

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

**EFEITOS DE MICELAS FUNCIONAIS DE DECILFOSFATO DE
SÓDIO SOBRE A HIDRÓLISE ÁCIDA DE ACETAIS**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS**

SANDRO JOSÉ FROEHNER

**FLORIANÓPOLIS
FEVEREIRO DE 1995**

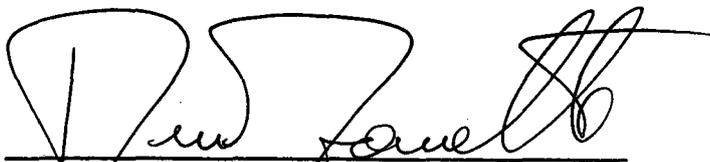
Agradecimentos

- Ao professor Dino Zanette, pela constante orientação durante a realização deste trabalho.

- Aos colegas de laboratório e aos demais colegas de curso que de alguma forma me ajudaram.

- À CAPES, CNPQ, FINEP pelo apoio financeiro.

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



PROF. DINO ZANETTE, PhD.
ORIENTADOR



PROF. FARUK J. NOME, PhD.
COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DINO ZANETTE, PhD.



PROF. EDUARDO STADLER, PhD.



PROF. VALDIR CORREIA, PhD.

ÍNDICE GERAL

	Pg.
1. INTRODUÇÃO	01
1.1. Micela e Concentração Micelar Crítica	01
1.2. Micelas Mistas	04
1.3. Catálise Micelar	08
1.4. Modelo de Pseudofase	11
1.5. Membranas Biológicas	14
1.6. Hidrólise de Acetais	17
1.7. Objetivos	21
2. PARTE EXPERIMENTAL	23
2.1. Materiais	23
2.1.1. Preparação do decilfosfato de sódio	23
2.1.2. Preparação do acetal de di-terc-butil benzaldeído (BTBA)	24
2.1.3. Preparação do acetal de n-butil benzaldeído (BBA)	28
2.2. Métodos	31
2.2.1. Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)	31
2.2.2. Cinéticas de hidrólise	32
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	34
3.1. Hidrólise ácida dos substratos BTBA e BBA em água	34
3.2. Hidrólise ácida dos substratos BTBA e BBA em presença de SDS	43
3.3. Medidas de CMC para as misturas SDS/NaDP	48
3.4. Hidrólise ácida dos substratos BTBA e BBA em presença de NaDP e SDS	51
Conclusão	58
Bibliografia	60
Anexos	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pg.
Figura 1. Esquema estrutural de uma micela iônica segundo Stigter ..	02
Figura 2. Gráficos ilustrativos de medidas de propriedades físicas em função da concentração de surfactante	03
Figura 3. Valores de CMC para a mistura formada por decildimetilfosfina e SDS	06
Figura 4. Valores de CMC da mistura formada por decilsulfato de sódio e SDS	07
Figura 5. Efeito da concentração de CTAB sobre a hidrólise do p-nitrofeniloctano (NPO)	09
Figura 6. Representação esquemática de uma membrana biológica ilustrando as moléculas de proteínas atravessadas nas bicamadas formadas por fosfolipídeos	15
Figura 7. Espectro de Infravermelho do BTBA	26
Figura 8. Espectro de H^1 RMN do BTBA	27
Figura 9. Espectro de Infravermelho do BBA	29
Figura 10. Espectro de H^1 RMN do BBA	30
Figura 11. Espectro de absorção no UV para o aparecimento do benzaldeído em função do tempo nas reações de hidrólise realizadas para o BBA e BTBA na ausência e na presença de surfactantes	32
Figura 12. Efeito da concentração de tampão succinato sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do BTBA em diferentes valores de pH a 25 °C	36

Figura 13. Efeito da concentração de tampão succinato sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em pH 5,00 a 25 °C	38
Figura 14. Efeito da concentração de H^+ sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em tampão succinato 0,02 M a 25 °C	39
Figura 15. Efeito da fração molar de HA sobre a constante de velocidade de segunda ordem observada	41
Figura 16. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BTBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C	45
Figura 17. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C	46
Figura 18. Efeito da fração molar de NaDP sobre a CMC da mistura SDS/NaDP a 25 °C	50
Figura 19. Efeito da fração molar de NaDP sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BTBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C	52
Figura 20. Efeito da fração molar de NaDP sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C	56
Figura 21. Modelo de uma micela mista de SDS e NaDP, representando a transferência de próton pelos grupos fosfatos ao acetal	57

ÍNDICE DE TABELAS

	Pg.
Tabela 1. Nomes e estruturas de acetais relacionados no texto	20
Tabela 2. Valores de concentração do tampão succinato em função da constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do BTBA em diferentes valores de pH a 25 °C .	66
Tabela 3. Valores de concentração de tampão succinato em função da constante de velocidade observada para a reação de hidrólise do BBA em pH 5,00 a 25 °C	67
Tabela 4. Valores de concentração de H^+ em função da constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em tampão succinato 0,02 M a 25 °C	68
Tabela 5. Valores de fração molar de HA em função da constante de velocidade de segunda ordem observada (k_{2obs}) para o BTBA	69
Tabela 6. Parâmetros utilizados para o ajustar os perfis cinéticos para as reações de hidrólise do BBA e BTBA na presença de SDS.....	44
Tabela 7. Valores experimentais e teóricos de constantes de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BTBA em presença de SDS a 25 °C em 0,02 M de tampão succinato	70
Tabela 8. Valores experimentais e teóricos de constantes de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em presença de SDS a 25 °C em 0,02 M de tampão succinato	71
Tabela 9. Valores de CMC em função da fração molar de NaDP para as misturas SDS/NaDP a 25 °C	72

- Tabela 10. Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da fração molar de NaDP para a reação de hidrólise do BTBA a 25 °C em tampão succinato 0,02 M 73
- Tabela 11. Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da fração molar de NaDP para a reação de hidrólise do BBA a 25 °C em tampão succinato 0,02 M 74

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

NaDP	Monodecil Fosfato de sódio
SDS	Dodecilsulfato de sódio
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
NPO	p-Nitrofeniloctanoato
BTBA	Acetal de di-terc-butil benzaldeído
BBA	Acetal de di-butil benzaldeído
PPIE	Modelo de pseudofase de troca iônica
CMC	Concentração micelar crítica
α	Grau de ionização micelar
Cd	Concentração de detergente micelizado
C _T	Concentração total de detergente em solução
K _{H/Na}	Constante de troca iônica
K _s	Constante de ligação do substrato à micela
k _{obs}	Constante de velocidade observada de primeira ordem
k _{2w}	Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
k' _m	Constante de velocidade de primeira ordem na superfície da micela de NaDP
k _{2m}	Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar
k _{·2m}	Constante de velocidade de segunda ordem na micela de NaDP
k _{HA}	Constante de velocidade de segunda ordem devido a catálise geral pelo tampão
k _{2obs}	Constante de velocidade observada de segunda ordem
χ_{HA}	Fração molar da espécie ácida do tampão
χ_{NaDP}	Fração molar de monodecilsulfato de sódio
\bar{V}	Volume molar da micela
λ	Comprimento de onda
nm	Nanometros
ppm	Parte por milhão

RESUMO

Determinou-se a velocidade de reação de hidrólise dos acetais de di-*tert*-butilbenzaldeído (BTBA) e de di-*butil*benzaldeído (BBA), em presença e na ausência de micelas formadas por dodecilsulfato de sódio (SDS) e decilfosfato de sódio (NaDP), e em presença de micelas mistas de SDS e NaDP. As diferentes reatividades observadas essencialmente estão relacionadas com suas diferentes estruturas. Somente o BTBA exhibe catálise geral cujo valor da constante de segunda ordem devido à catálise específica por próton (k_{2w}) é $2000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Nas mesmas condições a reatividade do BBA é consideravelmente menor e o valor de k_{2w} medido foi de $73,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Os perfis de constantes de velocidade observada (k_{obs}) vs. [SDS] para ambos os substratos, interpretados quantitativamente com base no modelo de pseudofase de troca-iônica, mostram que o efeito catalítico observado por micelas de SDS é devido unicamente à catálise por H^+ . Entretanto, contrariamente às micelas de SDS, micelas de NaDP exibem também catálise ácida geral. Variando-se a fração molar de NaDP em misturas de tal forma que $[\text{SDS}] + [\text{NaDP}] = 0,10 \text{ M}$, condições que o substrato está totalmente ligado, verificou-se que k_{obs} aumentava linearmente com a fração molar de NaDP. A partir destes resultados estimou-se o valor da constante de segunda ordem devido à catálise ácida geral em micelas funcionais de NaDP cujo valor foi $0,19 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. No entanto, o valor de k_{obs} para o BBA era insensível às mudanças da fração molar de NaDP.

Medidas de concentração micelar crítica (CMC) nas mesmas condições cinéticas experimentais da mistura dos surfactantes indicam que o sistema comporta-se semelhantemente a uma mistura ideal.

ABSTRACT

The rates of acid hydrolyses of di-tert-butyl benzaldehyde acetal (BTBA) and di-n-butyl benzaldehyde acetal (BBA) were determined in the absence and in the presence of micelles of sodium dodecyl sulfate (SDS) and the presence of mixed micelles of SDS and sodium decyl hydrogen phosphate (NaDP). The different reactivities are related with different steric strains. It was found that BTBA exhibits general acid catalysis with a second order rate constant value (k_{2w}) of $2,000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. In the same experimental conditions BBA is considerably less reactive and k_{2w} value is $73 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

The rate-surfactant concentration profiles are fitted by using the pseudophase ion-exchange model and shown catalytic effect by SDS micelles is attributed exclusively to specific hydrogen ion catalyzed. However, NaDP micelles also show general acid catalysis. The rate increases linearly with fraction of NaDP for 0.10 M total surfactant, $[\text{SDS}] + [\text{NaDP}]$, on which conditions the substrate is totally bound in micellar pseudophase. The second order rate constant for the general acid catalysis by NaDP micelles is $0.19 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Nevertheless, the rate constant of specific hydrogen ion catalyzed hydrolysis of BBA independently of the mole fraction of NaDP was found.

The critical micellar concentration (CMC) values determined at different SDS-NaDP mixtures as a function of the mole fraction of phosphate show a typical behavior of an ideal mixed system.

1. INTRODUÇÃO.

1.1 - MICELA E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA.

Micelas são agregados moleculares formados por anfífilicos que apresentam diâmetro entre 30 a 40 Å, formadas espontaneamente em água, contendo em média 50 a 100 monômeros. A estrutura molecular do monômero é composta de duas partes com propriedades diferentes: uma hidrofóbica formada por grupos alquilas de 8 a 18 átomos de carbono e uma região hidrofílica formada por grupos iônicos ou polares sem carga¹.

A formação de micelas ocorre devido à associação cooperativa dos monômeros cujo fenômeno deve-se exclusivamente à ação de forças hidrofóbicas. O tamanho é limitado pelas forças repulsivas que podem ser de natureza eletrostática ou estérica devido ao grupo iônico do surfactante e também pela forma geométrica².

A estrutura de uma micela iônica sugerida por Stigter³ contendo n moléculas de monômero é mostrada na Figura 1. Seria composta por três regiões distintas, o núcleo, a camada de Stern e a dupla camada de Gouy Chapman. O núcleo é formado pelas cadeias alquílicas cujo raio seria aproximadamente igual ao comprimento da cadeia quando totalmente estendida. Entre a superfície e o núcleo estaria a camada de Stern contendo n cabeças iônicas do monômero micelizado e $(1-\alpha)n$ contra-íons ligados, onde α é o grau de ionização, além de água de hidratação. O modelo de Stigter propõe que na camada de Stern, tanto o substrato orgânico como os contra-íons apresentam potencial elétrico invariável com o decréscimo da concentração de

contra-íons hidrofílicos, ou seja, o potencial elétrico nesta região independe da força iônica. Pode-se afirmar que α não é sensível às mudanças de força

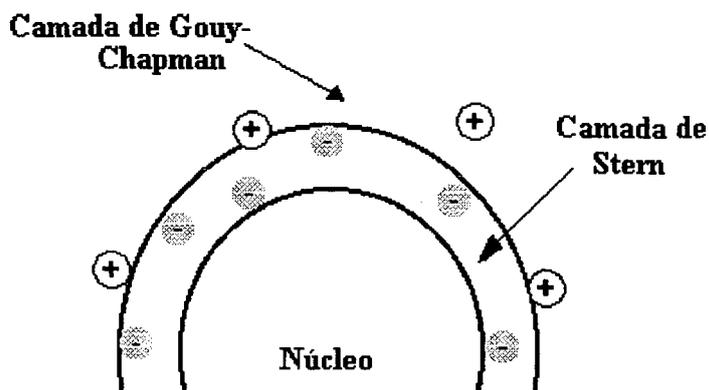


Figura 1. Esquema estrutural de uma micela iônica segundo Stigter.

iônica da solução micelar ou da concentração de surfactante⁴. Esta última afirmação constitui uma das suposições fundamentais na aplicação da teoria de pseudofase de troca iônica⁵.

A concentração de surfactante na qual ocorre o início de formação de micelas é chamada de concentração micelar crítica (CMC)⁶, cuja propriedade é característica para cada surfactante. Considera-se que acima da CMC existe um equilíbrio dinâmico entre micelas e seus monômeros.

Experimentalmente a CMC é determinada medindo-se uma propriedade física da solução em função da concentração do surfactante⁷ e geralmente é definida graficamente devido às mudanças bruscas da propriedade analisada. A Figura 2 mostra exemplos gráficos de variações de diferentes propriedades físicas tais como pressão osmótica, turbidez, solubilização, ressonância magnética nuclear, tensão superficial, condutância equivalente, difusão, etc.

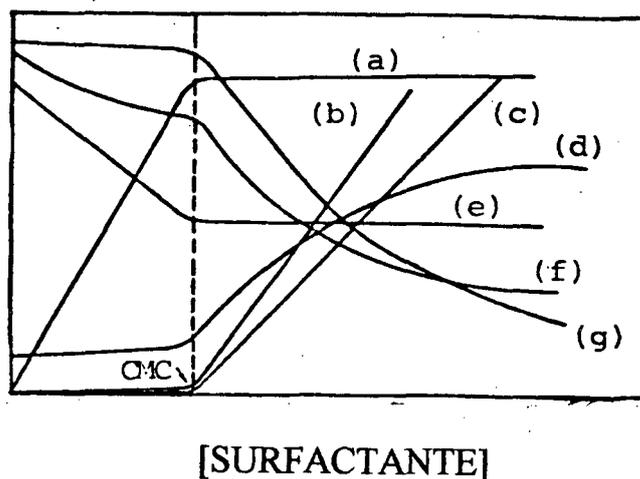


Figura 2. Gráficos ilustrativos de medidas de propriedades físicas em função da concentração de surfactante: (a) pressão osmótica; (b) turbidez; (c) solubilização; (d) ressonância magnética nuclear; (e) tensão superficial; (f) condutância equivalente; (g) difusão.

Os valores de CMC de um detergente dependem de alguns fatores como, da hidrofobicidade da cadeia alquílica, da carga da cabeça iônica do detergente, da natureza do seu grupo polar e de seu contra-íon, da natureza do aditivo presente em solução como sais ou substâncias orgânicas. Numa série homóloga, a cada incremento de um grupo metilênico à cadeia alquílica do surfactante reflete em diminuição da CMC.

Numerosos estudos têm sido feitos a fim de avaliar o efeito de eletrólitos sobre as propriedades micelares de surfactantes iônicos⁸, sendo que experimentalmente a concentração de sal na fase aquosa relaciona-se linearmente com a CMC de acordo com a equação (1) onde K é uma constante específica para cada detergente e α é o grau de dissociação da

$$\log \text{CMC} = -(1-\alpha)\log [\text{SAL}] + K \quad (1)$$

micela, definido como a fração molar de contra-íons contribuída pela fase micelar para a concentração iônica da fase aquosa ou da dupla camada difusa, isto é:

$$\alpha = \frac{[\text{contra - íons livres}] - \text{CMC}}{[\text{contra - íons livres}]_{\text{TOTAL}}} \quad (2)$$

1.2 - MICELAS MISTAS.

As propriedades de soluções contendo misturas de surfactantes podem ser muito diferentes das soluções quando contendo somente um único componente. Por exemplo, sob determinadas condições de temperatura e concentração, um surfactante puro em solução pode precipitar, enquanto que a adição de um segundo pode evitar o fenômeno, pois a mistura altera propriedades físicas do componente individual⁹.

A tendência dos monômeros de distribuírem-se entre a fase micelar e a solução aquosa varia de acordo com a mistura dos componentes. Assim a composição pode ser muito diferente da do monômero da fase micelar com o qual está em equilíbrio. Este fato é importante porque o processo de mistura pode depender somente da concentração do monômero ou da composição do agregado micelar, porém a solubilização de aditivos depende somente da composição micelar.

A descrição do equilíbrio, monômero \rightleftharpoons agregados micelares, para micelas mistas é semelhante ao do modelo de separação de fase que considera a fase separada em equilíbrio com o monômero. A concentração total de monômeros de uma mistura binária cujas cargas e estruturas são semelhantes está entre os valores de CMC dos surfactantes envolvidos, podendo o sistema ser descrito analogamente à descrição da pressão total de vapor de uma mistura líquida ideal. Para um sistema binário formado pelos surfactantes A e B, de estrutura e cargas semelhantes, o equilíbrio pode ser escrito conforme equação⁹ (3), onde CM é a concentração total dos monômeros; CMC_A e CMC_B

$$CM = CMC_A \cdot CMC_B / (Y_A \cdot CMC_B + Y_B \cdot CMC_A) \quad (3)$$

são os valores de concentração micelar crítica e Y_A e Y_B são as frações molares; X_A e X_B são as frações micelares dos componentes A e B, respectivamente, de tal forma que $Y_A + Y_B = 1$ e $X_A + X_B = 1$.

A relação entre fração molar do monômero e fração molar na CMC da mistura para o componente A é dada pela equação:

$$X_A = (Y_A \cdot CM) / CMC \quad (4)$$

Um sistema formado por uma mistura binária de surfactante pode apresentar desvios da idealidade negativos ou positivos. A Figura 3 mostra um sistema formado por óxido de decildimetilfosfina (surfactante não iônico) e dodecilsulfato de sódio (surfactante iônico)¹⁰, o sistema apresenta desvios negativos, ou seja, os valores de CMC previstos pela equação 3 são menores do que os determinados experimentalmente. Este desvio é atribuído ao

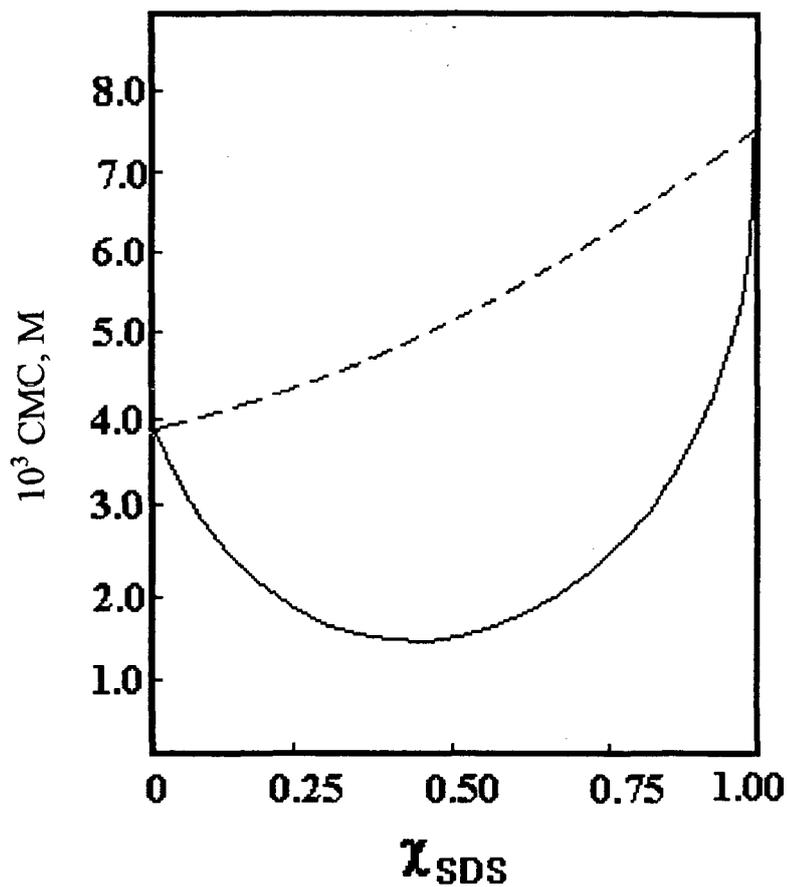


Figura 3. Valores de CMC da mistura formada por decildimetilfosfina e SDS em função da fração molar de SDS; (---) curva teórica calculada usando a equação (3); (—) valores experimentais.

