiônicas, aniônicas, zwitteriônicas e não iônicas.¹

Vários modelos estruturais de micelas foram propostos por diferentes pesquisadores; com base em resumos dos conhecimentos ganhos de extensivos experimentos referentes a medidas de espalhamento de luz, nêutrons e raio X, medidas de NMR, auto difusão por marcação radioativa e simulações de dinâmica molecular. Entre os muitos modelos micelares, destacam-se aqueles com forma esférica de Hartley⁷, Stigter⁸ e Grueen⁹, e os

modelos em forma de "cacho de uvas" de Menger¹⁰, de "bloco" de Fromherz¹¹ e de "rede" de Dill-Flory.¹² A Figura 2 mostra esquemas dos modelos idealizados por esses autores.

Recentes desenvolvimentos na área de microscopia eletrônica de criotransmissão e de aumento de vídeo tem expandido a habilidade de diretamente "visualizar" estruturas de anfífilicos,^{4,13,14} como pode ser observado na Figura 3, onde micrografias mostram espécimes agregadas formadas em soluções aquosas de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr). A Fig. 3a mostra pequenas micelas esféricas formadas em solução diluída de CTABr, e em 3b, também em solução diluída de CTABr porém na presença de NaBr, as micelas crescem unidirecionalmente resultando em estruturas alongadas semelhantes a fios. Enquanto que para uma mesma concentração de NaBr, Figura 3c, observa-se que o peso molecular médio das micelas dependente da concentração de surfactante.¹³

As micelas iônicas são globulares ou esféricas, quando em baixas concentrações de sais, mas elas tornam-se semelhantes a bastões para concentrações de sais que excedam um valor limite quando a concentração de micelas é finita. Tais transições de forma induzida por sais, em micelas iônicas é conhecida ocorrer para vários surfactantes catiônicos e aniônicos.¹⁵⁻¹⁸

Não existe consenso de uma estrutura detalhada para as micelas e os dados experimentais descritos na literatura estão de acordo com um modelo aproximadamente esférico, quando em solução diluída de surfactante, com as seguintes características:³

- i - Um núcleo formado por cadeias parafínicas que podem ter tamanhos compreendidos entre 8 a 18 átomos de carbono, orientadas radialmente com certo grau de desorganização.³
- ii - Uma região conhecida como camada de Stern com uma espessura aproximada ao diâmetro do grupo polar do surfactante, contendo além dos gru-

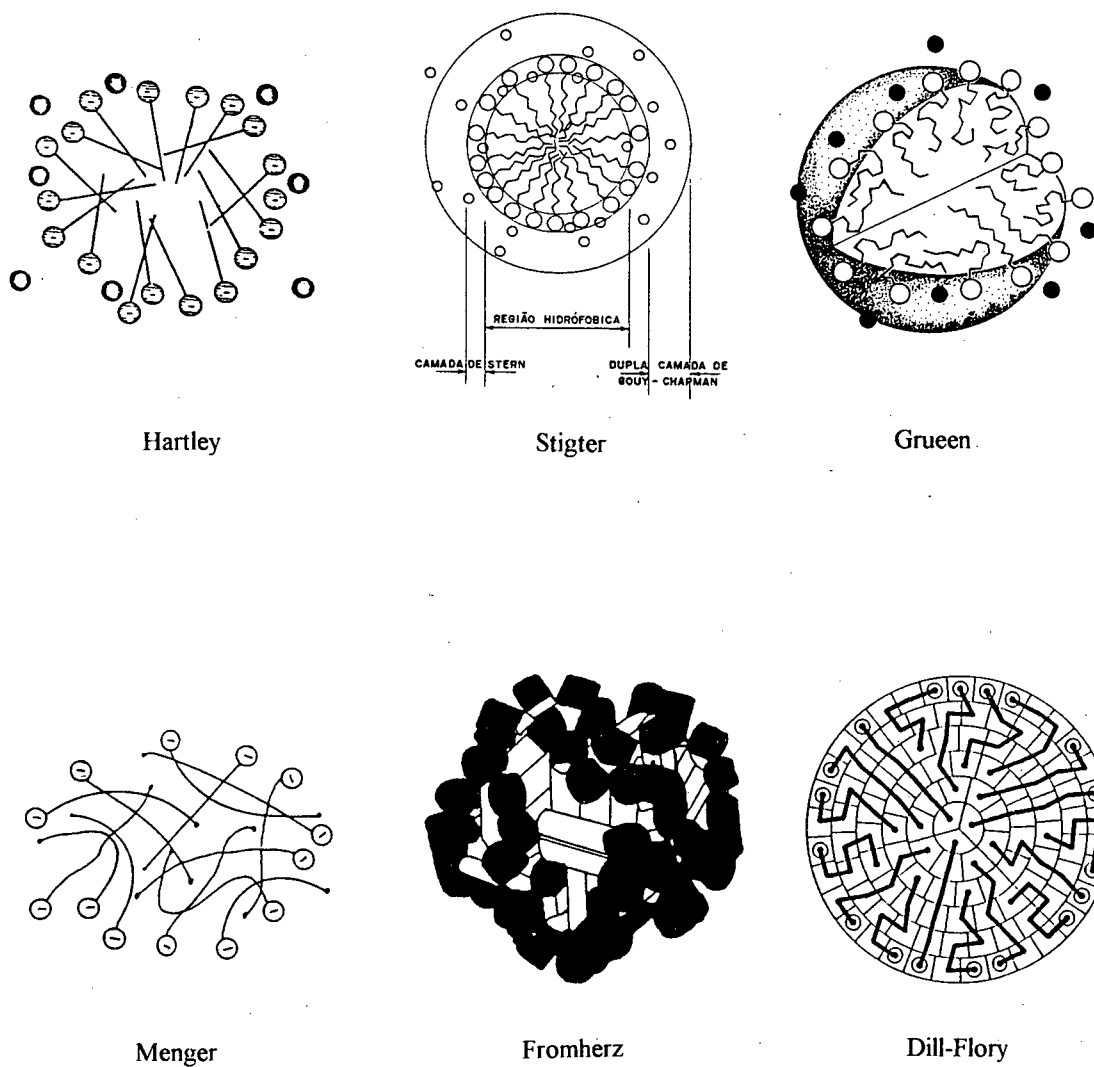


Figura 2- Representações esquemáticas de vários modelos de estrutura micelar.

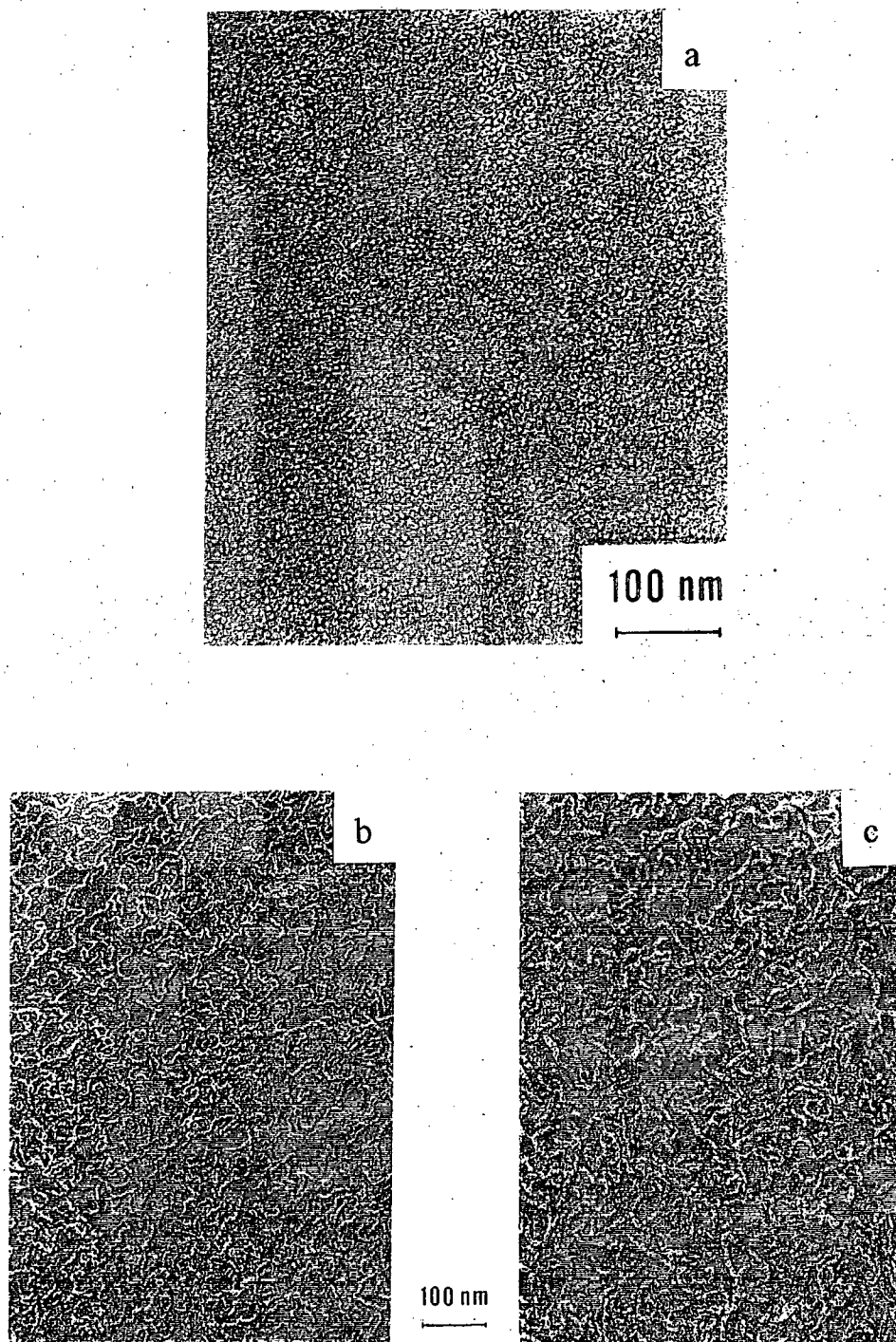


Figura 3- Micrografias Eletrônicas de agregados em soluções aquosas de CTABr. (a) $[CTABr] = 2,75 \times 10^{-3} \text{ M}$; (b) $[CTABr] = 1,4 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[NaBr]=0,5 \text{ M}$; (c) $[CTABr] = 1,4 \times 10^{-2} \text{ M}$, $[NaBr]= 0,5 \text{ M}$

pos polares, uma alta concentração local de contra-íons, na ordem de 3 a 5 M.³ Água livre preenche os espaços remanescentes e provavelmente está em contato com o primeira e até a segunda metileno adjacentes ao grupo hidrofílico e porções da cadeia parafina que periodicamente prolonga-se parcialmente do núcleo para a camada de Stern,¹⁹ conferindo à superfície micelar a chamada “aspereza dinâmica”. Os contra-íons estão livres para moverem-se dentro da camada e para trocar rapidamente com contra-íons da fase aquosa.^{1,3}

iii - Uma dupla camada elétrica difusa, chamada de Gouy-Chapmann, que contém os contra-íons restantes e se estende até na fase aquosa.^{1,3}

A formação de micelas pode ser detectada através de medidas da variação de propriedades físicas em função da concentração do surfactante. Tensão superficial, condutividade, espalhamento de luz, pH e solubilidade são as propriedades mais utilizadas. O início da formação do agregado é definido através da brusca variação da propriedade analisada, em função da concentração de surfactante, cuja concentração é denominada de concentração micelar crítica (CMC).¹ O número de moléculas de surfactantes que se agregam para formar as micelas é chamado de número de agregação. A estrutura, número de agregação e CMC são dependentes da estrutura da cadeia parafínica, do tipo de contra-íons, da temperatura e da presença de aditivos sejam orgânicos ou inorgânicos.¹

Termodinamicamente a formação de micelas é geralmente interpretada em termos do modelo de pseudofase no qual a CMC corresponde ao limite máximo de solubilidade do monômero na fase aquosa. Na CMC ocorre a "separação de uma pseudofase coloidal" constituída por agregados uniformemente distribuídos através da solução¹.

1.2 - Micelas mistas

Produtos comerciais contendo tenso-ativos geralmente consistem de misturas de surfactante porque podem ser produzidos a um custo relativamente menor do que quando constituídos com um único componente.²⁰

Em soluções contendo misturas a tendência de formar agregados pode ser substancialmente diferente daquela de soluções contendo somente um surfactante. Exemplos de tais agregados podem ser micelas, precipitados e monocamadas.²⁰

Em muitas aplicações, misturas de surfactantes dessimilares podem exibir propriedades superiores aos produtos constituídos por um único surfactante, devido a interações sinérgicas entre as moléculas. Por exemplo, se o processo de interesse for adsorção do surfactante em sólidos, a eficiência depende somente da composição e da concentração dos monômeros, mas não das propriedades micelares. Por outro lado, a solubilização de aditivos orgânicos na fase micelar, depende da composição micelar.²⁰

O comportamento de soluções contendo micelas mistas é comumente aproximado pelo uso do modelo de pseudofase. O equilíbrio de monômeros e micelas é considerado ser análogo ao equilíbrio vapor- líquido em uma mistura de líquidos ideal, ou seja, em ambos os casos uma fase diluída com pouca interação entre os componentes está em equilíbrio com uma fase concentrada na qual as interações podem ser significativas.²⁰

Surfactantes com estruturas semelhantes misturam-se idealmente porque os micro-ambientes nas micelas mistas são semelhantes a aqueles das micelas formadas por um único surfactante.^{21,22} A composição da mistura pode ser modelada através das Equações (1) e (2), onde CMC refere-se à concentração total de monômeros do componente A e do B; CMC_a e CMC_b

correspondem aos valores de CMC dos componentes individuais; Y_a e Y_b são as frações molares de monômeros dos componentes A e B, e X_a e X_b são as frações micelares de A e B, e, portanto, $Y_a + Y_b = 1$ e $X_a + X_b = 1$.

$$\text{CMC} = \text{CMC}_a \text{CMC}_b / (Y_a \text{CMC}_b + Y_b \text{CMC}_a) \quad (1)$$

$$\text{CMC} = \text{CMC}_a X_a + \text{CMC}_b X_b \quad (2)$$

Na CMC a relação entre a fração molar do monômero e a fração molar micelar é dada pela Equação:

$$X_a = Y_a \text{CMC} / \text{CMC}_a \quad (3)$$

Para aplicar as Eqs. 1-3 não é necessário conhecer as propriedades físicas da mistura. Se a CMC e a concentração de cada surfactante em solução é conhecida, as Eqs. 1 e 3 podem ser combinadas com os balanços materiais para calcular a concentração da cada surfactante na forma monomérica e micelar e prever os valores de CMC das misturas.²⁰

Entretanto, muitas misturas de surfactantes com diferentes tipos de grupos hidrofílicos mostram um comportamento não ideal. Por exemplo, a CMC de uma mistura de surfactantes aniônico e catiônico é consideravelmente menor do que aquela prevista pela Eq. 1. O desvio negativo é induzido pela atração eletrostática entre os grupos hidrofílicos de cargas opostas.²⁰ Por outro lado, interações antagônicas, em misturas de surfactantes com uma cadeia de hidrocarboneto e seu correspondente formado com uma cadeia de fluorcarboneto exibem desvios positivos da idealidade.²³

Os desvios da idealidade em misturas binárias de surfactantes têm sido tratados usando uma aproximação para uma solução regular com a

inclusão de um parâmetro ajustável, β , desenvolvido por Rubingh.²⁴ Na teoria da solução regular, o coeficiente de atividade a_a de um surfactante A envolvido em misturas onde ocorrem interações intermoleculares difere de sua concentração C_a por um fator que corresponde a um coeficiente de atividade f_a , relacionado com a fração molar X_b do outro surfactante B na micela mista por:²⁵

$$f_a = a_a/C_a = \exp \beta X_b^2 \quad (4)$$

O parâmetro β é constante, adimensional e relaciona as interações na micela mista da seguinte forma:²⁵

$$\beta_{ab} = N (W_{aa} + W_{ab} + W_{bb}) / RT \quad (5)$$

onde N corresponde ao número de Avogadro, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta; W_{aa} e W_{bb} representam as energias livres de interação entre as moléculas nas micelas puras, e W_{ab} é a interação entre as duas espécies na micela mista.²⁵

β é um indicativo do grau de interação entre os dois surfactantes. Um valor negativo para esse parâmetro implica num desvio negativo da idealidade, ou seja, interações atrativas; quanto mais negativo é o valor de β , maior é a atração. Um β positivo implicará em interações repulsivas.²⁵ Em geral tem-se encontrado que as interações entre os pares binários de surfactante aumentam na ordem catiônicos/não iônicos, aniônicos/não iônicos e aniônicos/catiônicos. Para os sistemas zwitteriônicos/aniônicos elas podem variar amplamente desde as de um sistema catiônico/não iônico até aquelas de sistemas aniônico/catiônico.²⁰

Pelo modelo de pseudofase a concentração micelar crítica de uma solução mista de surfactante relaciona-se com os valores de CMC dos componentes quando puros (CMC_a e CMC_b) através da Equação:^{24,25}

$$\frac{1}{CMC} = \frac{\chi_a}{f_a CMC_a} + \frac{\chi_b}{f_b CMC_b} \quad (6)$$

Onde, χ_a e χ_b correspondem às frações molares dos surfactantes A e B, respectivamente. Os coeficientes de atividade dos surfactante envolvidos na mistura, f_a e f_b , segundo a Eq. 4, relacionam-se com as frações molares dos surfactantes na micela mista, X_a e X_b , da seguinte forma: $f_a = \exp[\beta X_a^2]$ e $f_b = \exp[\beta(1-X_a)^2]$. Se β , CMC_a , CMC_b e X_a são conhecidos para uma dada χ_a , a CMC da solução mista pode ser calculada através da Eq. 6. Para misturas que comportam-se idealmente $\beta = 0$ e $f_a = f_b = 1$.

A obtenção dos valores de X_a na concentração micelar crítica torna-se possível através da resolução iterativa para X_a da relação:^{24,26}

$$X_a^2 \ln [\chi_a CMC / X_a CMC_a] = (1-X_a)^2 \ln [\chi_b CMC / (1-X_a) CMC_b] \quad (7)$$

Os valores de X_a assim obtidos quando substituído diretamente na Eq. 8 permite-nos obter um valor médio para o parâmetro de interação, β .

$$\beta = \frac{\ln (CMC \chi_a / CMC_a X_a)}{X_b^2} \quad (8)$$

Conhecendo-se X_a e β a Eq. 6 pode, então, ser usada para calcular os valores de CMC para as soluções mistas.

Em princípio este modelo não permite prever os valores teóricos da composição das fases ou da CMC das misturas a partir das concentrações totais como na teoria para soluções ideais. É necessário dispor de valores experimentais de CMC para determinar o parâmetro empírico β . Então o modelo pode prever o equilíbrio entre monômero e micela, na concentração micelar crítica, para qualquer outra composição do sistema.²⁴

Este tratamento tem sido usado como modelo para ajustar dados experimentais de CMC para uma grande variedade de sistemas mistos que mostram desvios negativos da idealidade.^{20,24-28} Os valores médios para β encontrados na literatura para experimentos realizados em temperatura aproximadamente ambiente e sem adição de eletrólitos são de -2,7 para sistemas catiônicos/não iônicos, -3,4 para aniônicos/não iônicos e -19 para catiônicos/aniônicos.²⁰ A Figura 4 mostra dois exemplos de misturas de surfactantes que exibem desvios do comportamento ideal.

A justificativa para a teoria está baseada na observação de que um simples valor de β é suficiente para ajustar os dados, para uma larga variação da composição de mistura. Também pelo fato de que na generalização do modelo para sistemas com multicomponentes, os valores de CMC medidos em sistemas ternários concordam com aqueles previstos pelo modelo, quando utiliza-se valores de β determinados independentemente em sistemas binários.²⁰

Estes modelos, solução ideal e solução regular, são limitados aos cálculos das CMC do sistema misto e à determinação da composição do equilíbrio entre o monômero e a micela, na concentração micelar crítica.^{20,24}

Uma teoria mais recente, onde as interações são consideradas com

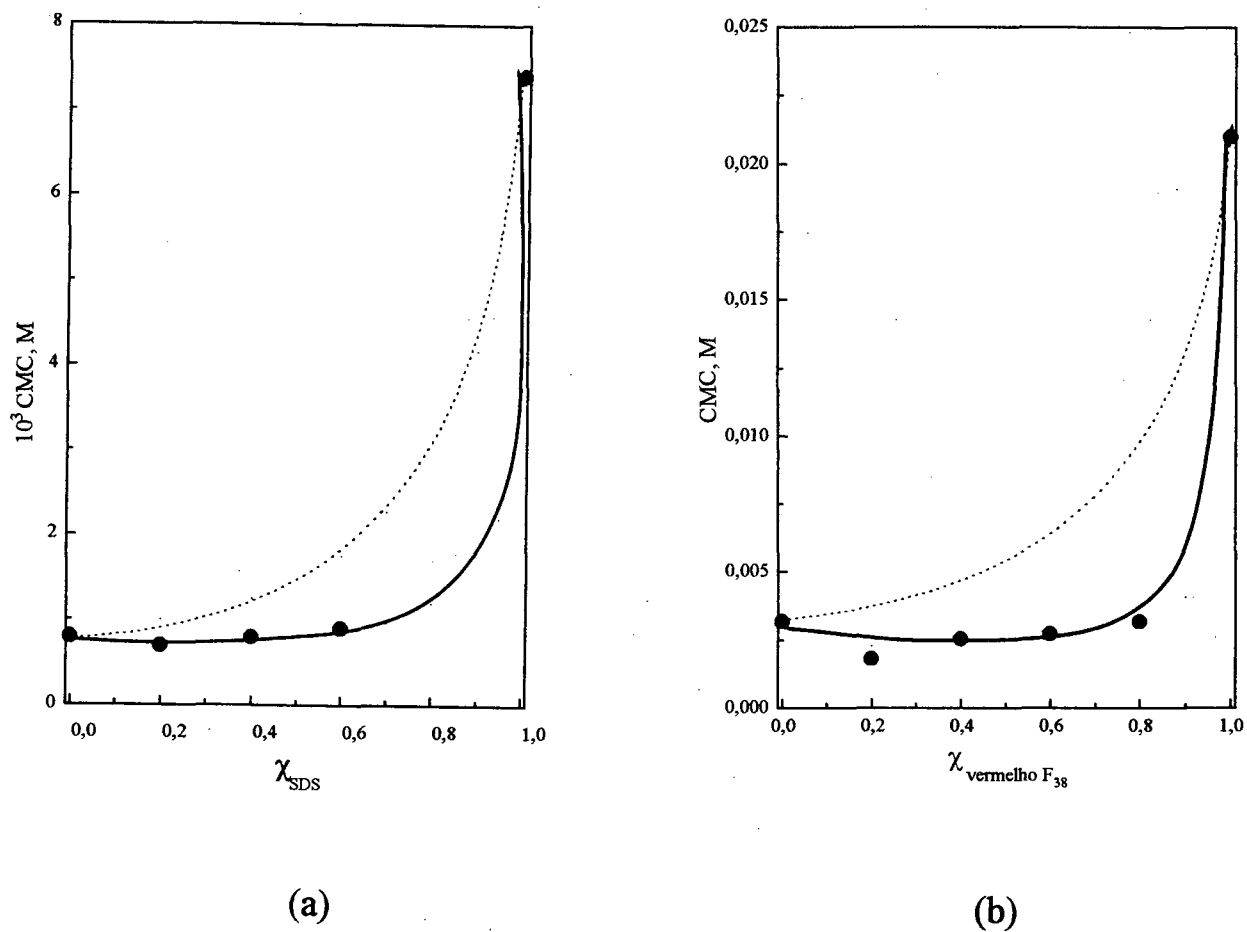


Figura 4- Valores de CMC para misturas de surfactantes. Os pontos graficados são experimentais, a linha sólida é prevista pelo modelo de micela mista não ideal, e as linhas pontilhadas correspondem à previsão para mistura ideal. (a) $\text{C}_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH} + \text{SDS}$,²⁴ $\beta = -3,6$ (b) SB3-12 + surfactante aniônico (vermelho F3B),²⁵ $\beta = -4,7$.

mais detalhes é a "teoria molecular". É aplicada para soluções micelares mistas, capaz de descrever e prever uma série de propriedades micelares. A "teoria molecular" consiste de uma mistura de "descrições termodinâmicas" de soluções micelares mistas com um modelo molecular de micelização mista. O elemento central da formulação teórica é a energia livre de micelização mista (g_{mic}). O modelo de micelização é utilizado para computar as contribuições dos vários fatores físico-químicos que determinam o valor de g_{mic} : O modelo molecular incorpora os efeitos da estrutura e composição dos surfactantes, e condições da solução nos fatores físicos-químicos os quais controlam a formação e crescimento micelar misto.²⁹⁻³¹

Apesar da complexidade e do número de parâmetros termodinâmicos envolvidos na teoria molecular, especificamente, a expressão derivada para a CMC de misturas é idêntica àquela expressão derivada por Rubingh no contexto do modelo de separação de pseudofase usando a teoria da solução regular e um parâmetro empírico de interação.³¹

1.3- Ligação de íons em micelas zwitteriônicas

Agentes tenso ativos que apresentam na mesma molécula grupos ácidos e básicos são geralmente chamados de surfactantes anfotéricos. Os surfactantes anfotéricos podem ser de dois tipos: os surfactantes pertencentes ao primeiro tipo comportam-se praticamente como um surfactante catiônico em uma solução ácida e agem como um surfactante aniônico em uma solução alcalina. Como um exemplo desse tipo pode-se citar o ácido α -aminoláurico. Os surfactantes do segundo tipo existem como um zwitteriônico através de um amplo intervalo de pH, e são denominados zwitteriônicos.³² Alguns

exemplos de estruturas moleculares de surfactantes zwitteriônicos encontram-se na Fig. 5.

Apesar das interfaces zwitteriônicas serem formalmente neutras são utilizadas técnicas cinéticas e de supressão de fluorescência para demonstrar que sulfobetainas podem adsorver íons especificamente e que podem ser deslocados da interface por adição de eletrólitos. Para micelas de N-hexadecil-N-N-dimetil amônio propanosulfonato (SB3-16), Bunton e col.³³ determinaram a seguinte ordem de afinidade, $\text{Br}^- = \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$, resolvendo a equação de Poisson-Boltzmann para o sistema. Os autores estimaram a concentração aniônica na superfície da micela de SB3-16 como sendo 20 vezes maior do que na fase aquosa quando as espécies iônicas são Br^- e Cl^- , 10 vezes quando é o F^- e cerca de 3 vezes para o OH^- . Já Chaimovich e col.³⁴ obtiveram resultados semelhantes, com a diferença que a afinidade do íon Br^- pela micela de SB3-16 é maior do que a do íon Cl^- .

Na tentativa de generalizar o fenômeno de interação de íons com interfaces zwitteriônicas, encontram-se na literatura vários trabalhos que descreveram interfaces do tipo do SB3-16, onde as cargas positivas dos monômeros estão situadas mais próximas do centro hidrofóbico da micela, como pseudocatiônicas,³⁵⁻³⁸ ou seja, estas tem comportamento semelhante a interfaces catiônicas e interfaces invertidas do tipo de fosfatidilcolina (PC) onde a carga negativa está mais próxima da região hidrofóbica, como pseudoaniônicas.³⁹

A racionalização de um modelo que explique os fenômenos que regem o aumento de concentração e troca iônica de íons nessas interfaces foi proposto por Politi e col.³⁶. No modelo os autores consideram o compartimento dipolar da interface zwitteriônica como um condensador esférico, com as cargas determinadas pela posição média das cargas positivas e negativas dos monômeros na interface micelar. Nesse modelo o potencial

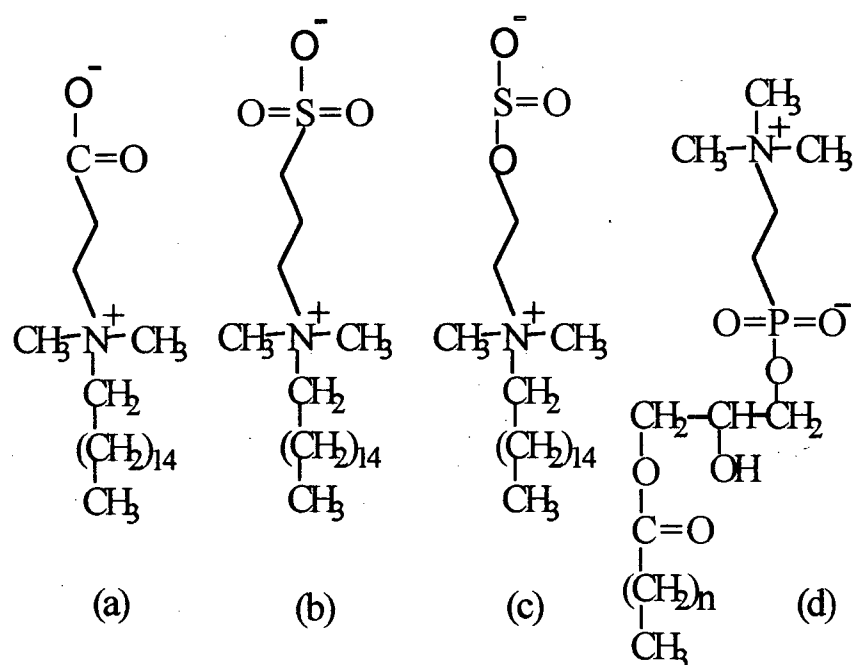


Figura 5 - Estrutura molecular de surfactantes zwitteriônicos: (a) N-hexadecil-N,N-dimetilamôniopropanoato (carboxibetaina), (b) N-hexadecil-N,N-dimetilamônioetilsulfito (sulfitobetaina), (c) N-hexadecil-N,N-dimetilamôniopropanosulfonato, SB3-16, (sulfobetaina), (d) 3-hexadecilglicerofosfatidil colina (lisiPC)

externo à interface micelar é nulo e na região entre as cargas positivas e negativas existe um potencial alto, o qual, caracteriza esta região como concentradora de íons.³⁶ Portanto, baseando-se no modelo do condensador esférico, considerando a região dipolar da micela zwitteriônica como a sobreposição de duas esferas concêntricas carregadas com cargas opostas, a micela zwitteriônica pode ser esquematizada como mostrada na Fig. 6.

Os mesmos autores desenvolveram um tratamento matemático baseado em cálculos eletrostáticos simplificados para o modelo do condensador esférico.⁴⁰ Observaram que, em condições que a força iônica da solução é zero, o potencial externo da superfície de uma micela zwitteriônica é nulo e o potencial da região dipolar é máximo. Ao aumentar a concentração de um eletrólito inerte na solução ocorre uma acumulação de íons na região dipolar que é responsável por uma alteração no potencial da superfície. Observa-se que a acumulação observada de íons na região dipolar é puramente eletrostática, sendo decorrente da neutralização do potencial da calota interna e advém diretamente das previsões do modelo.⁴⁰

1.4-Catálise micelar

O termo catálise micelar, utilizado há muito tempo, surgiu para definir uma área de conhecimento relacionada com fenômenos de aceleração ou de inibição da velocidade de reações químicas para reações que ocorrem em presença de surfactantes. Tem-se observado aumento da velocidade de reação por fatores de até 10^6 . Por exemplo, a reação entre benzimidazol e heptanoato de p-nitrofenila é acelerada por um fator de 80000 quando em presença de CTABr.⁴¹

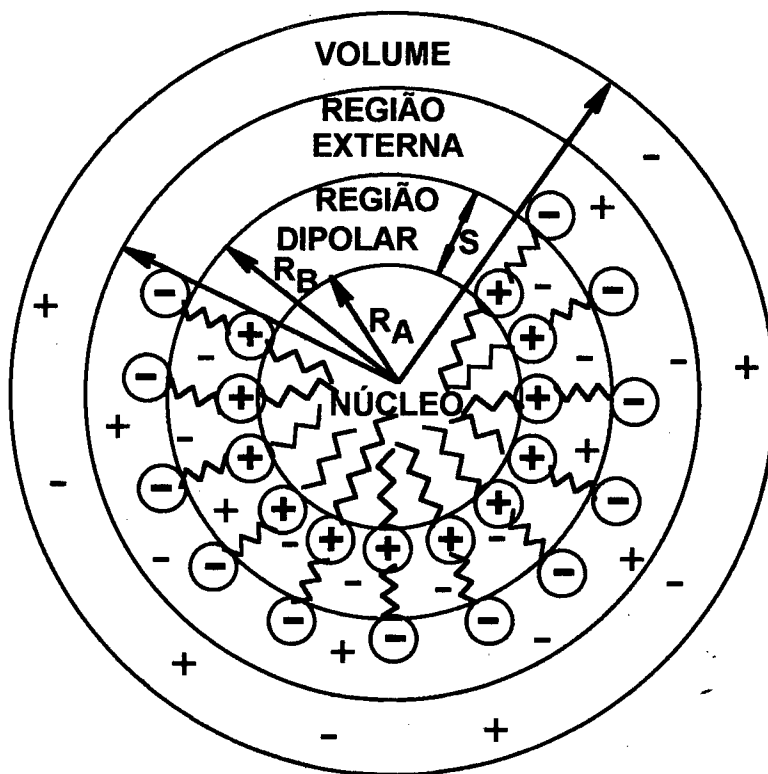


Figura 6 - Modelo esquemático de micela zwitteriônica onde está apresentada a região dipolar de espessura S , o raio da calota positiva R_A e o raio da calota negativa R_B . Está apresentada também, uma demonstração da concentração resultante de íons em cada região da interface micelar.⁴⁰

Um grande número de reações orgânicas cujo mecanismo é bem conhecido em solução aquosa, tem sido analisado em presença de micelas, e os resultados estão resumidos em livros e revisões.^{3,42-44} Qualitativamente, dois fatores importantes que afetam a velocidade das reações químicas são a variação da concentração local dos reagentes na pseudofase micelar e a variação da polaridade do microambiente onde as espécies reagem. O efeito de concentração local é atribuído ao aumento da concentração dos reagentes no pequeno volume da pseudofase micelar, devido à tendência dos substratos hidrofóbicos de serem solubilizados e a capacidade de atrair contraíons e repelir coíons na superfície carregada da micela. Este efeito exerce um papel importante na diminuição ou no aumento da velocidade das reações efetuadas em soluções micelares. Micelas foram denominadas de “micro-reatores” em analogia ao reator, recipiente adequado para desenvolver reações química na indústria.³

Os efeitos observados, devido à variação de micro-ambiente, quando o substrato passa do meio aquoso para o meio micelar, englobam mudanças de reatividade química, devido a maior microviscosidade e menor micropolaridade do interior da micela e da interface micelar, bem como efeitos pré-orientacionais da micela em solubilizar substratos em uma posição específica ou em possíveis interações eletrostáticas tais como estabilização dos estados de transição ou fundamental.

