

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

**Sínteses de Surfactantes e Estudo dos Efeitos Cinéticos na  
Reação de Hidrólise do Anidrido Benzóico em Presença de  
Sistemas Micelares**

**Aluno: Neftalí Lenin Villarreal Carreño**



**Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo**

**Orientador**

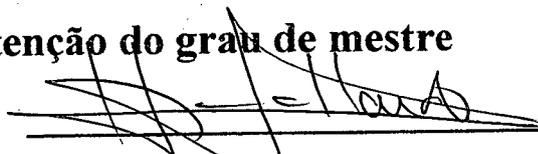


**Dr. Valdir Soldi**

**coordenador da pós-graduação**

**Dissertação apresentada para  
obtenção do grau de mestre**

**Banca Examinadora:**



**Dr. Hugo A. Gallardo Olmedo**

**Orientador**



**Dr. Faruk José Nome Aguilera**



**Dra. Vera Frescura**

**1999**

## **Florianópolis**

### **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Hugo Gallardo pela orientação, amizade e conduta profissional;

Aos Professores do departamento de química Dr. Faruk Nome, Dra. Vera Frescura e Dra. Dilma Marconi, pelas idéias e ajuda durante toda a realização deste trabalho;

Aos amigos do Laboratório de Síntese de Cristais Líquidos: Luciano, Rachel, Fernando, Iêda que tornaram o ambiente de trabalho um local agradável e produtivo;

Ao corpo técnico do QMC-UFSC, em especial ao técnico Lobo pela amizade;

Aos alunos do Pronex: e colegas da química da graduação e pós-graduação da UFSC, em especial ao amigo Antoninho;

À todos os professores do departamento, pelos conhecimentos transmitidos, Aos meus pais e irmão pela oportunidade de poder estudar, apesar das inúmeras dificuldades vivenciadas;

À minha querida esposa Leidne pela compreensão nos fins de semana de trabalho e por todo o carinho propiciado;

À Capes pela bolsa concedida e ao Pronex pelo apoio na realização deste trabalho;

À todas as pessoas que participaram da minha vida durante a realização desse trabalho.

## RESUMO

Foram sintetizados e caracterizados, os surfactantes aniônicos decil e tetradecilmalonato dissódico, o não iônico decilformamida e a sulfobetaina N-dodecil-N-N-dimetilamoniobutanossulfonato (SB4-12). As propriedades físico-químicas dos surfactantes como também das misturas binárias dos mesmos com dodecilsulfato de sódio (SDS), dodecanoato de sódio (SDOD) e sulfobetaina (SB3-14), foram avaliadas através da: concentração micelar crítica, área superficial, grau de ionização e pH aparente na superfície micelar (pH<sub>ap</sub>), em função da fração molar. Os valores de pH<sub>ap</sub> calculados usando uma sonda como indicador ácido-base e medidas de absorvância de UV-VIS, diminuem com o aumento da fração molar de tetradecilmalonato dissódico (TMD) no sistema misto TMD/SB3-14.

Foi determinado o valor do parâmetro de interação molecular (-10,77) para a formação das micelas mistas do sistema TMD/SB3-14.

O comportamento ideal observado no sistema misto DMD e SDS, indica que ambos surfactantes, são de natureza semelhantes.

O parâmetro de empacotamento encontrado para o DMD e TMD (56 e 55 respectivamente), indica que ambos surfactantes são formadores de micelas.

São também apresentados os resultados cinéticos da reação de hidrólise básica do anidrido benzóico (Bz<sub>2</sub>O), acompanhados espectrofotometricamente por UV, na presença de sistemas micelares; surfactantes iônicos puros e misturados em SDS, no sistema misto TMD/SB3-14, na mistura do surfactante não iônico em SDS e SDOD, como também no sistema misto TMD/SB3-14.

O aumento da constante cinética da reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O na presença de micelas mistas de DFA em SDS pode ser atribuída ao enriquecimento da micela aniônica com o DFA diminui a densidade de carga na superfície da micela mista, favorecendo a permeação de íons OH<sup>-</sup> para a superfície da micela, causando assim um aumento na velocidade da reação de hidrólise do anidrido benzóico.

Os resultados obtidos devido a contribuição catalítica dos surfactantes aniônicos na reação de hidrólise do ( $Bz_2O$ ), mostram a possibilidade de um novo caminho de reação, através do ataque nucleofílico do íon alquilmalonato na hidrólise do  $Bz_2O$ .

Os dados experimentais, evidenciam que as interfaces micelares mistas avaliadas exercem efetivamente influências nas propriedades físico-químicas e catalíticas, quando comparadas aquelas de seus componentes puros.

## **ABSTRACT**

Micelle formation in aqueous solutions of surfactant mixtures may present variations in their physico-chemical properties, when compared to the solutions of pure components. The anionic surfactants disodium decylmalonate (DMD), disodium tetradecylmalonate (TMD) and the non ionic surfactant decylfomamide (DFA). Various physico-chemical properties were determined: critical micelle concentration, surface area, degree of ionization, using conductimetric and tensiometric techniques. The pH at the micellar surface was also determined by means of UV-Vis, using an acid-base indicator probe. The alkaline hydrolysis of benzoic anhydride ( $Bz_2O$ ), followed by UV-Vis spectrophotometry, was studied in three micellar systems: in pure anionic surfactant TMD/SB3-14 and in the non-ionic surfactants SDS and sodium dodecanoate. The results obtained, due to the catalytic contribution of the anionic surfactants to the hydrolysis of  $Bz_2O$ , show the possibility of a new reaction pathway, through the nucleophilic attack of the alkylmalonate ion in the  $Bz_2O$  hydrolysis. The experimental data evidence that the evaluated mixed micellar interfaces influence indeed the physico-chemical and catalytic properties, as compared to those of their pure components.