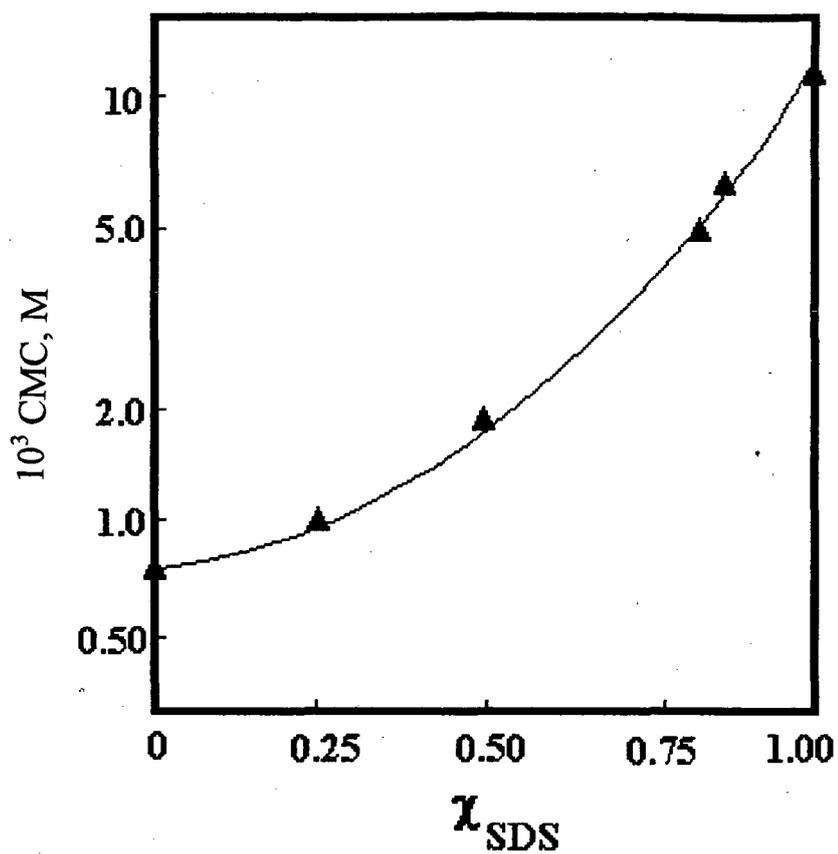


Figura 4. Valores de CMC da mistura formada por decilsulfato de sódio e SDS em função da fração molar de SDS; (—) curva teórica calculada usando a equação (3); (\blacktriangle) valores de CMC experimentais.

fenômeno de diminuição da repulsão eletrostática na camada de Stern porque a densidade de carga na superfície da micela é reduzida.

Um sistema misto muito estudado formado por surfactante com cadeia parafínica e um segundo com uma cadeia fluorcarbonada exibe um desvio positivo da idealidade pois o surfactante fluorcarbonado é mais solvatado^{11,12}. Já a Figura 4 mostra um sistema ideal para misturas cujos componentes são dodecilsulfato de sódio e decilsulfato de sódio¹³. Neste caso particular, ambos os surfactantes têm estrutura molecular idêntica, são aniônicos, apresentam o mesmo grupo polar e as cadeias parafínicas divergem por dois grupos metilênicos.

1.3 - CATÁLISE MICELAR.

Nos últimos anos tem-se estudado extensivamente efeitos micelares sobre reações químicas porque agregados micelares podem alterar até drasticamente a velocidade¹⁴.

Muitas reações orgânicas cujos mecanismos são bem conhecidos em água foram estudadas em presença de diferentes detergentes e tem-se observado efeitos expressivos sobre a velocidade das reações químicas¹⁴. Como exemplo a Figura 5 ilustra o efeito de micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do p-nitrofeniloctanoato (NPO)¹⁵. Com o aumento da concentração de CTAB o valor de k_{obs} também aumenta até atingir um máximo próximo da CMC e depois decresce devido a diluição dos reagentes na fase micelar.

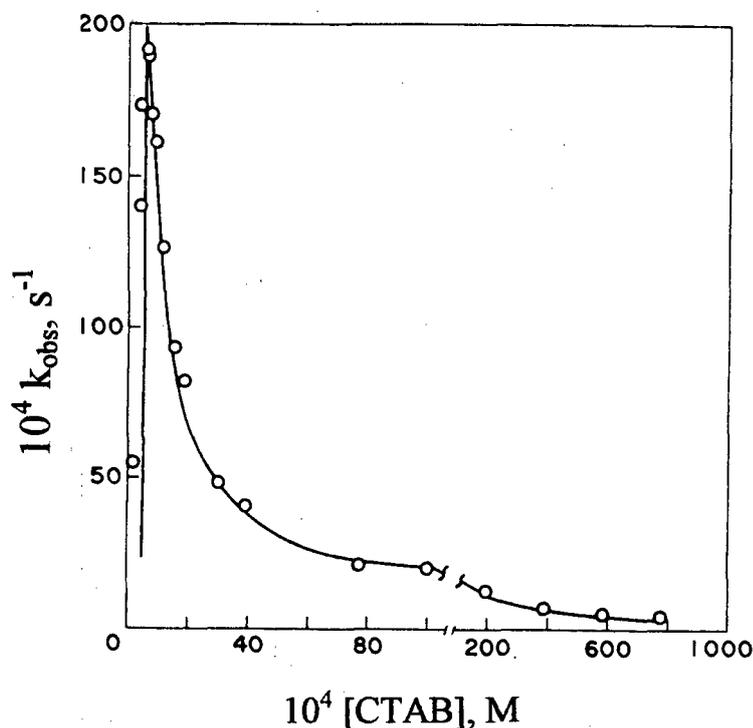


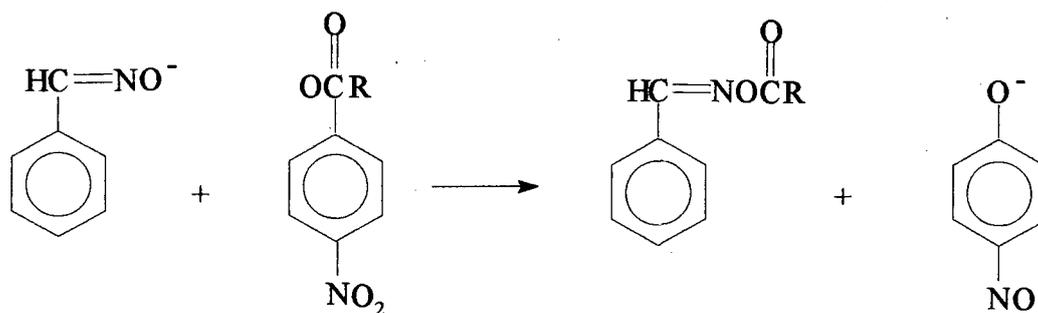
Figura 5. Efeito da concentração de CTAB sobre a constante de velocidade de hidrólise do p-nitrofeniloctano (NPO) em tampão Tris(hidroximetil)-amino metano 0,02 M, pH 9,10 a 30 °C. (o) Valores experimentais, (-) Valores teóricos.

Através de estudos por ressonância magnética nuclear¹⁶ de H^1 (RMN) e espectroscopia no ultravioleta¹⁷ (UV) e efeito salino¹⁸ sobre a velocidade de reação, levam a concluir que o local no agregado micelar onde as reações ocorrem é geralmente na camada de Stern.

Dois fatores importantes podem ser considerados como responsáveis pelos efeitos micelares sobre as mudanças na velocidade das reações. O

primeiro é a mudança de reatividade porque o substrato passa do meio aquoso para o meio micelar, que pode ser significativa devido a mudanças de polaridade, isto é, a polaridade na fase micelar é menor do que na fase aquosa, além de possíveis interações eletrostáticas entre a carga da superfície micelar e o estado de transição da reação. O segundo é devido ao aumento da concentração dos reagentes num volume pequeno da solução micelar que é determinado pela eficiência das interações iônicas e hidrofóbicas entre reagentes e a micela.

Não somente as interações que ocorrem na micela, hidrofóbicas e eletrostáticas, mas também é muito importante a orientação das moléculas quando ligadas. Reações de acilação de oximas aromáticas por carboxilatos de p-nitrofenila (Esquema 1) em presença de CTAB é um exemplo onde ocorre mudanças de reatividade observadas para substratos de diferentes hidrofobicidades¹⁹. Para o substrato quando onde R é CH₃, o valor da constante de velocidade de segunda ordem na micela (k_{2m}) é, aproximadamente, igual à constante de segunda ordem em água, k_{2w} . Entretanto, quando R é propil e butil, o valor de k_{2m} diminui. Os autores interpretaram as diferenças em k_{2m} assumindo que os substratos localizam-se em regiões diferentes do agregado micelar. Isto é, enquanto que o oximato localiza-se na camada de Stern, os ésteres distribuem-se diferentemente devido às diferenças de hidrofobicidade.

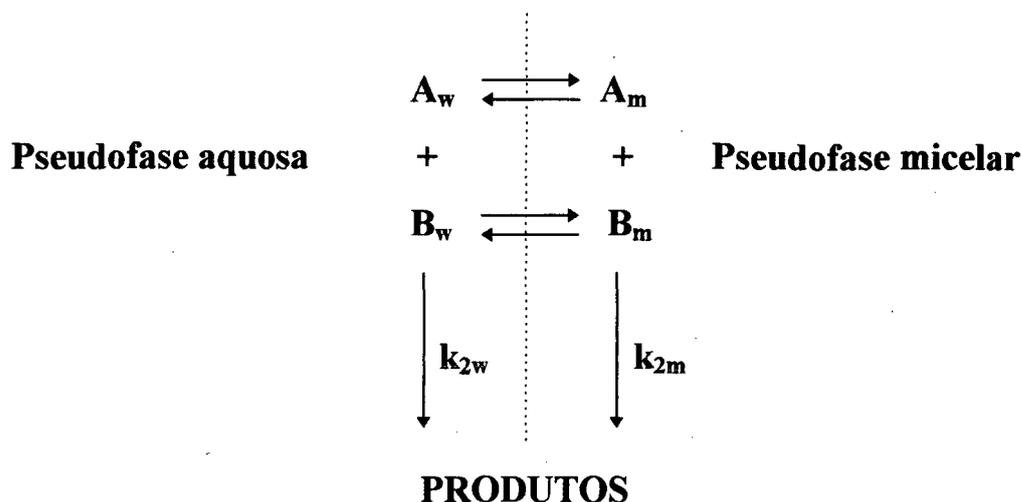


Esquema 1

1.4 - MODELO DE PSEUDOFASE.

Logo que se descobriu o efeito de agregados micelares sobre reações químicas, inibindo ou acelerando, modificando a relação de produtos e alterando a estequiometria em comparação com a mesma reação em água, muitos pesquisadores imediatamente pensaram numa maneira de quantificar os efeitos micelares sobre a velocidade das reações. Surgiram alguns modelos, como o de Menger e Portnoy²⁰, Bunton²¹, Berezin e Martinek²², Romsted²³ e o mais recente de Quina e Chaimovich²⁴.

Menger e Portnoy²⁰ propuseram o primeiro modelo cinético o qual tratava micelas como partículas enzimáticas e com sucesso simularam inibições de reações bimoleculares. Este modelo também ajustava reações espontâneas, porém falhava na simulação da velocidade máxima em reações bimoleculares catalisadas por micelas iônicas. Os demais modelos assumem que a reação ocorre em duas pseudofases e os reagentes segundo o esquema 2 distribuem-se tanto na pseudofase micelar como na pseudofase aquosa.



Esquema 2.

Para uma reação bimolecular, a lei da velocidade em condições de pseudoprimeira ordem é dada pela soma das contribuições da reação ocorrendo nas pseudofases micelar e aquosa (equação 5). As constantes k_{2w} e k_{2m} , representam as constantes de velocidade de segunda ordem para a reação nas pseudofases aquosa e micelar, respectivamente, enquanto que k_2 é a constante de velocidade total de segunda ordem para a solução micelar relacionada com as concentrações totais dos reagentes. Os índices w e m

$$\text{velocidade} = k_{\text{obs}}[S_T][N_T] = k_2[S_T][N_T] = k_{2w}[S]_w[N]_w + k_{2m}[S]_m[N]_m \quad (5)$$

referem-se às pseudofases aquosa e micelar e k_2 refere-se à constante de pseudosegunda ordem.

Berezin e Martinek²² desenvolveram o primeiro modelo geral, com base no modelo de pseudofase e conseguiram explicar com sucesso os perfis de k_{obs} em função da concentração do surfactante apenas para reações unimoleculares e bimoleculares quando os substratos eram neutros.

O modelo cinético proposto por Romsted²³ considera que a camada de Stern está saturada de contra-íons hidrofílicos, sendo que o grau de ionização α relaciona-se com a distribuição do contra-íon entre as fases micelar e aquosa, e ainda, considera que o número de contra-íons ligados $(1-\alpha)$ é constante em função da concentração de detergente e da força iônica. A teoria de troca-iônica assume que a pseudofase micelar comporta-se como uma resina de troca-iônica trocando íons com a fase aquosa conforme o equilíbrio:



onde Y e X representam o contra-íon da micela e um reagente iônico adicionado à solução, respectivamente, podendo ser um íon reativo como H^+ ou OH^- no caso de reações de hidrólise e $K_{X/Y}$ é a constante de troca iônica definida a partir da equação (6). Portanto,

$$K_{X/Y} = \frac{X_m Y_w}{X_w Y_m} \quad (7)$$

Este modelo na verdade combina as análises cinéticas desenvolvidas por Berezin e Martinek com o modelo de micelas proposto por Stigter³ para distribuição de íons hidrofílicos.

Quina e Chaimovich²⁴ adaptaram o modelo de troca-iônica para analisar os efeitos interfaciais sobre a velocidade de reações em soluções micelares tamponadas ou não, com substratos de carga oposta à micela. O modelo de troca-iônica tem sido usado extensivamente com sucesso para tratar efeitos catalíticos e de inibição em micelas iônicas para reações mono e

bimoleculares^{5,22,24} além de tratar efeitos sobre o equilíbrio de indicadores de pH²⁶ e efeito salino²⁵. Explica também efeitos ocorrentes em sistemas mais complicados que têm interfaces carregadas como microemulsão²⁷, vesículas²⁸, micelas de SDS modificadas por butanol²⁹ e mais recentemente complexos polímero-surfactante³⁰.

1.5 - MEMBRANAS BIOLÓGICAS.

A estrutura de membranas biológicas é melhor representada como sendo um fluido mosaico composto por bicamadas moleculares de fosfolídeos com proteínas embutidas na periferia da bicamada e também atravessadas no interior da mesma³¹. A Figura 6 ilustra uma possível relação entre a camada lipídica e as proteínas da membrana. As moléculas estão livres para mover-se lateralmente nestas membranas, fenômeno que levou a atribuição de mosaico fluido.

As membranas celulares lipídicas são compostas por surfactantes naturais e mostram propriedades semelhantes aos surfactantes sintéticos, porém existe uma diferença básica porque os lipídeos contêm dois grupos alquilas por molécula, podendo a cadeia ser insaturada ou não, geralmente com 16 a 24 átomos de carbono.

A complexidade estrutural e funcional é grande e varia conforme a função biológica da membrana, porém a composição lipídica está fortemente correlacionada com a função celular. A maior parte das membranas lipídicas

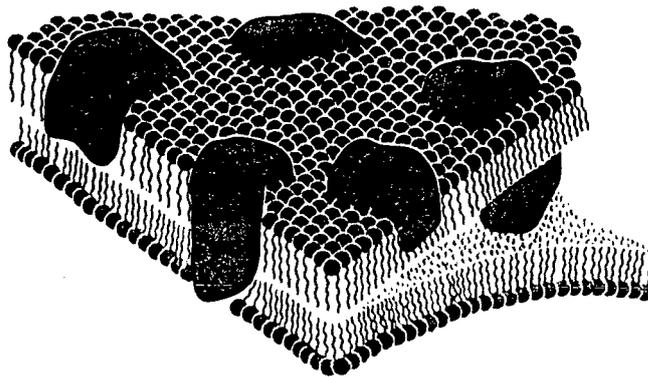


Figura 6. Representação esquemática de uma membrana biológica ilustrando as moléculas de proteínas atravessadas nas bicamadas formadas por fosfolípidios.

são neutras ou formadas por íons dipolares, mas cerca de 20 % são fosfolípidios aniônicos que produzem potencial negativo nas superfícies da bicamada, tanto na interface interna como na externa. Muitos fenômenos que ocorrem na membrana são de responsabilidade do potencial de superfície, transporte específico de íons, absorção de anestésico ou moléculas específicas, atividade de ligação de enzimas e reações enzimáticas catalisadas por prótons³¹.

Muitos dos conhecimentos das reações químicas ocorrentes na membrana biológica foram adquiridos usando modelos que têm interfaces carregadas como micelas, vesículas e monocamadas. Porém nem sempre estudos com monocamadas e bicamadas sintéticas podem ser extrapolados para células vivas, como por exemplo, é bem conhecido através de estudos de monocamadas que a presença de hidrocarbonetos insaturados em monocamadas de lipídeos previne algumas transições de fase quando diminui-

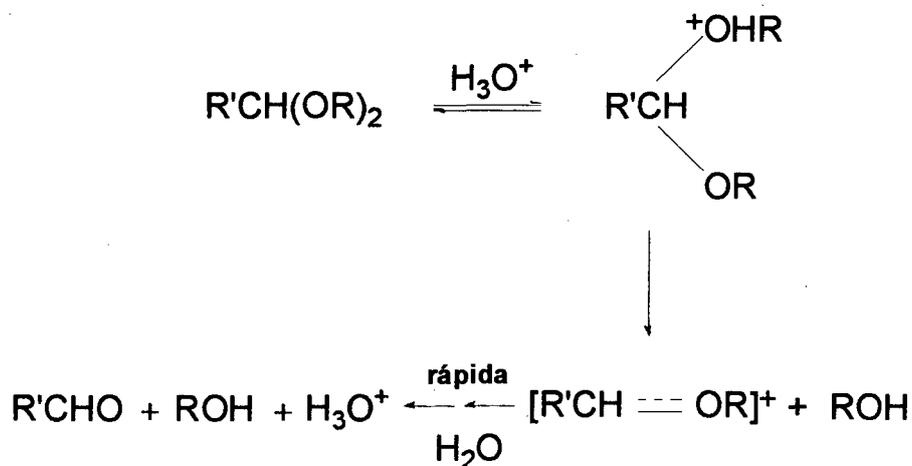
se a temperatura. Certos mutantes da *Escherichia Coli* são incapazes de sintetizar ácidos graxos e, conseqüentemente, podem ser controlados pela introdução de hidrocarbonetos insaturados através da membrana impedindo assim a proliferação dos mutantes. Entretanto *in vivo* tem-se demonstrado que mesmo após a adição de grandes quantidades de hidrocarbonetos insaturados a reprodução continua³² devido as dimensões da parede da membrana e também às regiões neutras da membrana.