Relevantes modelos cinéticos descritos para tratar quantitativamente os dados de catálise em meio micelar, podem ser encontrados nos trabalhos de Menger e Portnoy⁴⁵ ; Bunton⁴⁶⁻⁴⁷ ; Berezin, Martinek e Col⁴⁸⁻⁵⁰ ; Romsted⁵¹ Quina e Chaimovich⁵².

Os tratamentos cinéticos baseiam-se no modelo de pseudofase proposto por Berezin e Martinek⁴⁸, que consideram que ocorre uma distribuição efetiva dos reagentes entre as pseudofases aquosa e micelar. A

reatividade em solução é expressada pela soma das contribuições das reações que ocorrem em ambas as pseudofases.

Assim, o ponto de partida para o tratamento cinético de uma reação bimolecular do tipo $A + B \rightarrow \text{Produtos}$, seria o de considerar que a velocidade total é dada por:

$$v = k_w [A]_w [B]_w + k_M [A]_M [B]_M \quad (9)$$

onde k_w e k_M representam as constantes de velocidade de segunda ordem nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente e os colchetes definem concentração em moles por litro de solução. Os subíndices w e M indicam fase micelar e fase aquosa, respectivamente. A velocidade total pode então ser estimada com o conhecimento das constantes de velocidade de segunda ordem e das concentrações dos reagentes em cada pseudofase. Da habilidade em estimar os valores das “concentrações locais”, fornecendo diferentes soluções para a equação de velocidade, originam as diversas teorias.

Um dos modelos mais utilizados e testados é o de pseudofase de troca iônica (PIE) desenvolvido por Romsted⁵¹ e, posteriormente, adaptado para reações em meio tamponado por Quina e Chaimovich⁵². O modelo permite analisar adequadamente os efeitos interfaciais sobre a velocidade de reações em sistemas tamponados e não tamponados, com substratos neutros e de carga oposta à micela, além de permitir a análise sob diferentes condições experimentais, tais como: efeitos salinos e da concentração de detergente.⁵²

Embora este modelo tenha sido adaptado para interpretar reatividade para diversas situações experimentais, inclusive em sistemas interfaciais mais complexos como microemulsões⁵³, vesículas⁵⁴, misturas de surfactantes⁵⁵ e complexos polímero-surfactante⁵⁶, apresenta limitações na sua concepção teórica, uma vez que postula a divisão entre íons ligados à interface

micelar e íons não ligados. Para isto define o grau de dissociação micelar, α , como uma constante que é independente da força iônica e concentração de surfactante, além de considerar que a reação ocorre numa região de composição uniforme na superfície micelar que é usualmente identificada como camada de Stern. Também não inclui qualquer contribuição da reação entre o substrato ligado à interface micelar e a concentração iônica da fase aquosa. Esses postulados, se contradizem às leis eletrostáticas que preveem a distribuição de íons ao redor da interface micelar, de forma que, α não apresenta um significado físico evidente.

A suposição de α constante não pode ser aplicada a sistemas que utilizam reagente que é o próprio contra-íon em altas concentrações e em caso que são muito hidrofílicos como HCO_2^- , OH^- e F^- , ou em presença de cosurfactantes como o n-butanol, que afetam a ligação do contra-íons na micela.³

As situações nas quais o modelo PIE “falha” tem sido extensivamente investigadas, principalmente através da reação de desidrocloração do DDT e seus derivados⁵⁷⁻⁶⁰ em presença de micelas catiônicas e altas concentrações de base ou na presença de surfactantes do tipo contra-íon reativo hidrofílico como o CTAOH. Para esses sistemas, o modelo PIE prevê que a altas concentrações de surfactantes a constante de velocidade observada para a reação alcance um patamar; o que experimentalmente não é verificado.

Os perfis de constante de velocidade observada vs. concentração de surfactante para estes casos extremos, inicialmente foram interpretados em termos de uma contribuição adicional, além da definida na Eq. 9, de um caminho catalítico através da reação na interface micela-água, representada pelo terceiro termo na equação de velocidade.^{57,58}

$$v = k_w[A]_w[B]_w + k_M[A]_M[B]_M + k_{M/w}[A]_{M/w}[B]_{M/w} \quad (10)$$

onde $k_{M/w}$ corresponde a constante de velocidade de segunda ordem para a reação na interface micela-água. Mais recentemente, estas “falhas” do modelo PIE têm sido tratadas quantitativamente admitindo-se variações no grau de dissociação determinados por condutimetria.^{59,61}

A adição de álcoois moderadamente hidrofóbicos diminuem a reação de substituição de ânions nucleofílicos com substratos não iônicos em presença de micelas catiônicas.^{62,63} Os dados experimentais obtidos para a reação de metil naftaleno-2-sulfonato com íons brometo em soluções micelares formados por n-butanol e CTABr ou CTAEBr são ajustados, introduzindo o conceito de α variável, e a correção admitindo a diluição da fase micelar devido a incorporação de álcool.^{62,63}

Um modelo alternativo baseado na equação de Poisson Boltzman (PEB), propõe a divisão da região interfacial de uma micela iônica em camada de Stern, onde os íons estão adsorvidos e cuja distribuição e concentração pode ser estimada utilizando a isoterma de Langmuir, e em dupla camada elétrica onde a distribuição e concentração de íons são obtidas resolvendo-se a equação de Poisson Boltzman. Com modificações para acomodar uma simetria adequada e interações específicas entre os íons. Esta equação relaciona a variação de potencial a partir da interface, com a concentração de íons.^{64,65} Este modelo difere do PIE, porque o PEB prediz uma variação exponencial na concentração de íons com a distância da superfície micelar.

O PEB também assume um elemento de volume da região onde ocorre a reação. Desta forma assume que a reação ocorre numa camada de espessura de $2,4 \text{ \AA}$, independente da natureza dos reagentes. O volume molar

calculado para a espessura de 2,4 Å é de 0,115 litros, cujo valor é menor do que aqueles usados para cálculos baseados no modelo de pseudofase, geralmente variando entre 0,14 a 0,37 litros.⁶⁵

Enquanto o PIE trata efeitos de interfaces carregadas sobre a velocidade de reações e mudanças de pKa sem considerar fatores como tamanho, forma, curvatura, interações entre agregados, influência da dupla camada elétrica ou magnitude do potencial da superfície, a resolução da PEB requer uma série de considerações a respeito da geometria, tamanho e propriedades dos agregados micelares, além de elaborados trabalhos computacionais. Apesar destas diferenças, os dois modelos apresentam resultados semelhantes na análise de efeitos micelares em reações bimoleculares.^{3,65,66.}

1.5- Micelas funcionais

A grande maioria dos estudos de catálise micelar para reações bimoleculares utiliza surfactantes quimicamente inertes e o efeito catalítico fundamenta-se principalmente no fenômeno de aumento de concentração dos reagentes no pequeno volume da camada de Stern. De outro lado, a inibição de reações bimoleculares é devido à incorporação de um dos reagentes na pseudofase micelar e exclusão do outro. Assim, pelo princípio de compartimentalização dos reagentes, micelas aniônicas inibem a reação de substratos orgânicos não iônicos com ânions, enquanto que micelas catiônicas aumentam a velocidade de reações nucleofílicas entre um substrato não iônico e o contra-íon do surfactante.³ Como exemplo, uma micela catiônica liga um éster carboxílico e atrai íons hidróxidos. Espera-se, então, que a saponificação

do éster ocorra mais rapidamente na presença de agregados micelares catiônicos do que na ausência deles.³

Uma vez que a incorporação na micela é essencial para que ocorra catálise, a concentração em cada pseudofase pode ser descrita por um coeficiente de partição para as espécies neutras e pela constante de troca iônica para reações envolvendo íons.³ Para promover a catálise é necessário aumentar a hidrofobicidade do catalisador e do substrato ou, alternativamente, *ligar o reagente catalisador covalentemente na superfície micelar.*

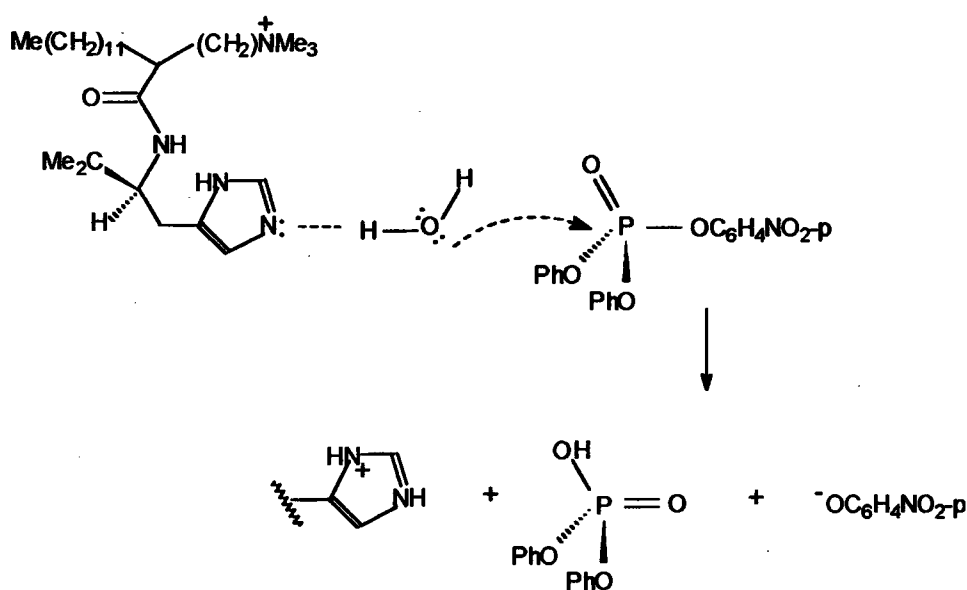
Surfactantes contendo grupos reativos junto ao grupo polar, formam agregados chamados de micelas funcionais ou comicelas se misturados com surfactantes inertes, onde com substratos totalmente ligados a velocidade da reação aumentará com o aumento da fração molar do surfactante funcional na micela. Micelas funcionais com grupos nucleofílicos ou básicos, tais como imidazol, oximato, amino, hidróxido, tiol ou carboxilato, ligados quimicamente ao grupo polar de surfactantes catiônicos foram extensivamente estudados como reagentes eficientes em reações de desfosforilação,⁶⁷⁻⁷⁰ desacetilação,⁷¹⁻⁷⁸ substituição e adição nucleofílica.^{68,69,73,79}

Uma motivação para estudar tais sistemas é porque podem servir como modelo para mimetizar proteínas globulares. Por essa razão as micelas funcionalizadas podem servir como modelos refinados para estudar catálise enzimática. Sendo assim, os grupos funcionais mais explorados geralmente são aqueles encontrados nos sítios ativos de enzimas e suas propriedades catalíticas são testadas em hidrólise de ésteres ativados, mais usualmente alcanóatos de p-nitrofenila⁷¹⁻⁷⁸ ou ésteres de fosfatos.⁶⁷⁻⁷⁰

Geralmente as reações em micelas funcionais envolvem o ataque nucleofílico pelo grupo reativo, e muitas vezes intermediários covalentes podem ser espectroscopicamente detectados ou quimicamente capturados. Isto foi verificado na reação entre o surfactante funcionalizado N^{α} -

Miristoilhistidina ($C_{13}H_{27}CO \cdot NH \cdot CH \cdot (COOH)CH_2 \cdot IM$) e o acetato de p-nitrofenila. O anel imidazol (IM) é acetilado e o intermediário N-acetilado é isolado por coluna cromatográfica e identificado através da absorção exibida em 248 nm.⁷⁵ É conhecido que derivados de N-acetil-imidazol absorvem numa região de $\lambda_{max} = 245-248$ nm, a formação destes intermediários resultaria num aumento de absorbância nesta região do espectro seguido de seu suave desaparecimento.^{80,81} Para a mesma reação utilizando o surfactante análogo, $C_{16}H_{33}N^+(Me)_2CH_2 \cdot IM$, o intermediário acetilado não se acumula apreciavelmente (somente detecta-se pequeno e temporário aumento na absorbância a 248 nm) indicando que a desacetilação é mais rápida do que no caso do Miristoilhistidina.⁷⁵

As micelas funcionais podem agir também via catálise básica geral no ataque da água sobre um substrato (Esq. 1). Um exemplo para deste tipo de comportamento foi postulado para reações de defosforilação em surfactantes derivados da L-histidina funcionalizados com imidazol, onde o valor de 2,5 encontrado para o efeito isotópico de solvente, sugere que o mecanismo de catálise básica geral é mais importante do que a catálise nucleofílica.⁸²



Esquema 1

A Figura 7 mostra um esquema de reação⁸³ estabelecido para a clivagem de um éster (S) por micelas contendo grupos nucleófilos (NuH). Um equilíbrio de associação normalmente rápido é seguido por um ataque nucleofílico, resultando na expulsão de um fragmento alcóolico (P_1 (H)) e na acilação do surfactante. O surfactante acilado pode ser desacetilado (P_2) pela água e o reagente de partida restabelecido. Observa-se que a primeira reação refere-se à etapa de acilação e a segunda a uma etapa de desacetilação. Esta última é muito importante pois, se a desacetilação é um processo rápido, então o sistema funciona como um verdadeiro catalisador. Por outro lado, se esse processo for lento, o sistema é simplesmente um bom transferidor estequiométrico de acila.⁸³

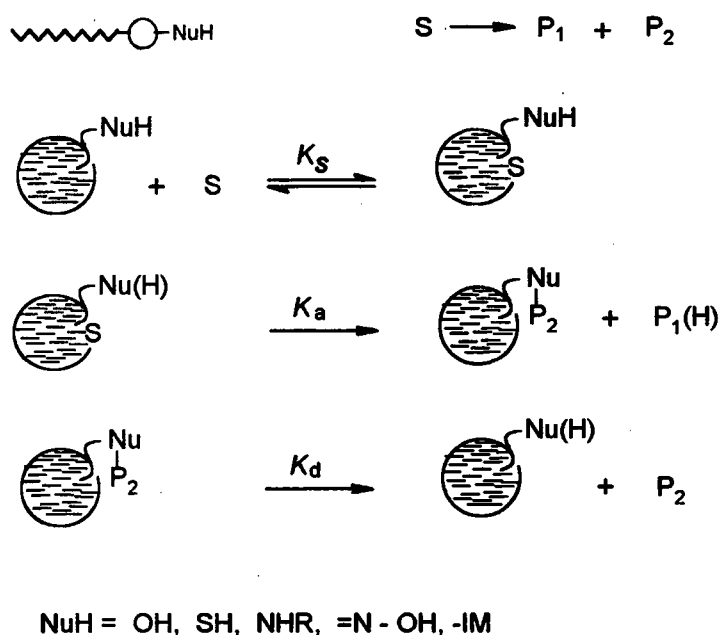
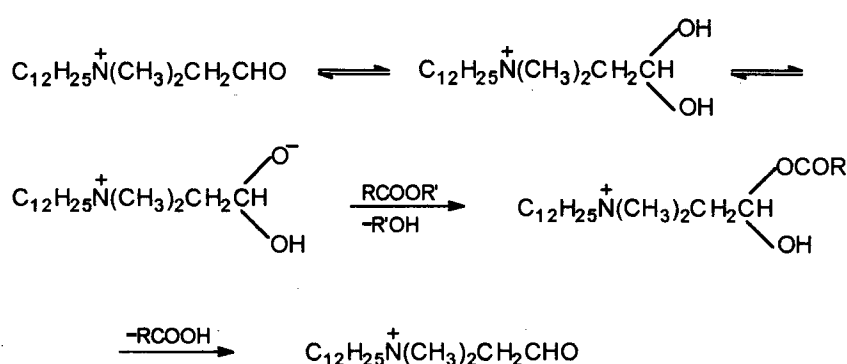


Figura 7- Esquema de reação para a clivagem de ésteres por micelas funcionalizadas nucleofílicamente.

Um exemplo de uma regeneração rápida para uma micela funcional é encontrado nas reações com um diol-geminado micelizado, formado por um grupo aldeído e uma longa cadeia parafínica, ligados a um nitrogênio quaternário (Esq.2). O fato de que o substrato, 3-nitro-4-acetoxibenzeno sulfonato de sódio, ser completamente hidrolisado mesmo quando ele está em excesso em relação ao surfactante, é explicado somente considerando-se a etapa determinante da velocidade como sendo a acilação com posterior rápida regeneração do catalisador.⁸⁴



Esquema 2

Examinando a eficiência deste surfactante funcional, diol-geminado (Esq. 2), na hidrólise do difenilfosfato de p-nitrofenila, Menger⁸⁴ encontrou um aumento de 1800 vezes na constante de velocidade observada em relação àquela na ausência do surfactante; uma velocidade máxima de hidrólise de 210 vezes maior do que no surfactante não funcionalizado, brometo de dodecil trimetil amônio e uma catálise 21 vezes mais efetiva do que aquela encontrada em presença do surfactante $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ sob condições idênticas.

Um exemplo relevante de micelas funcionais é a do "catalisador bifuncional": se a micela contém grupos nucleofílicos juntamente com grupos

que possam transferir prótons existe uma forte expectativa de encontrar grandes velocidades para a deacetilação através de um processo concertado de ataque nucleofílico e transferência de prótons. Tais processos concertados são bem estabelecidos em reações enzimáticas, mas evidências em sistemas micelares são muito menos efetivas. No entanto, um modelo de reações enzimáticas interessante desenvolvido simultaneamente por Moss e col.⁸⁵ e Tonelatto e col.⁷⁰ correspondia a um surfactante bifuncional micelizado contendo os grupos imidazol e hidroxietil, escolhido como um modelo para a quimiotripsina em reações com alcenoatos de p-nitrofenila. É importante salientar que o mecanismo da catálise da quimiotripsina é a ativação básica por um grupo imidazol pertencente ao resíduo de Histidina-57, da porção hidroxila no resíduo de serina-195. O oxigênio da última, é o nucleófilo que ataca o grupo carbonila do substrato.

Comparações entre os dados cinéticos obtidos para sistemas monofuncionalizados com aqueles relativos ao sistema bifuncionalizado (Tab.1) mostram que o efeito cinético catalítico do surfactante bifuncionalizado (IV) e do monofuncionalizado com imidazol somente (III), são substancialmente similares indicando que o grupo imidazol é o sítio nucleofílico efetivo em ambos os casos.⁸³

Para obter informações acerca do sítio de acilação (N ou O) da micela bifuncional, foram medidas as variações espectrais na região entre 230 - 270 nm. As variações de absorbâncias na região de 245-248 nm sugerem que um derivado N-acil imidazol se acumula, durante a reação com o PNPA, no caso do (III) e que isto não ocorre no caso de (IV) ou de misturas de (I) e (III).^{70,86} Estas observações e o isolamento do surfactante bifuncional (IV) O-acilado por Moss e col.,^{87,88} excluem a possibilidade de uma reação concertada.

O mecanismo sugerido para micelas bifuncionais (Esq. 3) envolve a acilação

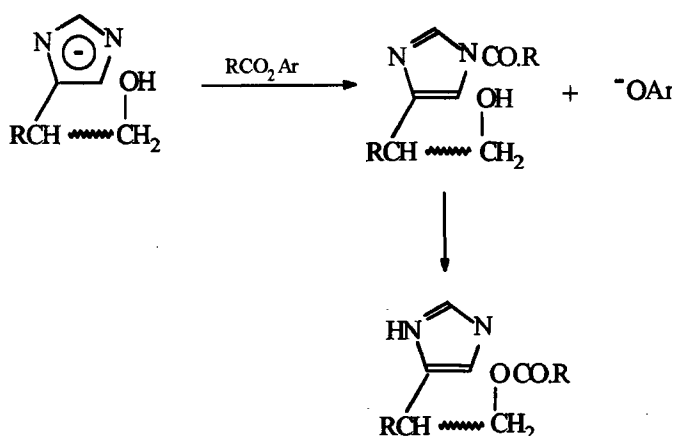
Tabela 1 - Valores de constantes catalíticas de velocidade ($K_c \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) para alguns surfactantes funcionalizados na clivagem do PNPA e do PNPB obtidos em pH 7,95.

	$K_c, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	
	PNPA	PNPB
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{Me})_2(\text{CH}_2)_2\text{OH Br}^-$ (I)	0,15	1,8
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{Me})_2\text{COC}(\text{Ph})=\text{N-OH Br}^-$ (II)	2420	22000
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{Me})_2\text{-CH}_2\text{-IM Br}^-$ (III)	8	290
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{Me})\text{-CH}_2\text{-IM Br}^-$ (IV)		
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	7,1	210
α - Quimiotripsina	2000	-

PNPA-Acetato de p-nitrofenila, PNPB-Hexanoato de p-nitrofenila; IM- imidazol.

do anel imidazol seguida por uma relativa rápida transferência de acila para a função hidróxido, função esta que pode se encontrar na mesma molécula de surfactante ou numa molécula adjacente como em micelas.⁷⁰

Com relação a Tabela 1, é importante salientar que a diferença na reatividade do derivado da cetoxima (II) em relação ao surfactante do tipo colina (I) pode ser atribuída a grande diferença entre os pK_{app} (aparente) dessas funções; pois no pH explorado (pH = 7,95), a fração de hidroxilas dissociadas é muito maior para a cetoxima ($pK_a = 8,0$) do que para o derivado da colina ($pK_a = 12,8$). E também, que o fato da constante catalítica de velocidade do derivado de cetoxima (II) ser maior do que aquela para a



Esquema 3

enzima quimiotripsina medida sob condições idênticas, deve-se a não especificidade do substrato (PNPA).⁸³

A eficiência dos processos enzimáticos são explicadas pela multifuncionalidade e o microambiente dos sítios catalíticos. Muitas razões podem ser citadas para o fato de que, contrariamente aos sistemas enzimáticos, reações concertadas aparentemente serem de pouca importância em micelas funcionais. Entre elas, o fato das micelas possuírem estruturas móveis e soltas o que acarretaria considerável custo entrópico numa reação concertada e também porque na micela funcional os sítios de reação encontram-se num ambiente hidrofílico (camada de Stern) onde moléculas de água encontram-se disponíveis para a transferência de prótons.⁴²

Dos fatores responsáveis pelos grandes aumentos nas velocidades, observados para as reações efetuadas em sistemas micelares funcionalizados, o mais importante parece ser o efeito de concentração que relaciona a presença de uma grande concentração local da função reativa e o pré-equilíbrio de associação, o qual favorece substratos hidrofóbicos. Fatores eletrostáticos são importantes no caso de micelas iônicas, uma vez que eles influenciam as

constantes de dissociação das funções. As razões entre as constantes de velocidade micelares de segunda ordem (k_M , $M^{-1} s^{-1}$), corrigidas para o efeito de concentração e do pK_{app} do grupo funcional, e as constantes de velocidade de segunda ordem em água (k_w , $M^{-1} s^{-1}$), medidas em modelos não micelares, estruturalmente análogos aos surfactantes funcionalizados, (k_{rel}), considerando os erros experimentais, são unitárias. Indicando claramente que as reações efetuadas em micelas funcionais também ocorrem em um ambiente muito aquoso. Este resultado é surpreendente uma vez que as propriedades da camada de Stern, em termos de constante dielétrica (polaridade do meio) e capacidade de solvatação, sugeririam velocidades maiores no meio micelar em relação ao meio aquoso para um sítio de reação localizado no seu interior, e, pode ser compreendido considerando o sítio de reação localizado na superfície da mesma.⁸⁹

1.6- Objetivos

O principal propósito desse trabalho é investigar a participação do íon dodecanoato em reações susceptíveis de catálise nucleofílica ou básica geral em micelas mistas com sulfobetainas.

O interesse em estudar o efeito catalítico desses sistemas micelares deve-se principalmente ao fato de, tanto as micelas funcionais aniônicas como as associações de surfactantes aniônicos e zwitteriônicos, serem muito pouco investigadas na literatura, apesar das micelas funcionais com grupos nucleofílicos ligados quimicamente ao grupo polar de surfactantes catiônicos terem sido exaustivamente revisados.

Ainda na década de 60, Menger e Portnoy⁹⁰ mostraram que o dodecanoato de sódio reduz a velocidade de hidrólise de ésteres de *p*-nitrofenila em condições experimentais cujo pH era 9,59. Apesar dos autores mencionarem a possibilidade do íon dodecanoato participar nucleofilicamente, eles ajustaram os dados experimentais negligenciando esse caminho de reação e atribuindo a inibição causada pelas micelas de dodecanoato à incorporação do éster na micela aniônica com exclusão do OH⁻. Porém, recentemente, Dilma Marconi e col.⁹¹ verificaram que a reação de acetato e octanoato de 2,4-dinitrofenila e anidrido benzóico com o íon dodecanoato e OH⁻ em misturas de dodecanoato de sódio (SDOD) e dodecil sulfato de sódio (SDS), pode ser interpretado mediante o modelo de pseudofase no qual as micelas aniônicas excluem o íon hidróxido e o íon dodecanoato reage nucleofilicamente.

Dando continuidade a esse trabalho, pretendemos avaliar as propriedades fisico-químicas e catalíticas de micelas mistas formadas por SDOD e sulfobetainas. O efeito sobre a catálise micelar nesses meios será avaliado mediante o estudo da hidrólise básica dos ésteres acetato e octanoato de 2,4-dinitrofenila e do anidrido benzóico.

CAPITULO 2

MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- Materiais

As sulfobetainas, n-alkil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato, (SB3-n), com pureza de 98% e o ácido dodecanóico (99%), procedentes da Sigma, foram utilizados sem qualquer tratamento prévio. O ácido bórico (Sigma) e o hidróxido de sódio (Merck) eram de grau p.a.. O brometo de 1-dodecil-3-piridínioaldoxima (DPA) e o brometo de (2-hidroxi-4-nitro)-benzil-N,N-dimetil-dodecil amônio (BDA) foram gentilmente cedido pelo Dr. Dino Zanette, Universidade Federal de Santa Catarina. A água utilizada no preparo das soluções era destilada e purificada pela passagem através de um sistema de troca iônica do tipo Milli-Q Water System, cuja condutividade específica era menor do que $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$.

2.2- Métodos

2.2.1- Preparação de substratos

O acetato de 2,4-dinitrofenila (DNPA) foi preparado segundo Chattaway,⁹² reagindo 2,4-dinitrofenol com anidrido acético. O produto foi recristalizado em etanol e seco a vácuo. O ponto de fusão obtido foi $72 \text{ }^\circ\text{C}$

(lit. 72-73). O octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNPO) foi preparado, segundo método descrito na literatura,⁹³ a partir do 2,4-dinitrofenol e cloreto de octanoíla. O produto foi purificado usando uma coluna cromatográfica de sílicagel e uma mistura de acetona/hexano (1:2 v/v) como eluente. O produto foi caracterizado por espectroscopia de IV e RMN ¹H. O espectro de RMN ¹H, referência interna TMS e CDCl₃ como solvente, e o IV são mostrados nos Apêndices 1 e 2, respectivamente. O anidrido benzóico (Bz₂O) é o mesmo utilizado e preparado por Dilma Marconi.⁹¹

2.2.2- Preparação das soluções

As soluções estoques 0,10 M das sulfobetainas e dodecanoato de sódio, em tampão borato 0,01 M, eram preparadas titulando com hidróxido de sódio misturas apropriadas de ácido bórico, sulfobetaina ou ácido dodecanóico até atingir o pH desejado. Devido à reduzida solubilidade do dodecanoato de sódio abaixo de pH 8,80, a preparação da solução estoque era efetuada sob ligeiro aquecimento.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um eletrodo combinado de vidro acoplado a um pHmetro Beckman modelo Φ71, calibrado previamente com padrões pH 7 e 10, a $25,0 \pm 0,1$ °C.

As misturas utilizadas dos surfactante para cada corrida cinética foram preparadas na própria cubeta, misturando alíquotas adequadas das soluções estoques acima descritas, com o auxílio de pipetas graduadas ou microseringas. As diluições, quando necessárias, foram efetuadas com solução tampão borato 0,01 M cujo pH era o mesmo da solução estoque dos surfactantes.

2.2.3- Cinéticas

As reações foram seguidas espectroscopicamente acompanhando o aparecimento do íon 2,4-dinitrofenolato em 360 nm, para os substratos DNPA e DNPO e o desaparecimento do anidrido benzóico em 244 nm, utilizando os espectrofotômetros Shimadzu UV-210 e o HP UV 8452-A. Todas as corridas cinéticas foram realizadas em condições de primeira ordem (10^{-5} M de substrato), adicionando a um volume de 3 ml da mistura de surfactante, 10-20 μ l das soluções estoques 10^{-2} M dos substratos DNPA, DNPO ou Bz₂O preparadas em 1,4-dioxano. A concentração final de 1,4-dioxano na cubeta era próxima de 3% .

Os valores de absorvância obtidos em função do tempo eram coletados num microcomputador do tipo IBM-PC. Os valores das constante observada de primeira ordem, foram calculados através de um programa de regressão linear iterativo, que usa 2000 valores de absorvância em função do tempo. Em todos os casos o coeficiente de correlação foi maior que 0,99, e os erros na constantes de velocidade menores que 2%.

2.2.4 - Medidas de concentração micelar crítica (CMC)

2.2.4.1- Método tensiométrico

Os valores de CMC, determinados através do gráfico de tensão superficial vs. concentração de surfactante, eram obtidos com um tensiômetro da Microquímica modelo MQ-STI, que utiliza o método do peso ou volume da

gota. Este método baseia-se na lei de Tate⁹⁴, e consiste em medir o volume da gota formada lentamente na extremidade inferior de um capilar mantido na vertical. O tensiômetro é conectado a uma bomba de injeção de fluxo variável da ORION modelo 352 e calcula a tensão superficial utilizando o valor médio do volume de cinco gotas.

As medidas de tensão superficial foram efetuadas em temperatura ambiente com fluxo de vazão da solução titulante de 10 ml/h. As soluções foram preparadas a partir de misturas de soluções estoques 0,1 M de SDOD e SB3-n, em pH \approx 9, e as diluições efetuadas com tampão borato 0,01 M de mesmo pH das soluções estoques. As soluções eram previamente filtradas com filtros de nylon de porosidade 0,22 μ m.

A Figura 8 mostra uma curva típica de tensão superficial vs. log da concentração da mistura de surfactante utilizada para determinar a CMC.

2.2.4.2 - Método condutivimétrico

Os valores de CMC, para as misturas de SB3-n e SDOD, foram obtidos através de medidas de condutividade específica efetuadas num condutivímetro Analion do tipo ponte, modelo C-701, equipado com eletrodo de platina, acoplado a um computador através de uma interface MQ de 12 bits A/D.