# ÍNDICE GERAL

## CAPÍTULO I

### 1 INTRODUÇÃO

1.1 SURFACTANTES .....	2
1.1.1 Formação de micelas.....	6
1.2 MICELAS MISTAS .....	7
1.2.1 Aplicações.....	12
1.3 SISTEMAS MICELARES COMO AMBIENTE REACIONAL.....	13
1.4 MICELAS FUNCIONAIS.....	16
1.6 OBJETIVOS .....	17

## CAPÍTULO II

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

1 SÍNTESE.....	19
1.1 Sínteses dos surfactantes Aniônicos.....	19
1.2 Síntese da decilformamida (DFA).....	21
1.3 Síntese da N-dodecil-N-N-dimetilamoniobutanossulfonato.....	23
2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS.....	24
2.1 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA – cmc.....	24
2.1.1 – cmc dos surfactantes DMD e TMD.....	24
2.1.2 – cmc do sistema micelar formado por SB4-12.....	27
2.1.3 – cmc das mistura de SDS e DMD.....	28

2.1.4 – cmc das misturas mista formadas por TMD e SB3-14.....	29
2.1.5 – cmc das misturas de DFA em SDS 0,1 M .....	31
2.2 pH aparente na superfície micelar (pHap).....	33
2.2.1 – pHap do surfactantes aniônicos DMD e TMD.....	34
2.2.2 – pHap do sistema misto TMD/SB3-14.....	34
2.3. RESULTADOS CINÉTICOS .....	37
2.3.1 – Reação de hidrólise do anidrido benzóico (Bz <sub>2</sub> O) em água.....	38
2.3.2 – Reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O na presença de micelas.....	43
2.3.2.1 Reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O na presença de micelas de DMD e TMD.....	45
2.3.2.2 Reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O na presença de micelas mistas de SDS/DMD e SDS/ TMD respectivamente.....	50
2.3.2.3 Reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O na presença do surfactante SB3-14 e da micelas mistas de SB3-14 e TMD.....	52
2.3.2.4 Reação de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O na presença de micelas mistas de DFA em SDS e SDOD respectivamente.....	59
CONCLUSÃO.....	63

### **CAPÍTULO III**

#### **3 PARTE EXPERIMENTAL**

3.1 Materiais .....	66
3.1.1 Reagentes.....	66
3.1.2 Equipamentos.....	66

3.2 Síntese dos surfactantes.....	67
3.2.1 Síntese do Decilmalonato Dissódico (DMD) e do Tetradecilmalonato Dissódico (TMD).....	67
3.2.2 Síntese da decilformamida (DFA).....	70
3.2.3 Síntese da N-dodecil-N-N-dimetilamôniobutanosulfonato (SB-12) .....	71
3.3 Métodos.....	72
3.3.1 Preparação das soluções micelares.....	73
3.3.2 Medidas de concentração micelar crítica cmc.....	73
3.3.2.1 Método condutivimétrico.....	73
3.3.2.2 Método tensiométrico.....	73
3.3.3 Medidas de pH aparente pHap.....	75
3.3.4 Cinética .....	75
 APÊNDICE .....	 77
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	 81

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.1- Ilustração dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido-sólido, formação de micela e solubilização de substratos que ocorrem em soluções de surfactantes.....	4
Fig.2 - Ilustração dos perfis das propriedades físicas em função da concentração de surfactantes: condutividade, tensão superficial, ressonância magnética, pressão osmótica e solubilidade.....	5
Fig. 3- (a) gráfico das cmc da mistura versus fração molar de TTAB (b) gráfico das cmc da mistura versus fração molar de C <sub>12</sub> EO <sub>8</sub> ..	12
Fig. 4- Espectro de RMN H <sup>1</sup> do éster decilmalônico em solvente CDCl <sub>3</sub> .....	20

Fig. 5-	Espectro de $H^1$ RMN para o decilmalonato dissódico, em solvente $D_2O$ ..	20
Fig. 6-	Espectro de massa da decilformamida.....	22
Fig. 7-	Cromatograma da decilformamida.....	23
Fig.8-	Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração dos surfactantes puros, DMD e TMD, a pH 9,0 e pH 9,5 respectivamente, a 25 °C.....	27
Fig. 9-	Efeito da concentração micelar crítica, cmc, em função da variação da fração molar de DMD, $\chi_{DMD}$ , para misturas de surfactantes de SDS e DMD, onde $[SDS] + [DMD] = 0,5$ M a 25 °C, a pH $\cong 9,0$ , cmc experimentais ( $\blacksquare$ ), curva teórica (--) da equação 1.....	29
Fig. 10-	Valores de cmc em função da fração molar de TMD, para a mistura de $[SB3-14] + [TMD] = 0.1$ M, a pH $\cong 9,5$ , em tampão borato de sódio 0.01 M, ( $\blacksquare$ ) dados experimentais, (--) previstos para misturas ideais, (—) previsto pela teoria regular para um $\beta = -10,77$ .....	31
Fig. 11-	Efeito da variação da fração molar de TMD, $\chi_{TMD}$ , sobre o espectro de absorção de DPA para misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD, onde $[TMD] + [SB3-14] = 0.1$ M a 25 °C, a pH = 9,52 em tampão borato de sódio 0,01 M.....	35
Fig. 12-	Efeito da variação de pH na superfície micelar, em função da fração molar de TMD, $\chi_{TMD}$ , para misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD a 25 °C, a pH = 9,5 em tampão borato de sódio 0.01 M.....	36
Fig. 13-	Esquema da reação de hidrólise do $Bz_2O$ .....	37
Fig. 14-	Efeito da constante de velocidade $k_{obs}$ , em função da concentração do tampão de ácido malônico, sobre a reação de hidrólise do $Bz_2O$ , a 25 °C. (A região fechada por um retângulo é ampliada no gráfico acima).....	40
Fig.15-	Efeito da constante de velocidade de segunda ordem $k_{2obs}$ em função da fração molar da segunda dissociação ( $\chi_{M^{\bar{2}}}$ ) do ác. Malônico, para a reação de hidrólise do $Bz_2O$ , a 25 °C.....	43
Fig.16-	Rota mecanística para a reação de hidrólise do $Bz_2O$ , na presença de	