A estrutura da formação de monocamadas e bicamadas por surfactantes é muito parecida com uma bolha de sabão exceto que as fases envolvidas são diferentes. Numa bolha as duas massas de ar, a interna e a externa estão separadas por um filme de água estabilizados por surfactante, estrutura muito parecida com bicamadas de fosfolipídeos nas membranas biológicas. Por conseguinte, detergentes que formam bicamadas são excelentes modelos para estudar as propriedades e funções biológicas das membranas, tais como potencial, condutividade e principalmente a permeabilidade.

1.6 - HIDRÓLISE DE ACETAIS.

O interesse por reações de hidrólise de acetais tem aumentado nas últimas décadas, tanto que o mecanismo de hidrólise é extensivamente descrito na literatura³³.

As reações de hidrólise de acetais e cetais são conhecidas por apresentarem catálise ácida específica, na qual o íon hidrônio é transferido no estado de transição, Esquema 3, sendo a etapa determinante da velocidade a decomposição do substrato protonado.



Esquema 3

Drumheller e Andrews³⁴ investigaram a possibilidade da reação ocorrer através da formação de carbocátions estáveis via $\text{S}_{\text{N}}1$. Para isso estudaram a hidrólise de acetais derivados de álcoois que pudessem formar íons carbônios relativamente estáveis. Porém os resultados somente serviram para mostrar que o caminho mecanístico da reação de hidrólise seria realmente através do

Esquema 3. Estas mesmas conclusões mais tarde seriam confirmadas por Bourns e col.³⁵ através de estudos de efeito isotópico.

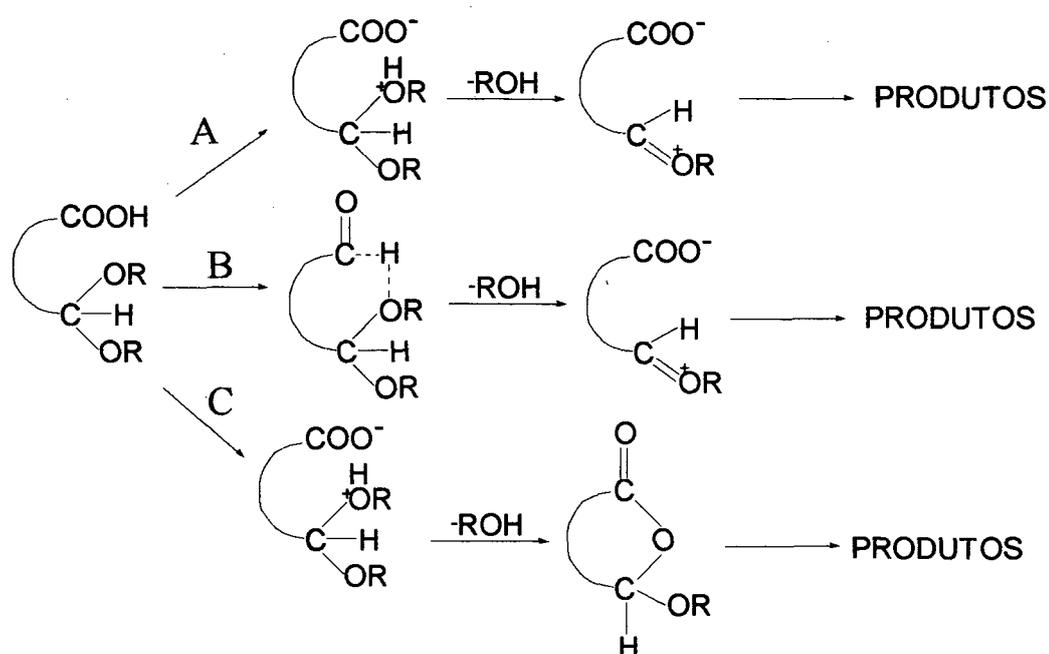
Um outro ponto importante no mecanismo de reações de hidrólise de cetais e acetais é a transferência intramolecular de próton, o qual poderá ser acompanhada de quebra da ligação C-O com conseqüente aceleração da velocidade de hidrólise. Um estudo mais detalhado através de efeitos isotópicos mostrou que a transferência de próton, ou seja, a protonação do oxigênio, é o passo determinante na reação de hidrólise^{36,37}. O mecanismo mais aceito compreende a etapa de protonação do oxigênio, cujo passo é o determinante da velocidade da reação, e a quebra da ligação.

Fatores estéricos são muito importantes na compreensão da reatividade de cetais e acetais. Entretanto nem sempre a estabilidade do íon intermediário formado reflete a sua reatividade. Esta diferença pode ser atribuída ao mecanismo adicional de transferência de próton.

Alguns acetais apresentam estrutura molecular favorável para ocorrer catálise ácida geral. Sob o ponto de vista mecanístico, a catálise ácida geral é considerada para provar a evidência de transferência de próton, que pode ou não ocorrer no estado de transição juntamente com a quebra da ligação C-O. Bronsted e Wynne-Jones³⁸ em 1929 identificaram pela primeira vez catálise ácida geral em reações de hidrólise de orto-ésteres. Desde então buscou-se evidências de catálise ácida geral em cetais e acetais.

Valores de α de Bronsted foram calculados para alguns acetais e relacionados com catálise ácida geral, de onde concluiu-se que a hidrólise de cetais e acetais derivados de compostos ácidos carboxílicos alifáticos e álcoois alifáticos não possuem catálise ácida geral e os que possuem grupos fenólicos ou grupos de saída fracamente básicos podem apresentar catálise ácida geral.

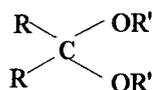
Dependendo da estrutura do acetal (veja Tabela 1), por exemplo os que têm em sua estrutura o grupo carboxilato, podem apresentar catálise ácida específica, podendo ou não o íon carbônio ser estabilizado eletronicamente, conforme caminho A do Esquema 4. Dum e Bruice³⁹⁻⁴¹ confirmaram a participação do grupo carboxila na hidrólise de acetais do tipo alquil o-carboxifenil (Tabela 1).



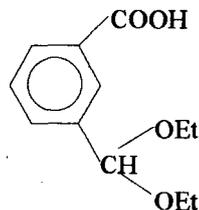
Esquema 4.

O caminho B ilustra o mecanismo de catálise ácida geral intramolecular pelo grupo carboxila. Capon e col.⁴²⁻⁴⁴ identificaram a existência deste tipo de catálise na reação de hidrólise do composto acetal de benzaldeído metil o-

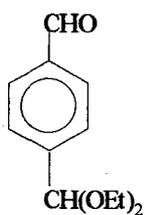
Tabela 1. Nomes e estruturas de acetais relacionados no texto.



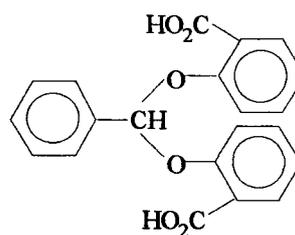
Acetais derivados de grupos
(R') fenólicos ou de álcoois.



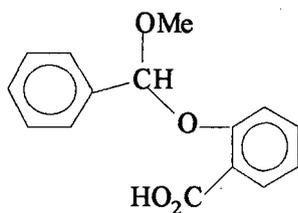
Acetal de dietil 2-carboxibenzaldeído



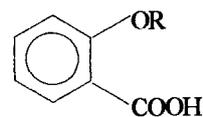
Acetal de dietil tereftaldeído



Acetal de di-salicil benzaldeído



Acetal de metil o-carboxifenil benzaldeído



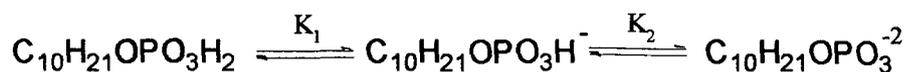
Acetal de alquil o-carboxifenil

carboxifenil (Tabela 1). Já o composto acetal de di-salicilbenzaldeído (Tabela 1) mostra uma participação do grupo carbonila no aumento da velocidade da reação em função do pH, muito parecido com a hidrólise de glicosídeos catalisados pela lisozima com uma velocidade máxima em pH próximo a 6,0.

Anderson e Capon⁴⁵ investigaram a participação nucleofílica do grupo carboxilato em reações de acetais, caminho C, pois o grupo carboxilato pode exercer uma estabilização eletrostática sobre o intermediário formado. Esta participação do grupo carboxilato pode ser vista comparando a velocidade de ciclização do acetal de dietil 2-carboxibenzaldeído (Tabela 1) com a velocidade da reação de hidrólise do acetal de dietil tereftaldeído (Tabela 1), sendo a velocidade do segundo 3000 vezes menor.

1.7 - OBJETIVOS:

Como foi descrito anteriormente (Seção 1.6) a reação de hidrólise ácida de acetais é amplamente aceita e caracterizada³³. Entretanto, alguns acetais, particularmente os que têm estruturas com impedimento estérico, apresentam além da catálise ácida específica, a catálise ácida geral. O especial interesse deste trabalho é de verificar a influência sobre a velocidade de hidrólise ácida dos acetais em presença de micelas cuja cabeça monomérica é composta de um grupo que possa apresentar catálise ácida geral. Para este fim, escolhemos o surfactante monodecilsulfato de sódio (NaDP), o qual pode ter diferentes formas dependendo do pH (Esquema 5), cujo grupo sulfato sabe-se que em água exerce catálise ácida geral.



onde $\text{pK}_1 = 1,80$ e $\text{pK}_2 = 6,80$

Esquema 5.

A fim de elucidar o efeito catalítico pelo grupo fosfato, utilizaremos dois substratos estruturalmente diferentes, o acetal de di-terc-butilbenzaldeído (BTBA), conhecido por apresentar catálise ácida geral⁴⁶, e o acetal de di-n-butilbenzaldeído (BBA) cuja catálise ácida geral é desfavorável.

Agregados micelares, como já vimos antes, são utilizados para mimetizar membranas biológicas por constituírem sistemas estruturalmente mais simples. Neste trabalho mostraremos incomuns efeitos de aumento de velocidade da reação de hidrólise ácida do BTBA em mistura de surfactante cuja cabeça de um dos componentes é um grupo fosfato, grupo este que está presente e é responsável por formação de interfaces carregadas em membranas biológicas fosfolipídicas.

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1 - MATERIAIS.

O dodecilsulfato de sódio (SDS) procedente da Sigma, foi usado sem qualquer tratamento prévio uma vez que o valor da concentração micelar crítica (CMC), 8.0×10^{-3} M a 25 °C, é idêntico aos já documentados⁴⁷. Os reagentes, n-butanol e 2,2-dimetil-2-butanol e α,α -diclorotolueno são procedentes da Sigma e Aldrich, respectivamente. A acetonitrila utilizada foi seca com peneira molecular e destilada. O decilfosfato de sódio (NaDP) foi preparado a partir da neutralização do ácido correspondente, obtido segundo o método desenvolvido por Imokawa e Tsutsumi⁴⁸.

2.1.1 - Preparação do decilfosfato de sódio.

Num balão de 250 ml, imerso num banho de gelo, contendo 1 mol de cloreto de fosforila foi adicionado gota a gota 1 mol de n-decanol sob rigorosa agitação. A mistura reacional foi continuamente agitada por um período de uma hora e então, a temperatura foi elevada para 50 °C e mantida sob agitação por 5 horas. O dicloreto de monoalquilfosforila obtido foi adicionado gota a gota sobre um excesso de água gelada, sob agitação, mantida durante 5 horas a 30 °C. O produto da hidrólise foi extraído com éter etílico. Em seguida, a fração etérea foi seca com carbonato de potássio e o solvente finalmente

evaporado. O ácido decilfosfórico resultante é branco e cristalino. O rendimento foi de 73 %.

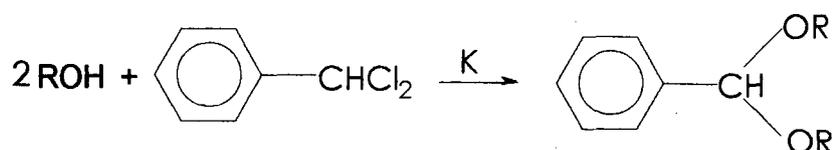
15,0 g (0,0058 moles) do ácido decilfosfórico foram dissolvidos em etanol sob leve aquecimento e neutralizados com adição de NaOH 1 M até que a solução resultante atingisse o pH 5,80, controlado por um eletrodo de vidro combinado imerso na solução.

A mistura final foi adicionado excesso de etanol e o produto foi recristalizado após resfriamento no refrigerador. Finalmente o NaDP foi purificado mediante recristalizações sucessivas em hexano até que os cristais apresentassem um ponto de fusão definido (p.f. = 180-181 °C). O rendimento final foi de 80 %. Os resultados da análise elementar calculados para o NaDP ($C_{10}H_{22}O_4PNa$), C-46,11%, H-7,68% e O-18,44% foram C-46,09%, H-7,31% e O-17,65% .

2.1.2 - Preparação do acetal de di-terc-butil benzaldeído (BTBA).

O acetal de di-terc-butilbenzaldeído (BTBA) foi preparado conforme procedimento de Cawley e Westheimer⁴⁹ (Esquema 5). Tipicamente, num balão de 250 ml foram adicionados 13,0 g (0,332 moles) de potássio metálico e 100 ml de álcool terc-butilico. A mistura permaneceu sob agitação até obter a dissolução completa do metal. Após foram adicionados 20,0 g (0,124 moles) de α,α -diclorotolueno, seguidos de refluxo sob atmosfera inerte de N_2 durante 4 horas. O excesso de álcool foi eliminado através de destilação e a massa sólida resultante foi tratada com clorofórmio, previamente lavado com uma solução de

bicarbonato de sódio, com o objetivo de extrair o acetal. Evaporado o solvente, o BTBA foi purificado mediante destilação à vácuo. O rendimento foi de 59 %.



Esquema 6.

A Figura 7 mostra o espectro de absorção no infravermelho do BTBA. Observa-se uma região de absorção entre 2900 a 3000 cm^{-1} referente aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metilas, além da deformação angular simétrica desdobrada em 1360 cm^{-1} característica do grupo di-terc-butila. As bandas intensas em 1200 cm^{-1} e entre 1000-1050 cm^{-1} são características do grupo acetal (-COCOC-). Na região de 3100-3000 cm^{-1} aparecem bandas múltiplas e de intensidades médias relativas aos estiramentos da ligação C-H do anel benzênico. A monossustituição do anel está caracterizada pelas frequências em 790 e 755 cm^{-1} , características de deformações angulares da ligação C-H fora do plano do anel.

A Figura 8 mostra o espectro de RMN H^1 do BTBA apresentando as seguintes características estruturais: em 1,20 ppm aparece um singlete referente aos prótons metila (Ha), em 5,70 ppm um singlete relativo ao próton (Hb) e entre 7,00 e 8,00 ppm observa-se uma região de absorção característica de prótons aromáticos de anel monossustituído. A integração das áreas de absorção do espectro exhibe uma relação entre os prótons Ha, Hb e Hc de de 18:1:5 que é concordante com a estrutura proposta do BTBA preparado.

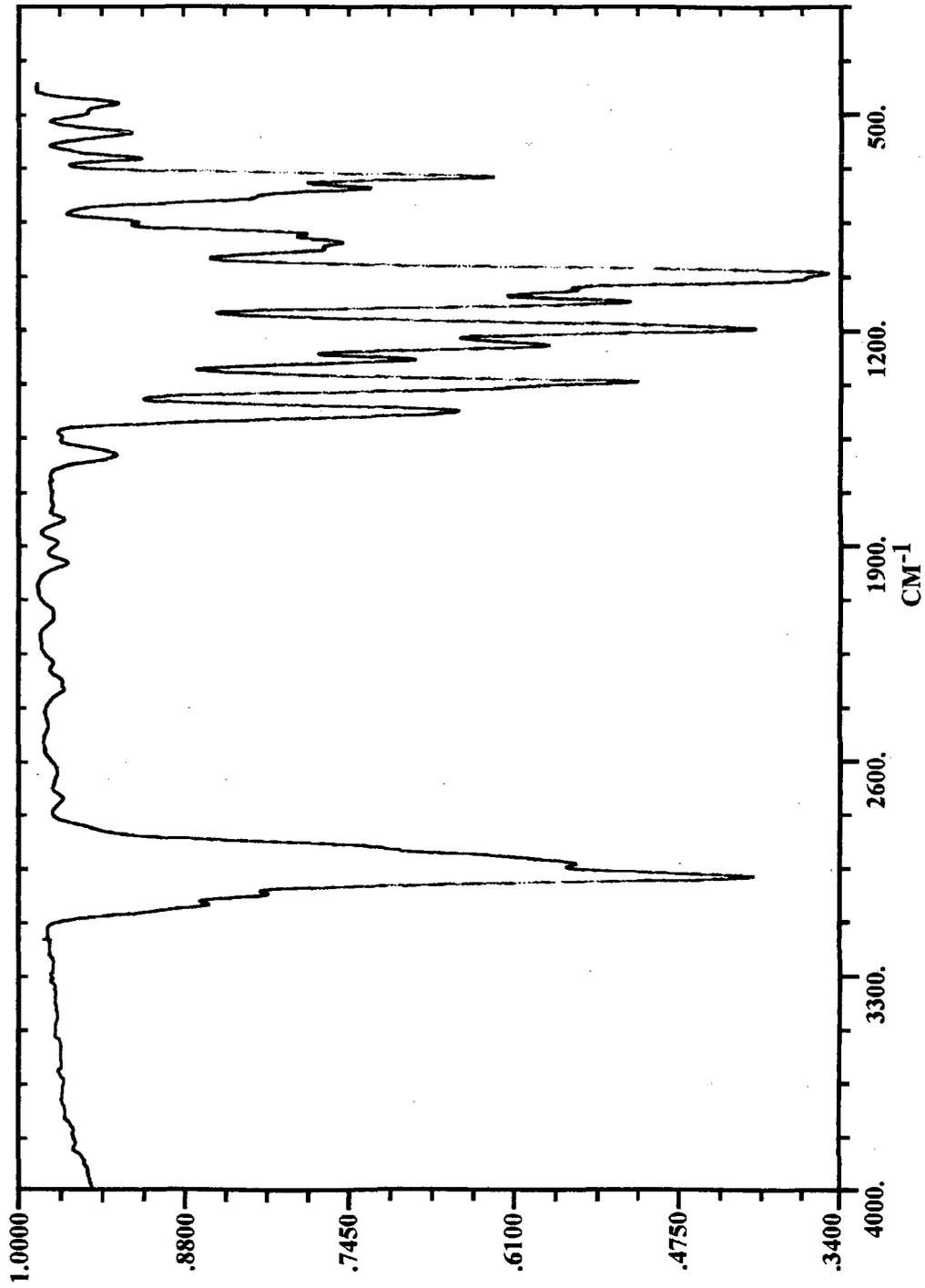


Figura 7. Espectro de absorção no IV do Acetal de di-terc-butilbenzaldeído.