A técnica consistia na adição de 0,1 M da mistura de surfactante através de uma seringa controlada por uma bomba de fluxo ORION modelo 352 sobre um volume conhecido de tampão borato 0,01 M, contido numa cela de diluição previamente termostaticada a $25,0 \pm 0,1$ °C. Os dados de condutividade eram armazenados no microcomputador e expostos na forma

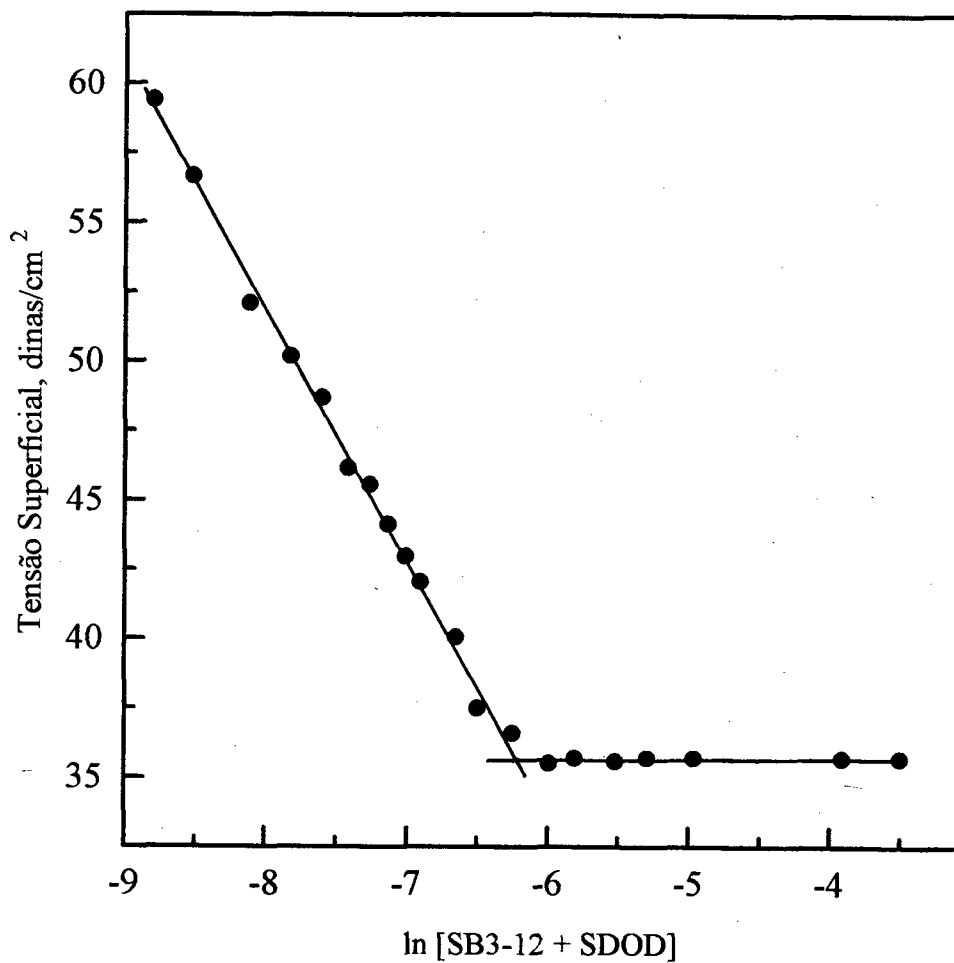


Figura 8 - Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração de SB3-12 + SDOD. Fração molar de SDOD de 0,2; pH = 9,06; 25,0 °C.

de um gráfico de condutividade específica versus concentração molar de surfactante. A CMC correspondia ao valor da concentração molar resultante da intersecção das duas regiões lineares observadas, determinadas por intermédio de regressões lineares. A Figura 9 exemplifica um resultado de uma titulação condutivimétrica.

2.2.5 - Determinação do grau de ionização micelar (α)

Os valores de α , para as misturas de SB3-n e SDOD, foram estimados condutivimetricamente utilizando a equação simplificada de Lianos & Lang:⁹⁵

$$\alpha = S_2 / S_1 \quad (11)$$

onde S_1 e S_2 correspondem aos coeficientes angulares das retas obtidas através dos gráficos de condutância específica versus concentração molar abaixo e acima da CMC, respectivamente.

2.2.6 - Determinação de pK_a na ausência de surfactante

O pK_a do composto brometo de 1-dodecil-3-piridinioaldoxima (DPA) foi determinado experimentalmente por espectrofotometria de absorção através da Equação 12.

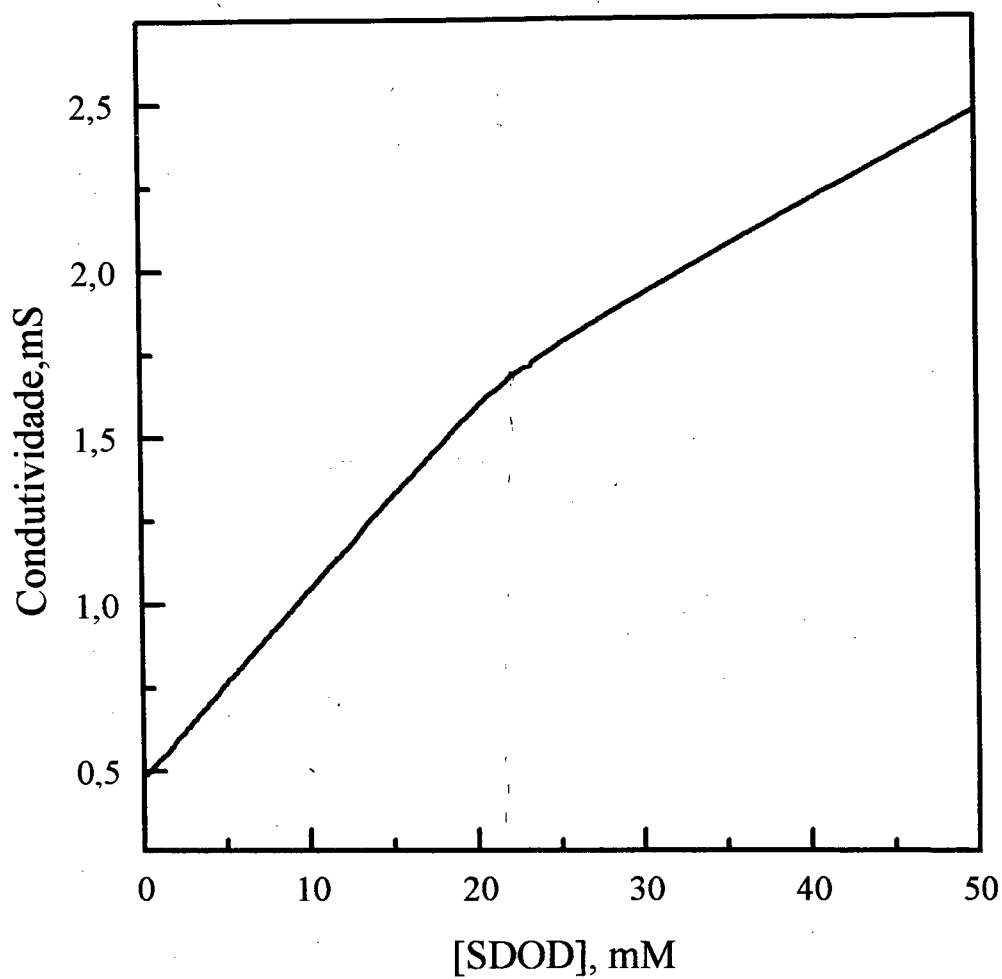


Figura 9 - Gráfico da condutividade específica versus concentração de dodecanoato de sódio, pH = 9, 00, 25,0 °C. A inflexão corresponde à CMC.

$$pK_a = \text{pH} + \log \frac{[\text{DPA}]}{[\text{DPA}^-]} \quad (12)$$

As razões das concentrações molares das formas protonada e desprotonada, $([\text{DPA}]/[\text{DPA}^-])$, (Eq. 13), foram estimadas a partir dos valores de absorvância mediante registro dos espectros de absorção na faixa de 200 a 400 nm. Os termos A_{DPA^-} , A_{DPA} e A_{mist} correspondem aos valores de absorvância estimados em 345 nm das formas desprotonada, protonada e em condições quando existe mistura de ambas as espécies.

$$\frac{[\text{DPA}]}{[\text{DPA}^-]} = \frac{A_{\text{DPA}^-} - A_{\text{mist}}}{A_{\text{mist}} - A_{\text{DPA}}} \quad (13)$$

Os espectros de absorção foram registrados após a adição de 5 μl de DPA 0,01 M num volume de 3 ml de soluções tampão de fosfato e borato (0,01 M), suficientes para cobrir a faixa de pH entre 6,00 a 9,50. Os valores de A_{DPA^-} e A_{DPA} foram obtidos com soluções 0,10 M de NaOH e de HCl, respectivamente.

O pK_a foi estimado graficamente a partir da interpolação linear, $\log([\text{DPA}]/[\text{DPA}^-])$ vs. pH das soluções tampões. Para o brometo de (2-hidroxi-4-nitro-)benzil-N,N-dimetil-dodecilamônio (BDA) foi usado o mesmo procedimento acima descrito para o DPA. Os espectros de absorção foram determinados na faixa de pH de 2,00 a 9,00 utilizando soluções tampões de

HCl, acetato, fosfato e borato de sódio 0,10 M, e o pK_a foi estimado a partir dos valores de absorvância determinados em 400 nm, cuja banda de absorção é referente à forma desprotonada do indicador.

2.2.6 - Determinação do pH aparente (pH_{app}) em misturas de SB3-n e SDOD

Utilizou-se o indicador de pH DPA para estimar o pH_{app} na superfície de micelas mistas. As razões de concentrações das formas DPA^- e DPA foram estimadas em diferentes frações molares de SDOD, cuja relação era mantida em $[SDOD] + [SB3-n] = 0,10$ M. Todas as medidas de absorvâncias foram feitas em solução tampão de borato 0,010 M, $pH = 9,00$.

Os valores de pH_{app} foram calculados através da Equação 12, utilizando o valor de pK_a em água determinado para o DPA. As razões de concentração correspondem a um valor médio estimado de três medidas independentes.

O valor da absorvância da espécie em solução totalmente desprotonada (A_{DPA^-}), foi obtido por adição de alíquotas de uma solução 2 M de NaOH em 3 ml de solução da mistura de surfactante. Os valores de absorvância foram devidamente corrigidos devido à diluição, sendo que as correções de diluição nunca foram maiores do que 7 %. O valor da absorvância da espécie em solução totalmente protonada (A_{DPA}) era o mesmo determinado na ausência de surfactante em solução de HCl 0,10 M.

Adotando procedimento semelhante, utilizou-se o indicador de pH, BDA, para estimar o pH aparente na superfície de micelas formadas pela mistura equimolar de SDOD e SB3-12. Nesse caso, as medidas de absorvância

foram efetuadas em 400 nm, em solução tampão de borato de sódio 0,010 M, pH = 10,00.

2.2.7 - Dados espectroscópicos de RMN

Os dados de RMN foram obtidos no laboratório do grupo do Prof. Clifford A. Bunton na Universidade da Califórnia, USA. As medidas foram efetuadas em um espectrômetro modelo GE-500-MHz-FT-NMR, com soluções em água deuterada, pD = 11,40 e temperatura de 25,0 °C.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

3.1- Caracterização físico-química de soluções contendo misturas de SDOD e SB3-n

3.1.1 - Concentração micelar crítica e grau de dissociação

A Tab. 2 mostra os valores de CMC e de α obtidos experimentalmente por condutimetria, enquanto que a Tab. 3 mostra os valores de CMC obtidos por tensão superficial em diferentes frações molares de SDOD (χ_{SDOD}) para misturas de $[\text{SB3-n}] + [\text{SDOD}] = 0,10 \text{ M}$, cujos n são 10, 12, 14 e 16. Os valores de CMC determinados para os surfactantes puros estão de acordo com a literatura.^{96,97} Verifica-se que os valores de CMC das misturas não variam de acordo com uma relação linear com a composição e a CMC dos componentes quando puros.

Comparando-se os valores de CMC determinados através dos dois métodos, observa-se que os valores obtidos por condutimetria são maiores do que aqueles obtidos por tensiometria. O método condutimétrico não possui sensibilidade suficiente para medir CMC em $\chi_{\text{SDOD}} < 0,4$. Portanto, é impossível estimar com exatidão os valores de CMC, bem como os respectivos valores do grau de dissociação micelar nesta faixa de concentração utilizando a equação simplificada de Lianos & Lang,⁹⁵ assim como fora usada

χ_{SDOD}	SB3-10		SB3-12		SB3-14		SB3-16	
	10^2CMC, M	α	10^2CMC, M	α	10^2CMC, M	α	10^2CMC, M	α
0,2								
0,4	1,05	0,78	0,94	0,83				
0,5	1,22	0,73	0,98	0,80			0,706	0,77
0,6	1,39	0,66	1,25	0,68	0,79	0,69	0,832	0,69
0,7	1,61	0,59	1,48	0,60	1,01	0,68	0,976	0,63
0,8	1,77	0,56	1,70	0,53	1,41	0,66	1,23	0,62
0,9	2,01	0,49	1,89	0,49	1,64	0,53	1,53	0,55
1,0	2,36	0,43	2,36	0,43	2,36	0,43	2,36	0,43

Tabela 2 - Valores de concentração micelar crítica (CMC) e de grau de dissociação (α) em função da fração molar de SDOD em misturas de [SDOD] + [SB3-n] = 0,10 M, em 0,01 M de tampão borato, pH = 9,06.

Tabela 3 - Valores de concentração micelar crítica em função da fração molar de SDOD em misturas de [SDOD] + [SB3-n] = 0,1 M, em 0,01 M de tampão borato, pH = 9,06.

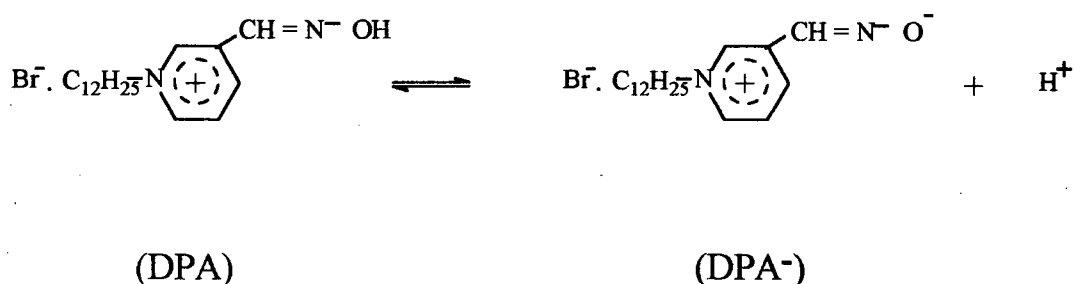
χ_{SDOD}	SB3-10	SB3-12	SB3-14
	10^2CMC, M	10^3CMC, M	10^4CMC, M
0	1,66	2,10	2,75
0,1	1,12	1,96	3,00
0,2	1,00	1,93	3,35
0,3	1,05		3,70
0,4		2,03	3,71
0,5			4,50
0,6	1,11	2,48	
0,7			7,10
0,8			
0,9	1,65		
1,0	2,36	23,6	236

para maiores χ_{SDOD} . Observa-se que os valores de CMC diminuem a medida que a fração molar de SB3-n aumenta enquanto que o grau de dissociação tende à unidade (Tab. 2).

3. 1. 2 - Medidas de pH_{app} em misturas de SDOD e SB3-n

Como já comentado na Introdução, os surfactantes zwitteriônicos do tipo sulfobetainas, são capazes de concentrar íons e promover troca iônica em suas interfaces. Ainda, as misturas de surfactantes podem produzir variação na composição iônica das superfícies micelares mistas, como fora evidenciada por mudanças de α (Tab. 2).

Como posteriormente estudar-se-á os efeitos dessas interfaces sobre a hidrólise básica dos substratos DNPA, DNPO e Bz₂O, torna-se necessário a estimativa da distribuição dos íons OH⁻ nas micelas mistas. Para tanto, utilizou-se o indicador ácido-base brometo de 1-dodecil-3-piridínio aldoxima, DPA. Se o indicador incorpora-se totalmente na micela, logo, pode-se assumir que o equilíbrio ácido-básico está ocorrendo exclusivamente na micela:



A desprotonação do DPA foi seguida espectroscopicamente em diferentes χ_{SDOD} para misturas da série homóloga de sulfobetainas e dodecanoato de sódio, em 0,01 M de borato de sódio pH 9,05, mantendo a concentração total de detergente igual a 0,10 M (Tópico 2.2.6, Cap. 2). Os espectros das espécies protonada e desprotonada são suficientemente diferentes para permitir o uso do método espectrofotométrico com a finalidade de estimar as concentrações. A Fig. 10 mostra o efeito de interfaces micelares formadas por misturas de SDOD e SB3-14 sobre os espectros de absorção das espécies em equilíbrio, $\text{DPA} \rightleftharpoons \text{DPA}^-$. Nota-se que na ausência de SDOD, o espectro apresenta uma banda centrada em 360 nm que representa o espectro quando somente a forma desprotonada encontra-se em solução. Já quando $\chi_{\text{SDOD}} = 1$, o espectro de absorção é típico da forma protonada, cuja banda aparece em 285 nm.

Para as situações intermediárias, o aumento da fração molar de SDOD na mistura resulta numa progressiva formação da forma protonada as expensas da forma deprotonada, com a diminuição da banda a 360 nm e concomitante aumento em 285 nm. Observa-se ainda que, aumentando o conteúdo de SDOD na mistura, ocorre deslocamento da banda de absorção da espécie DPA^- para 348 nm e da espécie DPA para 280 nm. Tais deslocamentos são atribuídos a possíveis mudanças no microambiente da sonda na fase micelar.⁹⁸

O cálculo dos valores de pH_{app} para as misturas foi feito através da Eq.12 (veja Tópico 2.2.6, Cap. 2). Utilizou-se o valor do pK_a do DPA de 8,33, determinado na ausência de surfactante. É interessante ressaltar ainda que, devido ao deslocamento do λ_{max} em função da composição da mistura dos surfactantes, foi necessário determinar separadamente, para cada mistura, a absorção da forma desprotonada utilizada para estimar a razão $[\text{DPA}]/[\text{DPA}^-]$.

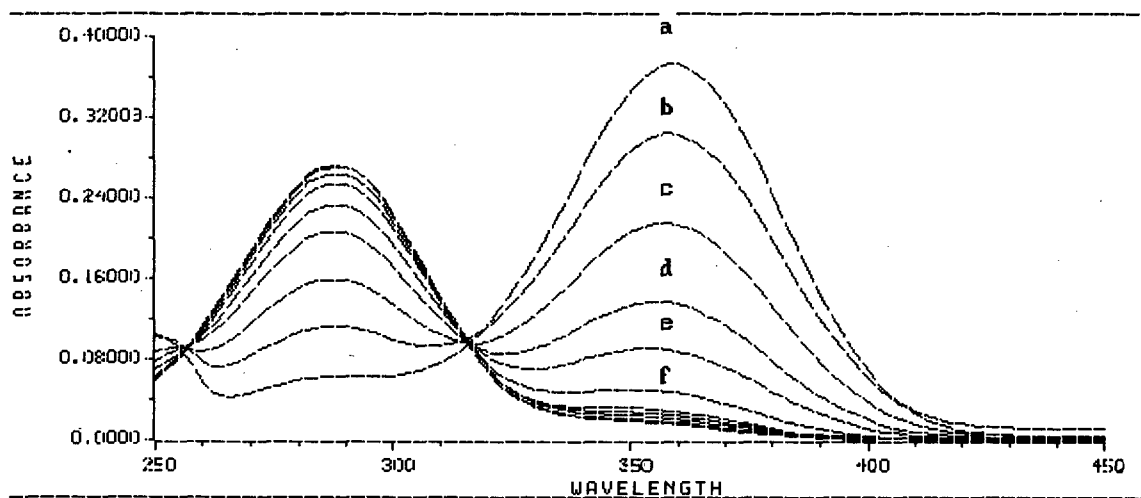
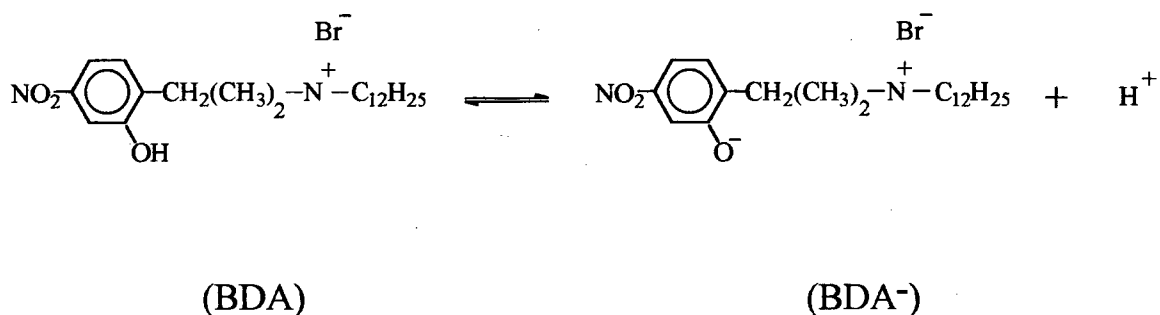


Figura 10 - Efeito da fração molar de SDOD em misturas de SDOD e SB3-14 sobre o espectro de absorção do DPA. Em condições que $[SDOD] + [SB3-14] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH = 9,05 e a 25,0 °C. $\chi_{SDOD} =$ (a) 0; (b) 0,05; (c) 0,1; (d) 0,15; (e) 0,2; (f) 0,3.

No Apêndice 3 estão relacionados os valores obtidos de pH_{app} em função da fração molar de SDOD para as misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,10 \text{ M}$. As razões $[\text{DPA}]/[\text{DPA}^-]$, encontram-se também graficadas nas Figs. 11 a 14. Nota-se um comportamento muito semelhante para todas as sulfobetainas da série utilizada. Um aumento na χ_{SDOD} resulta num decréscimo na razão $[\text{DPA}^-]/[\text{DPA}]$, e conseqüentemente, os valores de pH_{app} calculados segundo a Eq. 12 aumentam com o aumento da fração de SB3-n na mistura. Ou seja, a adição de SDOD diminui o pH_{app} e a concentração de OH^- na superfície micelar. Observa-se ainda que, os valores de pH_{app} na micela de sulfobetaina ($\chi_{\text{SDOD}} = 0$) são um pouco maiores do que o pH do meio aquoso. (Apêndice 3).

A Eq. 12 pode também ser utilizada para estimar os valores de pK_{app} do indicador, desde que se assume que o pH permaneça constante na fase aquosa mantido pelo tampão. Assim, observando-se as variações das razões $[\text{DPA}]/[\text{DPA}^-]$, Figs. 11-14, verifica-se que a adição de SDOD às sulfobetainas promove uma variação de cerca de duas unidades no pK_{app} do DPA.

Também foi determinado espectroscopicamente o pH_{app} para a mistura de SDOD e SB3-12, em condições que $[\text{SDOD}]/[\text{SB3-12}] = 1$. Nestas condições, para $\chi_{\text{SDOD}} > 0,4$, o DPA encontra-se quase totalmente protonado, e, portanto, as variações da absorvância são pequenas (Fig.10). Utilizou-se então um outro indicador, o brometo de (2-hidroxi-4-nitro)-benzil-N,N-dimetil-dodecil amônio, (BDA), cujo valor do pK_a 5,60 determinado na ausência de surfactante é menor do que o pK_a do DPA. Neste caso, as determinações dos pH_{app} , através da Eq. 12, relacionam-se com o equilíbrio ácido-base:



Na Tab. 4 estão relacionados os valores de pH_{app} , estimados pelo BDA, em função do aumento da concentração da mistura equimolar de SB3-12 e SDOD, em 0,01 M de tampão borato, pH 10,04. Observa-se que o pH_{app} diminui gradativamente com o aumento da concentração de surfactante até alcançar um patamar próximo de 0,08 M. É importante mencionar que o deslocamento verificado no λ_{max} de 400 nm para 398 nm em concentrações de surfactante maiores do que 0,002 M indicam que a partir dessa concentração o indicador encontra-se totalmente incorporado na micela mista.

Tabela 4 - Valores de pH_{app} , estimados pelo BDA, para a mistura de SDOD e SB3-12, em condições que $[\text{SDOD}]/[\text{SB3-12}] = 1$, tampão borato 0,01M, pH = 10,04 e 25,0 °C.

$[\text{SB3-12}+\text{SDOD}], 10^{-2} \text{ M}$	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	6,0	10
pH_{app}	6,77	6,85	6,85	6,81	6,66	6,55	6,51	6,40

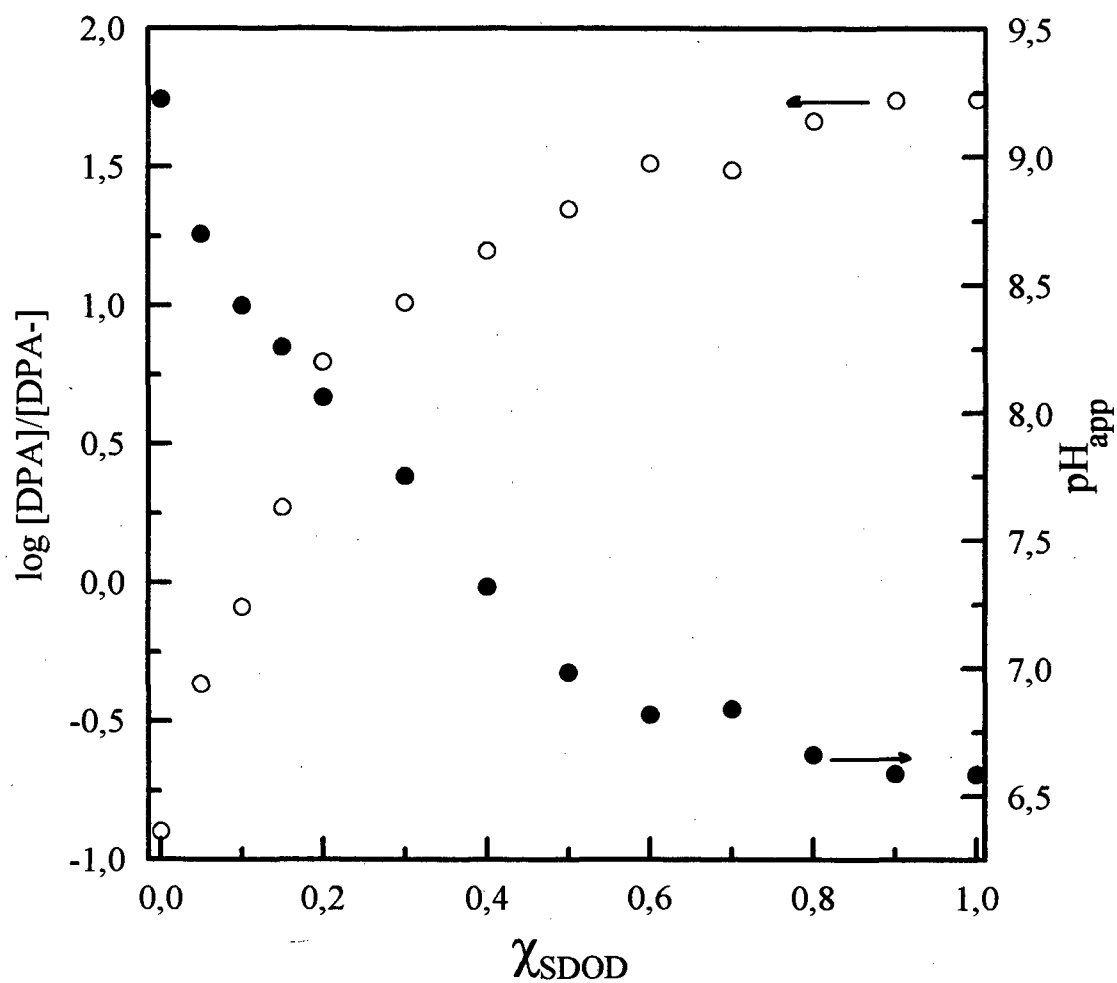


Figura 11- Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e as sobre as razões $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-10] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

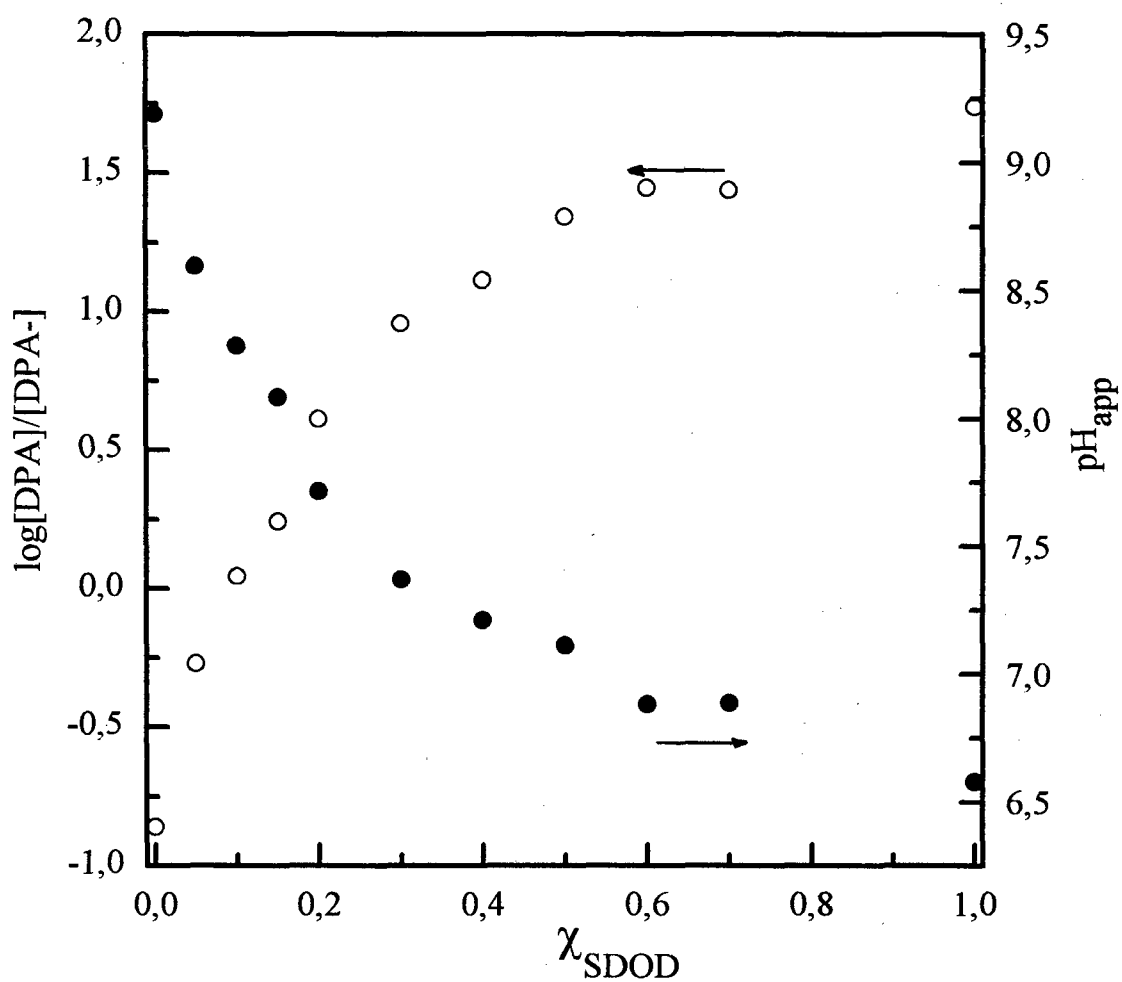


Figura 12 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e as sobre as razões $[DPA]/[DPA^-]$, em misturas de $[SDOD] + [SB3-12] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