SDOD.....	44
Fig. 17. Efeito da constante de velocidade observada de primeira ordem, $k_{obs}$ , em função da concentração de DMD, sobre a reação de hidrólise do $Bz_2O$ . A linha cheia foi calculada a partir da equação 20.....	46
Fig. 18. Efeito da concentração de TMD, sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem, $k_{obs}$ , para a reação de hidrólise do $Bz_2O$ , pH 9,5 a 25 ° C. A linha cheia foi calculada a partir da equação 20.....	47
Fig. 19. Efeito do $k_{obs}$ em função da variação da fração molar de SDS para a reação de hidrólise do $Bz_2O$ , para as misturas de surfactantes de DMD/SDS ( $\nabla$ ) e TMD/ SDS ( $\circ$ ), onde $[SDS] + [DMD] = 0.5$ M a pH = 9,0 e $[SDS] + [TMD] = 0.1$ M a pH = 9,5. 25 °C. ....	52
Fig. 20. Efeito da $k_{obs}$ em função da variação da fração molar de TMD, $\chi_{TMD}$ , sobre a reação de hidrólise do $Bz_2O$ , para as misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD, onde $[TMD] + [SB3-14] = 0,1$ M em pH = 9.5 e tampão borato de sódio 0,01 M 25 °C.....	54
Fig. 21. Valores de $k_{obs}$ para as contribuições pela reação com íon $OH^-$ ( $\circ$ ) e TMD ( $\wedge$ ) na constante de velocidade observada de primeira ordem ( $\blacksquare$ ), obtidos para a velocidade total da reação de hidrólise do $Bz_2O$ .....	56
Fig. 22. Efeito da variação da concentração de DFA, em mistura com SDS (0,1 M), sobre a constante de velocidade observada de primeira $k_{obs}$ , para a hidrólise básica do anidrido benzóico em tampão borato, pH = 9,07 a 25 °C.....	60
Fig. 23. Efeito da variação da concentração de DFA, em mistura com SDS (0,1 M), sobre a constante de velocidade observada de primeira ordem ( $k_{obs}$ ), para a hidrólise básica do anidrido benzóico em tampão borato, pH = 9,5 a 25 °C.....	60
Fig. 24. Valores de constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) na hidrólise	

básica do anidrido benzóico em misturas onde a [DFA] M está dissolvida em [SDOD] = 0,1 M, em tampão borato, pH = 9,07 e a 25 °C e 40 °C..... 62

## ÍNDICE DE TABELAS

Tab.1- Exemplos de alguns surfactantes de acordo a sua classificação.....	2
Tab.2 - Valores de tensão superficial, concentração micelar crítica (cmc), área superficial ocupada por molécula de surfactante, para os tensoativos DMD e TMD.....	25
Tab. 3- Valores de $\beta$ para diferentes misturas de surfactantes.....	30
Tab. 4- Valores de concentração micelar crítica (cmc) e de grau de ionização ( $\alpha$ ) em função da fração molar ( $\chi_{\text{SDS}}$ ) de SDS em mistura de DFA em [SDS] = 0,1 M.....	32
Tab.5- Parâmetros usados nos ajustes dos dados cinéticos, de constante de velocidade obtidos para as reações de hidrólise do Bz <sub>2</sub> O, em diferentes concentrações de DMD e TMD, usando a equação 19.....	50
Tab.6- Valores de constante de velocidade observada na hidrólise básica do Bz <sub>2</sub> O em presença de SB3-14, em 0,01 M de tampão borato pH 9,5 e a 25 °C.....	53

## ABREVIATURAS

$cmc$	concentração micelar crítica para a mistura binária de surfactantes
$cmc_a$ e $cmc_b$	concentração micelar crítica dos surfactantes A e B respectivamente
$Y_b$ e $Y_a$	componentes A e B na forma monomérica, respectivamente
$\chi_a$	fração molar deste surfactante na micela
$N$	número de Avogadro
$R$	constante dos gases ideais
$T$	temperatura absoluta
$W_{aa}$ e $W_{bb}$	representam as energias livres de interação entre as moléculas nas micelas puras
$W_{ab}$	interação entre as duas espécies constituintes da micela mista
$f_a$ e $f_b$	coeficientes de atividade dos surfactantes
$k_{obs}$	constante de velocidade observada de primeira ordem
$k_{2w}$ e $k_{2m}$	constantes de velocidade de segunda ordem na fase aquosa e micelar respectivamente
$K_s$	constante de ligação
$D_n$	concentração total de surfactante micelizado
DMD	decilmalonato dissódico
TMD	tetradecilmalonato dissódico
SB4-12	N-dodecil-N-N-dimetilamôniobutanosulfonato
DFA	n-decilformamida
Bz <sub>2</sub> O	anidrido benzóico
SDS	dodecilsulfato de sódio
SB3-14	N-tetradecil-N-N-dimetilamôniopropanosulfonato
SDOD	dodecanoato de sódio
$\alpha$	grau de ionização
$S_2$ e $S_1$	coeficientes angulares das retas
$P$	parâmetro de empacotamento

$v$	volume da cadeia parafínica
$l$	comprimento da cadeia totalmente estendida
$a$	área ocupada por grupo hidrofílico
DPA	1-dodecil-4-piridinoaldoxima
PHap	pH aparentes na superfície micelar dos surfactantes
$k_0$	constante de velocidade de primeira ordem para a reação não catalisada ou hidrólise espontânea
$k_{OH^-}$ ; $k_{H^+}$ ; $k_B$ ; $k_{AH}$	constantes de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por $OH^-$ e $H^+$ e pelas formas ácidas e básicas conjugadas do tampão respectivamente
$k_{Ac}$	catálise nucleofílica por íons acetatos
$[H_2M]$	concentrações de ácido malônico
$k_{2\text{ obs}}$	constante de velocidade de segunda ordem observada
$\chi_M$	fração molar de íons
$k_M$	constante de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por íons da segunda dissociação do malonato
$[C_T]_F$	concentração de surfactante livre
$k'_m$	constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase micelar
$k_s^f$	constante de ligação do substrato
$k'_w$	constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa.
$K_S$	constante de ligação do substrato na pseudofase micelar
$k_{TM}$	constante de velocidade na fase micelar do íon tetradecilmalonato
CTAB	brometo de hexadeciltrimetilamonio
DODAC	cloreto de dioctadecildimetilamonio