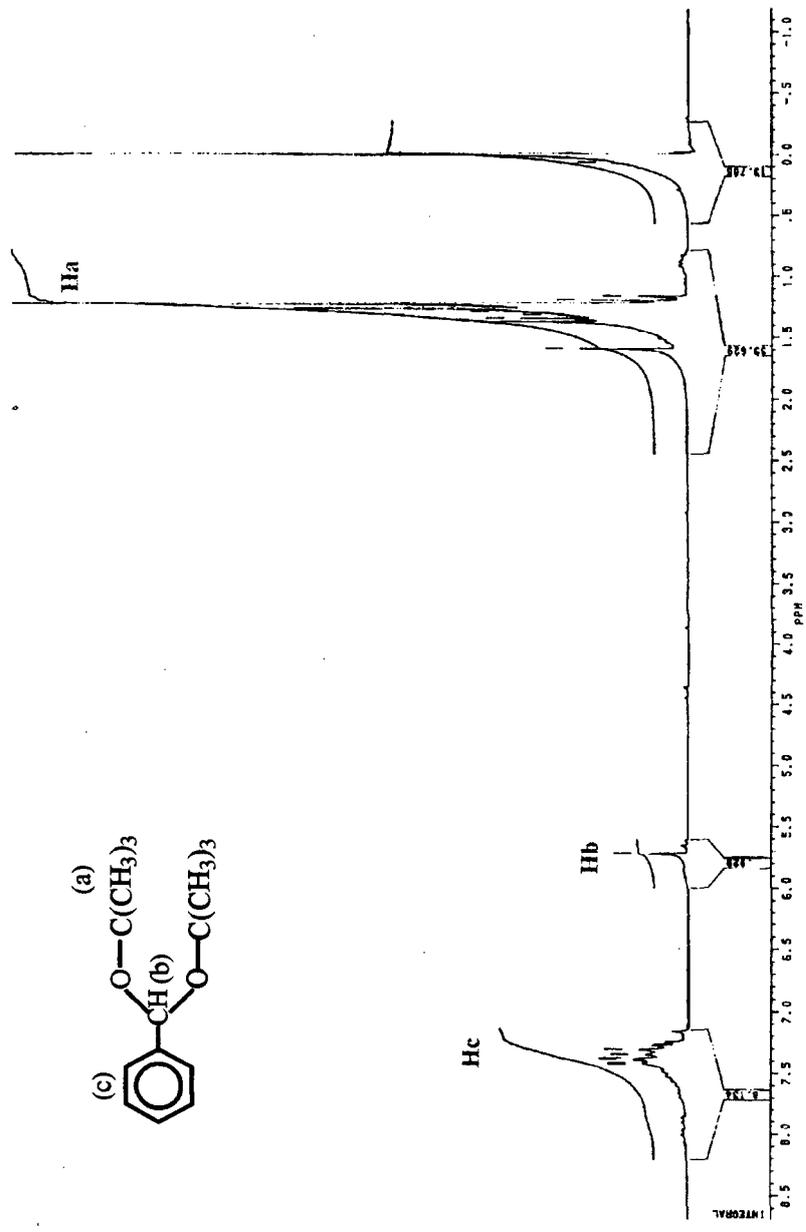


Figura 8. Espectro de RMN ¹H do Acetal de di-terc-butilbenzaldeído, 200 Mhz em CDCl₃.

2.1.3 - Preparação do acetal de n-butil benzaldeído (BBA).

O acetal de n-butil benzaldeído (BBA) foi preparado utilizando o mesmo procedimento usado para o BTBA, item 2.1.2, utilizando as seguintes quantidades de reagentes: 13,0 g (0,332 moles) de potássio metálico, 100 ml de álcool n-butílico e 20,0 g (0,124 moles) de α,α -diclorotolueno. Obteve-se um rendimento de 59 %.

A Figura 9 mostra o espectro de absorção do BBA no infravermelho. Observa-se uma região de absorção entre 2944 e 2872 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo metila. Na região de 1348 cm^{-1} bandas referentes a deformação angular dos grupos metilas. As bandas intensas em 1041 e 1206 cm^{-1} são características do grupo acetal (-COCOC-). Na região de 3100-3000 cm^{-1} aparecem bandas múltiplas e de intensidades médias relativas aos estiramentos da ligação C-H do anel benzênico. A monossustituição do anel está caracterizada pelas frequências em 702 e 748 cm^{-1} , características de deformações angulares da ligação C-H fora do plano do anel.

A Figura 10 mostra o espectro de RMN H^1 do BBA o qual apresenta as seguintes características: em 0,90 ppm aparece um triplete referente aos prótons metilas, Ha; um multiplete em 1,60 ppm relativo aos prótons Hb e Hc; um triplete em 3,50 ppm devido aos prótons Hd; em 5,50 ppm um singlete relativo ao próton He e finalmente entre 7,00 e 8,00 ppm observa-se um multiplete característico de prótons aromáticos. A integração das áreas de absorção do espectro exhibe uma relação de 6:4:4:4:1 referentes aos prótons concordante com a estrutura proposta do BBA preparado.

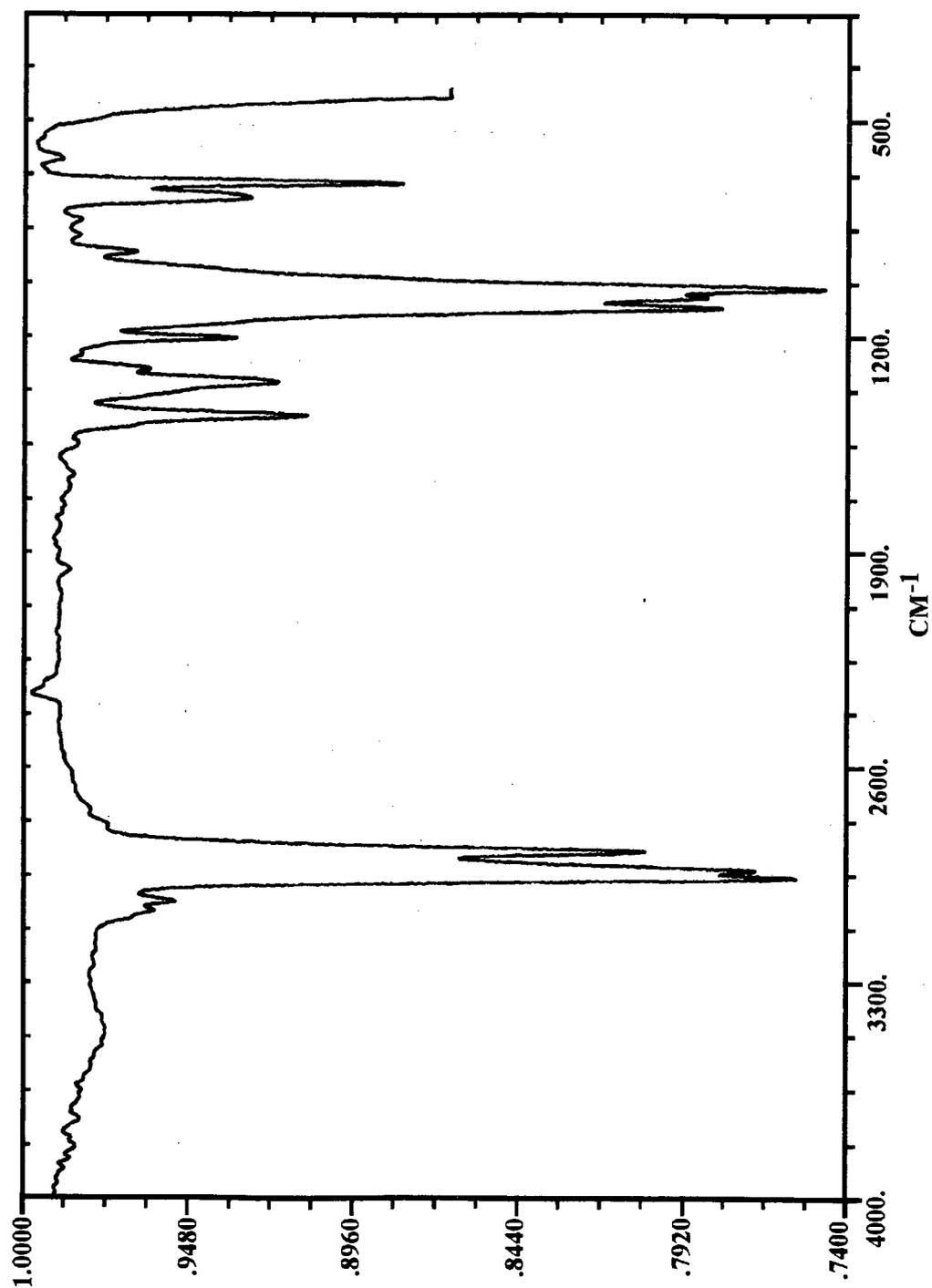


Figura 9. Espectro de Absorção no IV do Acetal de di-butilbenzaldeído.

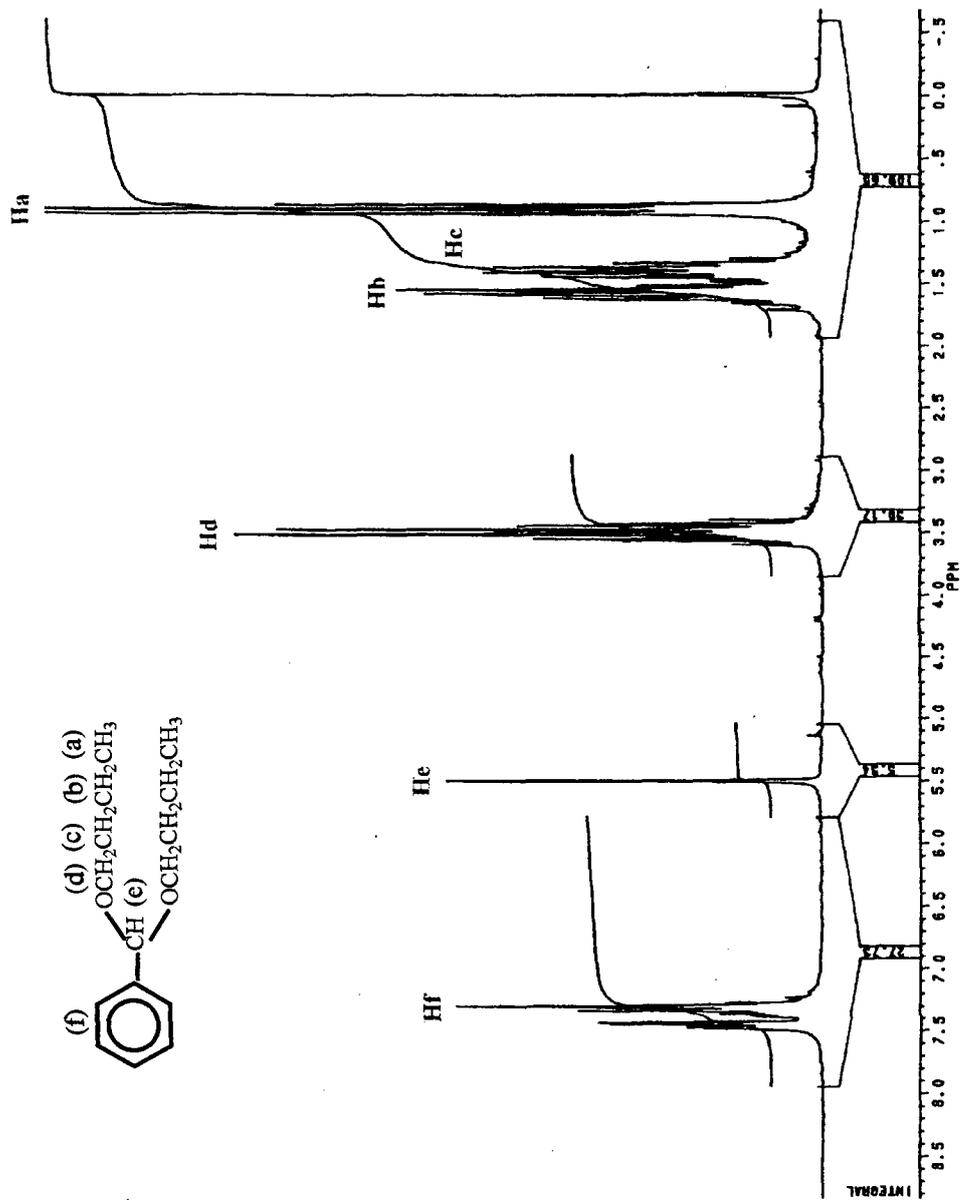


Figura 10. Espectro de RMN ¹H do Acetal de di-butilbenzaldeído, 200 Mhz em CDCl₃.

A análise elementar para o BBA calculada foi C-76,27 % , H-10,17%, e O-13,56% obteve-se C-75,89 %, H-9,74 % e O-13,23 %.

2.2 - MÉTODOS.

2.2.1 - Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC):

Para a determinação da concentração micelar crítica (CMC) das soluções com misturas dos surfactantes SDS e NaDP, primeiramente fazia-se o cálculo da massa de surfactante para uma solução pura de surfactante, então a partir desta massa era feito o cálculo para cada percentagem desejada de cada um.

Os valores de CMC foram obtidos através de medidas de condutividade específica, a 25 °C, em uma cela de diluição contínua utilizando um condutímetro da marca Analion, modelo C701. Rotineiramente adicionavam-se sobre um volume de água destilada ou tampão succinato numa cela previamente termostatizada, volumes de solução concentrada do surfactante com auxílio de uma seringa de 25 ml controlada por uma bomba de fluxo contínuo, modelo Sage Instruments 352.

Os dados de condutância eram armazenados num microcomputador acoplado ao condutímetro por meio de uma interface da Microquímica 12 bits A/D. O valor da CMC era avaliado pela intersecção das funções lineares, condutividade versus concentração molar total dos surfactantes, determinados através de um programa de regressão linear.

2.2.2 - Cinéticas de hidrólise.

O aparecimento do benzaldeído formado a partir da hidrólise ácida do BTBA e BBA foi acompanhado em 250 nm (Figura 11) utilizando um espectrofotômetro *Hewlett Packard diodo array*, modelo HP 8452A, equipado com banho termostaticado modelo *MQBTZ99-20 da Microquímica*. Os valores de constante de primeira ordem observada (k_{obs}) foram estimados por simulação das curvas cinéticas usando um *software* HP89532K. O desvio padrão sobre valores de k_{obs} avaliados pelo método eram sempre menores que 1×10^{-5} .

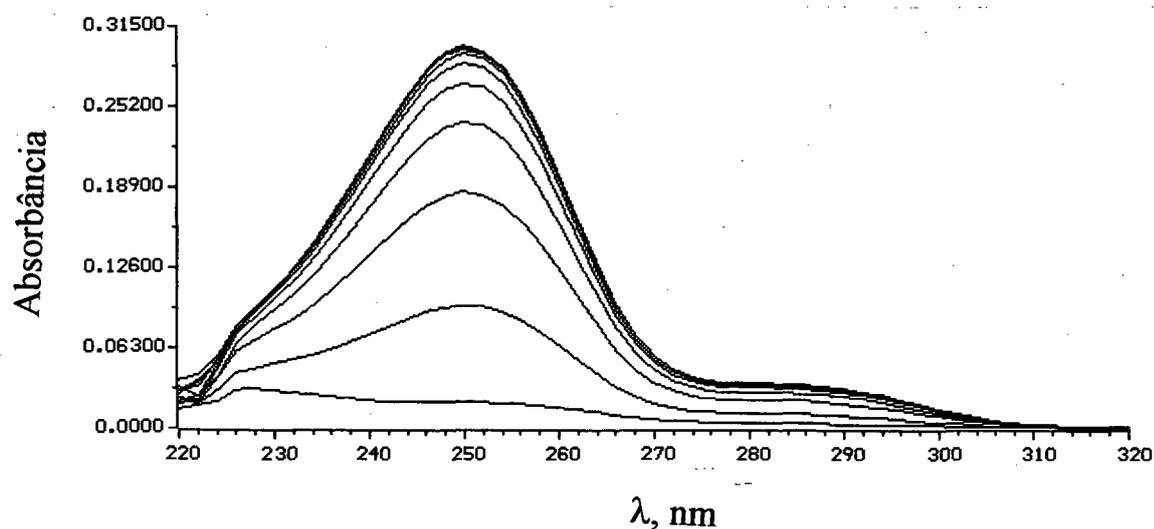


Figura 11. Espectros de absorção no UV do aparecimento do benzaldeído em função do tempo como produto das reações de hidrólise realizadas para o BBA e o BTBA na ausência e na presença de surfactantes.

As medidas cinéticas eram realizadas em cubetas de quartzo ~~de caminho ótico~~ de 1 cm com capacidade para 3 ml. As soluções cinéticas eram preparadas em tampão succinato 0.02 M, pH entre 5,00 e 6,00, adicionando-se sobre uma solução tamponada de surfactante de concentração desejada 10 µl de uma solução estoque de BTBA ou BBA 1×10^{-2} M preparada em acetonitrila rigorosamente seca. A concentração final de substrato na cubeta era $4,0 \times 10^{-4}$ M.

As cinéticas na ausência de surfactante foram feitas a 25 °C em diversos pH variando-se a concentração total de tampão succinato, a pH constante. Todos os dados cinéticos foram obtidos em 0,50 M de NaCl com o objetivo de manter a força iônica constante.

O acompanhamento cinético das reações de hidrólise na ausência de surfactante era feito de modo análogo ao em presença de surfactante. Adicionava-se na cubeta 2,5 ml da solução tampão de pH e concentração desejados e 10 µl de uma solução estoque 1×10^{-2} M de BBA ou BTBA dissolvidos em acetonitrila.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.

3.1 - Hidrólise ácida dos substratos BTBA e BBA em água.

A expressão geral da constante de velocidade observada (k_{obs}) para uma reação catalisada por ácido ou base em presença de tampão pode ser expressa por:

$$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_{\text{HA}} [\text{HA}] + k_{\text{A}^-} [\text{A}^-] \quad (8)$$

onde k_o refere-se a constante de velocidade não catalisada ou espontânea; os termos k_{H^+} , k_{OH^-} , k_{HA} e k_{A^-} referem-se às constantes de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por H^+ e OH^- e pelas formas neutra e aniônica do tampão, respectivamente. O colchete, [], refere-se sempre à concentração em moles/litro.

Se a reação não apresentar catálise ácida geral ou básica geral, os termos $k_{\text{HA}}[\text{HA}]$ e $k_{\text{A}^-}[\text{A}^-]$ são nulos e a equação (8) reduz-se à uma expressão simplificada, dada por

$$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (9)$$

Uma forma experimental de se verificar a existência ou não de catálise pelo tampão, é determinar o valor de k_{obs} em função da concentração total de

tampão, $[HA_T]$, mantendo o pH constante. Neste caso a equação (8) pode ser reduzida para:

$$k_{obs} = k' + k_{2obs} [HA_T] \quad (10)$$

onde k' é um somatório de termos constantes dado por,

$$k' = k_o + k_{H^+} [H^+] + k_{OH^-} [OH^-] \quad (11)$$

Assim a Figura 12 (Tabela 2), mostra o efeito da concentração de tampão succinato sobre a constante de velocidade ácida do BTBA determinado numa faixa de pH entre 5,00 a 6,30, mantendo a força iônica constante com 0,50 M de NaCl. É importante salientar que k_{obs} varia linearmente e, observa-se nos experimentos cujos pH são menores, que as inclinações das retas resultantes são maiores do que em valores mais altos de pH.