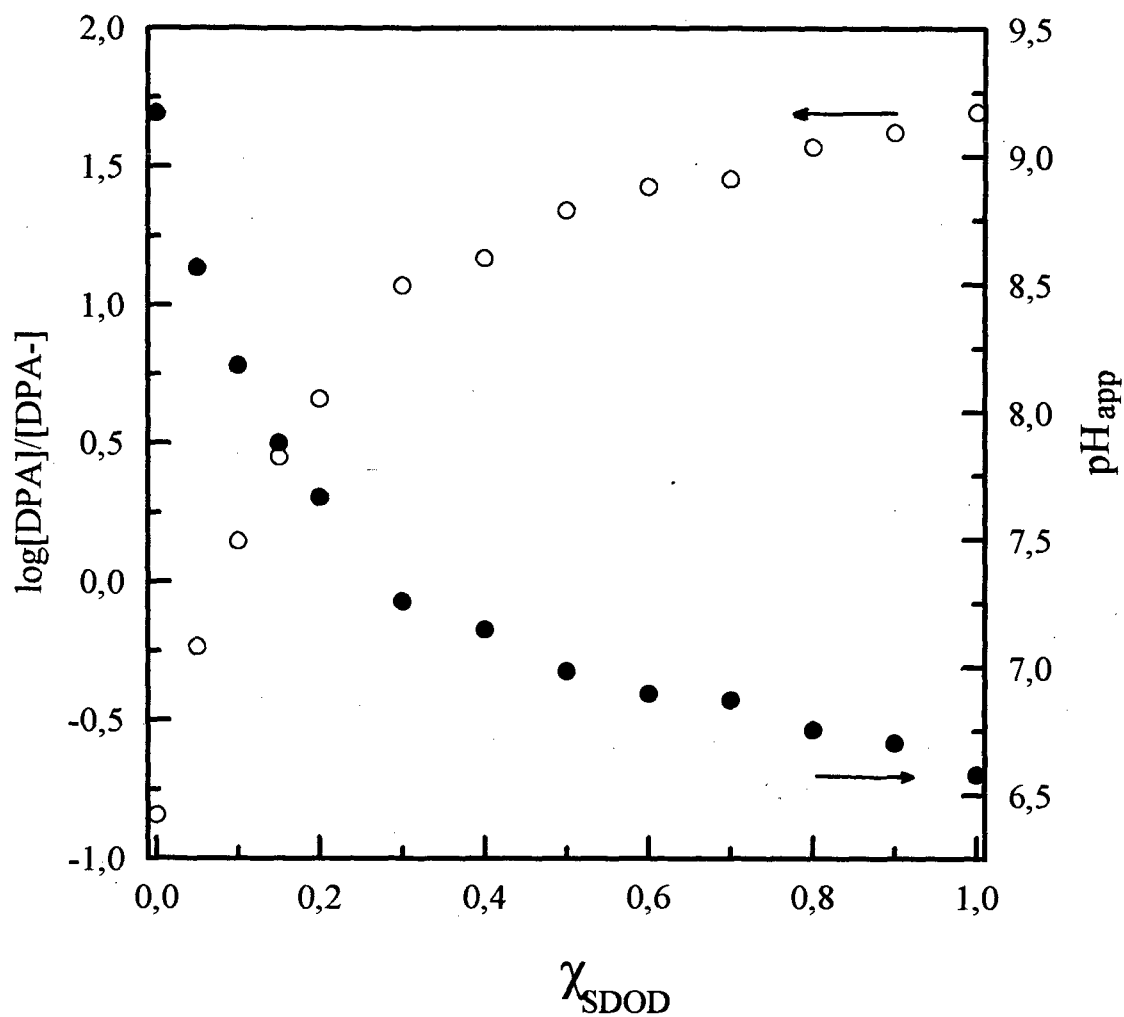


Figura 13 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e as sobre as razões $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-14] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

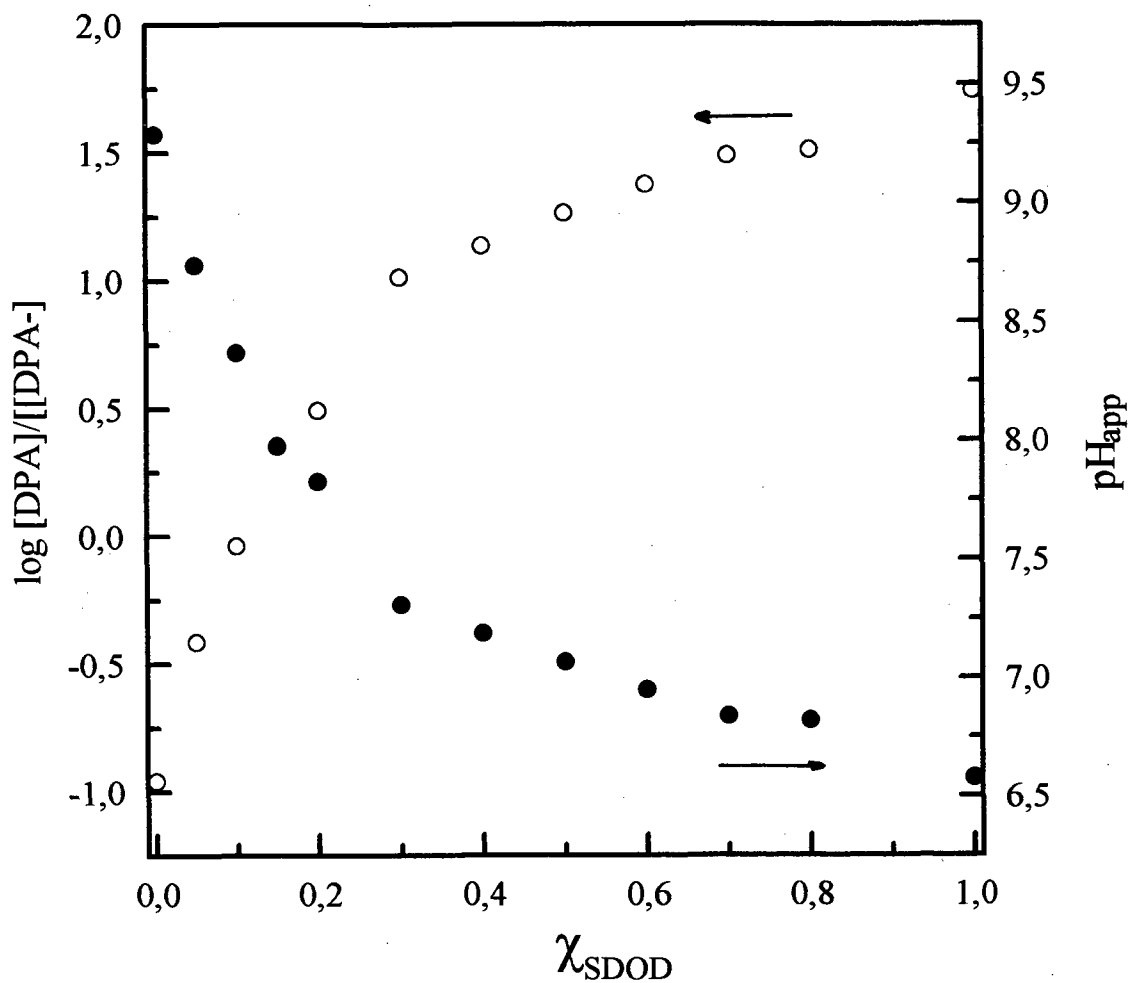


Figura 14 - Efeito da fração molar de SDOD sobre o pH_{app} estimado pelo DPA e as sobre as razões $[DPA]/[DPA^-]$ em misturas de $[SDOD] + [SB3-16] = 0,10$ M, tampão borato 0,01 M, pH 9,05 e a 25,0 °C.

3. 2 - Resultados Cinéticos

3.2.1-Reações em micelas de sulfobetainas

Inicialmente estudou-se o efeito de micelas de sulfobetainas sobre a reação de hidrólise básica dos substratos acetato de 2,4-dinitrofenila (DNPA), octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNPO) e anidrido benzóico (Bz₂O). As tabelas 5, 6, e 7 mostram os valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) obtidos para as reações de hidrólise básica destes substratos em presença de sulfobetainas do tipo SB3-n, para n = 10, 12, 14, 16, em 0,01 M de tampão borato, pH = 9,05.

Observa-se que os valores de k_{obs} diminuem com o aumento da concentração das sulfobetainas até alcançar um patamar. Assim, a inibição é pequena para a reação de hidrólise do DNPA, enquanto que para os substratos mais hidrofóbicos a inibição observada é de $7,7 \pm 0,3$ vezes para o Bz₂O e de $2,2 \pm 0,3$ vezes para o DPO. Os resultados mostram que k_{obs} é pouco sensível às variações no tamanho da cadeia alquílica na série de sulfobetaina utilizadas.

O valor de k_{obs} de $4,90 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para a reação de hidrólise do DNPO na ausência de surfactante, pH = 9,06 (Tab. 6), foi estimado baseado nos dados da Tabela 2 segundo a referência 91. Uma vez que a reação do DNPO não pode ser seguida em meio aquoso devido a sua baixa solubilidade, a reação foi investigada em misturas de solvente orgânicos e água. Em 30% de etanol em água, o DNPO é duas vezes menos reativo do que o DNPA.⁹¹

Tabela 5 - Valores de constante de velocidade observada na hidrólise básica do DNPA em presença de SB3-n, em 0,01 M de tampão borato pH 9,06 e a 25,0 °C.

$10^3[\text{SB3-n}], \text{M}$	$10^4 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	9,82	9,82	9,82	9,82
1,7			9,27	9,25
3,4	9,02		9,22	8,91
10	9,60	8,34	8,87	8,73
20		8,30		
25	9,56	8,24	8,54	8,43
35	9,42	8,12	8,73	8,46
50	9,04	8,26	8,77	8,45
100	9,1	8,15	8,64	8,48

Tabela 6 - Valores de constante de velocidade observada na hidrólise básica do DNPO em presença de SB3-n, em 0,01 M de tampão borato pH 9,06 e a 25,0 °C.

$10^3[\text{SB3-n}], \text{M}$	$10^4 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	4,90 ^a	4,90 ^a	4,90 ^a	4,90 ^a
10		2,17	2,24	
20		2,00		2,36
25			2,46	
35			2,36	
40				2,39
50	1,96	2,10	2,37	2,32
75	1,92		2,30	
100	1,88	2,09	2,2	2,28

^a valor estimado pela referência 91.

Tabela 7 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise básica do Bz_2O em presença de SB3-n, em 0,01 M de tampão borato pH 9,06 e a 25,0 °C.

$10^3[SB3-n],M$	$10^4 k_{obs}, s^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	55,1	55,1	55,1	55,1
2	54,9		14,6	17,1
5	54,2	17,3	8,98	9,09
10	53,4	9,79		7,28
20	52,7		7,87	7,67
35	20,4	8,88	7,43	7,22
50	8,98	7,40	7,22	7,36
75	6,84	8,22	7,04	7,84
100	6,94	7,43	7,19	7,01

3.2.2- Hidrólise básica em presença de micelas mistas

As reações de hidrólise básica para os substratos DNPA, DNPO e Bz₂O foram acompanhadas em presença de 0,10 M de misturas de dodecanoato de sódio e das sulfobetainas, em 0,01 M de tampão borato, pH 9,06. Os valores de k_{obs} obtidos em função das diferentes frações molares de SDOD estão contidos nos Apêndices 4, 5 e 6 e graficados nas Figs. 15, 16 e 17. É importante observar que os três substratos exibem comportamentos cinéticos similares. Em todos os casos os perfis de k_{obs} versus χ_{SDOD} mostram que k_{obs} aumenta até atingir um máximo em fração molar aproximadamente de 0,5 para os ésteres arílicos e de 0,8 para o anidrido benzóico. Com um incremento na velocidade da reação em relação a mesma em sulfobetaina pura ($\chi_{\text{SDOD}} = 0$) de cerca de 3 vezes para o substrato mais hidrofílico, DNPA; 4 e 10 vezes para o DNPO e Bz₂O, respectivamente.

Os Apêndices 7, 8 e 9 contém os valores numéricos de constantes de velocidade observada obtidos nas reações de hidrólise para o DNPA, DNPO e Bz₂O, a 25,0 °C, pH = 9,06, tampão borato 0,01 M, na presença de surfactante misto formado por uma mistura equimolar de SDOD e SB3-n, para n = 10, 12, 14 e 16. As Figs. 18, 19 e 20 mostram os gráficos dos valores de k_{obs} em função da concentração de misturas de detergente.

Observando os perfis das curvas para as misturas equimolares de sulfobetainas e SDOD, verifica-se que em geral a velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração de detergente, com exceção para a hidrólise do DNPA em misturas de SB3-10 e SDOD, onde em soluções diluídas, k_{obs} mostra inicialmente um pequeno decréscimo, passando por um

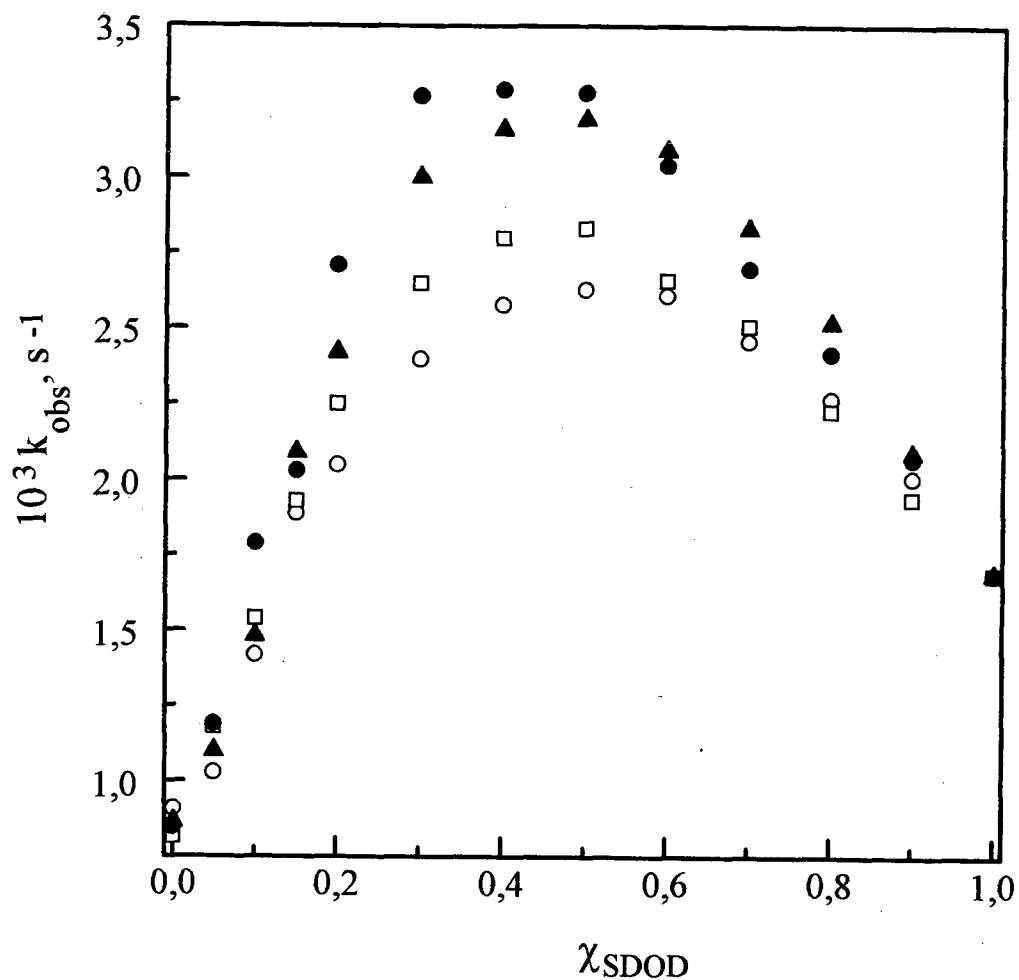


Figura 15 - Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do DNPA em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,10$ M, em 0,01 M tampão borato, pH 9,06 e a 25 °C; (o)SB3-10,(□)SB3-12, (▲)SB3-14, (●)SB3-16.

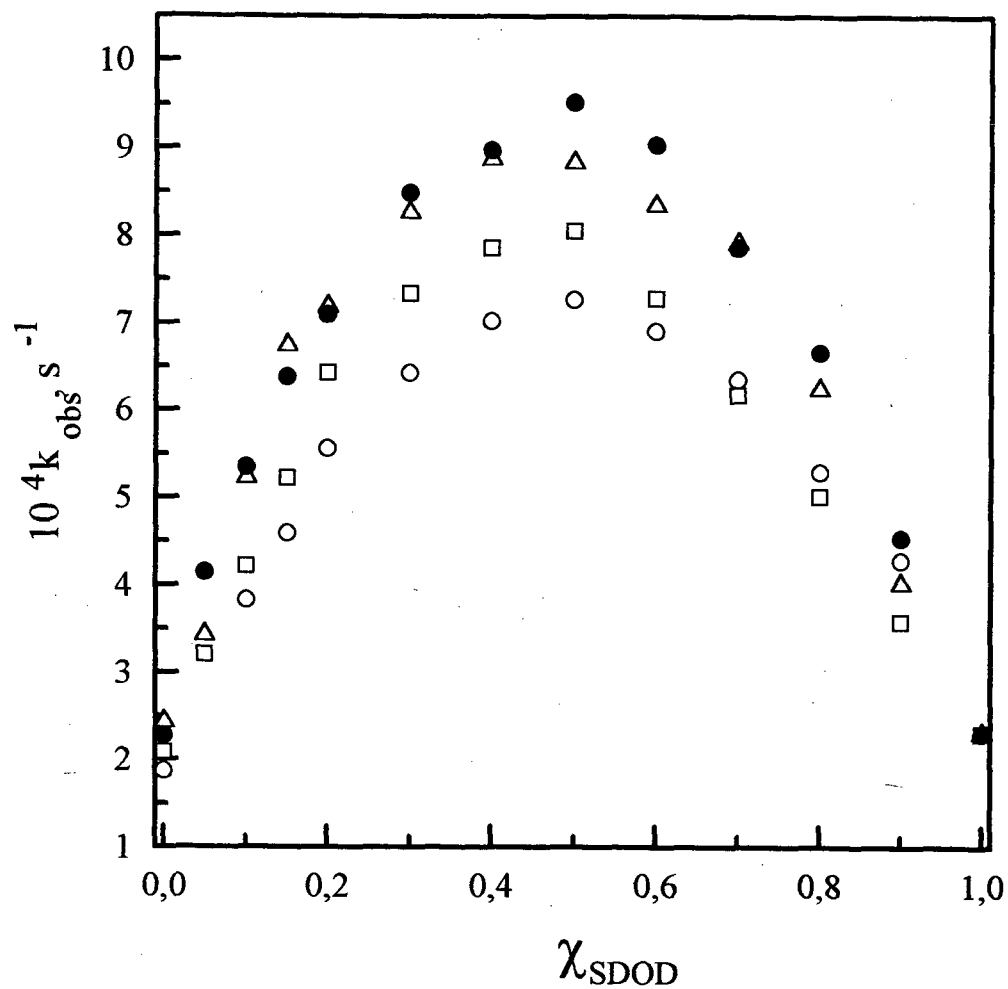


Figura. 16 - Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise de DNPO em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,10$ M, em 0,01 M tampão borato, pH = 9,06 e a 25,0 °C. (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16.

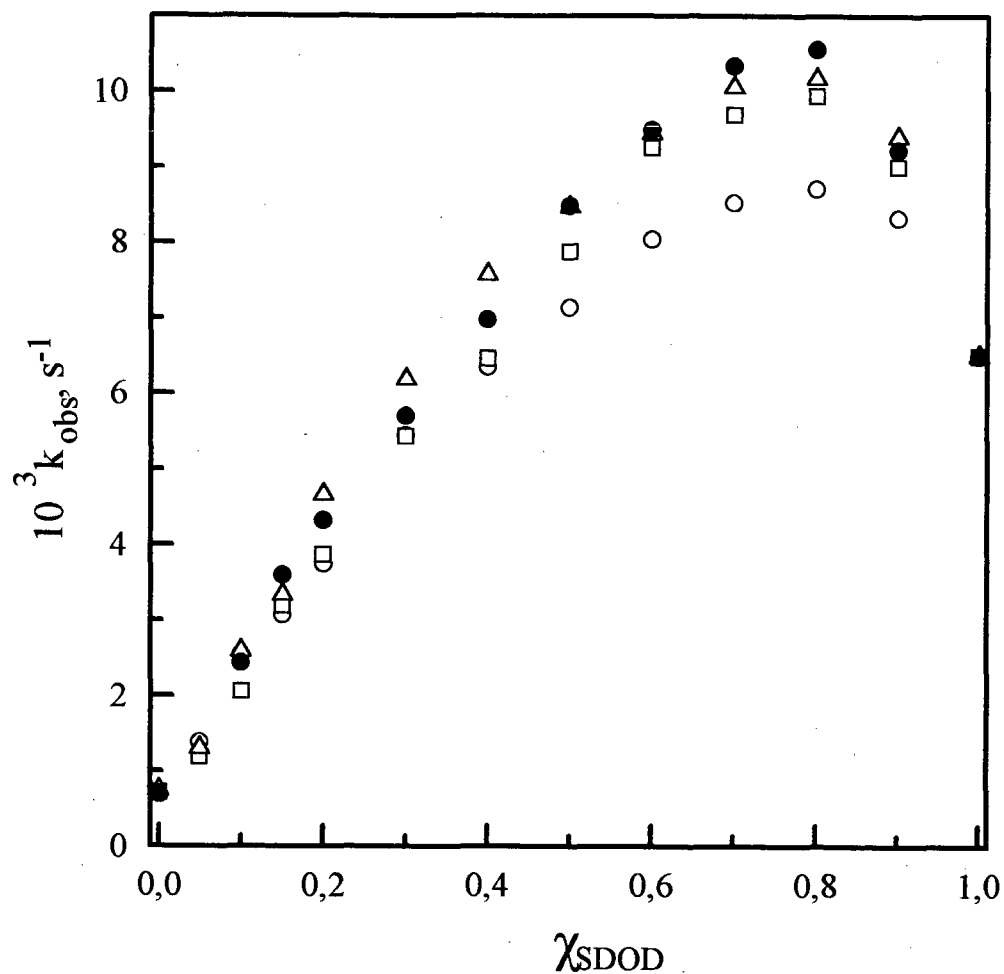


Figura 17 - Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise básica de Bz_2O em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,10$ M, em $0,01$ M tampão borato, $pH = 9,06$ e a $25,0$ °C. (\circ) SB3-10, (\square) SB3-12, (\triangle) SB3-14, (\bullet) SB3-16.

mínimo a uma concentração de surfactante de 0,001 M. Para a hidrólise do Bz_2O também observam-se mínimos na região entre 0,001 e 0,003 M de surfactante.

Os aumentos na velocidade das reações foram na ordem de três vezes para o substrato mais hidrofílico, DNPA, duas e uma e meia para o DNPO e Bz_2O , respectivamente. Esse comportamento cinético observado nas reações efetuadas em misturas equimolares de dodecanoato de sódio e sulfobetainas, pode ser qualitativamente interpretado como uma evidência do processo de micelização para sistemas mistos. De fato, um enriquecimento gradual no componente reativo, ion dodecanoato, na composição da micela mista com o aumento da concentração total de surfactante justificaria os perfis encontrados para as curvas de k_{obs} em função da $[SDOD + SB3-n]$.

Nesses experimentos verificou-se que k_{obs} aumenta gradualmente com a concentração total de surfactante tendendo a valores limites, mesmo para os substratos totalmente ligados, DNPO e Bz_2O , embora a razão $[SDOD]/[SB3-n] = 1$. Observou-se também um suave mínimo na velocidade de hidrólise do DNPA para a mistura de SB3-10 e dodecanoato, que desaparece com $[surfactante] > 0,001$ M. Este valor de concentração sendo correspondente ao valor de CMC determinado para esta mistura. Mínimos nos perfis de velocidade foram igualmente observados para a hidrólise do DNPA e Bz_2O em presença de SDOD diluído. Atribuídos a formação de complexos pré-micelares e tratados cineticamente através de uma modificação no modelo de pseudofase.⁹¹

Uma diminuição de cerca de 0,5 unidades no pH_{app} com o aumento da concentração de surfactante nas interfaces formadas por SDOD+SB3-12, estimada através do indicador BDA (Tab.4), suportam o argumento de que o conteúdo aniônico na micela mista aumenta com o aumento da concentração do surfactante misto.

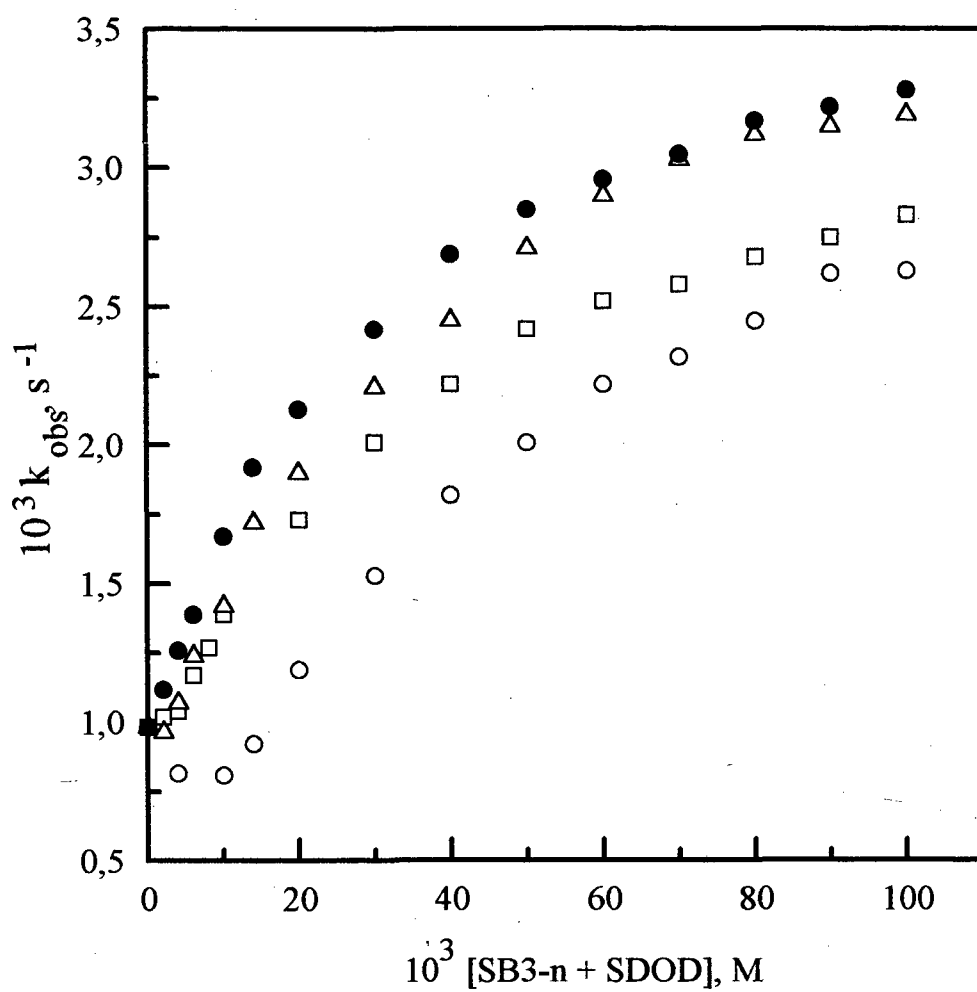


Figura 18 - Valores de constantes de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise do DNPA para misturas equimolares de SB3-n + SDOD, 25,0 °C, (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06.

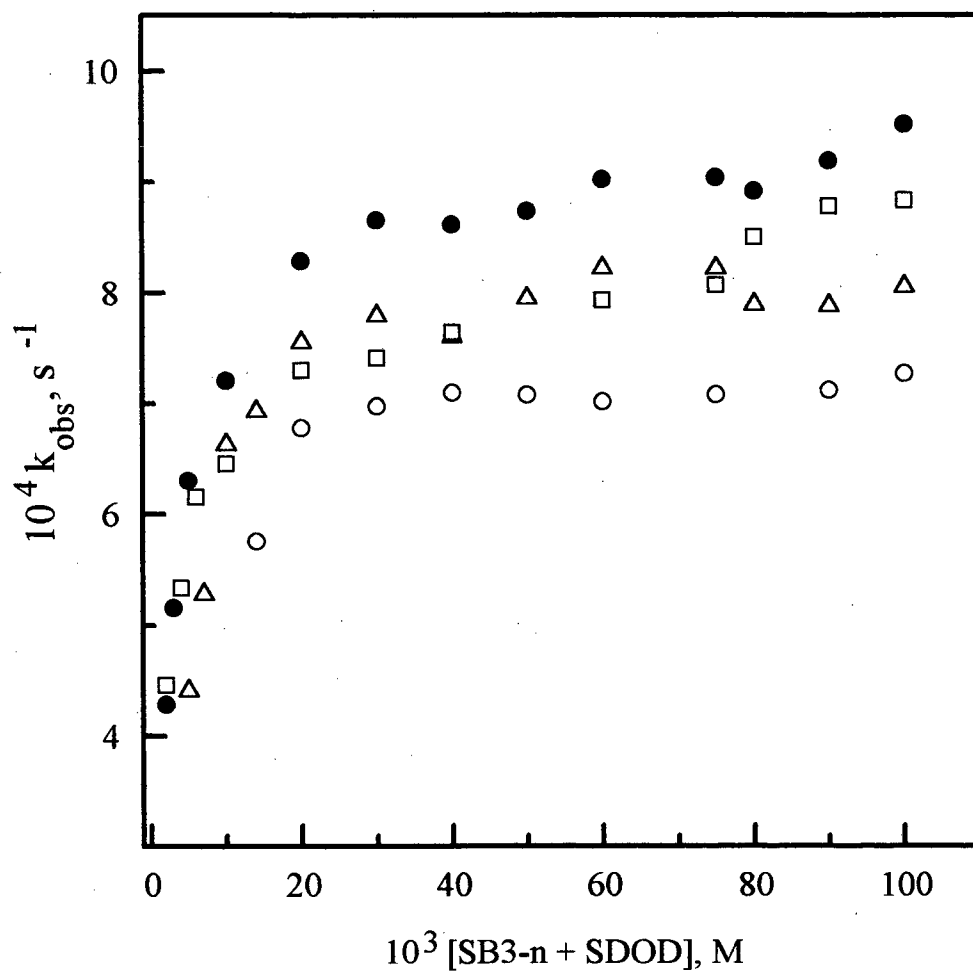


Figura 19 - Valores de constantes de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise do DNPO para misturas equimolares de SB3-n + SDOD, 25,0 °C, (○) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06.

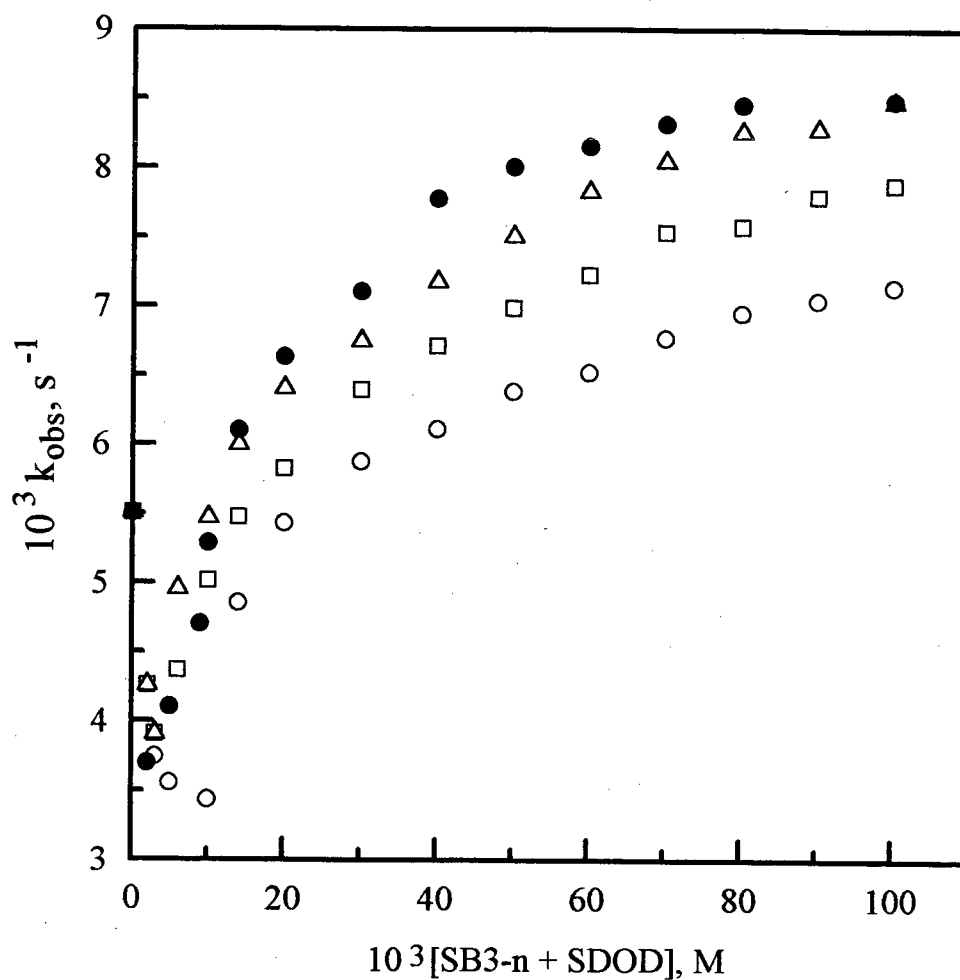


Figura 20 - Valores de constantes de velocidade observada (k_{obs}) na hidrólise do Bz_2O para misturas equimolares de SB3-n + SDOD, $25,0^\circ \text{C}$, (o) SB3-10, (□) SB3-12, (△) SB3-14, (●) SB3-16, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06.

CAPÍTULO 4

DISCUSSÃO

Como já foi mencionado no Capítulo 1, efeitos sinérgicos ou antagônicos entre surfactantes de estruturas dissimilares são responsáveis pelas variações observadas em propriedades físico-químicas de soluções binárias quando comparadas com aquelas dos componentes puros.

Inicialmente será avaliado o efeito das misturas de dodecanoato de sódio e sulfobetainas em algumas propriedades destas interfaces.

4.1-Concentração micelar crítica (CMC)

A Figura 21 mostra um gráfico de condutância específica versus concentração de surfactante misto, de cuja região de descontinuidade determina-se a CMC para o sistema.