## **CAPÍTULO I**

**“As micelas como micro-reatores”**

# 1- INTRODUÇÃO

## 1.1 SURFACTANTES

Agentes tensoativos ou surfactantes são compostos químicos que apresentam em sua estrutura molecular duas regiões com propriedades distintas. Uma região polar ou hidrofílica e outra região apolar ou hidrofóbica, esta última constituída geralmente por uma longa cadeia de hidrocarbonetos que pode variar de 8 a 18 átomos de carbono, podendo ser linear ou ramificada.[1]

Quando em solução aquosa a parte hidrofóbica do surfactante interage fracamente com as moléculas de água, enquanto o grupo polar ou parte hidrofílica interage fortemente via interações dipolo-dipolo ou íon dipolo. Estas fortes interações tornam estas moléculas solúveis em água. Os surfactantes podem ser classificados, segundo a natureza da região polar em aniônico, catiônico, não iônico e zwitterionico, conforme exemplos dados na *tabela 1*. [1]

**Tabela 1:** Exemplos de alguns surfactantes de acordo a sua classificação.

Classificação	Exemplo (estrutura)
<i>Aniônico</i>	$C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$ dodecilsulfato de sódio
	$C_{11}H_{23}COO^- Na^+$ dodecanoato de sódio
<i>Catiônicos</i>	$C_{12}H_{25}N^+ Me_3 Br^-$ brometo de dodeciltrimetilamonio
<i>Não Iônico</i>	$C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_6-OH$ hexaetileno glicol dodecil monoeter
<i>Zwitterionico</i>	$C_{12}H_{25}N^+ Me_2 (CH_2)_3 CO_2^-$ butirato de 4-dodecil dimetil amônio

Os agentes tensoativos apresentam os seguintes comportamentos característicos:

i) quando em solução, diminuem a tensão interfacial e superficial, devido a processos de adsorção e orientação na interface; ii) moderada concentração máxima de moléculas dispersas em solução; iii) formação de micelas acima de uma determinada concentração (cmc), devido ao decréscimo de energia livre do sistema; e iv) solubilização de substâncias insolúveis em água, promovidas pelas micelas.[2-5]

Em baixas concentrações, ( $<10^{-4}$  M), muitos surfactantes são solúveis em água, mas algumas moléculas são adsorvidas na interface.[4] Com o aumento da concentração de surfactantes a adsorção aumenta até atingir um ponto no qual não é mais favorecida, uma vez que as moléculas adsorvidas começam a interagir lateralmente através de uma atração mútua de suas cadeias hidrocarbônicas, formando assim, uma monocamada de surfactante cobrindo a superfície da solução ou a interface. Neste ponto, a dissolução normal do surfactante cessa e um novo processo de agregação ocorre, que é a formação de estruturas normalmente conhecidas como micelas.[1,4-8] Estas são estruturas onde a parte hidrofóbica das moléculas de surfactantes associam-se formando regiões nas quais o solvente, a água, é excluído. Este é um processo cooperativo e ocorre em uma concentração definida, chamada de *concentração micelar crítica* (cmc), que pode ser identificada pelo fato de que o equilíbrio e as propriedades de transportes da solução são afetadas pelo processo de agregação, formando estruturas que podem conter normalmente um número entre 50-100 moléculas individuais.[4,6]

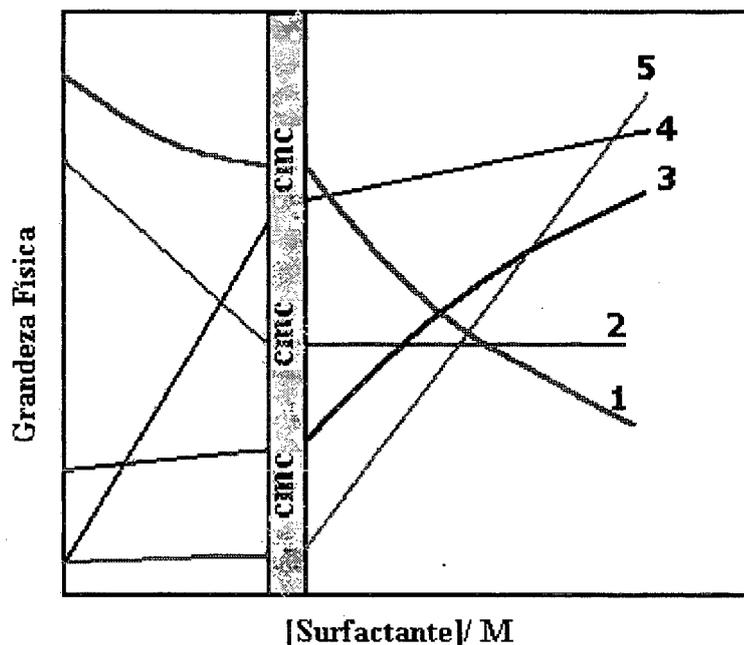
Os processos de adsorção na formação de micelas e de solubilização de substâncias insolúveis em água, são ilustrados na *figura 1*, onde além dos monômeros de surfactantes, há gotas de substrato orgânico e agregados micelares, esquematizando o processo de formação de micelas e da solubilização de um substrato em um agregado micelar. As setas indicam que os processos são dinâmicos.



**Figura 1:** Ilustração dos fenômenos de adsorção líquido-gás, líquido-sólido, formação de micela e solubilização de substratos que ocorrem em soluções de surfactantes.