O valor da constante de velocidade de segunda ordem para a catálise ácida específica por íon hidrônio (k_{H^+}) para o BTBA foi determinado a partir da média aritmética das intercepções das funções lineares obtidas em cada pH, cujo valor foi de $2000 \pm 110 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. O valor descrito na literatura encontrado por Fife⁴⁶ é de $2950 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Os autores descrevem que o valor encontrado é avaliado somente para um valor de pH, a 25°C , em tampão succinato com força iônica constante mantida com 1,0 M de KCl. Em nossos experimentos o valor de k_{H^+} foi obtido a partir de uma média de valores para diferentes pH (Figura 12) e a força iônica foi mantida constante com 0,50 M de NaCl. Deste modo entende-se que a diferença nos valores de k_{H^+} é aceitável, além de que o

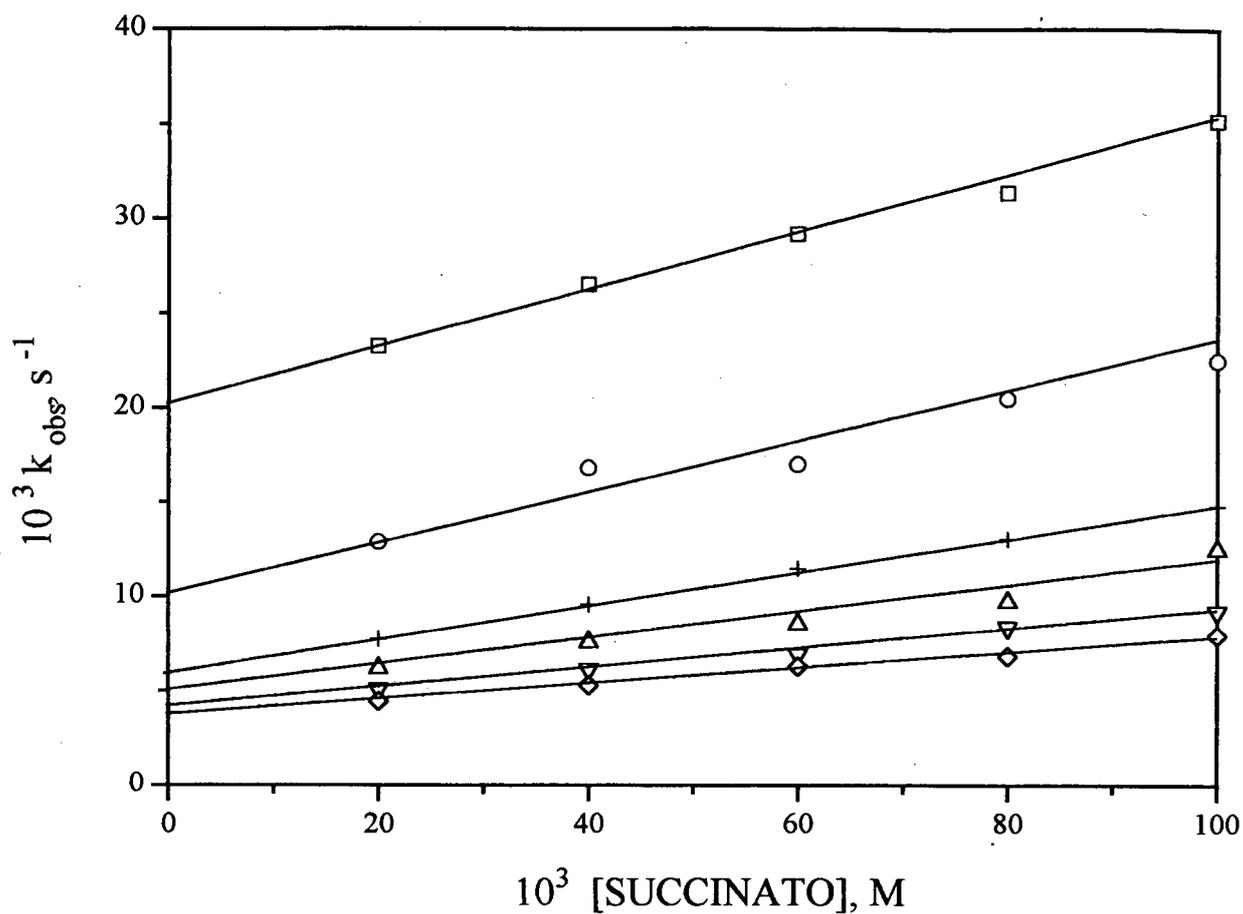


Figura 12. Efeito da concentração de tampão succinato sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BTBA em diferentes valores de pH a 25 °C: (\square) pH 5,00; (O) pH 5,30; (+) pH 5,50; (Δ) pH 5,80; (∇) pH 6,00; (\diamond) pH 6,30.

valor relatado na literatura data de duas décadas e as correlações para as funções lineares da Figura 12 são sempre maiores que 0,99.

Foi realizado para o BBA semelhante experimento da Figura 12 variando-se a concentração do tampão a pH 5,00. A Figura 13 (Tabela 3) mostra os resultados e, como era esperado, não se observa qualquer efeito catalítico quando variava-se a concentração total do tampão. Estes resultados serviram para mostrar que o BBA não possui catálise ácida geral como o BTBA. Assim a expressão da constante de velocidade total pode ser representada pela equação 9. A Figura 14 (Tabela 4), mostra o efeito da $[H^+]$ sobre a constante de velocidade observada para a hidrólise do BBA em tampão succinato 0,02 M a 25° C. Observa-se que k_{obs} varia linearmente em função da $[H^+]$. Outro ponto importante a salientar é o de que a melhor reta traçada entre os pontos passa pela origem, concluindo-se que o termo k_o na equação 9 é nulo ou em outras palavras, que o termo para reação espontânea numericamente é negligenciável. O valor encontrado para k_H^+ obtido a partir da inclinação da reta foi de $73,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, pois para um acetal parecido com este, acetal de dietil benzaldeído³³, apresenta um $k_H^+ = 12,05 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Comparando os valores de k_H^+ para ambos os substratos, observa-se que em água a reatividade do BTBA é aproximadamente 27 vezes maior do que o BBA. A literatura descreve que o mecanismo de hidrólise para acetais envolve primeiro a protonação do oxigênio, para que em seguida haja a quebra da ligação C-O⁵². A pronunciada catálise ácida geral observada para o BTBA é devido em parte à facilidade da quebra da ligação provocada pelo grande volume dos grupos terc-butilas. A catálise está relacionada também com a basicidade dos oxigênios⁴⁶, a qual é maior no BTBA do que em acetais com cadeias lineares como o BBA. A baixa basicidade é um parâmetro importante

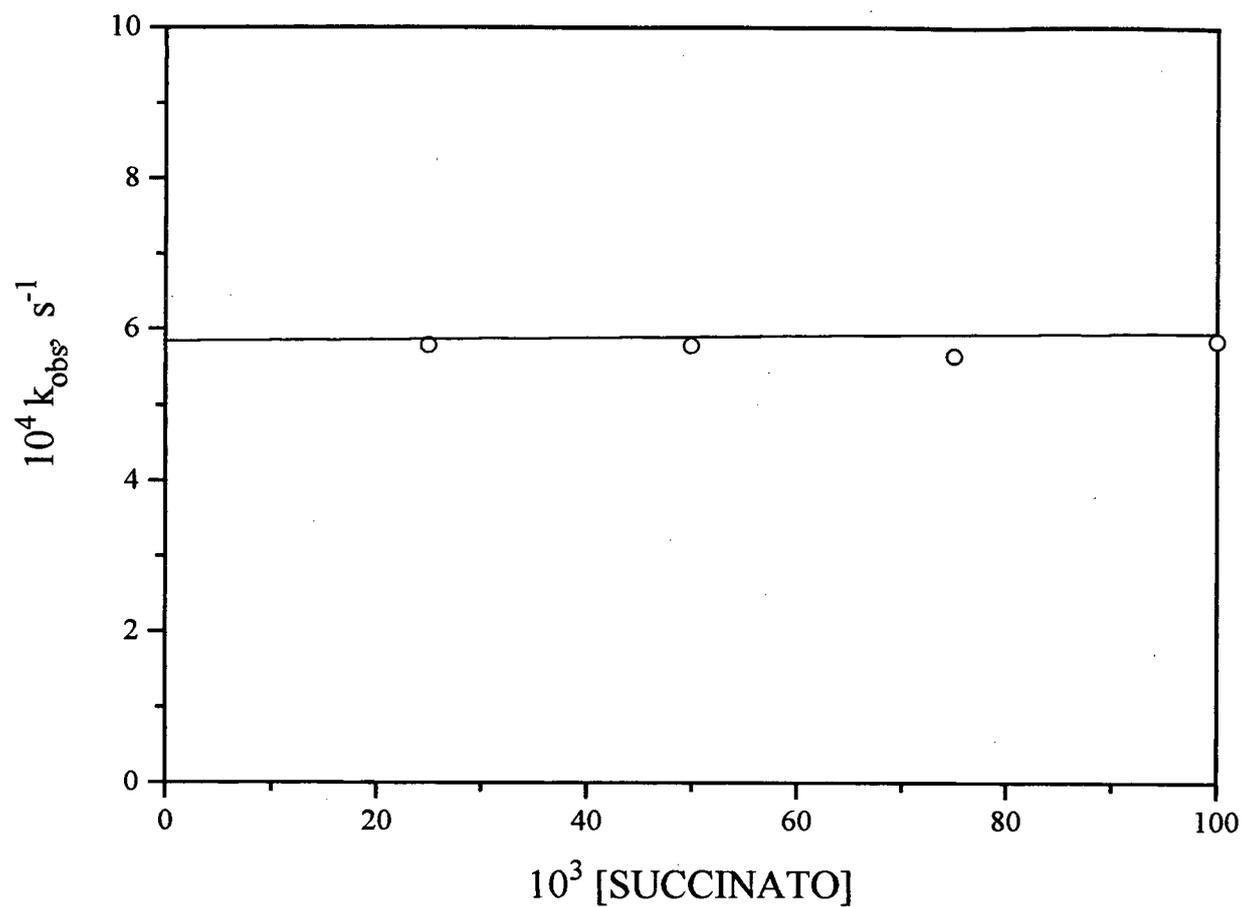


Figura 13. Efeito da concentração de tampão succinato sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em pH 5,00 a 25 °C.

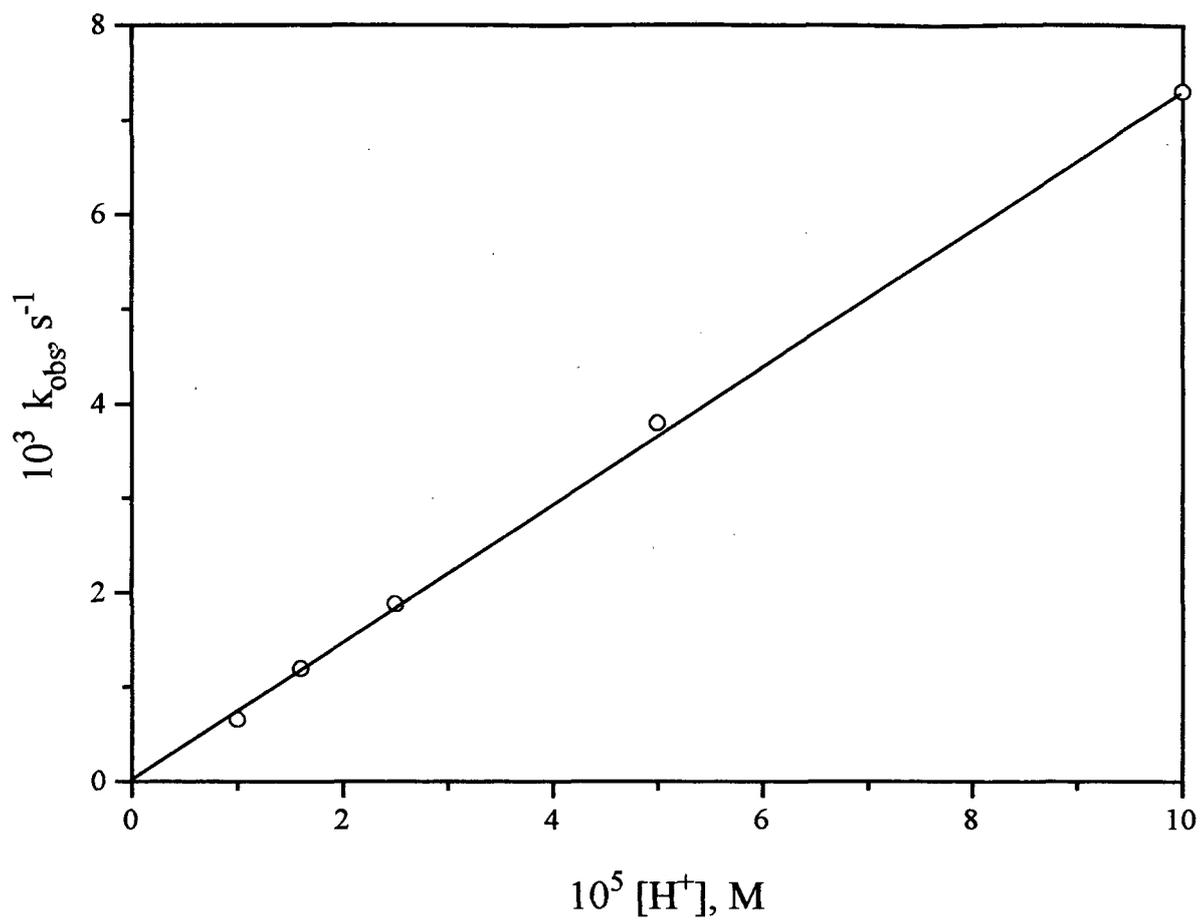


Figura 14. Efeito da concentração de H^+ sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em tampão succinato 0,02 M a 25 °C.

porque está envolvida com a primeira etapa do mecanismo de hidrólise. Ambos os efeitos a quebra da ligação e basicidade são importantes na catálise ácida geral. Estudos feitos anteriormente por Fife⁴⁹ mostram que o mecanismo para a hidrólise de acetais depende da estrutura, sendo que os acetais com impedimento estérico muito grande apresentam um mecanismo concertado tipo A2, onde a protonação e a quebra da ligação C-O, a qual é favorecida pelo grande volume dos substituintes nos átomos de oxigênio, acontecem ao mesmo tempo, enquanto que o BBA hidrolisa através de um mecanismo tipo A1, onde numa primeira etapa há a protonação para em seguida formar o íon intermediário que é estabilizado pelo solvente.

Fife e Brod⁵¹ propõem ainda que acetais do tipo BTBA estão sujeitos a catálise por ácidos fracos, como é o caso da espécie ácida do tampão.

Para acetais que apresentam catálise ácida geral, o termo k_{2obs} da equação 10 pode ser estimado a partir dos valores dos coeficientes angulares da Figura 12, que na verdade representa uma constante observada de segunda ordem em relação à [HA] que pode ser definido em relação às frações molares parciais das espécies HA e A⁻ a partir da equação (12).

$$k_{2obs} = k_{HA} \chi_{HA} + k_{A^-} \chi_{A^-} \quad (12)$$

Para este fim a Figura 15 (Tabela 5), mostra o efeito da χ_{HA} sobre k_{2obs} para a reação de hidrólise do BTBA. Os valores das frações molares de HA utilizados para construir a Figura 15 foram estimados utilizando a equação (13), deduzida a partir das constantes de dissociação do ácido succínico, K_{a1} e K_{a2} , cujos valores a 25 °C são $6,21 \times 10^{-5}$ e $2,31 \times 10^{-6}$ respectivamente⁵².

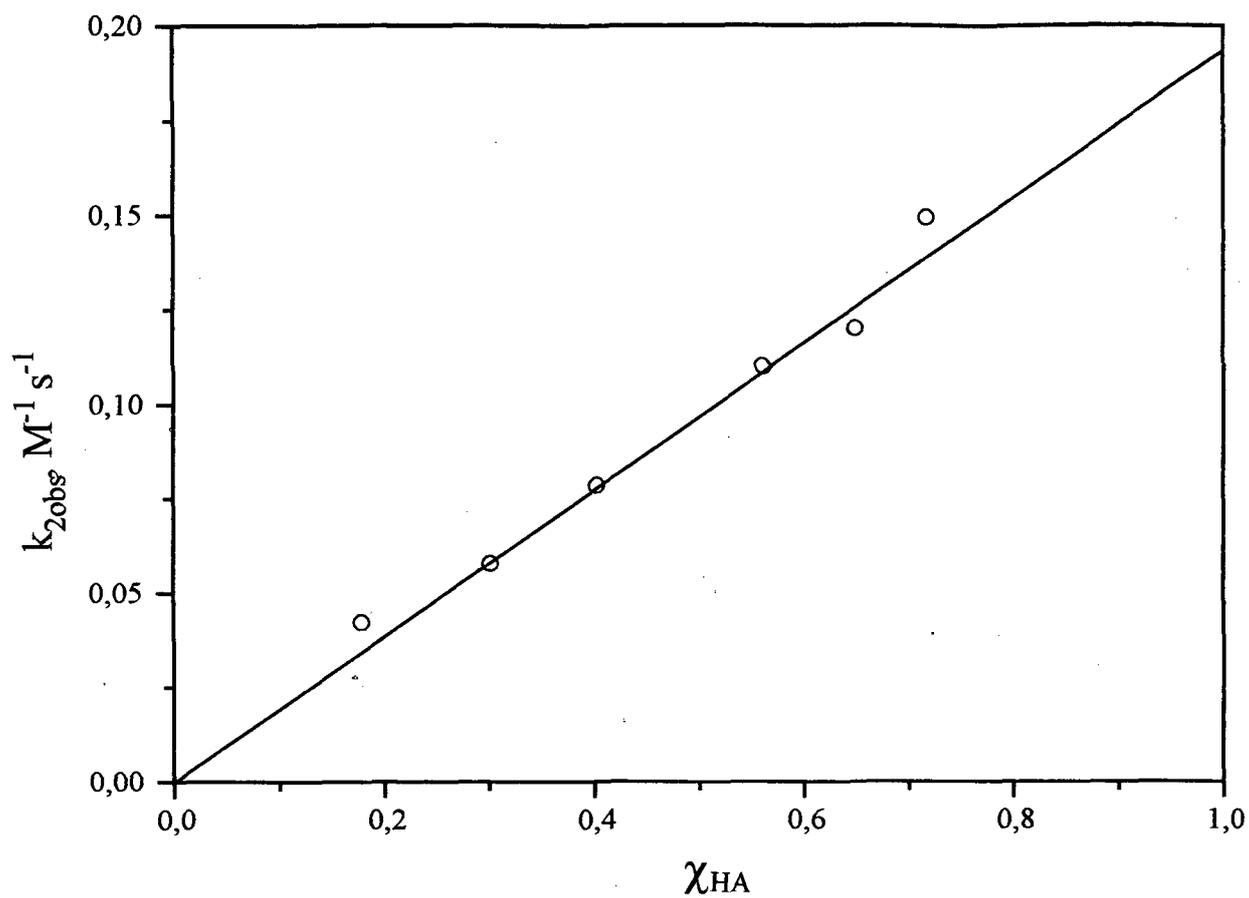


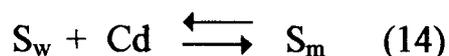
Figura 15. Efeito da fração molar de HA sobre a constante de velocidade de segunda ordem observada (k_{2obs}) para a reação de hidrólise do BTBA em tampão succinato 0,02 M a 25 °C.

$$[HA] = \frac{[HA_T]}{\frac{[H^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[H^+]}} \quad (13)$$

A Figura 15 mostra uma relação linear cuja reta tende a origem quando $\chi_{HA}=0$ indicando que a espécie A^- do tampão não exerce efeito catalítico sobre a reação de hidrólise do BTBA. O valor da constante de segunda ordem (k_{HA}) devido à catálise pela espécie HA, foi obtido extrapolando a reta para $\chi_{HA}=1$, cujo valor foi, $k_{HA}=0,20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, é semelhante ao valor relatado por Fife⁵¹ ($k_{HA}=0,237 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) As diferenças entre os valores de k_{HA} é atribuída às diferentes constantes de dissociação do ácido succínico utilizado na equação 13 para o cálculo da [HA]. Fife despreza a segunda constante de dissociação do ácido, utilizando somente a primeira constante, $K_{a1}=5,50 \times 10^{-6}$.