Verifica-se que, ao contrário do observado para surfactantes puros, (Fig.9), a condutividade não aumenta linearmente acima e abaixo da região crítica, mostrando uma curvatura sobre uma faixa relativamente larga de concentração.

Segundo o modelo de pseudofase para a formação de micelas, qualitativamente, num sistema puro a composição das micelas e a concentração de monômeros deve permanecer constante, uma vez que somente um componente está presente, enquanto que em sistemas mistos a composição das micelas e monômeros variam com a concentração total de surfactante.

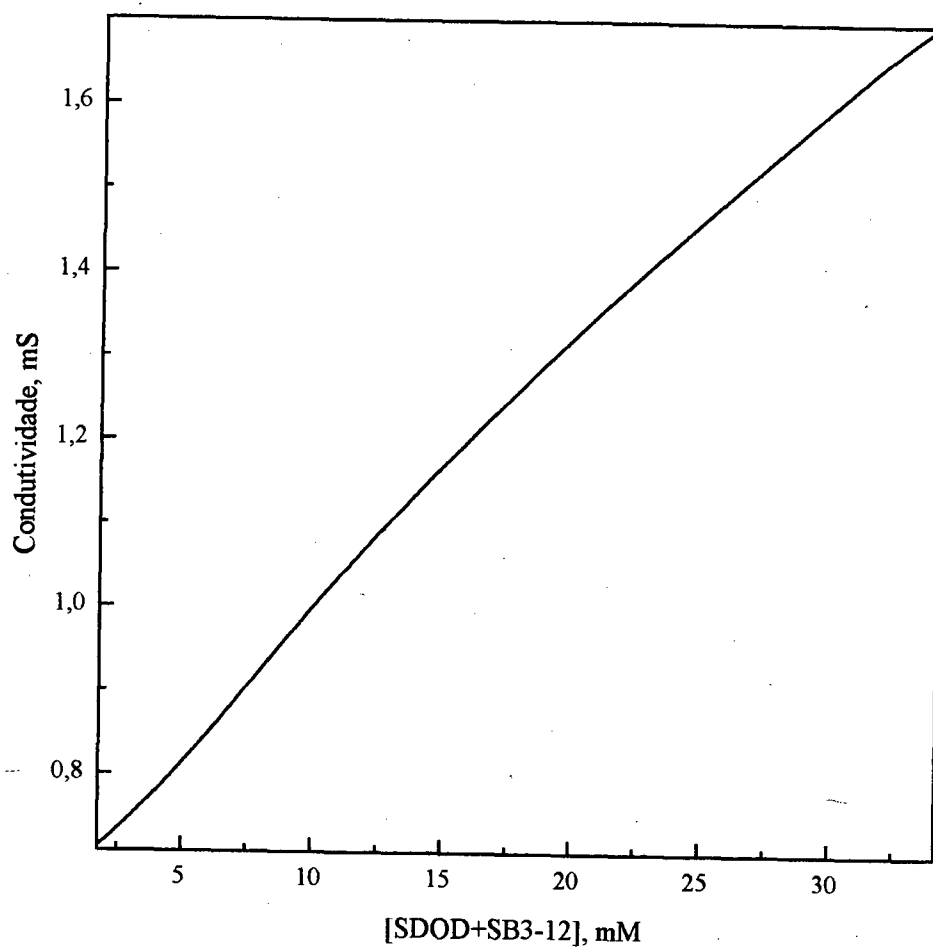


Figura 21 - Gráfico da condutividade específica versus concentração total de surfactante, para uma mistura de SB3-12 + SDOD, fração molar de SDOD de 0,6, pH = 9,00, 25,0 °C.

As poucas micelas inicialmente formadas, com o aumento da concentração total de surfactante são enriquecidas com o componente de maior tendência à micelizar (no caso a SB3-n) enquanto a composição da solução monomérica é suavemente enriquecida com SDOD. Este enriquecimento cresce conforme a concentração é aumentada e mais micelas são formadas.

Sendo enriquecida no componente de menor tendência a micelizar, a solução monomérica possui uma concentração maior de SDOD do que aquela na CMC original, o que resulta numa maior condutividade. Este efeito diminui conforme a concentração aumenta produzindo a curvatura observada. Somente em concentrações muito altas a composição das micelas finalmente corresponde, essencialmente, àquela dada pela razão de concentrações do sistema total e como resultado a solução monomérica possui uma composição de equilíbrio que não sofre variações com o aumento da concentração total.

Este comportamento pode ser modelado pelos balanços de massa, para um dos componentes em solução aquosa acima da CMC da mistura, através da Eq. 14:⁹⁹

$$C_t \chi_a = CMC Y_a + (C_t - CMC) X_a \quad (14)$$

a qual permite obter uma expressão para a composição do componente A na micela mista:

$$X_a = \frac{(C_t \chi_a - CMC Y_a)}{C_t - CMC} \quad (15)$$

Através da Eq. 14 encontramos que a fração molar total do componente A, χ_a , é igual a fração monomérica, Y_a , na CMC. Nas proximidades da CMC, $C_t = CMC$.⁹⁹

Pela Eq. 15 temos que a fração molar micelar, X_a , aproxima-se ao valor da fração molar total, χ_a , para altas concentrações totais ($C_t \rightarrow \infty$).⁹⁹

Como a transição entre monômeros e micelas não ocorre em uma concentração nítida nos sistemas mistos, considerou-se o valor de CMC como sendo um valor médio de concentração, correspondente ao ponto de intersecção entre as retas, para o qual obtinha-se os melhores coeficientes de correlações (Tab. 2). A determinação do valor da CMC torna-se difícil à altas frações molares de SB3-n na mistura, devido a existência de praticamente uma única reta no gráfico de condutância específica versus concentração do surfactante misto.

Resolveu-se então usar o método tensiométrico, por ser um método mais adequado e sensível para este tipo de sistema, já que o ponto de quebra da curva de tensão superficial em função da concentração de surfactante, início da micelização, pode ser determinado com maior precisão.

Embora a tangente de um gráfico de uma propriedade física versus concentração de surfactante pode mudar muito pouco com a concentração após alcançada a CMC, isso a rigor, pode não permanecer constante para misturas de surfactantes. A tensão superficial de soluções aquosas de surfactantes mistos também varia com o aumento da concentração total de surfactante acima da CMC, tendendo a aumentar ou diminuir dependendo da composição do sistema.⁹⁹ Conseqüentemente, uma CMC baseada em extrapolações dependerá da concentração de surfactante na qual a extrapolação é realizada. Conforme Mukerjee e Mysels¹⁰⁰ tem apontado, existem "diferenças metodológicas" envolvidas na determinação da CMC. A origem dessas

diferenças incluem a escolha de um ponto característico para ser designado como a CMC, natureza do gráfico empregado na determinação, faixa de concentração usada quando extrapolação está envolvida, tipo de dados coletados, e efeito da adição de indicadores.

Para o tratamento teórico dos dados de CMC foram considerados apenas os valores obtidos por tensão superficial (Tab. 3). O ajuste teórico foi efetuado através da substituição dos valores de CMC nas equações básicas do modelo desenvolvido por Rubing, conforme descrito no Cap.1.

As Figuras 22, 23 e 24 mostram num gráfico de CMC versus fração molar de SDOD os valores experimentais de CMC encontrados para as misturas e as curvas teóricas, obtidas pelo tratamento para um comportamento de solução ideal e pelo modelo de Rubing,²⁴ para micelas formadas por misturas de SDOD e SB3-n, para $n = 10, 12, 14$.

A variação na composição da micela com o aumento da concentração total de surfactante pode ser visualizada na Fig. 25, onde, temos graficados os valores para as frações molares de monômeros de SDOD na micela (X_{SDOD}), na CMC, encontrados pela aplicação da teoria de Rubingh, em função da fração molar total de monômeros de SDOD (χ_{SDOD}) na mistura de SB3-14 +SDOD. Observa-se que, em todos os casos, os valores são menores do que aqueles alcançados em altas concentrações de surfactante, quando pode-se assumir que $X_{SDOD} = \chi_{SDOD}$.

Os valores de β que propiciaram os melhores ajustes foram de -2,4 para as misturas SDOD + SB3-10, de -3,5 para SDOD + SB3-12 e de -4,5 para SDOD + SB3-14. Podemos atribuir os valores de β encontrados na aplicação da teoria de Rubingh,²⁴ à interação hidrofílica-hidrofílica entre o nitrogênio quaternário positivo da sulfobetaina e o íon dodecanoato. A diferença entre os valores para os membros da série homóloga está associada

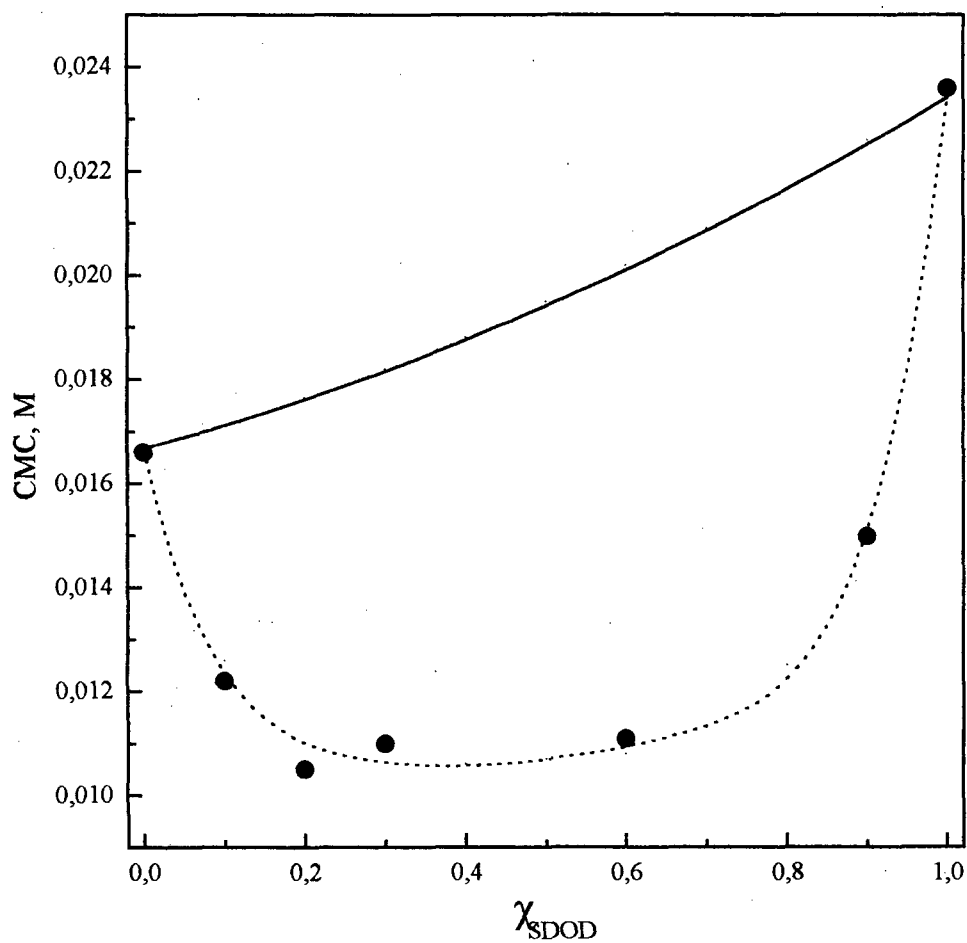


Figura 22 - Valores de CMC para a mistura de SDOD e SB3-10, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C. (●) dados experimentais, (---) prevista pela teoria regular para um $\beta = -2,4$, (—) prevista para misturas ideais.

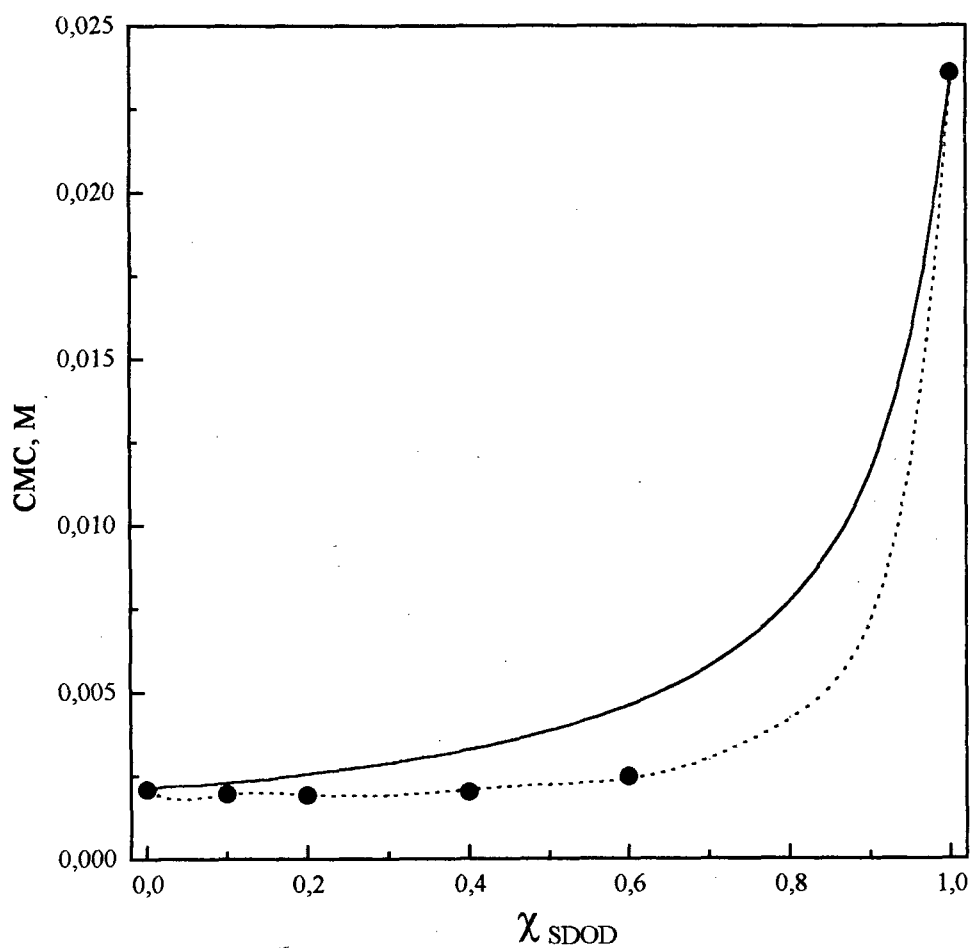


Figura 23 - Valores de CMC para a mistura de SDOD e SB3-12, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C. (●) dados experimentais, (---) prevista pela teoria regular para um $\beta = -3,5$, (—) prevista para misturas ideais.

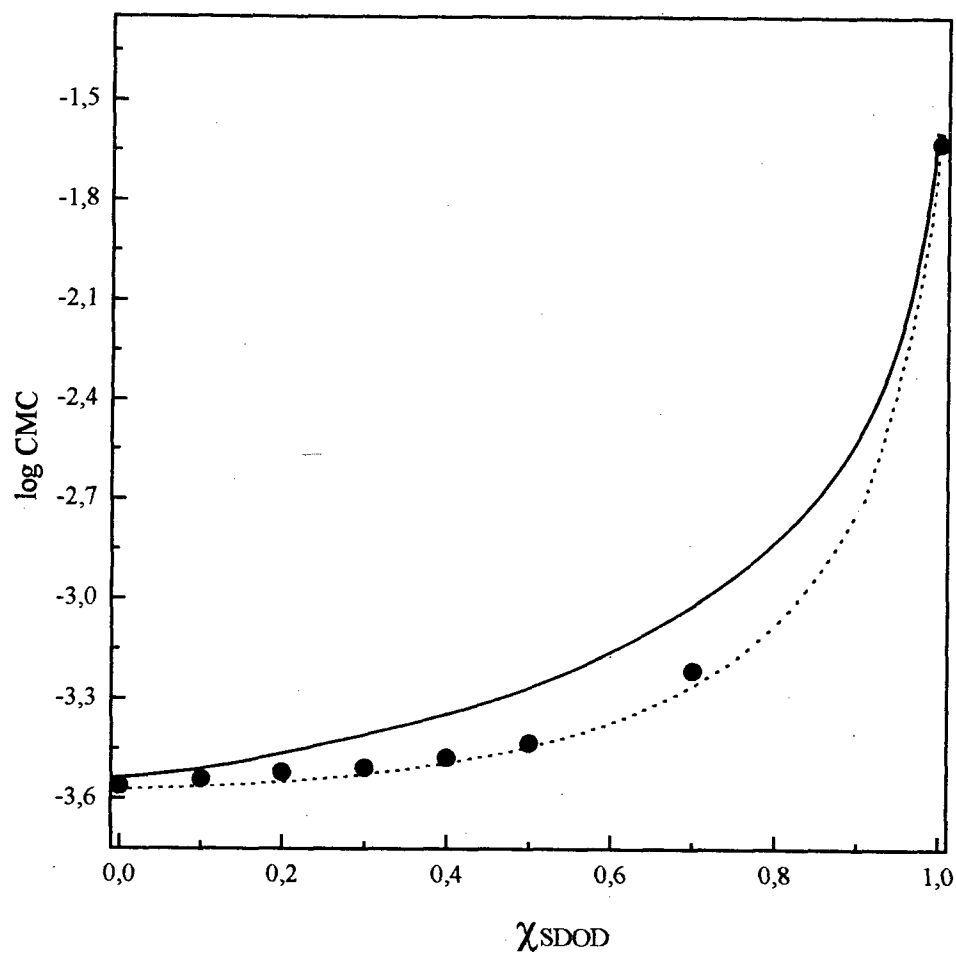


Figura 24 - Valores de CMC para a mistura de SDOD e SB3-14, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C. (●) dados experimentais, (---) prevista pela teoria regular para um $\beta = -4,5$, (—) prevista para misturas ideais.

à diferença no tamanho da cadeia alquílica C_{10} , C_{12} e C_{14} na sulfobetaina. Argumentos semelhantes foram usados para justificar resultados de investigações sobre a interação entre surfactantes zwitteriônicos em misturas binárias, nos quais foi verificado que as betainas interagem mais fortemente com surfactantes aniônicos do que com surfactantes não iônicos.²⁷

Os valores encontrados para o parâmetro de interação molecular (β) em sistemas formados pela mistura de $C_{12}H_{25}N^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)CH_2COO^-$ ($C_{12}BMG$) com o não iônico $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8OH(C_{12}EO_8)$ foi de -0,88, e para a mistura do $C_{12}BMG$ com o catiônico $C_{12}NMe_3Br$ de -1,3; já com o aniônico $C_{12}SO_3Na$ foi de -4,4 em $pH = 6,7$ e de -5,4 em $pH = 5,0$. As diferenças nos valores de β refletem diferenças na interação entre os dois grupos hidrofílicos para cada sistema binário, uma vez que os grupos hidrofóbicos nos três casos são semelhantes na estrutura e comprimento de cadeia alquílica.²⁷

Na mistura do $C_{12}SO_3Na$ com a sulfobetaina $C_{10}H_{21}N^+(CH_2C_6H_5)(CH_3)(CH_2CH_2SO_3^-)$ foi encontrado $\beta = -0,25$. Esta interação mais fraca da sulfobetaina com o surfactante aniônico quando comparada com aquela do mesmo com a carboxibetaina ($C_{12}BMG$) pode ser atribuída ao fato de que, apesar das duas betainas possuírem um átomo de nitrogênio quaternário positivamente carregado, existe uma diferença muito grande de basicidade entre os grupos sulfonato e carboxilato. Como consequência, qualquer contribuição para a interação entre o surfactante iônico e uma forma catiônica do zwitteriônico, possível para a carboxibetaina, é improvável para sulfobetainas.²⁷

Para uma mistura binária de SB3-14 e dodecilmonoetilenosulfonato de sódio ($C_{12}H_{25}OCH_2CH_2SO_3Na$), foi encontrado um máximo no gráfico de ponto Kraft ($6,90\text{ }^\circ C$) em função da composição da mistura. A existência do máximo, encontrado para a fração molar 0,5 numa mistura de concentra -

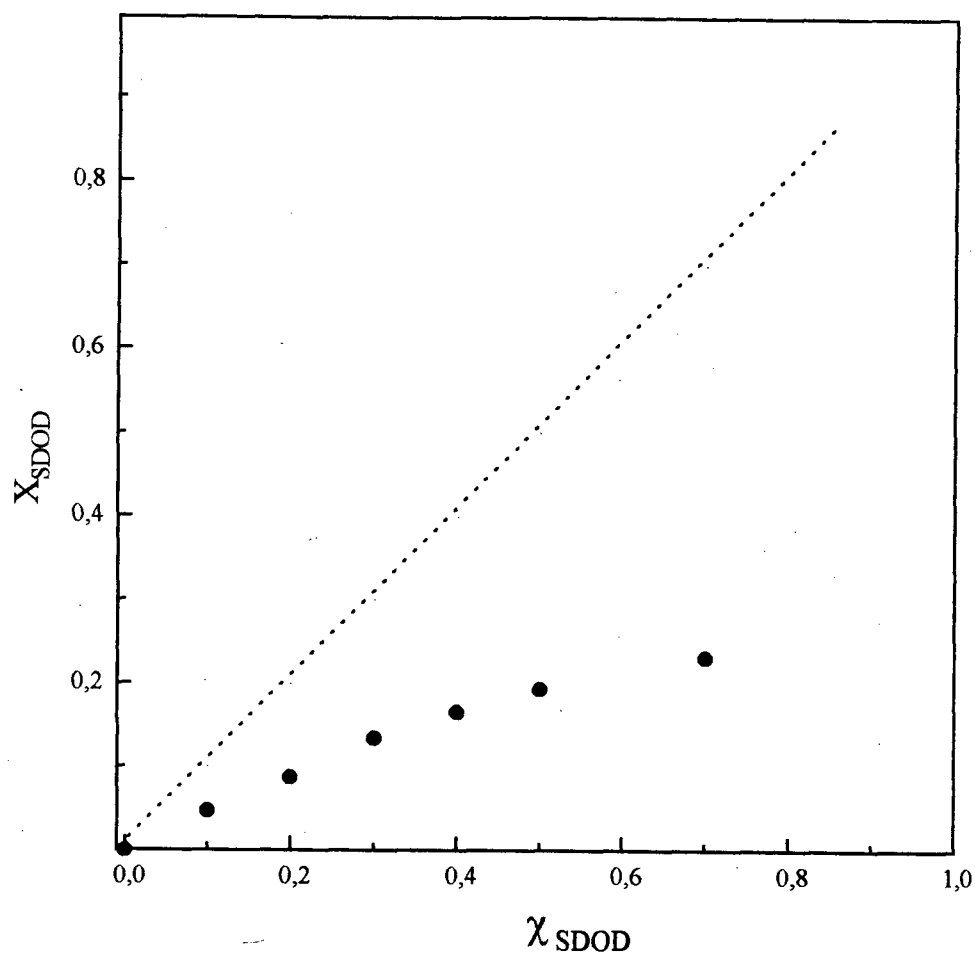


Figura 25 - Valores da fração molar de monômeros de SDOD (X_{SDOD}), na cmc, em função da fração molar total de SDOD para a mistura de SB3-14 + SDOD, em pH = 9,06, 25,0 °C. (●) solução regular, (.....) solução ideal.

ção total 0,10 M, foi interpretado em termos de uma forte interação ou formação de complexos intramoleculares em misturas binárias, de surfactantes zwitteriônicos do tipo carboxi e sulfobetáinas com aniônicos.¹⁰¹

De forma semelhante, a possibilidade de complexos intramoleculares entre surfactantes zwitteriônicos e aniônicos tem sido postulada também em soluções micelares.^{101, 102}

4.2- Grau de dissociação micelar, α

Os valores de α foram determinados a partir das razões entre os coeficientes angulares das duas regiões lineares no gráfico de condutância específica versus concentração do surfactante misto (Eq. 11).

Este método tem sido utilizado por outros pesquisadores,^{60,103-105} e os valores encontrados de α são um pouco maiores do que aqueles obtidos quando é utilizada a equação original desenvolvida por Evans.¹⁰⁶

O equação simplificada de Lianos e Lang⁹⁵ considera as micelas como um grande macroíon cuja contribuição na condutividade é a mesma do que a de um número de monômeros de surfactante que são equivalentes na carga, e Evans¹⁰⁶ descreve um método que leva em consideração a contribuição diferencial de macroíons e íons livres. Ou seja, considera explicitamente a contribuição das micelas na condutividade total.

A contribuição nos valores de condutividade na região acima da CMC nos gráficos de titulação condutivimétrica são devidas àquelas exercidas pelas mobilidades dos contra íons dissociados, monômeros e micelas. A ausência de linearidade nessas contribuições na região intermediária é

geralmente considerada como indicativo de que a variação na composição da micela é acompanhada por uma variação no número de agregação ou forma micelar. Consequentemente, os valores de α devem variar, assim como a composição, até um valor constante.⁶⁰

O uso dessa equação simplificada deve-se ao fato de que além de simplificar em muito os cálculos, não é necessário conhecer ou atribuir um valor arbitrário ao número de agregação micelar, número este utilizado na equação original do modelo desenvolvido por Evans.¹⁰⁶

Dos resultados assim estimados (Tab. 2) observa-se, como esperado, que os valores de α aumentam linearmente, conforme aumenta o conteúdo de surfactante zwitteriônico na micela. Os espaços ocupados pelos grupos hidrofílicos da sulfobetaina, formalmente neutros, fazem com que diminua a densidade de carga na superfície micelar, resultando na redução do potencial elétrico da superfície. Consequentemente, reduzindo a força impulsora para a ligação de contra-íons sódio. O efeito não é muito sensível às variações no comprimento da cadeia alquílica na série de sulfobetainas.

Conclusões semelhantes tem sido descritas em estudos da interação de contra-íons e micelas mistas de surfactantes iônicos e não iônicos, onde o grau de dissociação micelar α aumenta a medida que a fração molar de detergente não iônico na micela mista aumenta. Uma micela mista formada por um surfactante iônico e um não iônico requer uma composição mínima em surfactante iônico para dar a micela a densidade de carga necessária para adsorver contra-íons e formar a camada de Stern.¹⁰⁷ Em geral, a transição de uma micela iônica para uma não iônica se refletirá em propriedades tais como: condutividade; supressão de fluorescência de uma sonda pelos contra-íons; catálise de uma reação química na qual os contra-íons também participem e variações na CMC.^{33,34,55,107,108}

4.3-pH aparente (pH_{app})

Embora macroscopicamente as soluções micelares aproximem-se a soluções verdadeiramente homogêneas, as micelas promovem a formação de um ambiente microscopicamente heterogêneo. Neste microambiente, o interior parafínico da micela fornece um domínio hidrofóbico num ambiente aquoso que permite, devido a sua hidrofobicidade, a solubilização de substratos orgânicos na micela. O sítio de solubilização do substrato orgânico, em geral, depende do balanço das forças hidrofóbicas/hidrofílicas. Nas micelas, as moléculas solubilizadas podem distribuírem-se de acordo com a sua polaridade entre a região central, altamente apolar, e a região interfacial relativamente polar.¹⁰⁹

Existe um número de evidências para a solubilização em sítios específicos na micela. Por exemplo, enquanto o ciclohexano parece estar localizado no núcleo da micela, a solubilização do benzeno é mais controversa com fortes evidências sugerindo ao menos uma localização parcial na interface micela-água. O microambiente do benzeno contendo substituintes alquil gradualmente torna-se menos polar conforme cresce o tamanho do grupo alquil. Benzenos com substituintes alquilas e naftalenos com grandes cadeias alquílicas mostram uma grande tendência a permanecerem no interior da micela enquanto compostos aromáticos com substituintes polares possuem a tendência a permanecerem na interface micela-água com o substituinte polar apontando na direção da interface.^{109,110}

As micelas podem fornecer microambientes diferentes para diferentes partes estruturais da molécula do substrato solubilizado. Este efeito pré-orientacional exercido pelas micelas pode ser utilizado para projetar a

síntese de substratos que possuam determinadas características estruturais complementares àquelas existentes nas micelas. Um exemplo interessante é o do brometo de 4-ciano-1(7-carboxiheptadecil) piridinium, idealizado e sintetizado para ser usado como uma sonda na investigação da composição iônica próxima a superfície positivamente carregada do CTABr.¹¹¹

Da mesma forma, solutos anfífilicos como o DPA e BDA serão orientados com sua porção polar na camada da superfície e sua porção não polar na região hidrofóbica da micela, e o sítio de localização da porção protoprótica do indicador ácido-base corresponde ao microambiente interfacial da micela. Admitindo que a presença de DPA bem como do íon DPA⁻ na micela não altera suas propriedades superficiais, o composto DPA pode ser usado como um indicador da distribuição do íon OH⁻ na micela. Espera-se que esta consideração seja verdadeira devido a baixa concentração do composto sonda (10⁻⁵ M) em relação a alta concentração de surfactante (0,10 M) utilizada.

A utilização de indicadores espectrofotométricos como sondas para analisar as propriedades de interfaces aquosas remontam da década de 30, quando Hartley e Roe desenvolveram uma série de regras simples que permitiam interpretar qualitativamente o deslocamento no pK_a de indicadores ácido-base promovido por surfactantes iônicos. Estes autores relacionaram quantitativamente o efeito do potencial da superfície e a concentração de íons hidrogênios na superfície micelar.¹¹²

Mais tarde Fromherz (1977) separou quantitativamente o efeito de surfactantes carregados sobre a acidez aparente de indicadores em dois termos: um efeito do potencial da superfície carregada e um efeito devido da mudança de polaridade no meio micelar. Para isto, foi determinado um valor de pK_a intrínscio para o indicador, na interface surfactante-água, na ausência de qualquer campo eletrostático.¹¹³

O efeito do meio é algumas vezes imprevisível e dependerá do sítio de solubilização da sonda e da variação dos coeficientes de atividade de todas as espécies envolvidas. A contribuição deste efeito não pode ser considerada igual para surfactantes iônicos e não iônicos, como o proposto por Fromherz.

Na verdade, a dimensão e a direção do deslocamento no equilíbrio de indicadores por superfícies micelares dependerá de uma combinação de uma série de fatores incluindo o tipo de carga e concentração do surfactante, a carga de cada forma do indicador e sua hidrofobicidade, o pH do elemento de volume no qual o substrato está incorporado e da concentração e natureza de eletrólitos adicionados.

Para a determinação dos pH_{app} nas superfícies das micelas formadas pelas misturas de SDOD e sulfobetainas foram admitidas considerações extremas: i) que o $\text{p}K_a$ do indicador na micela é igual ao $\text{p}K_a$ do indicador em solução aquosa; ii) não foram consideradas quaisquer interações específicas entre as duas formas do indicador e a micela ou qualquer outra interação que possa afetar sua constante de acidez intrínseca, ou o produto iônico da água.

Em experimentos referentes a determinação do efeito do CTABr no equilíbrio de protonação do grupo hidroxiiimino do composto ácido 10-fenil-10(hidroxiiimino)decanóico, utilizado como sonda, Zanette e col. encontraram um valor da constante de basicidade intrínseca (K_b na micela) de 2,6 vezes o valor da constante de basicidade na água. Um único valor para a constante foi suficiente para ajustar dados experimentais obtidos em situações das mais variadas. Os resultados obtidos por esses autores sugerem que a nossa consideração, adotada no presente trabalho, é razoável.¹¹⁴ Assim, a variação nas razões de concentração das formas desprotonadas e protonadas, para as diferentes frações molares de SDOD nas misturas entre SDOD e SB3-n, seriam uma função apenas do conteúdo protônico da superfície da micela. É

importante salientar que independente da validade dos valores absolutos, a tendência de deslocamento observada é válida.

Os valores de pH_{app} calculados através da Eq. 12, (Figs. 11-14), mostram que a medida que aumenta a fração molar de SDOD diminui o pH_{app} . Estes resultados estão de acordo com o comportamento de α , que também tende a diminuir com o aumento da χ_{SDOD} e é indicativo que o aumento do conteúdo de SDOD na micela aumenta a densidade de carga negativa na superfície. Acentuando-se assim, a repulsão eletrostática entre a superfície e os íons OH^- e, conseqüentemente, provocando uma diminuição no pH_{app} .

Valores de pH_{app} nas micelas de sulfobetainas são levemente maiores do que aqueles em tampão aquoso (Apêndice 3). Este fato é consistente com as previsões teóricas de suave concentração de contra íons hidrofílicos nas superfícies de micelas "pseudo catiônicas" como as sulfobetainas.³⁶

É interessante ressaltar ainda que os valores estimados de pH_{app} para uma mesma fração molar de dodecanoato de sódio na mistura não apresentam sensibilidade a variações no comprimento da cadeia alquílica da sulfobetaina.