Na concentração micelar crítica,  $cmc$ , as soluções de surfactantes apresentam mudanças bruscas nas propriedades físicas em função da concentração, isto é ilustrado na *figura 2*. [6,7,8] As variações sofridas pelas propriedades físicas na  $cmc$ , ocorrem numa faixa de concentração e não em um ponto exato, e a grandeza desta faixa pode variar de acordo com a propriedade física medida. Mukerjee e Mysels reportam diferentes métodos de determinação da  $cmc$ , e uma compilação de valores de  $cmc$  de diferentes surfactantes. [9]

Algumas das propriedades físicas que tem sido usadas para determinação da  $cmc$  são; condutividade específica, pH, tensão superficial, calor específico, propriedades óticas, ressonância magnética, pressão osmótica e coeficiente de solubilidade, ilustradas na *figura 2*.



**Figura 2:** Ilustração dos perfis das propriedades físicas em função da concentração de surfactante: (1) condutividade, (2) tensão superficial, (3) ressonância magnética, (4) pressão osmótica e (5) solubilidade.

Existem diferentes fatores que afetam a cmc, entre eles podem ser citados: i) a diminuição significativa que ocorre na cmc devido ao aumento da região hidrofóbica dos surfactantes, sendo mais rápido para surfactantes não iônicos do que para surfactantes iônicos, surfactantes não iônicos fornecem valores de cmc muito menores que os surfactantes iônicos; ii) a presença de grupos polares adicionais, duplas ligações e cadeias laterais tendem a aumentar a cmc; iii) a adição de eletrólitos reduz fortemente a cmc para surfactantes iônicos mas tem pouco efeito para não iônicos.

A cmc é ainda afetada pela temperatura, pressão e pelos substratos adicionais, sendo mais complexa a influência para micelas carregadas que para não iônicos. [10-12]

### 1.1.1 Formação de micelas

O processo de auto agregação serve para eliminar a água de solvatação da interfase hidrocarbonada, e envolve um decréscimo na energia livre do sistema.

Dentro do processo de formação de micelas, existem 2 modelos de tratamento teórico: aquele que leva em conta a aplicação de *Lei da ação das Massas* no equilíbrio entre monômeros e agregados; e aquele que considera a micela como uma fase separada (*pseudofase*).

O primeiro modelo considera que as micelas não são espécies estáticas, mas ao contrário, existem num equilíbrio dinâmico, entre os monômeros e as micelas envolvendo em sua formação varias etapas bimoleculares reversíveis.

O segundo modelo pressupõe a formação de duas fases diferentes, uma fase micelar acima da cmc e uma fase aquosa numa concentração inferior a cmc, com concentração e atividade constante de monômeros.[5]

Micelas naturais em todos os organismos vivos, ocorrem em abundância e desempenham funções vitais para o organismo. Exemplo disto pode ser observado nos lipídios (ésteres de ácido carboxílicos), lipídios complexos (fosfolipídios, esfingolipídios, etc), ácidos biliares, derivados do colesterol, lecitinas componentes de membranas e vários ácidos cólicos envolvidos na emulsificação de gorduras formam espécies naturais de micelas.[12,13]

As aplicações dos surfactantes são encontradas em diversas áreas da industria química, alguns exemplos cotidianos observados estão nos detergentes, nas tintas, nos corantes, nos cosméticos, na industria farmacêutica, em pesticidas, semicondutores, fibras, plásticos, na agricultura etc.[14, 15] Além disso, são ocasionalmente usados na proteção do meio ambiente, exemplo disto, é no caso de vazamento de petróleo. Consequentemente, o entendimento das propriedades fisico-químicas extraordinárias dos agentes tensoativos é fundamental, como também seu comportamento químico é essencial para a industria química, que visa o estudo envolvendo à aplicação dos surfactantes na preparação de emulsões, suspensões, espumantes, microemulsões, e aderentes úmidos.[1]

## 1.2 MICELAS MISTAS

Misturas de surfactantes são encontradas em quase todas as aplicações práticas. Essas misturas podem ter três tipos de origens: i) podem surgir durante o processo de preparação de um determinado surfactante isomérico, onde a separação dos surfactantes puros pode-se tornar difícil, encarecendo assim o processo de produção; ii) as misturas podem ser formuladas deliberadamente, definindo as quantidades de surfactantes que apresentam ‘performance’ ou desempenho individual equivalente a seus componentes puros, em alguns casos podem resultar numa mistura tão efetiva quanto o triplo da mesma quantidade dos componentes individuais. Por exemplo, uma mistura de diferentes surfactantes (A e B) constituída por frações de A e B ( $\chi_A$  e  $\chi_B$ ) pode ser tão efetiva quanto uma quantidade três vezes maior de A e B separadamente, tal efeito é chamado de sinergismo;[16,17] iii) algumas formulações práticas requerem a adição de um segundo surfactante para controlar uma propriedade física específica ou para promover a estabilidade do sistema.[18]

Os comportamentos sinérgicos das misturas de surfactantes, as possibilidades de controlar suas propriedades físicas e a sua estabilidade pela variação e controle da composição de surfactante, são razões suficientes para o interesse e o crescimento das aplicações dos sistemas micelares mistos. Conseqüentemente, o estudo de micelas mistas, filmes mistos ou surfactantes mistos, organizados em fases micelares são essenciais não somente para desenvolvimento das habilidades dos surfactantes em diferentes aspectos, mas também para compreender algumas funções do sistema biológico. [19,20] Pode-se especular que a tendência dos agregados estruturais serem formados em soluções contendo misturas de surfactantes é substancialmente diferente das soluções contendo os seus componentes puros. As micelas formadas em soluções aquosas de misturas de surfactantes, podem apresentar variações mais significativas no comportamento de suas propriedades físico-químicas, quando comparadas com as soluções dos componentes puros.[19]

Na atualidade, a atividade superficial associada com a composição do surfactante e a mutua relação entre as espécies diferentes na camada de adsorção é uma importante área de pesquisa, e de particular interesse as características termodinâmicas das misturas absorvidas na monocamada.[8,21]

Surfactantes com estruturas semelhantes misturam-se idealmente, porque os micro-ambientes nas micelas mistas são semelhantes a aquelas das micelas formadas por um único surfactante. Em micelas com comportamento ideal, o equilíbrio de monômeros e micelas é considerado ser análogo ao equilíbrio vapor-líquido de 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.