3.2 - Hidrólise ácida dos substratos BTBA e BBA em presença de SDS.

O tratamento cinético dos dados experimentais em presença de surfactante é feito com base no modelo de pseudofase de troca-iônica (PPIE)²⁴. Uma das suposições do modelo é que as micelas agem como fases separadas uniformemente distribuídas na solução. A reação pode ocorrer tanto na fase micelar como na fase aquosa dependendo da partição do substrato (K_s), definido segundo o equilíbrio:



onde S_w e S_m representam substrato na água e na micela, respectivamente.

A expressão geral para a constante de velocidade total da solução é dada pela soma das contribuições das velocidades observadas em cada pseudofase de acordo com a equação 5.

A constante de velocidade observada em presença de micelas é definida segundo a equação (15), onde \bar{V} é o volume molar parcial de detergente

$$k_{obs} = \frac{[H^+]_w \{ (k_{2m} / \bar{V}) K_s K_{H^+/Na^+} ([Na^+]_m / [Na^+]_w) + k_{2w} \}}{1 + Cd K_s} \quad (15)$$

micelizado, $K_{H/Na}$ é a constante de troca-iônica na micela, pois o modelo assume que a micela comporta-se como uma partícula de resina que seletivamente troca íons de mesma carga, neste caso H^+/Na^+ . Nas simulações dos dados cinéticos para os perfis de k_{obs} vs. [SDS], seja para o BTBA (Figura 16) como para o BBA (Figura 17), assumiu-se $K_{H/Na}$ igual a 1²⁵. Cd é a

concentração estequiométrica formando micelas definido por $C_d = C_T - \text{CMC}$ sendo que C_T é a concentração total de surfactante. k_{2m} e k_{2w} são as constantes de velocidades de segunda ordem na micela e na água, já definidas na introdução deste trabalho.

As linhas sólidas nas Figuras 16 e 17 representam os valores teóricos de k_{obs} vs. [SDS] obtidos a partir da equação 15 para as reações de hidrólise do BTBA e do BBA, respectivamente. Os resultados teóricos eram conseguidos com auxílio de um programa computacional preparado especialmente para este fim. Rotineiramente buscava-se a melhor curva teórica que mais se ajustava aos dados experimentais atribuindo valores variáveis de K_s para o respectivo substrato. A Tabela 6 mostra os parâmetros utilizados nos ajustes das curvas. Os valores teóricos e experimentais de k_{obs} encontram-se nas Tabelas 7 e 8 do anexo.

Tabela 6. Parâmetros utilizados para ajustar os perfis cinéticos para as reações de hidrólise do BBA e BTBA na presença de SDS.

Parâmetros	Substratos	
	BTBA	BBA
α	0,25	0,25
\bar{V}	0,25	0,25
K_s	70	1650
$k_{2m}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	1754	34
$k_{2w}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$	2000	73
[SAL]	0,033	0,033
CMC, M	0,0030	0,0025
pH	6,0	6,0
Erro %	6,12	1,03

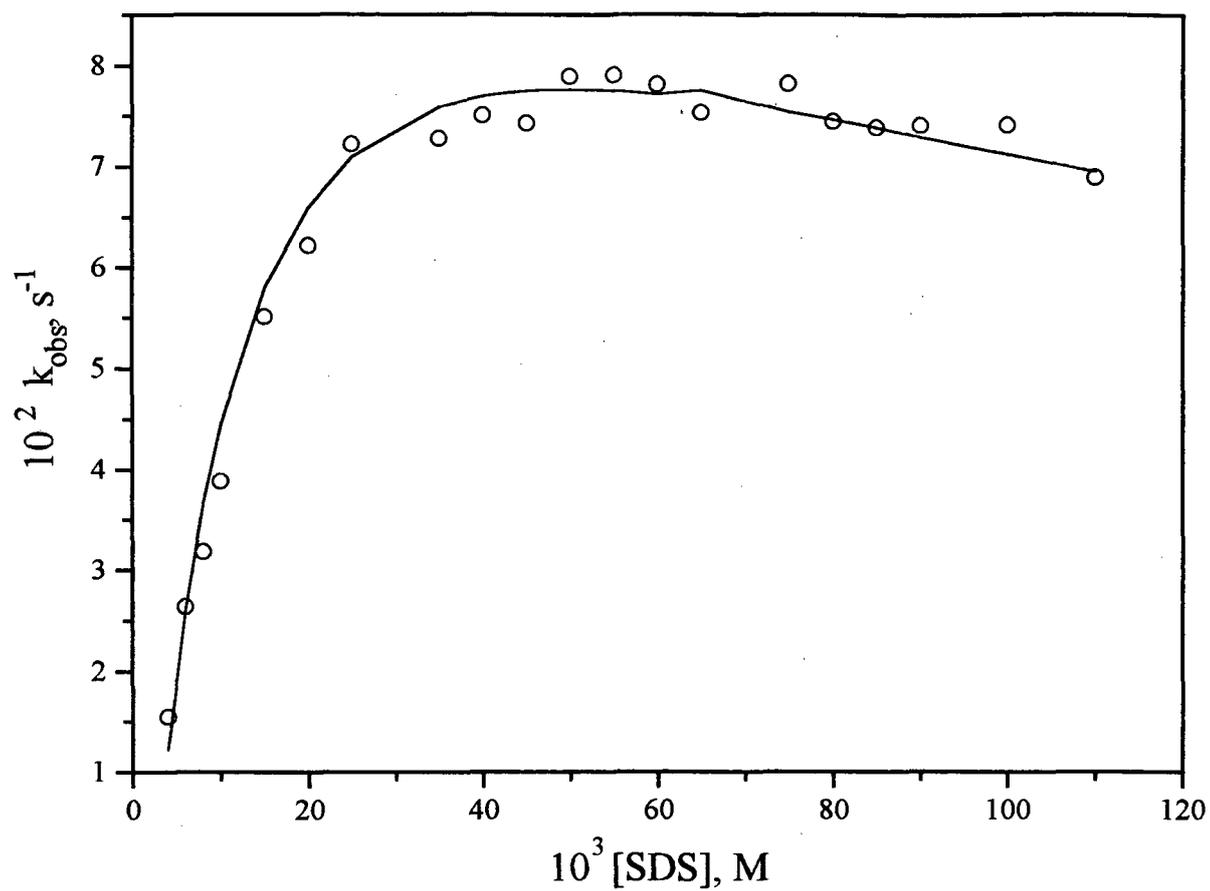


Figura 16. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BTBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C. A linha contínua é calculada pela equação 15.

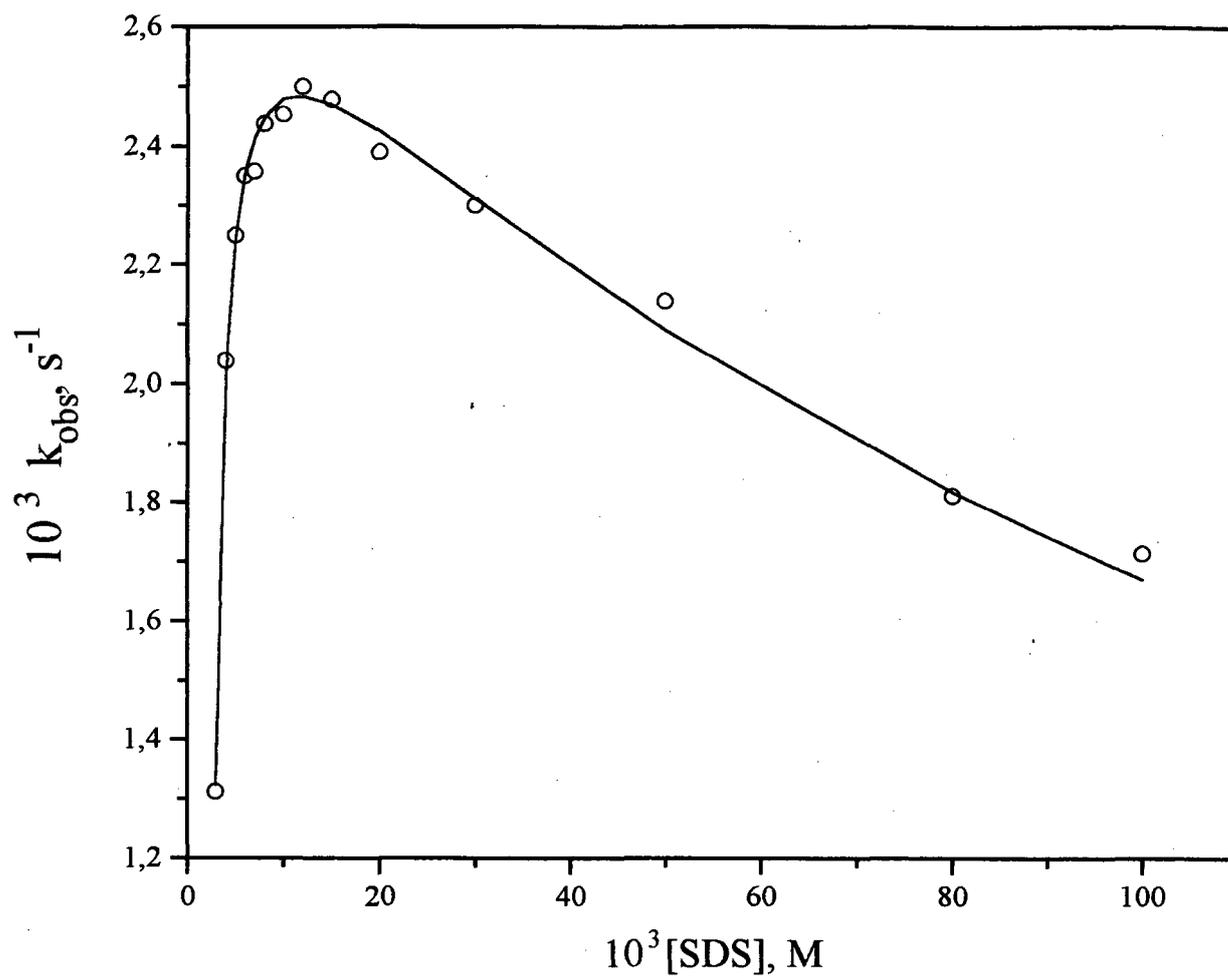


Figura 17. Efeito da concentração de SDS sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C. A linha contínua é calculada pela equação 15.

Observa-se na Figura 16 que com o aumento da concentração de SDS a constante de velocidade observada para o BTBA aumenta até atingir um máximo aproximadamente em 0,05 M de SDS para depois decrescer ligeiramente. No entanto para o BBA a Figura 17 exibe um perfil de k_{obs} vs [SDS], cuja forma da curva é semelhante ao BTBA porém difere essencialmente em dois pontos, o valor máximo de k_{obs} ocorre em 0,015 M de SDS e a inibição sobre a velocidade da reação acima da velocidade máxima é mais acentuada. As formas dos perfis são características de reações bimoleculares previstas pelo modelo de pseudofase extensivamente descrito na literatura²⁴. Na verdade, os diferentes perfis estão estritamente relacionados com a magnitude dos valores das constantes de ligação dos substratos definidos na equação 14, os quais refletem a hidrofobicidade dos substratos.

Aumentando a concentração de surfactante micelizado, e portanto Cd, o equilíbrio é deslocado para a direita na equação 14. Deste modo o substrato está mais diluído na pseudofase micelar e, portanto, a contribuição para a velocidade na pseudofase micelar será menor justificando dessa maneira a queda de k_{obs} em função [SDS], a qual está mais evidenciada na curva com BBA (Figura 17), pois é mais hidrofóbico, cujo K_s é igual a 1600 (Tabela 6).

É bem conhecido na literatura que substratos muito hidrofóbicos podem induzir a formação de micelas⁵⁶ antes do valor da CMC. A pequena diferença entre os valores cinéticos de CMC encontrados nas simulações (Tabela 6) pode ser atribuída a este fenômeno pois o BBA é mais hidrofóbico que o BTBA, considerando que as condições experimentais para ambos eram as mesmas, tanto temperatura e tampão.

A razão k_{2m}/k_{2w} é menor do que 1 para ambos os substratos, 0,87 para o BTBA e 0,46 para o BBA, e é concordante com resultados já reportados na

literatura⁵⁴ para reações de hidrólise de acetais em presença de SDS usando o modelo de pseudofase de troca-iônica, pois como o modelo assume duas pseudofases e entre estas há uma diferença de polaridade razão pela qual a contribuição da pseudofase micelar será maior do que a aquosa, pois o substrato encontra-se num ambiente da pseudofase micelar mais favorável.

3.3 - Medidas de CMC para as misturas SDS/NaDP.

Recentemente, Romsted e Zanette⁵⁵, estudaram a influência do surfactante monodecilsulfato de sódio (NaDP) sobre o pKa aparente do indicador piridina-2-azo-p-dimetilanilina (PADA), cujo pKa em água é 4,50. Sendo assim, seria possível estudar as mudanças espectrais do PADA dentro da faixa de pH 4 a 6. Os autores mediram a razão das concentrações das espécies desprotonada (A^-) e protonada (HA) em função de sal adicionado em diferentes valores de pH. O tratamento dos dados foi desenvolvido com base no modelo PPIE considerando valores de parâmetros importantes como constante de troca H^+/Na^+ ($K_{H/Na}$), volume molar de NaDP micelizado (\bar{V}) e grau de ionização (α), idênticos aos atribuídos para micelas de SDS, isto é $K_{H/Na} = 1$, $\bar{V} = 0,25$ e $\alpha = 0,30$ ⁵⁹. Também assumiram que as micelas de NaDP comportam-se como as de SDS, não existindo nenhuma contribuição pelo próton das cabeças de fosfato na superfície da micela na faixa de pH estudado o que implica que as cabeças de NaDP são formadas somente pela forma monoaniônica como indicado por Pethica e Arakawa⁵⁶.

Como algumas reações de hidrólise de acetais foram realizadas em misturas de SDS/NaDP houve a necessidade de se avaliar o sistema a fim de verificar qualquer possível mudança estrutural na micela, já que se buscava o efeito dos grupos fosfatos sobre a velocidade de reação dos acetais BBA e BTBA. Para tanto, a Figura 18 (Tabela 9), mostra o efeito da χ_{NaDP} sobre a CMC para diferentes misturas de SDS e NaDP, em condições que $[\text{SDS}] + [\text{NaDP}] = 0,10 \text{ M}$, idênticas às cinéticas, a 25° C e em dois valores de pH, um em tampão succinato $0,02 \text{ M}$ e outro a $0,02 \text{ M}$ de tampão fosfato. Observa-se que com o aumento da fração molar de NaDP o valor da CMC da mistura aumenta tendendo ao valor de CMC para o NaDP puro. As linhas sólidas da Figura 18 apresentam os valores teóricos calculados a partir da equação 3. Os resultados encontrados (Figura 18) confirmam as suposições dos autores acima citados feitas para micelas de NaDP pois uma vez que a CMC da mistura varia conforme um comportamento ideal previsto pela Equação (3), é de supor-se que micelas de NaDP tenham parâmetros que as identificam semelhantes as micelas de SDS.

As pequenas diferenças encontradas nos valores de CMC para a mistura nos dois pH analisados são atribuídos às diferentes concentrações de sal em solução, uma vez que se sabe que a adição de sal diminui a CMC⁵⁷.

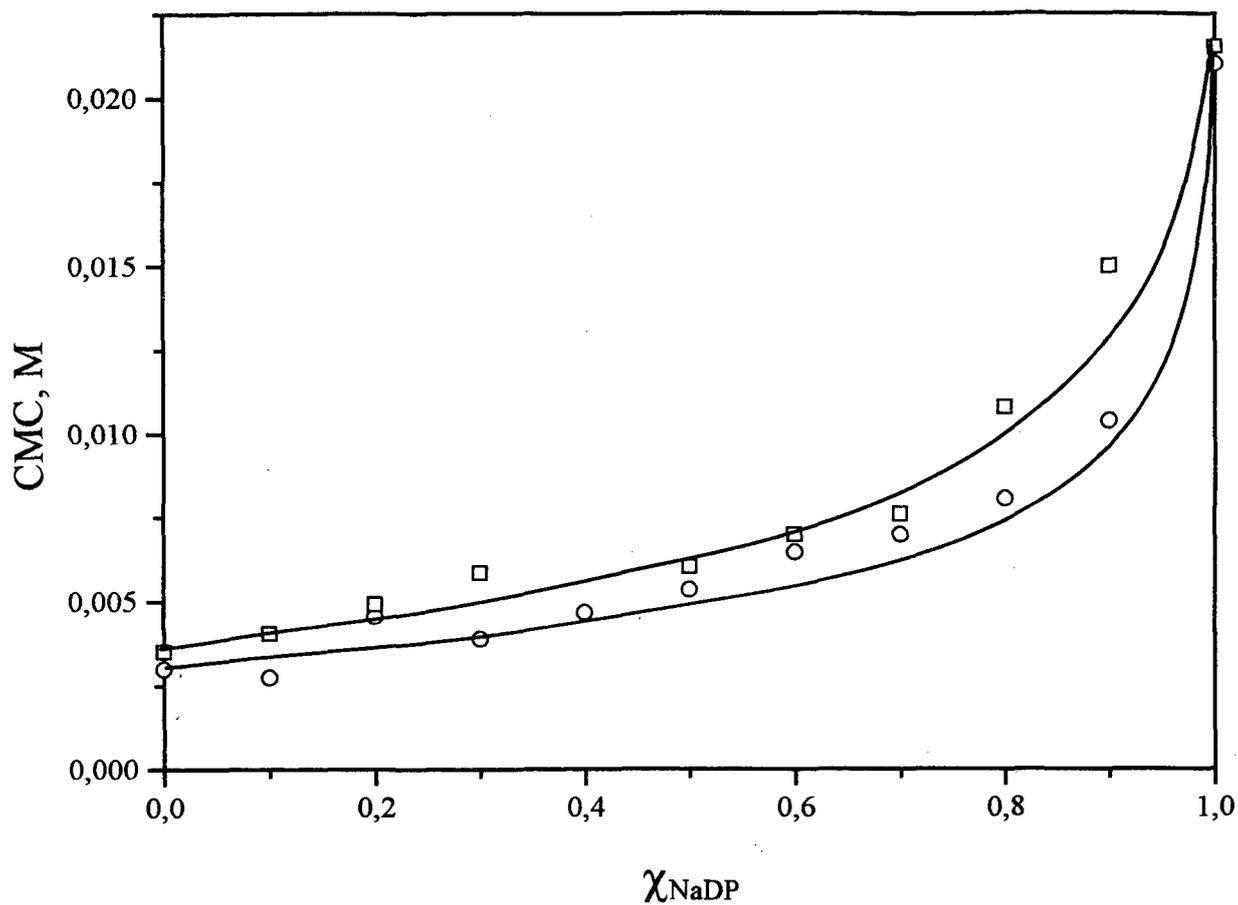


Figura 18. Efeito da fração molar de NaDP sobre a concentração micelar crítica (CMC) a 25 °C. (O) tampão succinato 0,02 M, pH 6,00; (□) tampão fosfato 0,02 M, pH 6,50. A linha contínua é calculada pela equação 3.