4.4-Dados de RMN

Foi usada espectroscopia de RMN para obter evidências da interação de SDOD + SB3-14. A adição de SB3-14 a 0,10 M de SDOD diminui a CMC (Tab. 2) e a conversão do SDOD monomérico em micelizado pode variar o deslocamento químico de ^1H . O efeito é pequeno inclusive para os H-2 e H-12 como observa-se na comparação dos deslocamentos químicos

em 0,005 e 0,10 M SDOD em D₂O (Tab. 8). O decréscimo do δ do H-2 na micelização é provavelmente devido ao decréscimo das ligações de hidrogênio com o grupo carboxilato e interações com grupos CO₂⁻ adjacentes na superfície micelar. O grupo CH₃- ω mostra estar num ambiente mais parecido a hidrocarboneto na micela do que no monômero, porém se a cadeia alquílica do monômero se encontra dobrada para reduzir as interações água-hidrocarboneto o deslocamento químico dos grupos metilênicos podem não variar marcadamente na micelização.

Tabela 8 - Valores para os deslocamentos de ¹H RMN (ppm) do SDOD, em D₂O, pD = 11,40 e 25,0 °C.

[SDOD], M	CH ₃ (12)	CH ₂ (4-11)	CH ₂ (3)	CH ₂ (2)
0,005	0,849	1,270	1,529	2,155
0,10	0,867	1,285	1,528	2,142

DSS como referência externa.

Foram examinadas as variações no deslocamento químico ¹H NMR para ambos, SB3-14 e SDOD, quando SB3-14 é adicionado em 0,10 M de SDOD. (Figs. 26-27). Variações no deslocamento químico de ¹H da SB3-14 pela sua adição a 0,10 M de SDOD (Fig. 26) não são devidas a variações no δ com o aumento de [SB3-14] porque os valores de δ são constantes (com \pm 0,001 ppm) entre 0,025 e 0,116 M de SB3-14 (Tab. 9) e então decrescem levemente (\pm 0,003 ppm) em 0,143 M de SB3-14.

A adição de SB3-14 a 0,10 M de SDOD provoca aumento no deslocamento químico, δ , para todas as posições, excetuando H-2' e H-3'. As diferenças são relativamente pequenas para posições ao longo da cadeia hidrocarbonada C₁₄, exceto para CH₃-14 e H-1. Estes valores tendem para os

valores encontrados para SB3-14 (Tab. 9), com o aumento da razão [SB3-14]/[SDOD], isto é, na medida em que a micela torna-se menos aniônica e mais semelhante àquela da sulfobetaina.

Os experimentos de RMN foram efetuados utilizando DSS (3-(trimetilsilil)-propano-sulfonato de sódio) como referência externa, o que dificulta a racionalização de pequenas variações no δ . A suscetibilidade magnética pode variar com o aumento na concentração de surfactante, e com isso, alterar a relação entre frequência e δ . Contudo, estas incertezas não afetam as comparações entre as variações do δ para os vários grupos nos surfactantes ou as conclusões gerais.

A adição de SB3-14 à 0,1 M SDOD aumenta suavemente δ para H-1''(N-CH₃) e H-1'(N-CH₂ de posição β , na "ponte" trimetilênica que liga os dois sítios de carga) e também para os hidrogênios da cadeia hidrocarbonada C₁₄, promove porém significantes aumentos no δ para H-2' e H-3' na "ponte" trimetilênica, como o esperado os valores de δ diminuem com um aumento na [SB3-14]/[SDOD] (Fig. 26).

A análise das constantes de acoplamento ¹H em estudos existentes na literatura com relação à conformação das cadeias metilênicas de zwitteriônicos, indicam que os grupos metilênicos nas posições 1' e 2', ligados diretamente ao centro de nitrogênio, estão sujeitos a impedimentos de rotação e mostram uma configuração trans, enquanto, o metileno na posição 3', apresenta liberdade rotacional.^{115,116} Eventualmente a incorporação de SB3-14 numa micela de SDOD pode afetar significativamente a conformação do resíduo de metileno sulfonato, e isto está no deslocamento do H-3' o qual é mais sensível ao SDOD.

Adição de SB3-14 a 0,1 M de SDOD não afeta marcadamente o deslocamento químico do ¹H do sinal para as posições 4-11, exceto para o

[SB3-14], M	CH ₃ (14)	CH ₂ (5-13)	CH ₂ (3,4)	CH ₂ (2)	CH ₂ (1)	CH ₂ (1')	CH ₂ (2')	CH ₂ (3')	CH ₃ (1'')
0,025 ^b	0,887	1,305	1,383	1,767	3,327	3,496	2,203	2,933	3,132
0,116	0,887	1,306	1,383	1,767	3,328	3,497	2,203	2,933	3,133
0,143	0,884	1,303	1,380	1,767	3,326	3,495	2,200	2,930	3,130

DSS como referência externa.

Tabela 9 - Valores para os deslocamentos de ¹H RMN (ppm) para a SB3-14, em D₂O, pD 11,4, 25,0 °C.

valor de H-12 em 0,025 M de SB3-14 (Fig. 27). O máximo aparente nestes valores de δ para as posições 4-11 pode ser devido à variações na susceptibilidade da solução em altas concentrações de surfactante (0,25 M), que gera pequenas variações na relação entre frequência e δ .

Salienta-se o marcante decréscimo no δ para o H-2, o qual pode ser relacionado ao fato de que com a adição de SB3-14 ocorre a transferência da porção $-\text{CH}_2\text{-CO}_2^-$ da molécula de SDOD para uma região protegida da água.

4.5 -Modelo cinético

Os ésteres fenílicos tem sido intensamente utilizados em reações, com os mais variados tipos de nucleófilos, em meios micelares. Por tratar-se de reações cujos mecanismos em meio aquoso são geralmente bem conhecidos, e pela facilidade que mostram para acompanhar cineticamente, são utilizadas como modelos no esclarecimento estrutural e comportamento cinético das micelas.⁴²⁻⁴⁴

Na hidrólise de ésteres fenílicos, catalisada por íons acetatos, tem sido demonstrado a possibilidade de acontecer a competição entre dois mecanismos.¹¹⁷ Um dos mecanismos sendo o ataque nucleofílico direto ao carbono da carbonila do éster, para produzir um anidrido intermediário mais reativo, que é então rapidamente atacado pela água. (1).¹¹⁸ O segundo mecanismo de hidrólise correspondendo ao ataque pela água, assistido pelo íon acetato funcionando como uma base geral (2).¹¹⁹ A fração dos produtos hidrolíticos via catálise nucleofílica e/ou básica geral dependem marcadamente do pK_a do ácido conjugado do grupo de saída. O íon acetato não pode deslocar

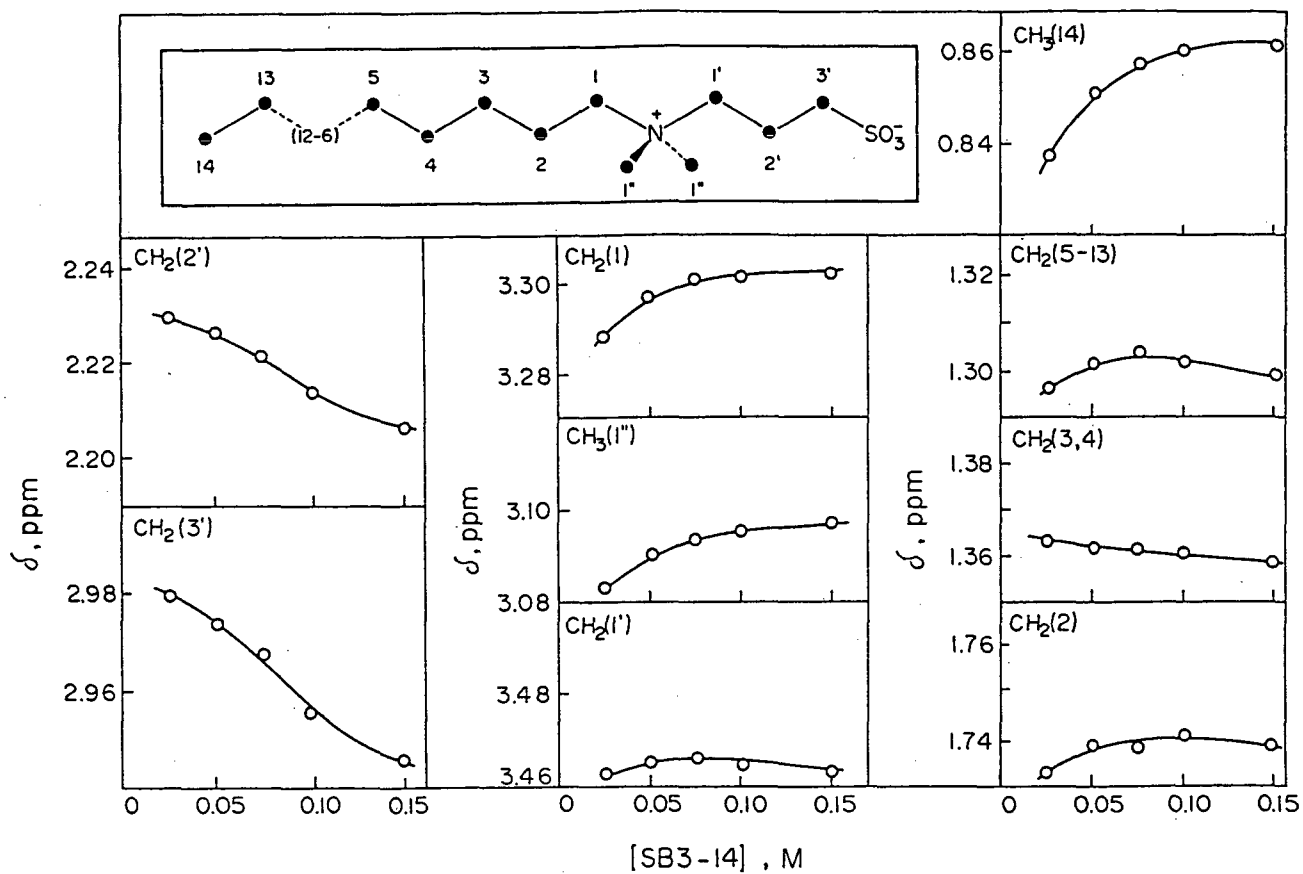


Figura 26 - Valores para os deslocamentos químicos de ^1H (ppm) do SB3-14 em presença de 0,10 M de SDOD com o aumento da concentração de SB3-14. D_2O , pD = 11,40.

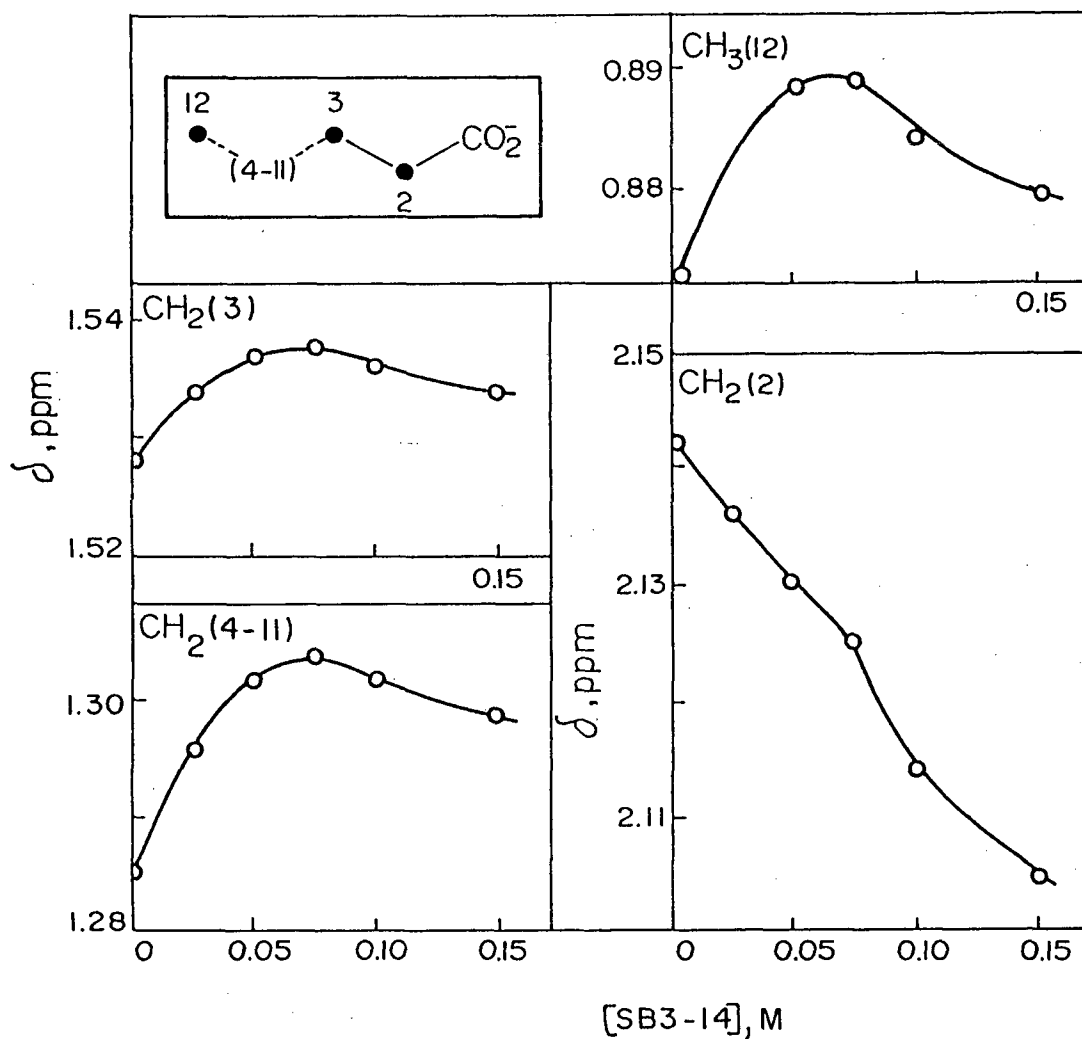


Figura 27 - Valores para os deslocamentos químicos de ^1H (ppm) do SDOD (0,10 M) com o aumento da concentração de SB3-14. D_2O , pD = 11,40.

diretamente o íon fenolato se o ácido conjugado do íon fenolato possuir um pK_a cerca de 4 unidades maiores do que o pK_a do acetato.

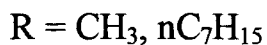
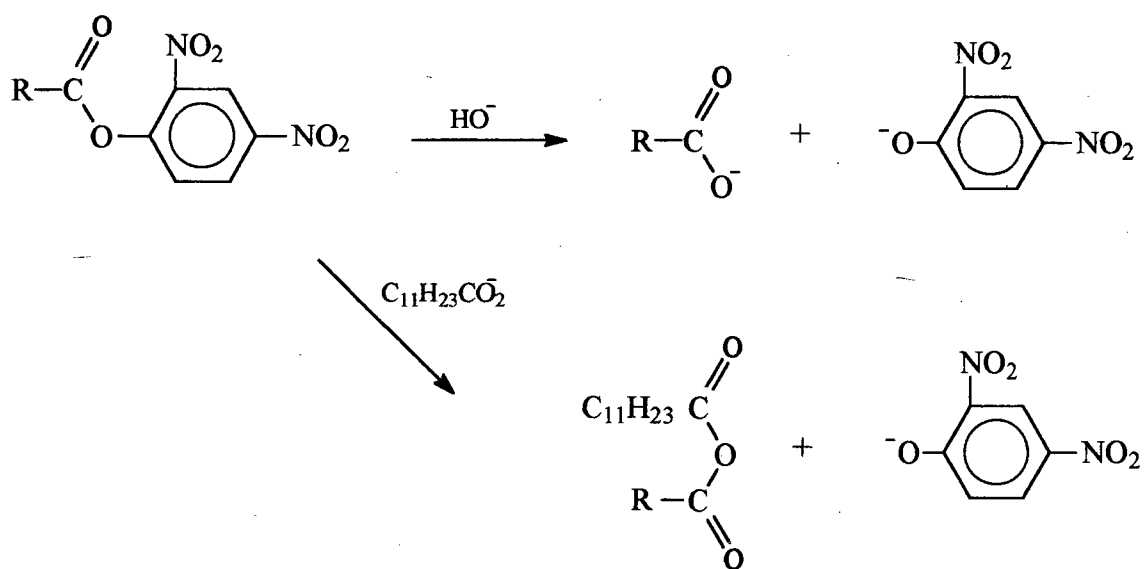
Utilizando a técnica de interceptação pela anilina foi constatado que a percentagem de catálise nucleofílica é mínima para fenóis que possuam pK_a de 8,4 ou maior, enquanto para fenóis com um pK_a de 4,96 ou menor ocorre 100 % de catálise nucleofílica. Para os valores intermediários de pK_a de 7,21, 7,15 e 5,42 a percentagem de reação nucleofílica é de 45, 56 e 79 % respectivamente.¹²⁰

Para a reação de hidrólise básica de anidridos catalisadas por nucleófilos, tem sido proposto catálise nucleofílica quando o anidrido misto formado como intermediário é mais reativo,¹²¹ portanto mais susceptível ao ataque pela água que o anidrido original, e catálise básica geral quando o nucleófilo é igual ao grupo de saída. Esta hipótese é verificada experimentalmente, sendo a ordem de reatividade dos anidridos como fórmico > acético > propionico. Conforme esperado, encontrou-se que íons formiato catalisam a hidrólise de anidrido acético através de catálise nucleofílica enquanto íons acetato também catalisam a hidrólise do anidrido acético, porém, através de catálise básica geral.¹²²

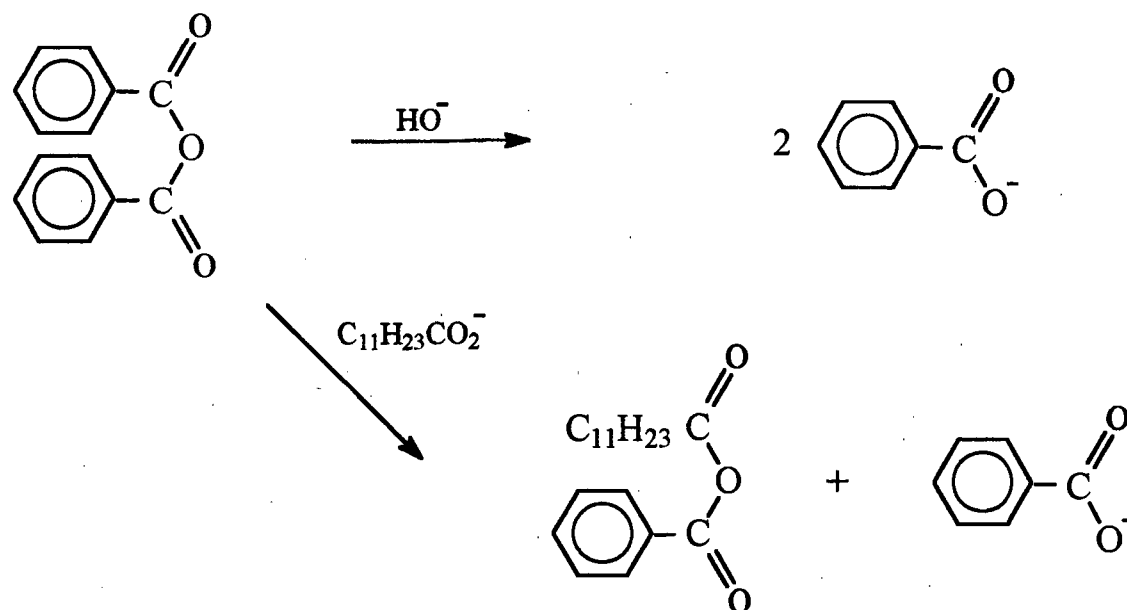
Assim, uma vez que o anidrido acético benzóico é vinte e oito vezes mais reativo que o anidrido benzóico, o mecanismo para a reação de hidrólise do anidrido benzóico pelo íon acetato pode ser considerado como catálise nucleofílica.¹²³

Marconi⁹¹ comprovou que, similarmente ao íon acetato, o grupo carboxilato existente no íon dodecanoato catalisa a hidrólise do anidrido benzóico por meio de catálise nucleofílica. O anidrido misto produzido como intermediário na reação entre anidrido benzóico e o íon dodecanoato, em meio micelar formado por dodecanoato de sódio, foi interceptado quimicamente pela sua reação com a anilina.

No presente trabalho, examinou-se o efeito de micelas de sulfobetáinas e micelas mistas de sulfobetáinas e dodecanoato de sódio na hidrólise básica do DNPA, DNPO e Bz₂O. Nas condições experimentais a hidrólise dos substratos podem acontecer tanto através da reação com o íon OH⁻, como da reação com o íon dodecanoato. A hidrólise envolve, na etapa lenta, o ataque nucleofílico na carbonila com a formação de um intermediário que subseqüentemente transforma-se em produto (Esqs. 4-5).

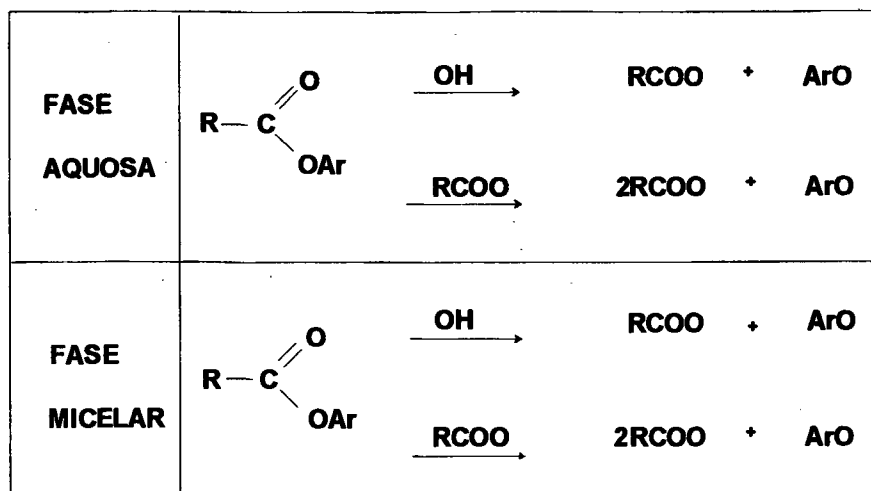


(Esquema 4)



(Esquema 5)

Em sistemas micelares, a contribuição das reações que ocorrem na constante de velocidade observada dependerá da distribuição dos reagentes entre a pseudofase aquosa e micelar e das constantes de velocidade de segunda ordem em cada pseudofase. Ou seja, da soma das velocidades das reações concorrentes em cada pseudofase³ (Esq. 6).



(Esquema 6)

Segundo o Esq. 6, a constante de velocidade observada para a reação em relação ao volume total do sistema pode ser expressada pela Eq. 16:

$$k_{\text{obs}} = \frac{(k_o + k_w[\text{OH}]_w + k'_{\text{DOD}}[\text{DOD}]_w)[\text{S}]_w + (k_{\text{OH}}[\text{OH}]_M + k_{\text{DOD}}[\text{DOD}]_M)[\text{S}]_M}{[\text{S}]_T} \quad (16)$$

Onde, S e DOD designam o substrato e o íon reativo dodecanoato, os subscritos w ou M as pseudofases aquosa e micelar; k_w , k_{OH} , k'_{DOD} e k_{DOD} representam as constantes de velocidade de segunda ordem com respeito a reação com o OH^- ou com o íon dodecanoato na pseudofase aquosa e micelar, respectivamente, e k_o a constante de velocidade de primeira ordem para a hidrólise espontânea de S.

Deve ocorrer uma distribuição efetiva do substrato entre a pseudofase micelar de volume fracional v e a pseudofase aquosa de volume fracional $1-v$. Sendo v definido como o produto $V[Dn]$. Onde V é o volume molar do surfactante micelizado e $[Dn]$ a concentração total micelizada de surfactante.⁴⁸ A relação entre a concentração de substrato total $[S]_T$, nas respectivas fases são definidas pelo balanço material da Eq. 17:

$$[S]_T = [S]_w + [S]_M = [S]_w(1-V[Dn]) + [S]_M V[Dn] \quad (17)$$

Podendo a constante de velocidade observada ser convenientemente expressada em termos de:

a) Um coeficiente de partição do substrato entre as duas pseudofases, $Ps = [S]_M/[S]_w$, como na Eq. 18:

$$k_{obs} = \frac{k_o + k_w[OH]_w + k'_{DOD}[DOD]_w + (k_{OH}[OH]_M + k_{DOD}[DOD]_M)Ps[Dn]V}{1 + (Ps - 1)[Dn]V} \quad (18)$$

b) Uma constante de ligação, (K_S), do substrato ao detergente micelizado.

$$K_S = [S]_M V / [S]_w Dn \quad (19)$$

$$\text{Sendo que } K_S = Ps V / [Dn] \quad (20)$$

O valor de Ps é determinado pela magnitude das interações hidrofóbicas e eletrostáticas entre o substrato e a fase micelar, quando $Ps \gg 1$, como geralmente é o caso, podemos exprimir k_{obs} como:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_o + k_w[\text{OH}]_w + k'_{\text{DOD}}[\text{DOD}]_w + (k_{\text{OH}}[\text{OH}]_M + k_{\text{DOD}}[\text{DOD}]_M)K_S[\text{Dn}]}{1 + K_S[\text{Dn}]} \quad (21)$$

As equações abaixo relacionam as concentrações do íon dodecanoato nas duas pseudofases:

$$C_T = [\text{Dn}] + \text{CMC} \quad (22)$$

$$[\text{SDOD}]_T = [\text{DOD}]_M + [\text{DOD}]_w \quad (23)$$

$$C_T \chi_a = \text{Dn} X_a + \text{CMC} Y_a \quad (24)$$

Onde C_T corresponde a concentração total de surfactante, CMC a concentração micelar crítica do surfactante misto e χ_a a fração molar total de SDOD, Y_a a fração monomérica e X_a a fração molar micelar de SDOD.

Para altas concentrações de surfactante a fração molar X_a , aproxima-se a fração molar total χ_a (Eq.14). Podemos portanto negligenciar as contribuições das reações dos substratos com o íon dodecanoato não micelizado na velocidade total da reação. E, exprimindo a $[\text{DOD}]_M$ em termos de fração molar, a constante de velocidade observada é dada pela equação:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_w[\text{OH}]_w + (k_{\text{OH}}[\text{OH}]_M + k_{\text{DOD}}) K_S \chi_{\text{DOD}} [\text{Dn}]}{1 + K_S[\text{Dn}]} \quad (25)$$

Dados disponíveis na literatura⁹¹, mostram que o íon borato não catalisa as reações de hidrólise do DNPA, DNPO ou Bz₂O na concentração (0,01 M) utilizada para tamponar o pH das soluções. No sistema em estudo o perfil constante de velocidade observada em função da χ_{SDOD} pode ser analisado em termos das contribuições da constante de associação do substrato, e a composição em íons dodecanoato e OH⁻ na superfície micelar, considerando que a contribuição da reação do OH⁻ em água será aproximadamente constante para a concentração total de surfactante (0,10 M) e pH da fase aquosa constante.

Para as reações efetuadas na presença de somente sulfobetainas, a equação para a constante de velocidade observada não apresenta o termo associado à contribuição de catálise pelo íon dodecanoato, incluindo apenas as contribuições pelas reações com o íon hidróxido:

$$k_{obs} = \frac{k_o + k_w [OH]_w + k_{OH} [OH]_M K_s [D_n]}{1 + K_s [D_n]} \quad (26)$$

O comportamento cinético verificado para as reações efetuadas na presença de sulfobetainas, (Tabs. 5-7), com uma relativa diminuição das constantes de velocidade observada até alcançar um patamar de velocidade com o aumento da concentração de surfactante, são consistentes com dados encontrados na literatura referentes ao efeito de inibição da hidrólise alcalina de substratos hidrofóbicos por detergentes não iônicos. A inibição da hidrólise por íons OH⁻ de substratos hidrofóbicos, como N-butil-2,3-naftalimida, metilnaftaleno-2-sulfonato e p-nitrofenil difenil fosfato, na presença de SB3-16 tem sido igualmente reportada e o efeito de inibição pelo detergente é

aumentado pela adição de sais.³³ Em geral, os resultados são racionalizados em termos de diferenças de microambientes nos sítios de localização dos reagentes.

Para os sistemas mistos, a inclusão do SDOD dentro da micela de sulfobetaina afeta a velocidade da hidrólise em dois caminhos opostos. Um aumento na fração molar de dodecanoato resulta num aumento da velocidade devido a maior contribuição de participação nucleofílica pelo íon. Por outro lado, o aumento na densidade de cargas negativas na superfície micelar devido ao SDOD, produz uma diminuição na concentração de OH^- e com isto a contribuição da catálise pelo íon OH^- na velocidade diminui.

A diminuição da concentração de OH^- em função do aumento da fração molar de SDOD na superfície foi evidenciada pelo indicador DPA. (Apêndice 3) Considerando que os valores de pH_{app} estimados pelo indicador DPA forneçam a concentração de OH^- na superfície da micela mista, torna-se possível a separação das contribuições referentes aos dois caminhos de reação. Na Fig. 28 encontram-se os resultados obtidos para a reação de hidrólise do DNPA, quando efetuada em presença de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-10}] = 0,10 \text{ M}$, em função da fração molar de SDOD.

Para os cálculos das contribuições, procedeu-se da seguinte maneira:

- Isola-se um valor numérico correspondente ao termo de catálise pelo íon OH^- na interface da micela de sulfobetaina, através da substituição de valores obtidos da literatura⁹¹ para as constantes relacionadas na Eq. 26. Os valores adotados na substituição foram $k_{\text{W}} = 82,1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_{\text{o}} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, $K_{\text{S}} = 55 \text{ M}^{-1}$, $k_{\text{obs}} = 9,09 \times 10^{-4}$, o qual corresponde ao valor da constante de velocidade observada para a reação em 0,10 M de SB3-10. A concentração de OH^- nas duas pseudofases foi estimada através dos valores de pH e pH_{app} , utilizando $\text{p}K_{\text{W}} = 14$.

- Estima-se o termo de catálise pelo íon OH^- na interface das micelas mistas através de um artifício matemático, no qual, multiplica-se o termo de catálise pelo íon OH^- na interface da sulfobetaina pela razão das concentrações de íon hidróxido da micela mista pela de íons hidróxidos do surfactante SB3-10 puro. Dessa forma corrige-se o decréscimo no pH_{app} que ocorre como uma função da fração molar de dodecanoato de sódio.

- A contribuição da catálise pelo íon dodecanoato na velocidade total da reação é estimada utilizando-se a Eq. 25, simplesmente, descontando-se os valores do termo de catálise pelo íon OH^- calculados para as várias frações de dodecanoato, dos valores obtidos para as constantes de velocidade observadas nas respectivas frações molares de SDOD.

Observa-se na Fig. 28 que apesar de tratar-se do substrato mais hidrofílico, DNPA, com uma estimativa de ligação baseada no valor de K_S de cerca de 85%, a contribuição da reação com o OH^- torna-se inexpressiva já em pequenas frações molares de SDOD. Esse fato minimiza as incertezas associadas com a determinação da $[\text{OH}^-]$, uma vez que a confiabilidade dos dados de pH_{app} acima de $\chi_{\text{SDOD}} > 0,4$ é prejudicada pelo fato do DPA encontrar-se extensivamente protonado e as variações na absorvância serem pequenas. Como também, pelo fato de assumirmos o pK_a da sonda como constante, porque as duas formas do indicador podem interagir diferentemente com os dois surfactantes. De qualquer forma, a hipótese extrema da concentração de OH^- na micela ser independente da fração molar de dodecanoato e a mesma da fase aquosa, não explicam o máximo obtido no perfil de velocidade.