Num sistema binário formado pelo surfactante A e B, onde os monômeros e micelas estão em equilíbrio, e obedece à teoria de uma solução ideal, a cmc da mistura é dada pela equação 1.

$$cmc = (cmc_a cmc_b) / (cmc_a Y_b + cmc_b Y_a) \quad (1)$$

Onde;

cmc = corresponde a concentração micelar crítica para a mistura binária de surfactantes,

cmc<sub>a</sub> e cmc<sub>b</sub> = são os valores de concentração micelar crítica dos surfactantes A e B respectivamente,

Y<sub>b</sub> e Y<sub>a</sub> = são as frações molares dos componentes A e B na forma monomérica, respectivamente.[19]

A relação entre a fração molar do surfactante A na forma monomérica e a fração molar deste surfactante na micela ( $\chi_a$ ), é dada pela equação 2.

$$\chi_a = Y_a \text{ cmc} / \text{cmc}_a \quad (2)$$

Nos casos de misturas de surfactantes constituída por classes hidrofílicas ou hidrofóbicas diferentes, tais como mistura de surfactantes iônicos e não iônicos, mostram algum tipo de desvio da idealidade. No tratamento deste tipo de sistemas micelares mistos, tem sido usada uma aproximação para uma *solução regular* com a inclusão de um parâmetro ajustável,  $\beta$  (desenvolvido por Rubingh), dada pela seguinte equação 3.

$$\beta_{ab} = N (W_{aa} + W_{bb} - W_{ab}) / RT \quad (3)$$

Onde;

$N$  = corresponde ao número de Avogadro

$R$  = a constante dos gases ideais

$T$  = a temperatura absoluta

$W_{aa}$  e  $W_{bb}$  = representam as energias livres de interação entre as moléculas nas micelas puras

$W_{ab}$  = é interação entre as duas espécies constituintes da micela mista.

[22]

$\beta$  é uma constante adimensional, relacionada com as interações na micela mista [19-22], seu valor indica grau de interação entre os dois surfactantes. Um valor negativo para esse parâmetro indica um desvio negativo da idealidade, ou seja, interações atrativas.[ 19-21] Em geral tem-se encontrado que as interações atrativas entre os pares binários de surfactantes aumentam na ordem catiônicos/ não iônicos, aniônicos/ não iônicos e aniônicos/ catiônicos. Para os sistemas zwitteriônicos/

iônicos, as interações podem variar amplamente desde as de um sistemas catiônicos/não iônicos até aquelas de sistemas aniônicos/ catiônicos.[19]

Pelo modelo de pseudofase a concentração micelar crítica de uma solução mista de surfactantes relaciona-se com os valores de cmc dos componentes puros ( $cmc_a$  e  $cmc_b$ ) através da equação 4:

$$1 / cmc = \chi_a / f_a cmc_a + \chi_b / f_b cmc_b \quad (4)$$

Onde,  $\chi_a$  e  $\chi_b$  correspondem às frações molares dos surfactantes A e B respectivamente. Os coeficientes de atividade dos surfactantes envolvidos na mistura,  $f_a$  e  $f_b$ , 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  $\beta$ ,  $cmc_a$ ,  $cmc_b$  e  $X_a$  são conhecidos para uma dada  $\chi_a$ , a cmc da solução mista pode ser calculada através da equação 4. Para misturas com um comportamento ideal,  $\beta = 0$  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:

$$X_a^2 \ln [\chi_a cmc / X_a cmc_a] = (1-X_a)^2 \ln [\chi_b cmc / (1-X_a) cmc_b] \quad (5)$$

Os valores de  $X_a$  assim obtidos quando substituídos diretamente na equação 6 permite-nos obter um valor médio para o parâmetro de interação  $\beta$ .

$$\beta = \{ \ln (cmc \chi_a / X_a cmc_a) \} / X_b^2 \quad (6)$$

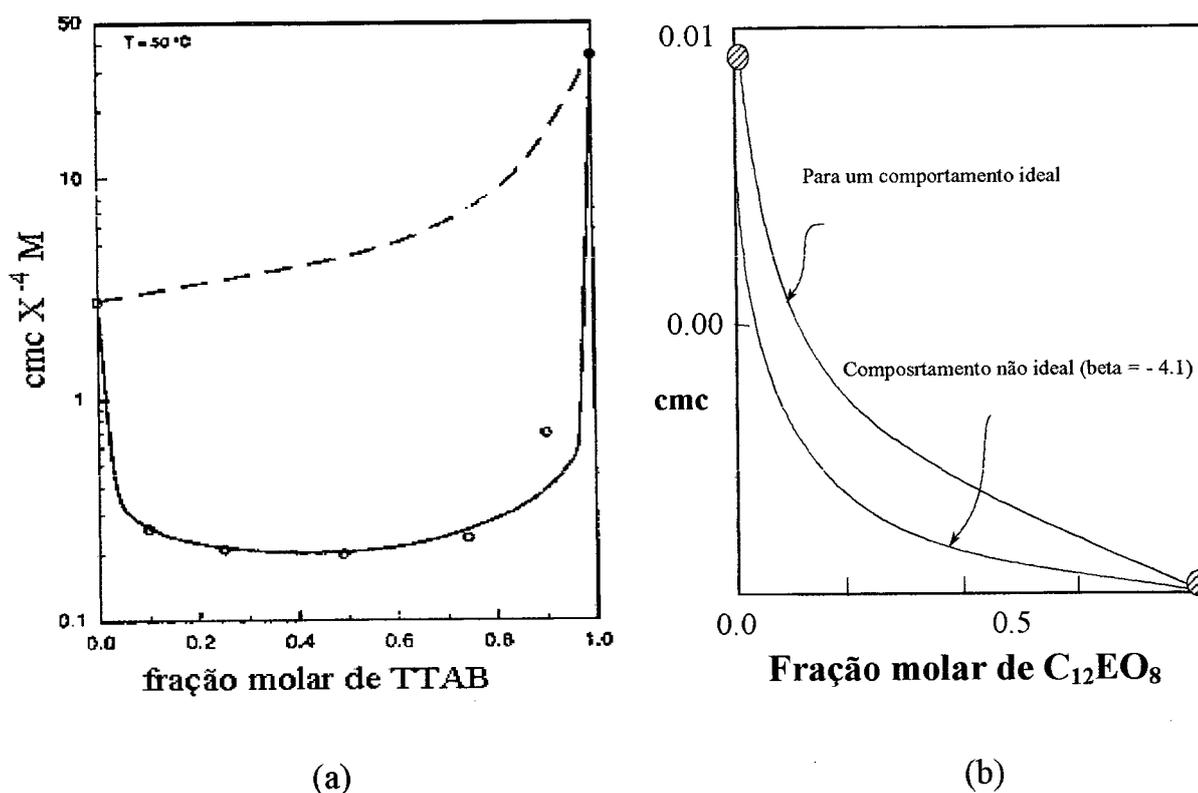
Conhecendo-se  $X_a$  e  $\beta$  e a equação 4, pode-se então calcular os valores de cmc para as soluções mistas.