3.4 - Hidrólise ácida dos substratos BTBA e BBA em presença de NaDP e SDS.

Fife e Brod⁵¹ mostraram que acetais estericamente impedidos estão sujeitos à catálise ácida geral por ácidos fracos. Tampões fosfatos são frequentemente usados para mimetizar meios biológicos, nos quais o grupo fosfato catalisa através da transferência de próton⁵⁸.

O NaDP possui um grupo fosfato como cabeça e pode comportar-se como um ácido fraco, e micelas formadas de NaDP apresentam uma estrutura muito semelhante às bicamadas formadas por fosfolipídeos em membranas biológicas as quais, como já foi visto na seção 1.5, possuem inúmeras e complexas funções. Deste modo, entende-se que micelas mistas de NaDP e SDS, embora sejam estruturas muito mais simples, possam servir como um modelo para mimetizar reações ocorrentes em membranas ou em qualquer outro sistema que apresente interfaces carregadas formadas pelo grupo fosfato.

A Tabela 10 e a Figura 19 mostram os valores de k_{obs} em função da fração molar de NaDP para a reação de hidrólise do BTBA em condições quando $[SDS] + [NaDP] = 0,10$ M. A razão de escolher uma alta concentração da mistura é para garantir que todo o substrato esteja ligado e que a velocidade observada dependa apenas da contribuição da fase micelar. No entanto, somente foi possível acompanhar a cinética de hidrólise até uma fração molar de 0,36, pois acima o tempo de meia-vida era extremamente curto para que a técnica de acompanhamento aqui empregada fosse capaz de registrar a curva de absorvância vs. tempo. É importante salientar que a χ_{NaDP} varia linearmente em função de k_{obs} . Entretanto, tal comportamento não é observado para a

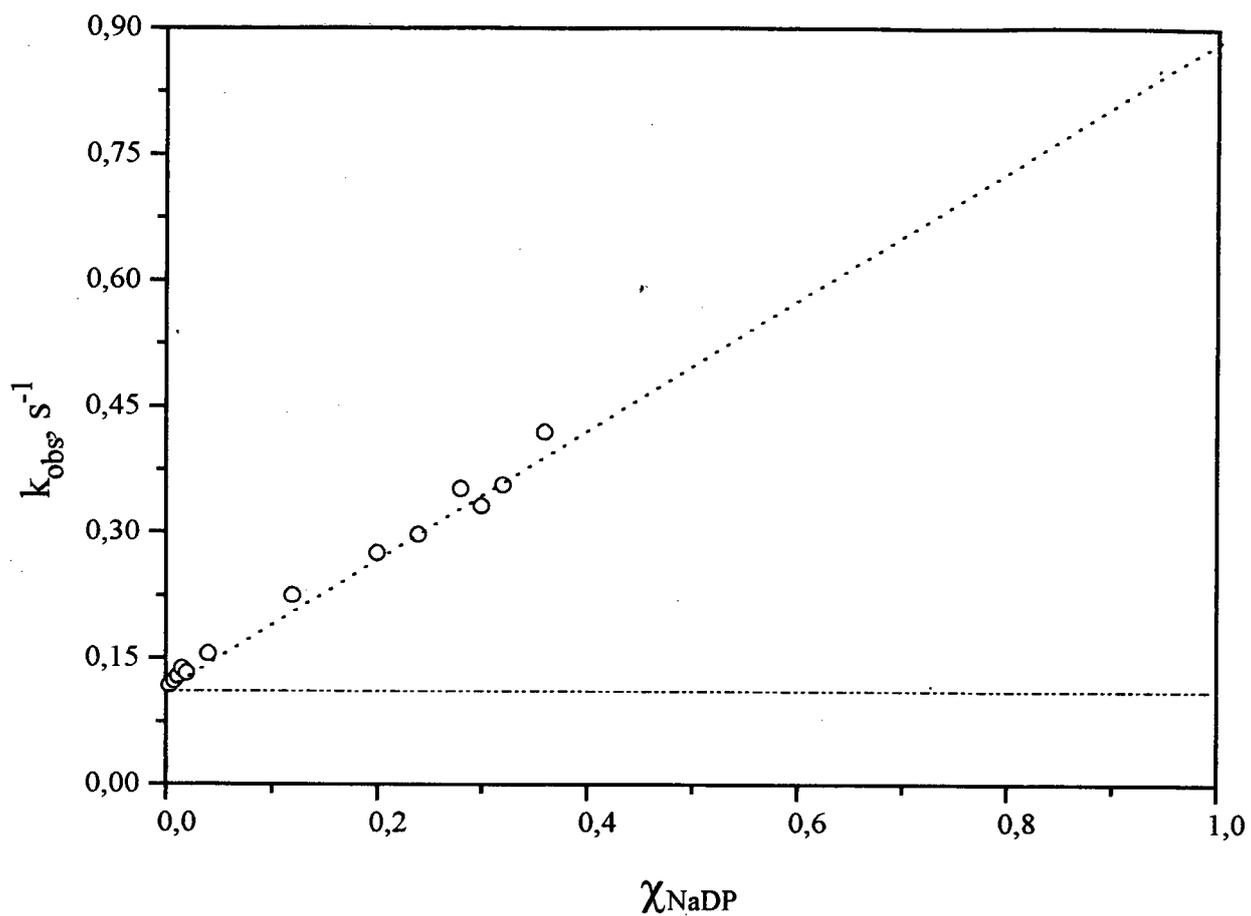


Figura 19. Efeito da fração molar de NaDP sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BTBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C. A linha tracejada representa a contribuição da catálise específica por H^+ .

reação de hidrólise para o BBA nas mesmas condições. A Figura 20 e a Tabela 12 mostram que o k_{obs} é insensível às variações da fração molar de NaDP, o que vem ao encontro às observações mecanísticas propostas por Fife⁵⁰, de que acetais com grupos volumosos, e no nosso caso referimo-nos ao BTBA, que facilitam a quebra da ligação C-O, estão sujeitos à catálise por ácidos fracos. Por extrapolação da função linear para $\chi_{\text{NaDP}} = 1$, obtém-se um valor de k_{obs} de $0,86 \text{ s}^{-1}$ que representa uma meia-vida da reação de 0,8 segundos. Comparando com os resultados cinéticos em presença de SDS e na ausência de NaDP, em 0,10 M de SDS resulta uma razão onde $k_{\text{obs}}^{\text{NaDP}} / k_{\text{obs}}^{\text{SDS}} = 7.6$. Esta diferença em velocidade da reação é a contribuição da catálise ácida geral exercida pelos grupos fosfatos que constituem as cabeças iônicas das micelas de NaDP. O fato que k_{obs} varia linearmente com a χ_{NaDP} (Figura 19), implica que a constante só depende da concentração do grupo fosfato na camada de Stern da micela mista. Uma outra importante decorrência é de que necessariamente a concentração de H^+ ligado deva permanecer constante com o aumento da fração molar de NaDP e, por conseguinte, a contribuição de H^+ sobre k_{obs} deve ser constante, caso contrário, esperar-se-ia que a função k_{obs} vs χ_{NaDP} deixasse de ser linear porque, alguns parâmetros importantes como \bar{v} , $K_{\text{H/Na}}$ e o grau de dissociação, α , pudessem estar variando com a χ_{NaDP} . No entanto, concomitantemente com esta observação cinética, já havia-se discutido que a variação de CMC da mistura em função da χ_{NaDP} comportava-se como um sistema ideal. Portanto, ambas as observações experimentais vão ao encontro às evidências cinéticas⁵⁹ e a técnica de medidas de pKa aparente⁵⁵ descritas pelo modelo PPIE onde as melhores simulações dos dados experimentais eram feitas usando parâmetros idênticos aos de micelas de SDS.

Finalmente, a Figura 19 resume o efeito de micelas mistas de NaDP e SDS sobre k_{obs} . Assim, quando $\chi_{\text{NaDP}} = 0$, isto implica somente em micelas de SDS,

$$k_{\text{obs}} = k_{2m}[\text{H}^+] \quad (16)$$

que é a contribuição da catálise específica por H^+ sendo constante para toda faixa de χ_{NaDP} , isto é, de $\chi_{\text{NaDP}} = 0$ a $\chi_{\text{NaDP}} = 1$ (representada na Figura 17 pelas linhas tracejadas).

Desta forma, a partir da Figura 19, a expressão geral para a constante de velocidade observada pode ser descrita pela equação (17) que descreve uma equação de uma reta cujo coeficiente angular, $k'_m = 0,77 \text{ s}^{-1}$, representa uma constante de velocidade de primeira ordem da hidrólise na superfície da micela de NaDP e cujo coeficiente linear corresponde ao termo de catálise específica na fase micelar.

$$k_{\text{obs}} = k'_m \chi_{\text{NaDP}} + k_{2m}[\text{H}^+]_m \quad (17)$$

A constante de velocidade k'_m pode ser convertida em uma constante de segunda ordem, k'_{2m} , em termos de moles de reagente por litro da camada de Stern estimada para CTAB de 140 ml^{60} ou em termos do volume total da micela de SDS estimada em 250 ml^{61} . Desta forma o volume de detergente micelizado, ou volume molar da camada de Stern seria $0,25 \text{ litros/mol}$ ou $0,14 \text{ litros/mol}$, respectivamente. Assim, a constante de velocidade de segunda ordem, k'_{2m} , $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, na pseudofase micelar seria dada por

$$k'_{2m} = k'_m \bar{V} \quad (18)$$

cujos valores podem ser $0,11 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ considerando o volume da fase micelar ou $0,19 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ considerando o volume molar da camada de Stern. É importante salientar que o valor de k'_{2m} obtido com base nos princípios da teoria de pseudofase micelar mostra um expressivo efeito catalítico exercido por micelas mistas de NaDP-SDS ou mesmo por micela de NaDP, quando comparado com o valor $k_{\text{HA}} = 0.029 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ obtido por Fife e col⁴⁸ para a reação de hidrólise do BTBA em tampão fosfato. Para o BBA (Figura 20), o valor de k'_m é igual a zero e, inclinação igual a zero e, portanto, a catálise pelo grupo fosfato não existe para este substrato, o que podemos concluir que o efeito catalítico é causado por uma grande concentração de fosfato num volume muito pequeno, considerando somente a camada de Stern, assim o fenômeno da transferência de próton no estado de transição (Figura 21) seria o grande responsável pela catálise, como foi descrito por Anderson e Capon⁶², os quais sugeriram que o fenômeno de transferência de próton é muito importante no mecanismo de hidrólise.

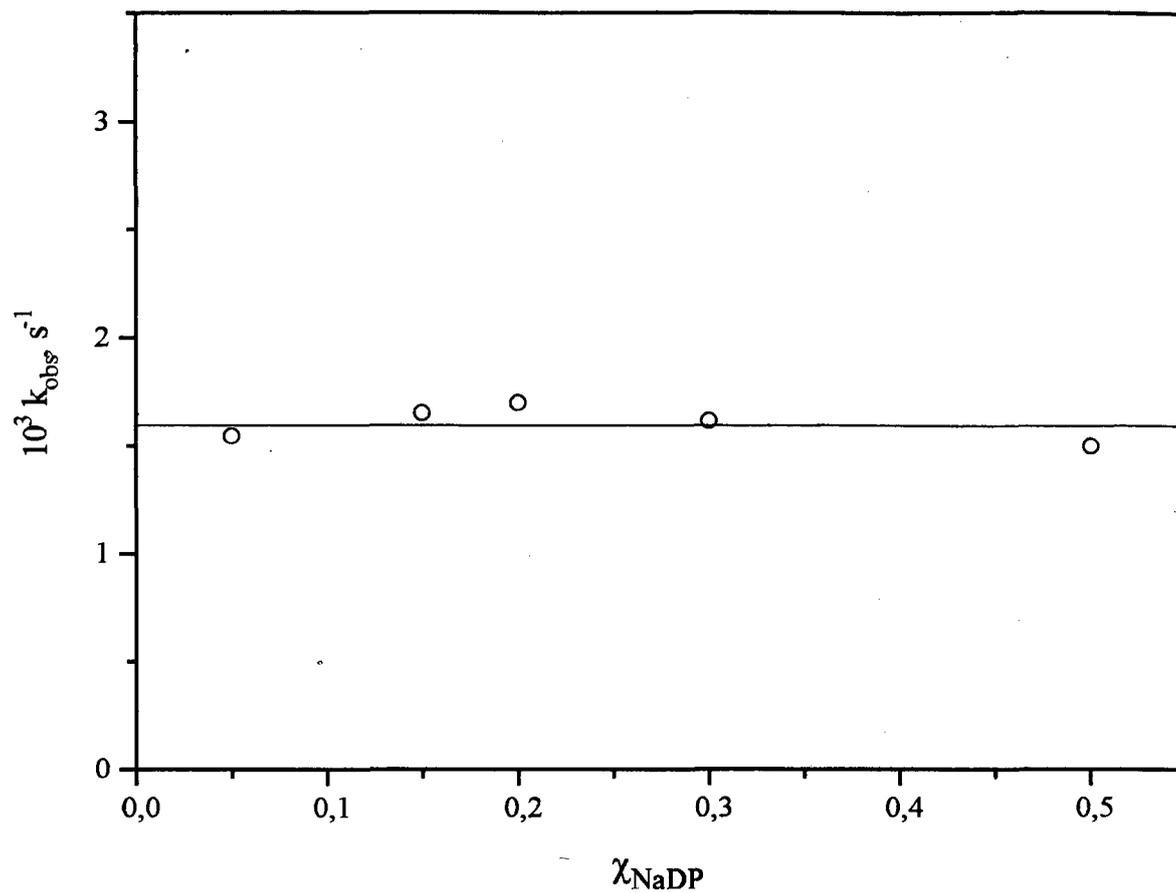


Figura 20. Efeito da fração molar de NaDP sobre a constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BBA em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00 a 25 °C.

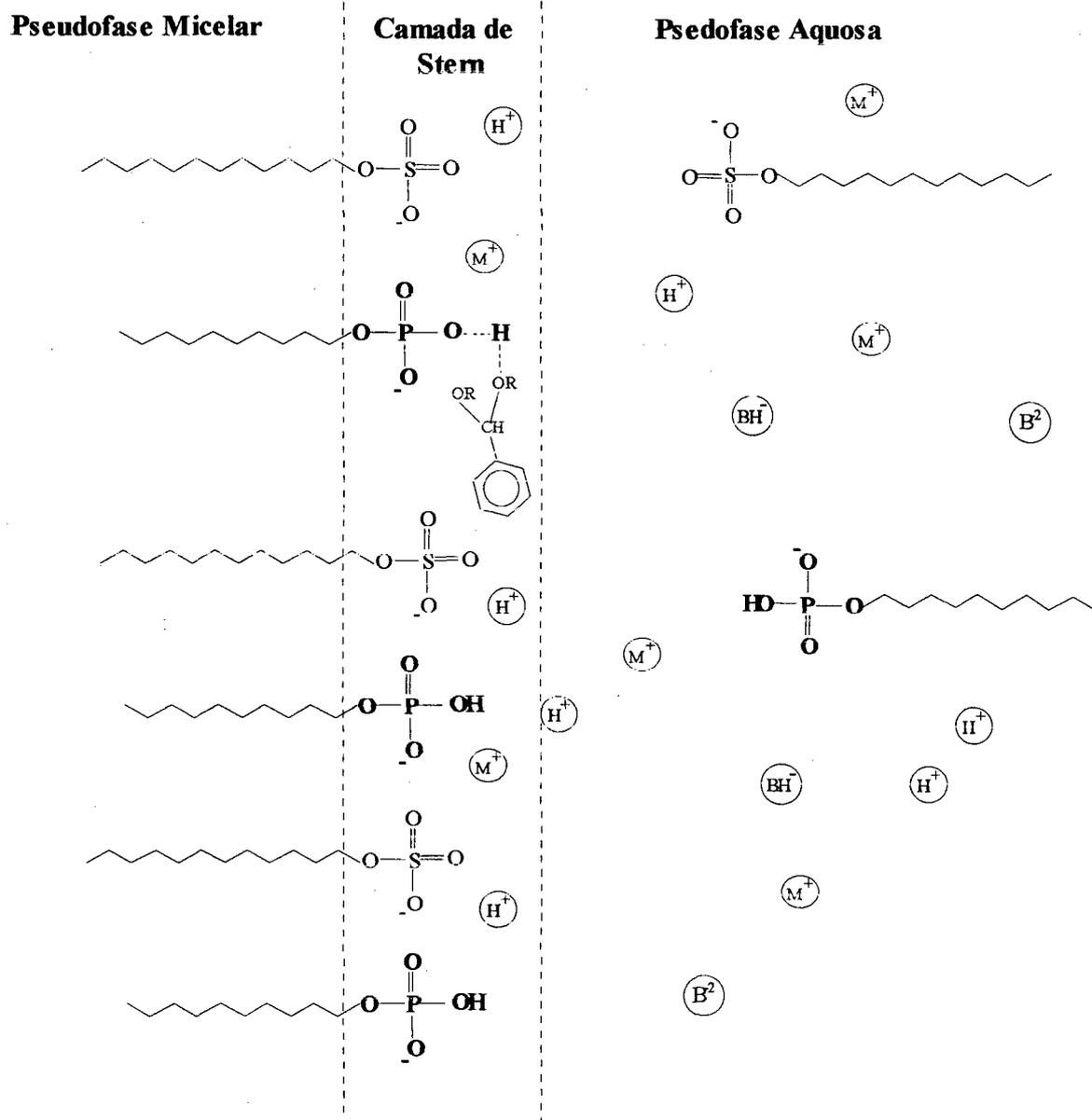


Figura 21. Modelo de uma micela mista de SDS e NaDP, representando a transferência de próton pelos grupos fosfatos na camada de Stern ao acetal. BH^- forma ácida do tampão, B^{2-} forma básica do tampão e M^+ contra-íon dos surfactantes.

CONCLUSÕES.