Portanto, o responsável majoritário pela efeito catalítico observado nas reações de hidrólise dos substratos DNPA, DNPO e Bz_2O na presença de

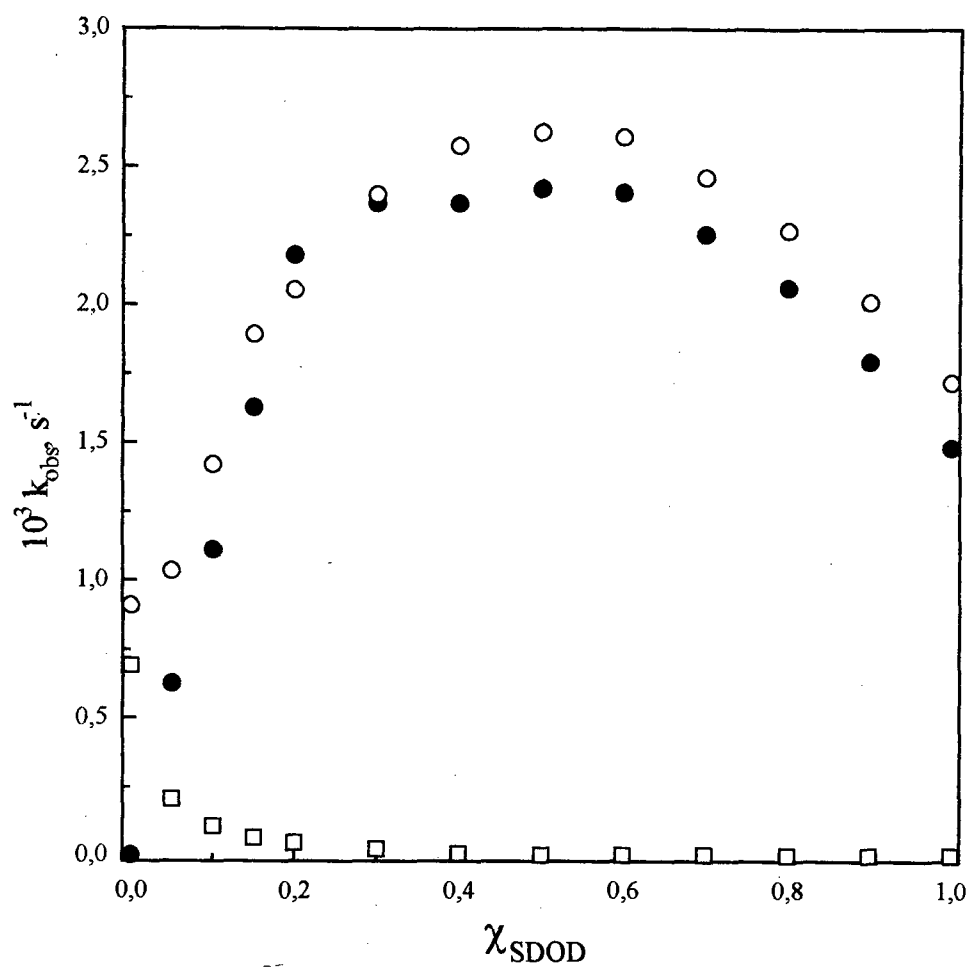


Figura 28 - Decomposição das contribuições pela reação com OH^- (\square) e SDOD (\bullet) na constante de velocidade observada para a hidrólise do DNPA em misturas de SDOD + SB3-10.

misturas de SDOD e sulfobetáinas, (Figs. 15-17) parece ser o íon dodecanoato e sua constante catalítica depender da χ_{SDOD} .

Os máximos de velocidade encontrados nos perfis de k_{obs} versus χ_{SDOD} para a hidrólise desses substratos em presença de misturas de SDOD e sulfobetáinas, demonstram um comportamento cinético completamente diferente daquele observado para essas reações em misturas de SDOD e SDS.⁹¹ Enquanto as misturas de SDOD e SB3-n são surpreendentemente melhores catalisadores do que somente SDOD, em misturas de SDOD e SDS, k_{obs} aumenta linearmente com o aumento da χ_{SDOD} . No caso de misturas SDS e SDOD, as constantes de velocidade de segunda ordem para as reações do íon dodecanoato determinadas para as reações em micelas de apenas SDOD são suficientes para o ajuste teórico dos dados cinéticos nas micelas mistas.

Postula-se então que contrariamente ao comportamento em misturas de SDOD + SDS, a nucleofilicidade do grupo carboxilato no íon dodecanoato é aumentada pela sua incorporação em micelas de sulfobetáinas. Ou seja, nas misturas de SDOD+SB3-n, a reatividade aumenta com o aumento da $\chi_{\text{SB3-n}}$.

Esta hipótese fundamenta-se nas observações de que o grau de dissociação micelar do SDOD aumenta com o aumento da sulfobetaina na micela mista, isto é, o Na^+ está sendo expulso da superfície micelar, e como ele pode interagir tanto com o grupo $-\text{SO}_3^-$ como com o grupamento CO_2^- , o decréscimo na concentração de Na^+ na superfície da micela indica que os grupamentos carboxilatos do dodecanoato de sódio formadores da micela estão mais livres. Esta hipótese é sustentada pelas variações no deslocamento químico de $^1\text{H-NMR}$ para o $\text{CH}_2(2)$ do íon dodecanoato com a adição de SB3-14 à 0,10 M de SDOD. O decréscimo no δ do $\text{CH}_2(2)$ indica que a adição de SB3-14 conduz a porção $-\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ do dodecanoato para uma região

mais protegida de água, e portanto menos susceptível a formar ligações com os hidrogênios da água.

O solvente pode exercer efeitos enormes na constante de velocidade de reações de íons com moléculas orgânicas, quando estes são nucleófilos. Por exemplo a variação de solvente de água para acetona multiplica por um fator de 10^7 a constante de velocidade de segunda ordem para a reação de substituição nucleofílica entre o íon cloreto e iodeto de metila. A reação de dietil n-butilmalonato de sódio com haletos de alquila é 1420 vezes mais rápida em dimetilsulfóxido (DMSO) do que em benzeno, igualmente a adição de 5% de dimetilformamida (DMF) à uma solução de benzeno resulta num aumento de 20 vezes nesta reação.¹²⁴

A solvatação é de considerável importância na determinação da nucleofilicidade de ânions. De fato, a ordem de nucleofilicidade de íons haletos por exemplo podem ser invertidas pela variação do solvente, e as reatividades parecem estar intimamente associadas com a solvatação específica dos íons. Em solventes próticos, os ânions são solvatados pelas interações íon-dipolo, nas quais se sobrepõem uma forte componente de ligações de pontes de hidrogênio, maior para pequenos íons. Esta solvatação por solventes próticos diminui fortemente na série $\text{OH}^-, \text{F}^- \gg \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$. Em solventes apróticos dipolares, a solvatação dos ânions ocorre em muito menor extensão devido somente a interações do tipo íon-dipolo, não ocorrendo contribuições significativas de pontes de hidrogênio.

Dois efeitos importantes são notados na comparação de constantes de velocidade de reações de substituição nucleofílica bimoleculares de haletos em solventes próticos e apróticos. A ordem de nucleofilicidade varia de $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ em solventes tais como dimetilformamida e acetona para $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$ em solventes como a água. Ainda, as constantes de velocidade absolutas para as reações com o íon cloreto estão na ordem de 10^6 a 10^7 vezes mais rápidas e

as reações com o íon iodeto estão na ordem de 10^4 mais rápidas em solventes apróticos do que em água.¹²⁵

Um exemplo bem específico de conversão intermolecular de um éster num anidrido altamente reativo por um carboxilato nucleofílico num ambiente aprótico dipolar, onde a ocorrência de íons carboxilatos "nus" aumentam a reatividade nucleofílica do mesmo ânion, pode ser encontrado na reação entre acetato de potássio e o-toluato de p-nitrofenila em uma solução de éter coroa (18-coroa-6) em acetonitrilo anidro.¹²⁶

A clivagem do toluato de p-nitrofenila pelo íon acetato acontece via adição nucleofílica do acetato diretamente ao carbono carbonílico, com formação quantitativa de o-toluilacetato e p-nitrofenolato. O anidrido misto intermediário pode ser observado diretamente no espectro de infravermelho em acetonitrilo.

A clivagem dos ésteres de p-nitrofenila pelo acetato mostra uma absoluta dependência do meio não prótico. A adição de pequenas quantidades de solventes hidroxílicos reduz dramaticamente a constante de velocidade. Na presença de 1,5% de metanol ou 0,8% de água, observa-se um decréscimo de dez vezes na constante de velocidade da reação. Este efeito inibitório é explicado em termos da solvatação do íon carboxilato pelos solventes próticos, uma vez que pela análise dos produtos não foi encontrado nenhuma evidência da adição nucleofílica do solvente hidroxílico assistida pelo íon carboxilato.¹²⁶

De acordo com a hipótese de que os máximos de velocidade estão relacionados ao decréscimo na hidratação do íon carboxilato nucleofílico, os dados cinéticos obtidos para as reações de hidrólise do DNPA, DNPO e Bz₂O em função da fração molar de dodecanoato em sulfobetainas, foram quantificados seguindo um tratamento cinético simples com as seguintes considerações:

(a) A molaridade efetiva do OH⁻ na micela mista, OH_M, é dada

pelo pH_{app} , isto é, $\text{pH}_{\text{app}} = \log(\text{OH}_M / K_w)$;

(b) A constante de velocidade para a reação do OH^- na micela mista não é afetada pelo íon dodecanoato e seu valor obtido do k_{obs} com substrato totalmente ligado na micela de sulfobetaina.

O tratamento é simples para a hidrólise do DNPO e Bz_2O , pois estes substratos encontram-se totalmente ligados à superfície em 0,10 M de surfactante. Para hidrólise do DNPA temos que considerar a contribuição, embora pequena, da reação com o OH^- na fase aquosa, contribuição esta aproximadamente constante uma vez que o pH em água é constante e a concentração de surfactante (0,10 M) também. No tratamento matemático também foi levado em consideração a dependência dos valores de CMC com a fração molar de SDOD.

Uma vez que χ_{SDOD} é conhecido, nós podemos, através da equação 25, obter valores para k_{DOD} como uma função da fração molar de dodecanoato na mistura. A figura 31 mostra os resultados obtidos para o DNPA, baseados num valor de K_S de 55 M^{-1} .

Para as reações dos substratos fortemente ligados, DNPO e Bz_2O , pode-se negligenciar as reações na água e k_{obs} é dado pela equação 27.

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}} \text{OH}_M + k_{\text{DOD}} \chi_{\text{SDOD}} \quad (27)$$

Usando o mesmo procedimento descrito anteriormente para o DNPA, o primeiro termo do lado esquerdo da Eq. 27 foi avaliado através da multiplicação direta da constante de velocidade observada na presença de

SB3-n pela razão entre as concentrações de íons hidróxidos na interface da micela mista e as de íons hidróxidos na interface da micela de SB3-n.

As Figuras 29 e 31 mostram os valores de k_{DOD} obtidos para DNPO e Bz₂O em função da fração molar de SDOD, baseados num valor de K_s de 1000 M⁻¹. A análise dos resultados mostra que com a incorporação do dodecanoato em micelas de sulfobetáínas a nucleofilicidade do íon dodecanoato, fixada por k_{DOD} , Eqs. 26 e 27, aumenta aproximadamente uma ordem de magnitude para a reação do DNPA e DNPO e um pouco menos para o substrato mais reativo (Bz₂O). Estes aumentos, além de compensar a “diluição” do íon dodecanoato na micela mista, levam aos máximos observados nas velocidades (Figs. 15-17). Os valores estimados para k_{DOD} (Apêndices 10-12, Figs. 29-31) variam com o comprimento da cadeia alquílica da sulfobetáína. As diferenças são maiores para as χ_{SDOD} pequenas onde a contribuição desta reação são pequenas e as incertezas no k_{DOD} tornam-se grandes.

As constantes de velocidade k_{DOD} possuem dimensões do recíproco do tempo, devido as frações molares serem adimensionais, não podendo portanto serem comparadas diretamente com as constantes de velocidade de segunda ordem, k_{ACO^-} (M⁻¹ s⁻¹), da reação com o íon acetato em água, disponíveis na literatura. Para se poder comparar é preciso exprimir as concentrações dos reagentes nas pseudofases aquosa e micelares nas mesmas unidades. Faz-se necessário uma escolha arbitrária do elemento de volume para a reação na micela. A molaridade do íon dodecanoato na região interfacial na superfície micelar é $1/V_M$, onde V_M é o volume molar desta região.

Para o ajuste de dados micelares tem sido usado valores de V_M situados no intervalo entre um valor correspondente ao volume micelar (0,37 M⁻¹) e um outro associado ao volume para a camada de Stern (0,14 M⁻¹),

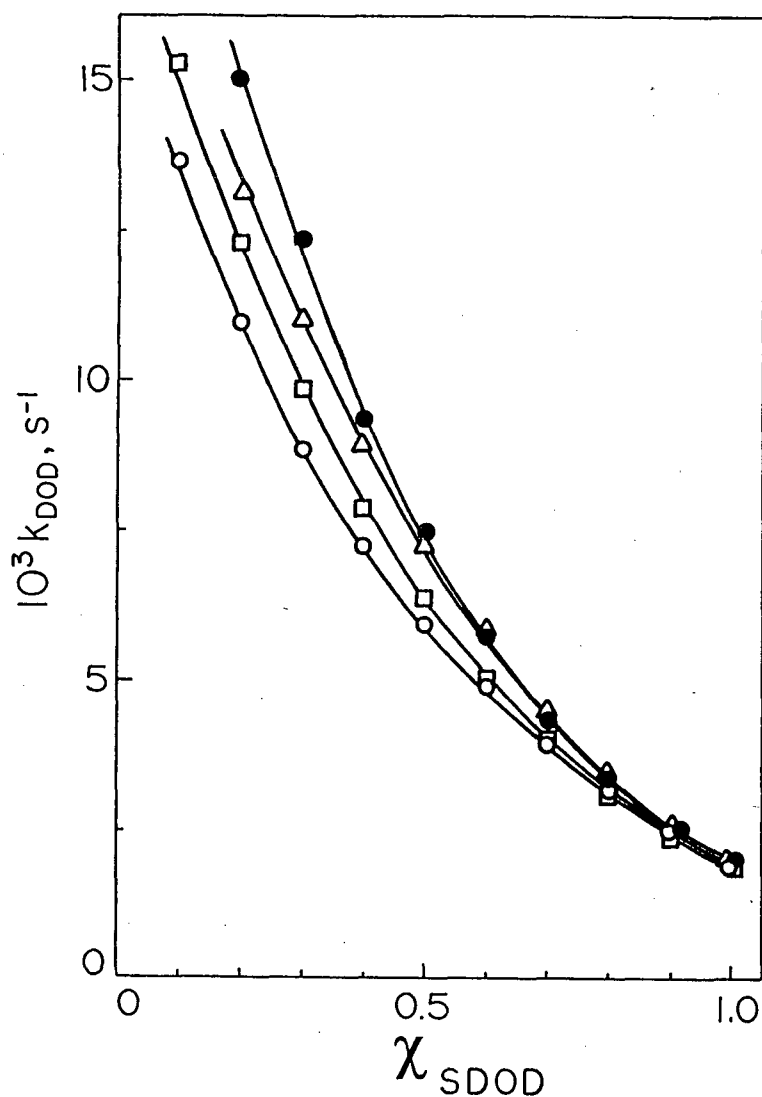


Figura 29 - Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPA em misturas de $[SDOD] + [SB3-n] = 0,10$ M, em tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e em 25 °C. (\circ)SB3-10, (\square)SB3-12, (\triangle)SB3-14, (\bullet)SB3-16.

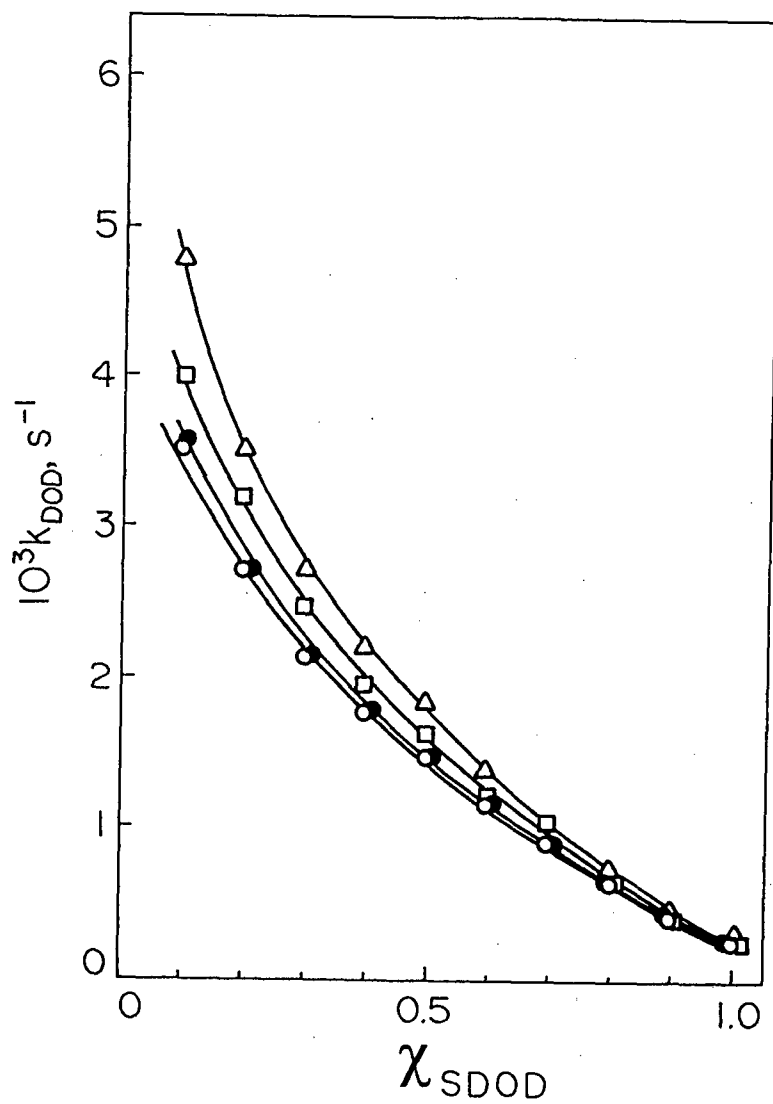


Figura 30- Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPO em misturas de $[SDOD] + [SB3-n] = 0,10 M$, em tampão borato $0,01 M$, $pH = 9,06$, e em $25,0 ^\circ C$. (\circ) SB3-10, (\square) SB3-12, (\triangle) SB3-14, (\bullet) SB3-16.

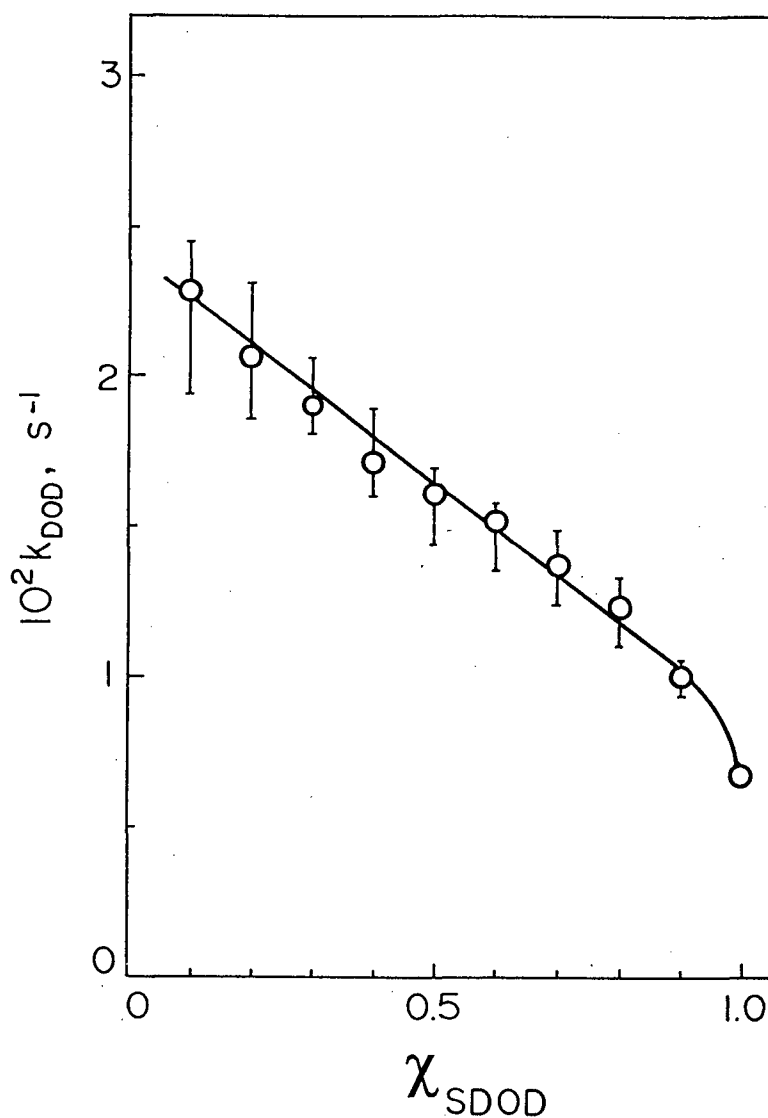


Figura 31- Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do Bz_2O em misturas de $[SDOD] + [SB3-n] = 0,10$ M, em $0,010$ M de tampão borato, $pH = 9,06$ e em 25 °C. Os símbolos representam uma média entre os valores para SB3-10; SB3-12; SB3-14 e SB3-16.

valores estes calculados pela aplicação do modelo de Stigter, de uma micela aproximadamente esférica e com dimensões razoáveis para a espessura da camada de Stern.

A constante de velocidade de segunda ordem, k'_{DOD} , $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ na pseudofase micelar pode ser expressada por:

$$k'_{\text{DOD}} = k_{\text{DOD}} \cdot V_{\text{M}} \quad (28)$$

Usando os valores para k_{DOD} apresentados nas Figs.31-33, pode-se através da equação 28, calcular os valores de k'_{DOD} para as reações do DNPA, DNPO e Bz_2O .

Tabela 10 - Valores de constantes de velocidade de segunda ordem (k'_{DOD}), calculadas a partir da equação 28.

χ_{SDOD}	$k'_{\text{DOD}}, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$		
	DNPA	DNPO	Bz_2O
1	$2,61 \times 10^{-4} \text{ a}$	$3,79 \times 10^{-5} \text{ a}$	$9,13 \times 10^{-5} \text{ a}$
	$6,88 \times 10^{-4} \text{ b}$	$1,00 \times 10^{-4} \text{ b}$	$2,41 \times 10^{-4} \text{ b}$
0,1	$2,16 \times 10^{-3} \text{ a}$	$5,53 \times 10^{-4} \text{ a}$	$3,20 \times 10^{-4} \text{ a}$
	$5,73 \times 10^{-3} \text{ b}$	$1,46 \times 10^{-3} \text{ b}$	$8,44 \times 10^{-4} \text{ b}$

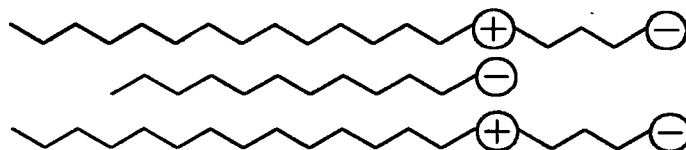
a = valor de k'_{DOD} usando valor de $V_{\text{M}} = 0,14 \text{ M}^{-1}$, b = valor de $V_{\text{M}} = 0,37 \text{ M}^{-1}$

As constantes de velocidade para $\chi_{\text{SDOD}} = 1$, são muito semelhantes àsquelas encontradas para a reação desses substratos com o íon

OAc⁻ em água. $k_{Ac^-} = 5,10 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o substrato DNPA e de $4,20 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ para o anidrido benzóico.⁹¹ Porém, as constantes de velocidade aumentam conforme aumenta o conteúdo de SB3- n na mistura.

O aumento de aproximadamente uma ordem de magnitude nas constantes de velocidade de segunda ordem, para $\chi_{SDOD} = 0,1$, confirma que realmente a incorporação de dodecanoato nas micelas, aumentam a nucleofilicidade.

Finalmente, gostaríamos de salientar, que as evidências cinéticas e espectroscópicas são consistentes com a suposição de que em micelas mistas de SDOD e Sulfobetainas as porções CO₂⁻ e N⁺Me₂ estão provavelmente emparelhadas, como mostra o Esq. 7.



Esquema 7

Esta é uma representação simplificada pois assume que as cadeias alquílicas se encontram perfeitamente esticadas e desconsidera qualquer interação entre os grupos N⁺Me₂ e SO₂⁻, porém é suficiente para indicar uma localização para o íon dodecanoato num ambiente mais hidrofóbico e pobre em íons OH⁻ e Na⁺ do que a superfície micelar.

A localização do grupo carboxilato nas proximidades do íon amônio quaternário da sulfobetaina, por outro lado, implicaria na formação de um par iônico com conseqüente prejuízo para a atividade nucleofílica do íon

dodecanoato. Entretanto, essa interação parece não ser muito significativa, possivelmente devido as características de íon “duro” para o -COO^- e de íon “mole” para o amônio quaternário, sendo suplantada pelas interações do íon dodecanoato com os íons Na^+ e H_2O . Sendo portanto a exclusão desses íons que interagem mais fortemente com o dodecanoato, a responsável pelo comportamento cinético observado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As misturas binárias entre os surfactantes SDOD e SB3-n, modificam significativamente as propriedades físico-químicas e catalíticas das micelas mistas. A micelização é acentuada com a mistura, e os valores determinados para a CMC mostram desvios negativos da idealidade. Este efeito tem sido racionalizado em termos de interações eletrostáticas entre os grupos amônio e carboxilato nos dois surfactantes e interações hidrofóbicas diferenciadas pelo comprimento das cadeias da série homóloga nas sulfobetainas. O grau de dissociação micelar aumenta conforme o aumento do conteúdo zwitteriônico na mistura, devido a queda no potencial de superfície. Os valores de pH aparente, estimados pelo indicador DPA, diminuem com o aumento da fração molar de SDOD na mistura.

As micelas de sulfobetainas comportaram-se como moderados inibidores da hidrólise de DNPA, DNPO e do Bz₂O. Enquanto as misturas de SDOD e SB3-n, surpreendentemente, mostraram-se mais eficientes como catalisadores para essas reações do que o SDOD. Esse efeito na velocidade foi ajustado quantitativamente para as reações do OH⁻ e do íon dodecanoato postulando-se que as micelas de sulfobetainas aumentam a nucleofilicidade do íon carboxilato. A ativação nucleofílica do íon dodecanoato é associada ao decréscimo na hidratação com o emparelhamento de íon sofrido pelo íon dodecanoato nas micelas mistas, verificado através de espectroscopia de ¹H RMN para a mistura de SDOD e SB3-14.

REFERÊNCIAS

1. Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*. New York, Willey-Interscience, 1982.
2. Evans, D. F. and Ninham, B. W. Molecular forces in self-organization of amphiphiles *J. Phys. Chem.*, 90, 2, 226-234, 1986.
- 2a. Karsa, D. R. and Stephenson, R.A. *Encapsulation and Controlled Release*. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1993.
3. Bunton, C. A.; Nome, F.; Quina, F.; Romsted, L. Ion binding and reactivity at charged aqueous interfaces. *Accounts of Chemical Research*, 24, 12, 358, 1991.
4. Evans, D. F. Self organization of amphiphiles. *Langmuir*, 4, 3-12, 1988.
5. Mitchel, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 2, 77, 601, 1981.
6. Zemb, T.; Charpin, P. *J. Phys. (Les Ulis, Fr.)* 46, 2161, 1985.
7. Hartley, G. S. The application of the Debye-Huckel theory to collidal electrolytes. *Trans. Faraday Soc.*, 31, 30, 1935.
8. Stigter, D. Micelle formation by ionic surfactants, Part I. *J. Coll. Interf. Sci.*, 47, 2, 473 - 481, 1974.
9. Gruen, D.W.R. The standard picture of ionic micelles. *Prog. Coll. & Polymer Sci.* 70, 6-6, 1985.
10. Menger, F. M., & Doll, D. On the structure of micelles, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 1109 - 1113, 1984.
11. Fromhertz, F. Micelle Structure: A surfactant-block model. *Chem. Phys. Lett.*, 77, 3, 460 - 466, 1981.
12. Dill, K. & Flory, P. Molecular organization in micelles and vesicles, *Proc. Natl. Acad. Sci. Usa.*, 78, 678 - 680, 1981.

13. Ikeda, S. and Kamiya, I. Formation of spherical and rod-like micelles of cetyltrimethyl ammonium bromide in aqueous NaBr solution. *J. Coll. Interf. Sci.* 108, 1, 215-225, 1985
14. Vinson, P.K., Miller, W.G., Bellare, J. R., Davis, H.T. and Scriven, L. E. Direct imaging of surfactant micelles, vesicles, discs, and ripple phase structures by cryo-transmission electron microscopy. *J. Coll. Interf. Sci.*, 142, 1, 74-91, 1990.
15. Ikeda, S. and Ozeki, S. The sphere-rod transition of micelles and the two-step micellization of dodecyltrimethylammonium bromide in aqueous NaBr solutions. *J. Coll. Interf. Sci.*, 87, 2, 424-435, 1982.
16. Ikeda, S.; Ozeki, S.; Tsunoda, M. Micelle molecular weight of dodecyltrimethylammonium chloride in aqueous solutions, and the transition of micelle shape in concentrated NaCl solutions. *J. Coll. Interf. Sci.*, 73, 1, 27-37, 1981.
17. Hayashi, S. and Ikeda, S., Micelle size and shape of sodium dodecyl sulfate in concentrated NaCl solutions. *J. Phys. Chem.*, 84, 744-751, 1980.
18. Missel, P. J.; Mazer, N. A.; Carey, M. C.; Benedek, G. B. Influence of alkali-metal counterion identity on the sphere-to-rod transition in alkyl sulfate micelles. *J. Phys. Chem.*, 93, 8354-8366, 1989.
19. Aniansson, G. Dynamics and structure of micelles and other amphiphile structures. *J. Phys. Chem.*, 82, 2805-2808, 1978.
20. Scamehorn, J. An overview of phenomena involving surfactant mixtures in Phenomena in mixed surfactant systems. American Chemical Society, Washington, D.C. 1986.
21. Ikeda, N. et al. Surface adsorption and micelle formation of the mixture of N-methylated dodecyl ammonium chloride and dodecylammonium chloride. *J. Coll. Interf. Sci.* 164, 439-443, 1994.
22. Shinoda, K. The critical micelle concentration of soap mixtures (two component mixture). *J. Phys. Chem.* 58, 541-543, 1954.

23. Funasaki, N and Hada, S. Demixing of micelles of fluorocarbon and hydrocarbon surfactants. Effects of hydrophobic and hydrophilic groups of hydrocarbon surfactants. *J. Phys. Chem.* 87, 2, 342-347, 1983.
24. Holland, P.M. and Rubingh, D.N. Nonideal multicomponent mixed micelle model. *J. Phys. Chem.*, 87, 1984-1990, 1983.
25. Chevalier, Y. et al. Solution behavior of dye-surfactant associations. *J. Coll. Interf. Sci.*, 163, 334-346, 1994.
26. Hobson, R.A., Grieser, F. and Healy, W. T. Surface potential measurements in mixed micelle systems. *J. Phys. Chem.*, 98, 2, 274-278, 1994.
27. Rosen, M. J. and Zhu, B.Y. Synergism in binary mixtures of surfactants. *J. Coll. Interf. Sci.*, 99, 427-434, 1984.
28. Abe, M.; Kato, K and Ogino, K. Effects of inorganic electrolytes and of pH on micelle formation of amphoteric-anionic mixed surfactant systems. *J. Coll. Interf. Sci.* 127, 328-335, 1988.
29. Nagarajan, R. Molecular theory for mixed micelles. *Langmuir*, 1,331-341, 1985.
30. Puvvada, S. and Blankschtein, D. Theoretical and experimental investigations of micellar properties of aqueous solutions containing binary mixtures of nonionic surfactants. *J. Phys. Chem.*, 96, 5579-5592, 1992.
31. Puvvada, S. and Blankschtein, D. Thermodynamic description of micellization, phase behavior, and phase separation of aqueous solutions of surfactant mixtures. *J. Phys. Chem.*, 96, 5567-5579, 1992.
32. Nakagawa, T. and Tori, K. Colloid chemical properties of ampholytic. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, 187, 1, 44-51, 1962.
33. Bunton, C.; Mhala, M.; Moffat, J. Nucleophilic reactions in zwitterionic micelles of amine oxide or betaine sulfonate surfactant. *J. Phys. Chem.*, 93, 854 - 858, 1989.
34. Chaimovich, H. et al. Ion binding and selectivity in zwitterionic micelles. *J. Phys. Chem.*, 94, 6781 - 6785, 1990.

35. Correia, V.; et al., E. Electrostatic micellar effects on the rate of spontaneous decomposition of m-nitrophenyl 9-fluorencarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 2144-2146, 1992.
36. Baptista, M. S. and Politi, M. J. Dipole oriented anion binding and exchange in zwitterionic micelles. *J. Phys. Chem.*, 95, 5936-5942, 1991.
37. Cipiciani, A. and Primieri, S. Catalysis by zwitterionic micelles in aromatic nucleophilic substitution reaction. *Tetrahedron*, 47, 1, 83-89, 1991.
38. Bunton, C.; Kamego, A.; Minch, M.; Wright, J. Effect of changes in surfactant structure on micellarly catalyzed spontaneous decarboxylations and phosphate ester hydrolysis. *J. Org. Chem.*, 40, 1321 - 1327, 1975.
39. Lukac, S. Surface potential at surfactant and phospholipid vesicles determined by amphiphilic pH indicators. *J. Phys. Chem.*, 87, 5045-5050, 1983
40. Baptista, M. S.; Cuccovia, I.; Chaimovich, H.; Politi, M.; Reed, W. F. Electrostatic properties of zwitterionic micelles. *J. Phys. Chem.*, 96, 6442 - 6449, 1992.
41. Tadros, T. F. *Surfactants*. London, Academic Press, 1974.
42. Bunton, C. A. and Savelli, G. Organic reactivity in aqueous micelles and similar assemblies in *Advances in Physical Organic Chemistry*, Vol.22, London, Academic Press, 1986. p.214-309
43. Romsted, L. S. Micellar effects on reaction rates and equilibria in Mittal, K. L., and Lindman, B, *Surfactants in Solution*. Vol. 2, New York, Plenum Press, 1984, p.1016-1068.
44. Fendler, J. H, and Fendler, E.J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. New York, Academic Press, 1975.
45. Menger, F. M. and Portnoy, C. E. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4698, 1967.
46. Bunton, C. A.; Romsted, L. S.; Savelli, G. Test of the pseudophase model of micellar catalysis: Its partial failure. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 1253, 1979.