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  $\beta$ . Então o modelo pode prever o equilíbrio entre, monômero e micela, na concentração micelar crítica, para qualquer outra composição micelar do sistema. [21]

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.[19, 20-25] Os valores médios de  $\beta$  encontrados na literatura para experimentos realizados em temperaturas ambiente e sem adição de eletrólitos, são de  $-2,7$  para sistemas catiônicos/não iônicos,  $-3,4$  para aniônicos/não iônicos.[19]

A justificativa para a teoria, está baseada na observação de que um simples valor de  $\beta$  é suficiente para ajustar os dados, para uma larga variação da composição de misturas. 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  $\beta$  determinados independentemente em sistemas binários. 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.[19-20]

Na *figura 3* encontram-se dois exemplos para desvios negativo da idealidade ( $\beta < 0$ ), (a) ilustra o gráfico de cmc da mistura (brometo de tetradecil trimetil amônio TTAB e hexadecil benzeno sulfonato de sódio) versus fração molar de TTAB, na qual os pontos experimentais de cmc da mistura são representados por ( $\circ$ ), sendo que a linha sólida é prevista pelo modelo de micela mista não ideal, e as linhas pontilhadas correspondem à previsão para mistura ideal. (b) mostra o desvio da idealidade, no gráfico da cmc da mistura (dodecil sulfato de sódio e octanoetilenoglicol dodecileter  $C_{12}EO_8$ ) versus fração molar de  $C_{12}EO_8$ . [26]



**Figura 3:** (a) gráfico das cmc da mistura versus fração molar de TTAB (b) gráfico das cmc da mistura versus fração molar de  $C_{12}EO_8$ .

### 1.2.1 Aplicações

Dentro das aplicações das soluções mistas de surfactantes pode-se mencionar alguns usos como anestésicos locais derivados de surfactantes catiônicos na forma de aminas terciárias [27], aplicação em cromatografia eletrocinética [28]; novos materiais de látex com mistura de surfactantes zwitterionicos [29]; estudo de adsorção de proteínas em superfícies sólidas de alimentos [30], estudos biológicos de proteínas mesentéricas [31] e na adsorção de lipídios [32]; formação de polímeros [33]; estudo de sistemas liotrópicos derivados de sistemas micelares (binários, ternários e quaternários) que são usados como modelos para estudo de cristais líquidos.[34] Aplicações de misturas de surfactantes, como meios micelares reacionais, por

exemplo; a hidrólise da fosfatotidilcolina [35]; a ciclização de íons 2-3 halopropiloxifenoxido, catalisada por micelas zwitterionicas e não aniônicas [36]; os estudos cinéticos de hidrólise em meio ácido e alcalino para modelos biológicos [37]; as reações bimoleculares com assistência nucleofílicas de surfactantes.[38-39]

Para nosso trabalho em particular é de interesse este último tópico, as reações que são possíveis efetuar em meio micelar tanto de surfactantes puros como em meio micelares mistos.

### 1.3 SISTEMAS MICELARES COMO AMBIENTE REACIONAL

Inúmeras reações orgânicas cujo mecanismo é bem conhecido em solução aquosa, têm sido estudados em meio micelar, sendo que os fatores mais importantes que afetam as velocidades das reações químicas são, a variação 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 a 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. As micelas foram denominadas de “micro-reatores” em analogia ao reator, recipiente adequado para propiciar reações químicas na industria.[40-43]

Variadas reações, (biológicas, bimoleculares etc.) tem sido alvo de diferentes estudos cinéticos, sendo que estas apresentam uma expressiva diferença de velocidade, quando realizadas em ambientes micelares, em relação a mesma reação realizada em meio aquoso, logo, podemos concluir, que existe uma catálise micelar.[41-43] A incorporação de um substrato em um sistema micelar, pode vir a causar mudanças nas propriedades das micelas do sistema como também no substrato, um exemplo específico disto é o observado na inclusão de um substrato hidrofóbico na micela, esta inclusão pode ocasionar de maneira geral um decréscimo na cmc do sistema.[44, 45]

O aumento de velocidade em reações bimoleculares, depende acentuadamente do grau de ligação do contra-íon à micela. Um exemplo, são as micelas que atraem contra-íons para sua superfície,  $H^+$  ou  $OH^-$ , e esses reagem com o substrato na camada de Stern. A frequência das colisões moleculares, aumentam como consequência da proximidade das espécies reagentes na interface micelar. No caso onde as micelas solubilizam o substrato mas repele o contra-íon ou não o atraem de forma efetiva, os reagentes são separados e como resultado a reação é inibida.[38, 39, 46]

O estudo das variações na velocidade de reação num sistema micelar, são de extrema importância para o desenvolvimentos de novas tecnologias.