A partir dos dados experimentais descritos neste trabalho podemos afirmar que primeira vez conseguiu-se identificar e estimar mudanças de reatividade de acetais por catálise geral devido a efeitos de agregados micelares funcionalizados. É largamente conhecido que acetais hidrolisam-se em meio ácido via catálise específica por H^+ . Efeitos cinéticos de micelas aniônicas sobre reações de hidrólise de acetais têm sido interpretados com sucesso pelo formalismo da teoria de pseudofase de troca-iônica (PPIE) e, basicamente, os efeitos catalíticos observados são relacionados com o fenômeno de aumento da concentração de H^+ na interface. No entanto, alguns acetais estruturalmente impedidos, têm sido descritos que também podem reagir via catálise geral que, não obstante, é muito menos efetiva do que a hidrólise por catálise ácida específica. Assim, o acetal de di-terc-butilbenzaldeído (BTBA), estudado neste trabalho, em tampão succinato exibe um valor de $k_{2w} = 2000 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, enquanto que o valor da constante de segunda ordem devido à catalise pelo tampão succinato (k_{HA}) é de apenas $0,20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Já o acetal de di-butilbenzaldeído (BBA), preparado especialmente para fins comparativos, não apresenta catálise geral em presença de tampão succinato e o valor de k_{2w} medido foi igual a $73,0 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Embora a diferença em reatividade em água do BTBA entre os dois caminhos catalíticos é muito significativa, sob o ponto de vista experimental, nós questionamos o que representaria em termos de velocidade total da reação ácida a influência de sistemas coloidais organizados como micelas aquosas. Assim, em presença de micelas aniônicas de dodecilsulfato de sódio (SDS), os perfis de constante de velocidade observada (k_{obs}) vs. [SDS], seja para o BTBA

como para o BBA, são perfeitamente interpretados quantitativamente pelo modelo PPIE considerando que o fenômeno de catálise micelar na interface micelar onde ocorre a reação.

No entanto, utilizando micelas funcionais mistas de SDS e decilfosfato de sódio (NaDP) observou-se que a velocidade da reação depende fortemente da fração molar de NaDP da mistura. A partir desses dados cinéticos foi possível estimar, com base nos princípios do modelo PPIE, a constante de velocidade de segunda ordem da reação ocorrente na pseudofase micelar, cujo valor é $0,19 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Embora, sob o ponto de vista da reatividade do substrato neste meio, este valor é de apenas seis vezes maior do que o valor proposto por Fife e col. quando em tampão fosfato. No entanto, os resultados mostram que sistemas organizados com interfaces carregadas podem contribuir até drasticamente com o aumento da velocidade de reação pelo fato que têm a capacidade de concentrar os reagentes no volume da interface micelar. Neste caso peculiar, é devido à alta concentração dos grupos fosfatos do surfactante que compõem a camada de Stern, que por um mecanismo de transferência de próton aceleram a velocidade de hidrólise do substrato BTBA.

Finalmente, este trabalho por comparação mostra que, fundamentalmente, a diferença entre as reatividades dos substratos BTBA e BBA devido à catálise ácida geral, está estritamente relacionada com suas diferentes estruturas moleculares, tanto analisada em meio aquoso como em meios micelares, isto é, em soluções de SDS e de NaDP.

BIBLIOGRAFIA.

- 1 - FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. *Catalysis in Micellar and Macromolecular*. Academic Press. New York, 1975.
- 2 - TANFORD, C. *The Hydrophobic Effect: formation of micelles and biological membranes*. John Wiley, New York, 1973.
- 3 - STIGTER, D. *On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles*. *J. Phys. Chem.*, Washington, 68, 3603, 1964.
- 4 - ROMSTED, L. *A General Kinetic Theory of Rate Enhancements for Reactions Between Organic Substrates and Hydrophilic Ions in Micellar Systems*. In: Mittal, R. L. *Micellization Solubilization and Microemulsions*. New York, Plenum Press, 1977, p.509.
- 5 - FENDLER, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., 1982.
- 6 - SHINODA, K. *Colloidal Surfactants*. Academic Press. New York, 1963. The Formation of Micelles. p. 1-95.
- 7 - TADROS, T. F. *Surfactants*. London, Academic Press, 1974.
- 8 - BARRY, B. W.; RUSSEL, G. F. T. *Micellar Interactions of Bile Salts with Alkyltrimethylammonium Bromides*. *J Colloid Sci.* 40, 174-178, 1972.
- 9 - SCAMEHORN, J. F. *An Overview of Phenomena Involving Surfactant Mixtures*. p. 1.
- 10 - HOLLAND, P. M.; RUBING, D. N. *Nonideal Multicomponent Mixed Micell Model*. *J. Phys. Chem.* 1983, 87, 1984-1990.
- 11 - LANGE, H.; BECK, K. H.; *Kolloid Z. Z. Polym.* 1973, 251, 424.
- 12 - AOUDIA, M.; HUBIG, S. M.; WADE, W. H.; SCHECHTER, R. S. *Coexisting Mixed Micelles: Pulse Radiolysis Studies*. In: *Mixed Surfactants Systems*. p. 255-267.

- 13 - FUNASAKI, N.; HADA, S. Coexistence of Two Kind of Mixed Micelles. *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 736-744.
- 14 - BUNTON, C. A. Micellar Catalysis and Inhibition, *Prog. Solid. State. Chem.*, 8, 239, 1973.
- 15 - BUNTON, C. A.; NOME, F.; QUINA, F. H.; ROMSTED, L. S. Ion Binding and Reactivity at Charged Aqueous Interfaces. *Acc. Chem. Res.* Vol. 24, 12, 357-364, 1991.
- 16 - BUNTON, C. A.; KAMEGO, A. E.; NY, P. *J. Org. Chem.* 39, 3469, 1974.
- 17 - BUNTON, C. A.; ROBINSON, L.; SEPULVEDA, L. Micellar Effects upon Phosphorylation and Phosphate Ester Hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.* 91, 4813-4819, 1969.
- 18 - BUNTON, C. A.; MINCH, M. J. *J. Phys. Chem.* 78, 1490, 1974.
- 19 - YATSIMIRSKI, A. K.; MARTINEK, K.; BEREZIN, S. V. Mechanism of Micellar Effects on Acylation of Aryl Oximes by p-Nitrophenyl Carboxilates. *Tetrahedron*, 27: 2855-2868, 1971.
- 20 - MENGER, F. M.; PORTNOY, C. E. On the Chemistry of Reactions Proceeding inside Molecular Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 4698-4703, 1967.
- 21 - BUNTON, C. A.; MINCH, M. J.; HIDALGO, J.; SEPULVEDA, L. Electrolyte Effects on the Cationic Micelle Catalyzed Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoazole-3-Carboxylate Anion. *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3262-3272, 1973.
- 22 - BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K.; YATSIMIRSKI, A. K. *Russian Chem. Rev.* (Engl. Transl.) 1973, 42, 487.
- 23 - QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 4^{1a} "Buffered" Systems *J. Phys. Chem.* 84, 361, 1980.

- 24 - QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. *J. Phys. Chem.* 83, 1844-1850, 1979.
- 25 - ROMSTED, L. S. Micellar effects on reaction rates and equilibria. In: MITTAL, K. L.; LINDMAN, B. *Surfactants in Solution*. New York, Plenum Press, 1984, Vol. 2, p. 1015-1068.
- 26 - ZANETTE, D.; LEITE, M. R.; REED, W.; NOME, F. 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, 1987, 2100-2102.
- 27 - DA ROCHA PEREIRA, R.; ZANETTE, D.; NOME, F. Application of the Pseudophase Ion-Exchange Model to Kinetics in Microemulsions of Anionic Detergents. *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 356-361.
- 28 - CHAIMOVICH, H.; BONILHA, J. B. S.; ZANETTE, D.; CUCCOVIA, I. M. In: *Surfactants in Solutions*; Mittal, K. L.; Lindaman, B., Eds. Plenum: New York, 1984, p. 1121.
- 29 - RUBIO, D. A. R.; ZANETTE, D.; NOME, F.; BUNTON, C. A. Acid Hydrolysis of p-Methoxybenzaldehyde o-Acyloxime in 1-Butanol-Modified Micelles of Sodium Dodecyl Sulfate. *Langmuir*. 1994, 10, 1155-1159.
- 30 - RUZZA, A. A.; MINATTI, E.; FROEHLER, S. J.; ZANETTE, D. Quantitative Treatment of Ketal Hydrolysis in Aqueous Solutions Containing Polymer-Surfactant Complexes Using a Pseudophase Kinetic Model. *J. Phys. Chem.* 1994, 98, 12361-12366.
- 31 - CONN, E. E.; STUMPT, P. K. *Outlines of Biochemistry*. New York: John Wiley, 1972.
- 32 - HIEMENZ, P. C. *Principles of colloid and surface chemistry*. Marcel Dekker, Inc. New York, 2nd ed, p.477 (1984).
- 33 - FIFE, T. H.; JAO, L. K. Substituent Effects in Acetal Hydrolysis. *J. Org. Chem.* 1965, 30, 1942-1495.

- 34 - DRUMMHELLER, J. D.; ANDREWS, L. J. The Hydrolysis of Acetals of Methylvinylcarbinol, Phenylvinylcarbinol and α -Phenylethyl Alcohol. *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3290-3293, 1955.
- 35 - STASIUK, F.; SHEPPARD, W. A.; BOURNS, N. An Oxygen-18 Study of Acetal Formation and Hydrolysis. *Can. J. Chem.* 34, 123-127, 1956.
- 36 - WENTHE, A. M.; CORDES, E. H. *Tetrahedron Lett.* 3163, 1964.
- 37 - WENTHE, A. M.; CORDES, E. H. Concerning the Mechanism of Acid-Catalyzed Hydrolysis of Ketals, Ortho Esters and Orthocarbonates. *J. Am. Chem. Soc.* 87, 3173-3180, 1965.
- 38 - BRONSTED, J. N.; WYNNE-JONES, W. F. K. *Trans. Faraday Soc.* 25, 59, 1929.
- 39 - DUNN, M. B.; BRUICE, T. C. Electrostatic Catalysis. IV. Intramolecular Carboxyl Group Electrostatic Facilitation of the A-1-Catalyzed Hydrolysis of Alkyl Phenyl Acetals of Formaldehyde. The Influence of Oxocarbonium Ion Stability. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 5725-5731, 1971.
- 40 - DUNN, M. B.; BRUICE, T. C. Steric and Electronic Effects on the Neighboring General Acid Catalyzed Hydrolysis of Methyl Phenyl Acetals of Formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2410-2416, 1970.
- 41 - DUNN, M. B.; BRUICE, T. C. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 6589, 1970.
- 42 - CAPON, B.; SMITH, M. C.; ANDERSON, E.; DAHM, R. H.; SANKEY, G. H. Intramolecular Catalysis in the Hydrolysis of Glycosides and Acetals. *J. Chem. Soc. B.* 8, 1038-1047, 1969.
- 43 - CAPON, B. *Tetrahedron Lett.*, 911, 1963.
- 44 - CAPON, B.; SMITH, M. C. *Chem. Commun.*, 523, 1965
- 45 - ANDERSON, E.; CAPON, B. Intermolecular Nucleophilic Assistance in Reactions of Acetals. *J. Chem. Soc., Perkins Trans. II*, 515-522, 1972.

- 46 - ANDERSON, E.; FIFE, T. H. General Acid Catalysis of Acetal Hydrolysis. The Hydrolysis of Substituted Benzaldehyde Di-*tert*-butyl Acetals. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 1971, 1701-1704.
- 47 - NEVES, M. F. S. *Propriedades Físico Químicas de Detergentes Catiônicos*. Diss. (M. SC.) - Curso de Pós-graduação em Físico-Química, UFSC, 1987.
- 48 - IMOKAWA, G.; TSUTSUMI, H. Surface Activity and Cutaneous Effects of Monoalkyl Phosphate Surfactants. *J. Am. Oil Chemists' Soc.* 55, 839-843, 1978.
- 49 - CAWLEY, J. J.; WESTHEIMER, F. H. *Chem. and Ind.* London. 656, 1960.
- 50 - FIFE, T. H. The Participation of Solvent and General Acids in Acetal Hydrolysis. The Hydrolysis of 2-(*para*-Substituted Phenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3-dioxolanes. *J. Am. Chem. Soc.* 89, 3228-3231, 1967.
- 51 - FIFE, T. H.; BROD, L. H. General Acid Catalysis and the pH-Independent Hydrolysis of 2-(*p*-Nitrophenoxy)tetrahydropyran. *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1681-1684, 1970.
- 52 - KORTÜM, G.; VOGEL, W.; ANDRUSSOW, K. Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution. Butterworths, London, 1961.
- 53 - MALLIARIS, A. Effect of *n*-Alkane Additives on the Micellization of Ionic Surfactants. *J. Phys. Chem.* 91, 6511-6515, 1987.
- 54 - GONSALVES, M.; PROBST, S.; REZENDE, M. C.; NOME, F.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D. Failure of the Pseudophase Model in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Acetals and *p*-Methoxybenzaldoxime Esters in the Presence of an Anionic Micelle. *J. Phys. Chem.* 1985, 89, 1127-1130.
- 55 - ROMSTED, L. S.; ZANETTE, D. Quantitative Treatment of Indicator Equilibria in Micellar Solutions of Sodium Decyl Phosphate and Sodium Lauryl Sulfate. *J. Phys. Chem.* 92, 4690-4698, 1988.

- 56 - PETHICA, B. A.; ARAKAWA, J. Micellization in Aqueous Solutions of Monoalkyl Phosphates Salts. *J. Colloid Sci.* 75, 441-450, 1980.
- 57 - MUKERJEE, P.; MYSELS, K.; KAPAUAN, P. Counterion Specificity in the Formation of Ionic Micelles-Size, Hydration, and Hydrophobic Bonding Effects. *J. Phys. Chem.* 71, 1967, 4166-4175.
- 58 - O'CONNOR, J. C.; WALLACE, R. G. A Phosphate-Catalysed Acyl Transfer Reaction. Hydrolysis of 4-Nitrophenyl Acetate in Phosphate Buffers. *Aust. J. Chem.*, 37, 2559-2569, 1984.
- 59 - RUZZA, A. A.; WALTER, M. R. K.; NOME, F.; ZANETTE, D. Effects of Monoalkyl Phosphate Surfactants upon the Hydrolysis of Dioxolanes. *J. Phys. Chem.* 96, 1463-1467, 1992.
- 60 - BUNTON, C. A.; ROMSTED, L. S.; SAVELLI, G. Tests of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis: Its Partial Failure. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 1253.
- 61 - ALMGREN, M.; RYHOLM, R. Influence of Counterion Binding on Micellar Reaction Rates. Reaction between p-Nitrophenyl Acetate and Hydroxide Ion in Aqueous Cetyltrimethylammonium Bromide. *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 360.
- 62 - ANDERSON, E.; CAPON, B. Intermolecular General-acid Catalysis in Acetal Hydrolysis. *J. Chem. Soc. (B)*. 1033-1037, 1969.

ANEXOS

Tabela 2. Valores da concentração de tampão succinato em função da constante de velocidade observada (k_{obs}) para a hidrólise do BTBA em diferentes valores de pH a 25 °C.

pH - 5,00	
10^3 [Suc], M	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$
20	2.322
40	2.651
60	2.918
80	3.139
100	3.516

pH - 5,30	
10^3 [Suc], M	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$
20	1.292
40	1.685
60	1.703
80	2.053
100	2.251

pH - 5,50	
10^3 [Suc], M	$10^2 k_{obs}, s^{-1}$
20	0.776
40	0.957
60	1.150
80	1.312
100	1.482

pH - 5,80	
10^3 [Suc], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
20	6.189
40	7.582
60	8.574
80	9.741
100	12.530

pH - 6,00	
10^3 [Suc], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
20	5.070
40	6.132
60	6.942
80	8.414
100	9.248

pH - 6,30	
10^3 [Suc], M	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
20	4.486
40	5.331
60	6.329
80	6.873
100	8.003

Tabela 3. Valores da concentração do tampão succinato em função do constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise do BBA em pH 5,00 a 25 °C.

10^3 [Succinato], M	$10^4 k_{\text{obs}}$, s^{-1}
25	5.79
50	5.79
75	5.66
100	5.86

Tabela 4. Valores da concentração de H^+ em função da velocidade observada para a reação de hidrólise do BBA em tampão succinato 0,02 M a 25 °C.

$10^5 [H^+], M$	$10^3 k_{obs}, s^{-1}$
10.0	7.30
5.0	3.97
2.5	1.88
1.6	1.07
1.0	0.58

Tabela 5. Valores da fração molar de HA em função da constante de velocidade de segunda ordem observada ($k_{2\text{obs}}$) para o BTBA.

χ_{HA}	$k_{2\text{obs}}, \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0.18	0.0439
0.30	0.0522
0.40	0.0790
0.56	0.0901
0.65	0.1199
0.70	0.1493

Tabela 7. Valores experimentais (Exp.) e teóricos de constantes de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BTBA em presença de SDS a 25°C em 0.02 M de tampão succinato, pH 6,00.

10^3 [SDS], M	$10^2 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ (Exp.)	$10^2 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ (Teórico)
4.0	1.543	1.225
6.0	2.639	2.613
8.0	3.182	3.654
10.0	3.881	4.456
15.0	5.513	5.805
20.0	6.221	6.603
25.0	7.226	7.096
35.0	7.283	7.592
40.0	7.508	7.701
45.0	7.432	7.755
50.0	7.898	7.769
55.0	7.909	7.756
60.0	7.816	7.721
65.0	7.535	7.760
75.0	7.819	7.540
80.0	7.446	7.465
85.0	7.389	7.386
90.0	7.413	7.302
100.0	7.419	7.132
110.0	6.898	6.958

Tabela 8 . Valores experimentais (Exp.) e teóricos de constante de velocidade observada (k_{obs}) para a reação de hidrólise ácida do BBA em presença de SDS a 25 °C em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00.

$10^3[\text{SDS}], \text{M}$	$10^3k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ (Exp.)	$10^3k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$ (Teórico)
3.0	1.312	1.323
4.0	2.038	2.015
5.0	2.250	2.246
6.0	2.350	2.355
7.0	2.358	2.414
8.0	2.437	2.448
10.0	2.453	2.479
12.0	2.500	2.484
15.0	2.478	2.470
20.0	2.390	2.425
30.0	2.300	2.312
50.0	2.140	2.091
80.0	1.812	1.819
100.0	1.716	1.672

Tabela 9. Valores de CMC em função da fração molar de NaDP para as misturas SDS/NaDP a 25°C.

χ_{NaDP}	$10^3 \text{ CMC, M}^{\text{a}}$	$10^3 \text{ CMC, M}^{\text{b}}$	$10^3 \text{ CMC, M}^{\text{c}}$	$10^3 \text{ CMC, M}^{\text{d}}$
0	3.00	3.00	3.74	3.74
0.1	2.75	3.28	4.04	3.82
0.2	4.56	3.62	4.92	4.20
0.3	3.89	4.04	5.85	4.67
0.4	4.67	4.70	-	5.10
0.5	5.35	5.25	6.03	5.62
0.6	6.48	6.17	8.42	6.00
0.7	7.03	7.50	10.69	8.45
0.8	8.08	9.54	13.66	10.60
0.9	10.04	13.00	19.05	15.00
1.0	21.03	21.03	21.50	21.50

a) Tampão succinato 0,02 M, pH 6,00.

b) Valores teóricos para pH 6,00.

c) Tampão fosfato 0,02 M, pH 6,50.

d) Valores teóricos para pH 6,50.

Tabela 10. Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da fração molar de NaDP para a reação de hidrólise do composto BTBA a 25°C em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00.

χ_{NaDP}	$k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0.00398	0.1178
0.00790	0.1237
0.0119	0.1288
0.0157	0.1378
0.0196	0.1325
0.0400	0.1555
0.120	0.2251
0.200	0.2716
0.240	0.2973
0.280	0.3518
0.300	0.3316
0.320	0.3564
0.360	0.4199

Tabela 11. Valores de constante de velocidade observada (k_{obs}) em função da fração molar de NaDP para a reação de hidrólise do composto BBA a 25 °C em tampão succinato 0,02 M, pH 6,00.

χ_{NaDP}	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
0.05	1.546
0.10	2.256
0.15	1.653
0.20	1.700
0.30	1.618