47. Buntun, C.A. Reaction kinetics in aqueous surfactant solutions *Science*, 20, 1, 1-56, 1979.
48. Berezin, I. V.; Martinek, K.; Yatsimirskii, A. R. Physicochemical foundations of micellar catalysis. *Russ. Chem. Rev.*(Engl. Transla.), 42, 10, 787-802, 1973.
49. Martinek, K.; Yatsimirski, A. K.; Levashov, A. V.; Berezin, I. V. in Mittal, K.L. *Micellization, Solubilization and Microemulsions*. New York, Plenum Press, 1977. Vol. 2, p.489
50. Martinek, K.; Yatsimirskii, A. K.; Osipov, A. P. and Berezin, I.V. Micellar effects on kinetics and equilibrium of synthesis and hydrolysis of benzilideneaniline. General kinetics conception of micellar catalysis. *Tetrahedron*, 29, 7, 963-9, 1973.
51. Romsted, L. A general kinetic theory of rate enhancements for reactions between organic substrates and hydrophilic ions in micellar systems. in Mitall, K. L. *Micellization Solubilization, and Microemulsions*. New York, Plenum Press, 1977, p.509.
52. Quina, F.H. & Chaimovich, H. - Ion exchange in micellar solutions. I. conceptual framework for ion change in micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 83, 1844, 1979.
53. Pereira, R. R.; Zanette, D. and Nome, F. Application of the pseudophase ion-exchange model to kinetics in microemulsions of anionic detergents. *J. Phys. Chem.*, 94, 356-361, 1990.
54. Cuccovia, I.; Quina, F. H.; Chaimovich, H. A remarkable enhancement of the rate of ester thiolysis by synthetic amphiphile vesicles. *Tetrahedron*, 38, 7, 917-920, 1982.
55. Bunton, C. A.; Wright, S.; Holland, P. M.; Nome, F. SN₂ reactions of a sulfonate ester in mixed cationic, nonionic micelles. *Langmuir*, 9, 1, 117-120, 1993.
56. Ruzza, A. A.; Froehner, S. J.; Minatti, E; Nome, F. and Zanette, D. Quantitative treatment of ketal hydrolysis in aqueous solutions containing polymer-

- surfactant complexes using a pseudophase kinetic model. *J. Phys. Chem.*, 98, 12361-12366, 1994.
57. Stadler, E.; Zanette, D.; Rezende, M. C.; Nome, F. Kinetic behavior of cethyltrimethylammonium hydroxide. The dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis(*p*-chlorophenyl)ethane and some of its derivatives. *J. Phys. Chem.* 88, 1892-1896, 1984.
58. Nome, F.; Rubira, A. F.; Franco, C.; Ionescu, L. Limitations of 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.* 88, 10, 1881-1885, 1982.
59. Ionescu, L. G. and Nome, F. On the validity of the pseudophase model for micellar catalysis. In: Mittal K. L. *Surfactants in Solution*. New York; Plenum Press, 1984. v.2, p.1107.
60. Neves, M. F. S.; Zanette, D.; Quina, F.; Moretti, M. T.; Nome, F. Origin of the apparent breakdown of the pseudophase ion-exchange model for micellar catalysis with reactive counterion surfactants. *J. Phys. Chem.* 93, 4, 1503-1505, 1989.
61. Ferreira, L. C. M.; Zucco, C. Zanette, D.; Nome, F. Pseudophase ion-exchange model applied to kinetics in aqueous micelles under extreme conditions: A simple modification. *J. Phys. Chem.*, 96, 9058-9061, 1992.
62. Bertoncini, C.; Nome, F.; Cerichelli, G.; Bunton, C. A. Effect of 1-butanol upon S_N2 reactions in cationic micelles. A quantitative treatment. *J. Phys. Chem.*, 94, 15, 5875-5878, 1990.
63. Bertoncini, C. R. A.; Neves, M. F. S.; Nome, F.; Bunton, C. A. Effects of 1-butanol-modified micelles on S_N2 reactions in mixed-ion systems. *Langmuir*, 9, 5, 1274-1279, 1993.
64. Gunnarsson, G.; Jönsson, B.; Wennerström, H. Surfactant association into micelles. An electrostatic approach *J. Phys. Chem.*, 84, 23, 3114-3121, 1980.

65. Moffat, J. R. & Bunton, C. A. Ionic competition in micellar reactions: A quantitative treatment. *J. Phys. Chem.*, 90, 4, 538-541, 1986.
66. Bunton, C. A.; Mhala, M. M. ; Moffat, J. R. Reactions of anionic nucleophiles in anionic micelles. A quantitative treatment. *J. Phys. Chem.* 93, 23, 7851-7856, 1989.
67. Bunton, C.; Gan, L.; Savelli, G. Dephosphorylation and aromatic nucleophilic substitution in an alkoxide functionalized. *J. Phys. Chem.*, 87, 5491 - 5498, 1983.
68. Bunton, C. A.; Cerichelli, G.; Ihara, Y.; Sepulveda, L. Micellar catalysis and reactant incorporation in dephosphorilation and nucleophilic substitution. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 9, 2429-2435, 1979.
69. Bunton, C. A.; Brown, J.; Diaz, S.; Ihara, Y. Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group. *J. Org. Chem.*, 45, 21, 4169-4174, 1980.
70. Bunton, C. A., and McAneny, M. Catalysis of reactions of p-nitrobenzoyl phosphate by functional and nonfunctional micelles. *J. Org. Chem.*, 45, 21, 4169-4174, 1980.
71. Tonelatto, U. Functional Micellar Catalysis. Part 2. Ester hydrolysis promoted by micelles containing the imidazole ring and the hydroxy-group. *J. Chem. Soc. Perkin II*, 821-827, 1977.
72. Biresaw, G. and Bunton, C. A. Size vs. reactivity in "organized assemblies": deacylation and dephosphorylation in functionalized assemblies. *J. Phys. Chem.*, 90, 22, 5849-5853, 1986.
73. Shiffman, R.; Rav-Acha, C., Chevion, M.; Katzhendler, J.; Sarel, S. Dipolar micelles. 5. Micellar effects on the hydrolysis of neutral and charged esters. *J. Org. Chem.*, 42, 20, 3279-3281, 1977.
74. Biresaw, G., and Bunton, C. A. Nucleophilic reactions in functional and nonfunctional micelles. Validity of the pseudophase ion-exchange model. *J. Org. Chem.*, 51, 14, 2771- , 1986.

75. Tonelatto, U. Catalysis of Ester Hydrolysis by cationic micelles of surfactants containing the imidazole ring. *J. Chem. Soc. Perkin II*, 771-776, 1976.
76. Rav-Acha, C.; Chevion, M.; Katzhendler, J.; Sarel, S. Dipolar micelles. 6. Catalytic effects of betaine-like micelles on the hydrolysis of substituted phenyl esters. *J. Org. Chem.*, 43, 4, 591-595, 1978.
77. Moss, R. A.; Bizzigotti, G. O.; Lukas, T. J. and Sanders, J. W. A thiocholine surfactant: Preparation and kinetic properties. *Tetrahedron Letters*, 39, 3661-3664, 1978.
78. Moss, R. A.; Lukas, T. J. and Nahas, R. C. New amino acid-functionalized surfactants, preparation and catalytic properties. *Tetrahedron Letters*, 44, 3851-3854, 1977.
79. Nome, F.; Franco, C.; Rubira, A.; Rezende, M. Effect of normal and functional micelles in elimination reactions of polyhalogenated pesticides. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, 1075 - 1078, 1983.
80. Tagaki, W.; Ghigira, M.; Amada, T., and Yano, Y. Catalysis in ester hydrolysis by a cationic detergent containing an imidazole group at the polar head. *J. Chem. Soc.- Chem. Comm.*, 219-220, 1972.
81. Gitler, C., and Ochoa-Solano, A. Nonpolar contributions to the rate of nucleophilic displacements of p-nitrophenyl esters in micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 18, 5004-5009, 1968.
82. Brown, J. M. Bunton, C. A., and Diaz, S. Micellar general base-catalysed hydrolysis of diphenyl p-nitrophenyl phosphate. *J. Chem. Soc. -Chem. Comm.* 971-972, 1974.
83. Tonellato, U. Reactivity in functionalized surfactant assemblies. *Colloids and Surfaces*, 35, 121-134, 1989.
84. Menger, F. M., and Whitesell, L. G. A protease mimic with turnover capabilities. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 707-708, 1985.
85. Moss, R. A., Nahas, R. C., Ramaswani, S. A comparasion of hydroxyl-and imidazole-funcionalized micellar catalysts in ester hydrolysis. *Tetrahedron Letters*, 39, 3379-3382, 1975.

86. Anoardi, L.; Fornasier, R.; Tonellato, U. Functional micellar catalysis. Parte 4. Catalysis of activated ester hydrolysis by surfactant systems as chymotrypsin models. *J. Chem. Soc. Perkin II*, 260-265, 1981.
87. Moss, R. A., Nahas, R. C., Ramaswani, S. A comparasion of hydroxyl-and imidazole-funcionalized micellar catalysts in ester hydrolysis. *Tetrahedron Letters*, 39, 3379-3382, 1975.
88. Moss, R. A., Nahas, R. C., Ramaswani, S. Sequential bifunctional micellar catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2, 627-629, 1977.
89. Fornasier, R., & Tonellato, U. Functional micellar catalysis. *J. Chem. Soc.-Faraday I*, 76, 1301-1310, 1980.
90. Menger, F. & Portnoy, C. On the chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 4698 - 4703, 1967.
91. Marconi, D. et al. Nucleophilically assisted deacylation in sodium dodecanoate and dodecyl sulfate micelles. Quantitative evidence on premicellar complexes. *J. Phys. Chem.* 98, 12415-12419, 1994.
92. Chattaway, D. Acetylation in aqueous alkaline solutions. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 24-2497, 1931.
93. Vogel's, *Texbook of Practical Organic Chemistry*, Great Britain, Richard Clay, Ltd., fourth edit., p.840, 1978.
94. Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*, New York, John Wiley & Sons, Inc., 5 th ed. p. 21, 1990.
95. Lianos, P. & Lang, J. Static and dinamic properties of sodium *p*-(1-propylnonyl)benzenesulfonate micelles. *J. Coll. Interf. Sci.*, 96,1, 222-228, 1983.
96. Kalyanasundaram, K. & Thomas, J. K. Environmental effects on vibronic band intensites in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2039, 1977.
97. Weers, J. G. et al., Effect of the intramolecular charge separation distance on the solution properties of betaines and sulfobetaines. *Langmuir*, 7, 854-867, 1991.

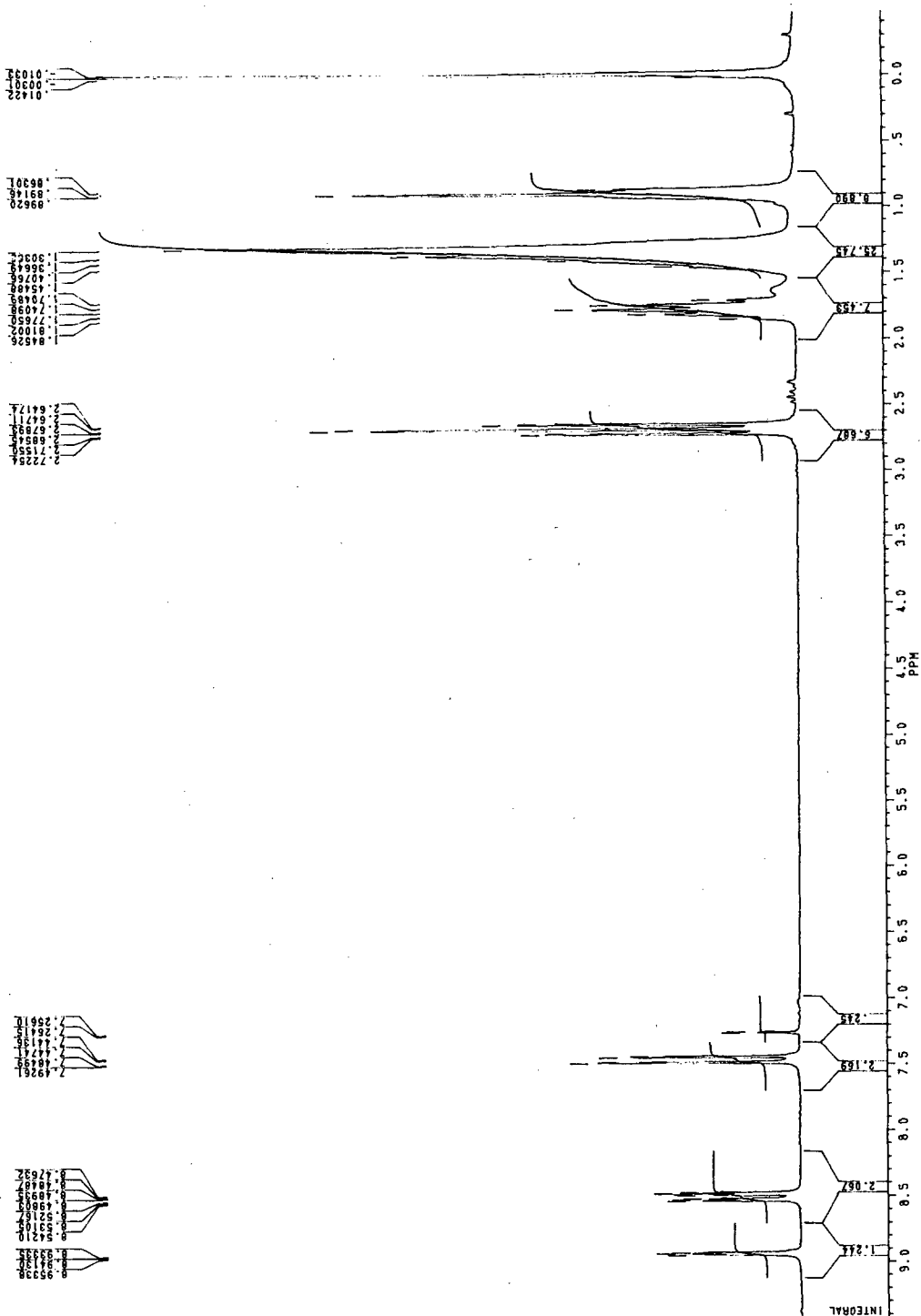
98. Minch, M. J. & Shah, S. S. Spectroscopic studies of hydrophobic association. Merocyanine dyes in cationic and anionic micelles, *J. Org. Chem.*, 44, 18, 3252-3255, 1979.
99. Funasaki, N., and Hada, S. Surface tension of aqueous solutions of surfactant mixtures. *J. Phys. Chem.*, 83, 19, 2471-2475, 1979.
100. Mukerjee, P., and Mysels, K. J. "Critical micelle concentration aqueous surfactants systems" National Bureau of Standards: Washington, D.C., 36, 1971.
101. Tsujii, K., Okahashi, K., and Takeuchi, T. Addition-compound formation between anionic and zwitterionic surfactants in water. *J. Phys. Chem.*, 86, 1437-1441, 1982.
102. Iwasaki, T., Ogawa, M., Esumi, K., and Meguro, K. ~~Interactions~~ between betaine-type zwitterionic and anionic surfactants in mixed micelles. *Langmuir*, 7, 30-35, 1991.
103. Abu-Hamdiyyah, M., and Lulua-Mansour. Effect of n-butylurea on the critical micelle concentration of sodium lauryl sulfate in water at different temperatures. *J. Phys. Chem.*, 83, 2236-2243, 1979.
104. Zana, R. Ionization of cationic micelles: Effect of the detergent structure. *J. Coll. Interf. Sci.* 78, 2, 330-337, 1980.
105. Bacaloglu, R., Bunton, C. A., and Ortega, F. Micellar enhancements of rates of SN_2 reactions of halide ions. The effects of headgroup size. *J. Phys. Chem.*, 93, 1497-1502, 1989.
106. Evans, H. Alkyl sulphates part I - Critical micelle concentrations of the sodium salts. *J. Chem. Soc.*, 579 - 586, 1956.
107. Rathman, J. F. and Scamehorn, J. F. Counterion binding on mixed micelles. *J. Phys. Chem.*, 88, 5807-5816, 1984.
108. Sepúlveda, L. and Meyer, M. Counterion association in mixed micelles of cationic and nonionic detergents. *J. Coll. Interf. Sci.*, 99, 540 - 543, 1984.

109. Bravo, C. et al. A ^1H NMR study of the location of nitroso compounds and penetration of water in micellar aggregates. *J. Coll. Interf. Sci.*, 166, 316-320, 1994.
110. Heindl, A., Strnad, J., and Kohler, H. H. Effect of aromatic solubilisates on the shape of CTABr micelles. *J. Phys. Chem.*, 97, 742-746, 1993.
111. Zanette, D. and Chaimovich, H. Synthesis and properties of 4-cyano-1-(7-carboxyheptadecyl)pyridinium bromide: A probe of the ionic composition near the surface of positively charged micelles. *J. Phys. Org. Chem.*, 4, 643-646, 1991.
112. Chaimovich, H., Aleixo, R. M., Cuccovia, I., Zanette, D., and Quina, F. The quantitative analysis of micellar effects on chemical reactivity and equilibria: An evolutionary overview in Mittal Fendler, *Solution Behavior of surfactants*, Part V, Plenum Press, New York, pg.950-973, 1982.
113. Fernández, M. S. and Froherz, P. pH indicators as probes of electrical potential and polarity in micelles. *J. Phys. Chem.* 81, 18, 1755-1761, 1977.
114. Nome, F., Reed, W., Leite, M.R. and Zanette, D. Intrinsic basicity constant of 10-phenyl-10- (hydroxyimino) decanoate in aqueous solutions of hexadecyltrimethylammonium bromide. Effect of salts and detergent concentration. *J. Phys. Chem.* 91, 8, 2100-2102, 1987.
115. Chevalier, Y. Storet, Y., Pourchet, S., and Le Perchec, P. Tensioactive properties of zwitterionic carboxibetaine amphiphiles. *Langmuir*, 7, 848-853, 1991
116. Chevalier, Y., Mélis, F. and Dalbiez, J.-P Structure of zwitterionic surfactant micelles: Micellar size and intermicellar interactions. *J. Phys. Chem.* 96, 8614-8619, 1992.
117. Gold, V., Oakenfull, T., and Riley, T., The acetate catalysed hydrolysis of aryl acetates, *J. Chem. Soc. B.* 515-519, 1968.
118. Thanassi, J. W. and Bruice, T. C. Neighboring carboxyl group participation in the hydrolysis of monoesters of phthalic acid. The dependence of

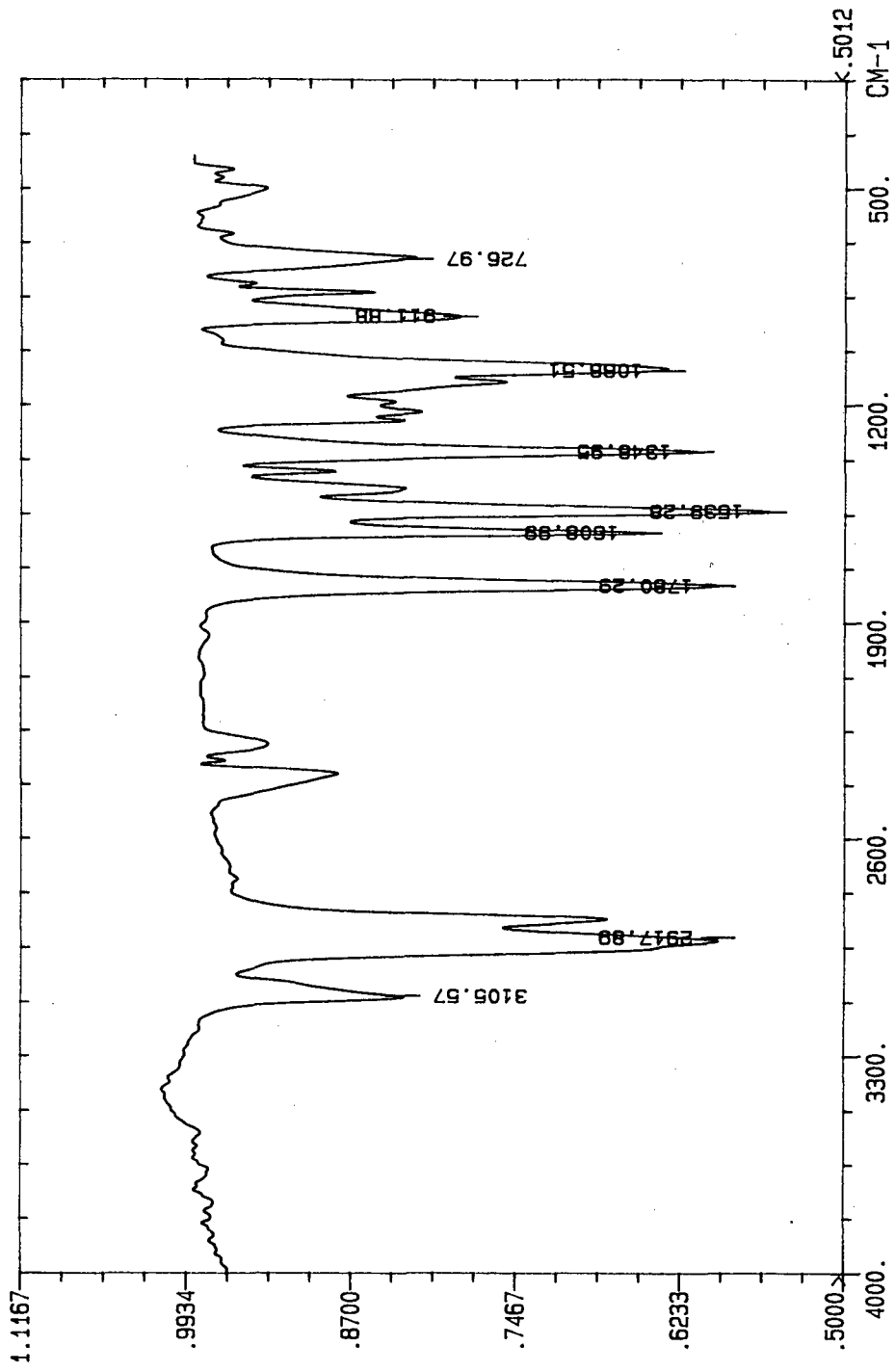
mechanisms on leaving group tendencies, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 744-752, 1966.

119. Bruice, T. C. & Benkovic, S. The compensation in ΔH^\ddagger and ΔS^\ddagger accompanying the conversion of lower order nucleophilic displacement reactions to higher order catalytic processes. The temperature dependence of the hydrazinolysis and imidazole-catalysed hydrolysis of substituted phenyl acetates, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 418-426, 1964.
120. Oakenfull, T., *Chem. Comm.* 385, 1966.
121. Johnson, S. L., Solvent isotopic effects in catalysed hydrolysis of carboxylic acid derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1729, 1962.
122. Gold, V. and Butler, A. R. The hydrolysis of acetic anhydride. Part VI. Kinetics in deuterium oxide solution, *J. Chem. Soc.*, 2305-2312, 1960.
123. Bunton, C. A. and Perri, S. G., The acid-catalysed hydrolysis of carboxylic anhydrides. *J. Chem. Soc.*, 3070-3079, 1960.
124. Marchh, J. *Advanced Organic Chemistry, reactions, mechanisms and structure*, New York, John Wiley & Sons, Inc., p. 357, 1992.
125. Zaugg, H. E., Horrom, B. W. & Borgwardt, S. Specific solvent effects in the alkylation of enolate anions. I. The alkylation of sodiummalonic esters with alkyl halides, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 2895-2905, 1960.
126. Hajdu, J. & Smith, G. M. Catalytic mechanisms of acyl transfer reactions in dipolar aprotic media. 1. Desolvated carboxylate ion as acyl acceptor. *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 11, 3960-3962, 1980.

APÊNDICES



Apêndice 1 - Espectro de RMN do octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNPO)



Apêndice 2 - Espectro de absorção no IV do octanoato de 2,4-dinitrofenila (DNPO)

Apêndice 3 - Valores de pH_{app} estimados pelo DPA na superfície micelar de misturas de $[\text{SB3-n}] + [\text{SDOD}] = 0,10 \text{ M}$, tampão borato $0,010 \text{ M}$, $\text{pH} = 9,06$ e a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

χ_{SDOD}	pH_{app}			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	9,22	9,19	9,17	9,29
0,05	8,69	8,60	8,56	8,74
0,1	8,42	8,28	8,18	8,37
0,15	8,26	8,08	7,88	7,98
0,2	8,05	7,72	7,67	7,83
0,3	7,75	7,37	7,26	7,31
0,4	7,32	7,21	7,15	7,19
0,5	6,98	7,11	6,98	7,07
0,6	6,82	6,55	6,90	6,95
0,7	6,84	6,89	6,87	6,84
0,8	6,66		6,76	6,82
0,9	6,59		6,70	
1,0	6,58	6,58	6,58	6,58

Apêndice 4 - Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do DNPA em misturas onde $[SB3-n] + [SDOD] = 0,10 \text{ M}$, tampão borato $0,01 \text{ M}$, pH 9,06 e a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

χ_{SDOD}	$10^3 k_{obs}, \text{ s}^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	0,909	0,815	0,864	0,848
0,05	1,03	1,18	1,10	1,19
0,10	1,42	1,54	1,48	1,79
0,15	1,89	1,93	2,09	2,03
0,2	2,05	2,25	2,42	2,71
0,3	2,40	2,65	3,00	3,27
0,4	2,58	2,80	3,16	3,29
0,5	2,63	2,83	3,19	3,28
0,6	2,61	2,66	3,09	3,04
0,7	2,46	2,51	2,83	2,70
0,8	2,27	2,23	2,52	2,42
0,9	2,01	1,94	2,09	2,07
1,0	1,69	1,69	1,69	1,69

Apêndice 5 - Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do DNPO em misturas onde $[\text{SB3-n}] + [\text{SDOD}] = 0,10 \text{ M}$, tampão borato $0,01 \text{ M}$, pH 9,06 e a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

χ_{SDOD}	$10^4 k_{\text{obs}, \text{S}^{-1}}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	1,88	2,09	2,43	2,28
0,05		3,21	3,43	4,15
0,1	3,83	4,22	5,23	5,35
0,15	4,59	5,23	6,74	6,38
0,2	5,56	6,43	7,18	7,09
0,3	6,43	7,33	8,26	8,49
0,4	7,02	7,85	8,87	8,97
0,5	7,27	8,05	8,83	9,52
0,6	6,91	7,28	8,34	9,04
0,7	6,35	6,18	7,91	7,86
0,8	5,30	5,02	6,24	6,67
0,9	4,29	3,59	4,02	4,55
1,0	2,31	2,31	2,31	2,31

Apêndice 6 - Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do Bz₂O em misturas onde [SB3-n] + [SDOD] = 0,10 M, tampão borato 0,01 M, pH 9,06 e a 25,0 °C.

χ_{SDOD}	$10^3 k_{\text{obs}, \text{S}^{-1}}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	0,694	0,719	0,743	0,701
0,05	1,39	1,19	1,30	
0,1	2,55	2,06	2,59	2,44
0,15	3,07	3,19	3,34	3,60
0,2	3,75	3,87	4,67	4,33
0,3	5,45	5,44	6,19	5,71
0,4	6,36	6,47	7,58	6,99
0,5	7,15	7,88	8,48	8,49
0,6	8,05	9,26	9,45	9,50
0,7	8,54	9,70	10,06	10,35
0,8	8,72	9,95	10,18	10,57
0,9	8,33	9,01	9,40	9,23
1,0	6,51	6,51	6,51	6,51

Apêndice 7 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise do DNPA em misturas onde $[SB3-n]/[SDOD] = 1$, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C.

$10^3[SB3-n+SDOD],M$	$10^3 k_{obs},S^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	0,982	0,982	0,982	0,982
2,0		1,02	0,965	1,12
4,0	0,817	1,04	1,07	1,26
6,0		1,17	1,24	1,39
8,0		1,27		
10	0,810	1,39	1,42	1,67
14	0,923		1,72	1,92
20	1,19	1,73	1,90	2,13
30	1,53	2,01	2,21	2,42
40	1,82	2,22	2,45	2,69
50	2,01	2,42	2,71	2,85
60	2,22	2,42	3,03	2,96
70	2,32	2,58	3,03	3,05
80	2,45	2,68	3,12	3,17
90	2,62	2,75	3,15	3,22
100	2,63	2,83	3,19	3,28

Apêndice 8 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise do DNPO em misturas onde $[SB3-n]/[SDOD] = 1$, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C.

$10^3[SB3-n+SDOD],M$	$10^4 k_{obs},s^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0				
2,0			4,46	4,29
3,0				5,16
4,0			5,34	
5,0		4,41		6,31
6,0			6,16	
7,0		5,28		
10		6,63	6,46	7,21
14	5,76	6,93		
20	6,78	7,55	7,30	8,29
30	6,98	7,79	7,41	8,66
40	7,10	7,60	7,64	8,62
50	7,08	7,95		8,54
60	7,02	8,22	7,93	9,02
75	7,08	8,02	8,07	9,04
80		7,89	8,50	8,92
90	7,12	7,86	8,78	9,19
100	7,27	8,05	8,83	9,52

Apêndice 9 - Valores de constantes de velocidade observada na hidrólise do Bz_2O em misturas onde $[SB3-n]/[SDOD] = 1$, tampão borato 0,01 M, pH = 9,06 e a 25,0 °C.

$10^3[SB3+SDOD]M$	$10^3k_{obs},S^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0	5,51	5,51	5,51	5,51
2,0		4,26	4,34	3,70
3,0	3,75	3,91		
4,0			4,61	
5,0	3,56			4,11
6,0		4,37	4,96	
9,0				4,71
10	3,44	5,02	5,47	5,29
14	4,86	5,48	6,00	6,11
20	5,44	5,83	6,41	6,64
30	5,88	6,40	6,75	7,11
40	6,12	6,72	7,18	7,78
50	6,39	6,99	7,51	8,01
60	6,53	7,23	7,83	8,16
70	6,78	7,54	8,05	7,81
80	6,96	7,58	8,26	8,46
90	7,05	7,80	8,28	
100	7,15	7,88	8,48	8,49

Apêndice 10- Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPA em misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,10 \text{ M}$, em tampão borato $0,01 \text{ M}$, $\text{pH} = 9,06$ e em $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

χ_{SDOD}	$10^2 k_{\text{DOD}}, \text{s}^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0,1	1,367	1,545	1,435	1,843
0,2	1,09	1,230	1,322	1,503
0,3	0,886	0,986	1,121	1,232
0,4	0,722	0,787	0,892	0,932
0,5	0,593	0,639	0,722	0,744
0,6	0,492	0,501	0,585	0,574
0,7	0,397	0,404	0,457	0,435
0,8	0,319	0,313	0,355	0,339
0,9	0,249	0,239	0,259	0,255
1,0	0,186	0,186	0,186	0,186

Apêndice 11- Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do DNPO em misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,10 \text{ M}$, em tampão borato $0,01 \text{ M}$, $\text{pH} = 9,06$ e em $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

χ_{SDOD}	$10^3 k_{\text{DOD}}, \text{s}^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0,1	3,539	3,949	4,783	3,539
0,2	2,722	3,185	3,514	2,722
0,3	2,129	2,444	2,733	2,129
0,4	1,755	1,964	2,207	1,755
0,5	1,445	1,614	1,759	1,445
0,6	1,154	1,218	1,384	1,154
0,7	0,908	0,884	0,720	0,908
0,8	0,663	0,627	0,735	0,663
0,9	0,475	0,396	0,437	0,475
1,0	0,226	0,226	0,219	0,226

Apêndice 12- Valores das constantes de velocidade na fase micelar (k_{DOD}) na hidrólise do Bz_2O em misturas de $[\text{SDOD}] + [\text{SB3-n}] = 0,10 \text{ M}$, em tampão borato $0,01 \text{ M}$, $\text{pH} = 9,06$ e em $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

χ_{SDOD}	$10^2 k_{\text{DOD}}, \text{s}^{-1}$			
	SB3-10	SB3-12	SB3-14	SB3-16
0,1	2,411	2,459	1,927	2,329
0,2	1,850	2,319	1,911	2,146
0,3	1,809	2,065	1,823	1,903
0,4	1,590	1,901	1,619	1,749
0,5	1,433	1,703	1,580	1,702
0,6	1,347	1,583	1,549	1,591
0,7	1,225	1,444	1,391	1,486
0,8	1,095	1,279	1,250	1,328
0,9	0,930	1,049	1,006	1,029
1,0	0,652	0,652	0,652	0,652