A catálise química em especial, tem um papel fundamental em diferentes áreas, tal como nas reações bimoleculares de esteres e anidridos.[6] Um exemplo mais específico disto são os estudos biológicos de enzimas, que são catalisadores biológicos que aceleram grandemente a velocidade de reações químicas, assim como protease BPN a qual catalisa internamente a ligação peptídicas na hidrólise de proteínas, acelerando a velocidade de reação ate  $10^9$  vezes.[47]

Importantes modelos cinéticos descritos para tratar quantitativamente os dados de catálise em meio micelar, podem ser encontrados nos trabalhos de Menger e Potnoy [48], Bunton [46], Berenzin e colaboradores [49], Romsted [50] e Quina e Chaimovich.[51] Os modelos baseiam-se de forma geral, na distribuição efetiva dos reagentes entre as pseudofases aquosas e micelar. Berezin e colaboradores foram os idealizadores do *modelo da pseudofase*.

No esquema 1, é ilustrado o modelo de reação micelar, a reatividade em solução é expressa pela soma das contribuições das reações que ocorrem em ambas pseudofases.



A distribuição do substrato entre as duas pseudofases, micelar e aquosa, é descrita por uma simples constante de ligação,  $K_s$ , descrita na equação 8.

$$K_s = \frac{[S_m]}{[S_w][D_n]} \quad (8)$$

Onde

$D_n$  = refere-se a concentração total de surfactante micelizado

#### 1.4 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.

Uma vez que a incorporação do substrato na micela é essencial para que ocorra o processo catalítico, a concentração em cada pseudofase pode ser descrita por um coeficiente de partição para as espécies neutras e pela constante de troca iônica para as reações envolvendo íons.[52] Para promover catálise é necessário aumentar a hidrofobicidade do catalisador e do substrato ou alternativamente ligar o reagente catalisador covalentemente na superfície micelar.[53]

Surfactantes contendo grupos reativos junto ao grupo polar, formam agregados micelares chamados de *micelas funcionais*. Nestas micelas com o substrato totalmente incorporado, a velocidade da reação aumentará com o aumento da fração molar do surfactante funcional na micela.[52-53]

Surfactantes com grupo polar, imidazol e carboxilato, formam micelas funcionais, as mesmas já foram estudadas como eficientes reagentes nucleofílicos, em reações tais como: desfosforilação [54-58], desacetilação [44], substituição e adição nucleofílica.[18,38,39]

## 1.6 OBJETIVOS

Embora as reações orgânicas em meios micelares tenham sido extensivamente estudadas desde muitos anos, o efeito catalítico de micelas mistas tem sido pouco investigado.

Dando continuidade as pesquisas anteriores desenvolvidas pelo *Núcleo de Catálise e Mecanismo de Reações Orgânicas*, serão apresentadas as síntese dos surfactantes decilmalonato dissódico (DMD), tetradecilmalonato dissódico (TMD), N-dodecil-N-N-dimetilamôniobutanosulfonato (SB4-12), decilformamida (DFA), bem como o estudo catalítico de micelas mistas na reação de hidrólise do anidrido benzóico ( $Bz_2O$ ).

Para realizar o presente trabalho foram planejadas as seguintes ações:

- Síntese de surfactantes aniônicos, derivados do ácido malônico.
- Formilação de mono alquilaminas, para obtenção de um surfactante neutro.
- Síntese da sulfobetaina (SB4-12).
- Estudar e caracterizar as propriedades físicas e químicas dos agentes tenso ativos sintetizados e dos sistemas mistos usados.
- Determinação da concentração micelar crítica e do grau de ionização dos sistemas micelares misto e puros, usando técnicas condutivimétricas, tensiométricas etc.
- Investigar o efeito da concentração dos surfactantes iônicos (DMD e TMD como de suas misturas com SDS e SB3-14), na reação de hidrólise básica do anidrido benzóico ( $Bz_2O$ ).
- Estudar a mistura do surfactante não iônico (DFA, em SDS ou SDOD), na reação de hidrólise básica do anidrido benzóico ( $Bz_2O$ ).
- Estimar o pH na superfície micelar.

## **CAPÍTULO II**

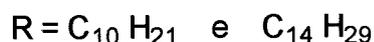
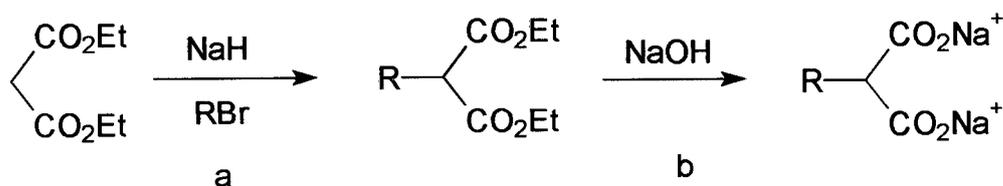
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 1 SÍNTESE

#### 1.1 Sínteses dos surfactantes Aniônicos

##### Síntese do decilmalonato dissódico (DMD) e tetradecilmalonato dissódico (TMD)

A síntese do DMD como também a do TMD é fundamentada na reação entre o éster malônico com um equivalente de base (NaH), resultando na remoção de um hidrogênio  $\alpha$ . O ânion nucleofílico reage via  $S_N2$ , com um haleto de alquila (brometo decano ou brometo tetradecano), fornecendo o éster alquilado, que posteriormente pode sofrer uma hidrólise básica sem descarboxilação.[59]



#### Esquema II

A confirmação estrutural dos agentes tensoativos DMD e TMD foi evidenciada por espectroscopias de RMN e IV, assim, o espectro de RMN  $\text{H}^1$ , *figura 4*, mostra em ambos os casos um triplete em 3,35 ppm correspondente aos prótons metínico acoplado com os prótons da metilena da cadeia alifática, indicando que houve monoalquilação, além de apresentar outros sinais característicos do éster alquilado. Na *figura 5*, o RMN  $\text{H}^1$  mostra os deslocamentos químicos diferentes, que caracterizam o sal formado, isento de qualquer vestígio de éster alquilado, pela ausência dos sinais correspondente ao grupo etila, quarteto em 4,2 ppm e triplete em 3,35 ppm.

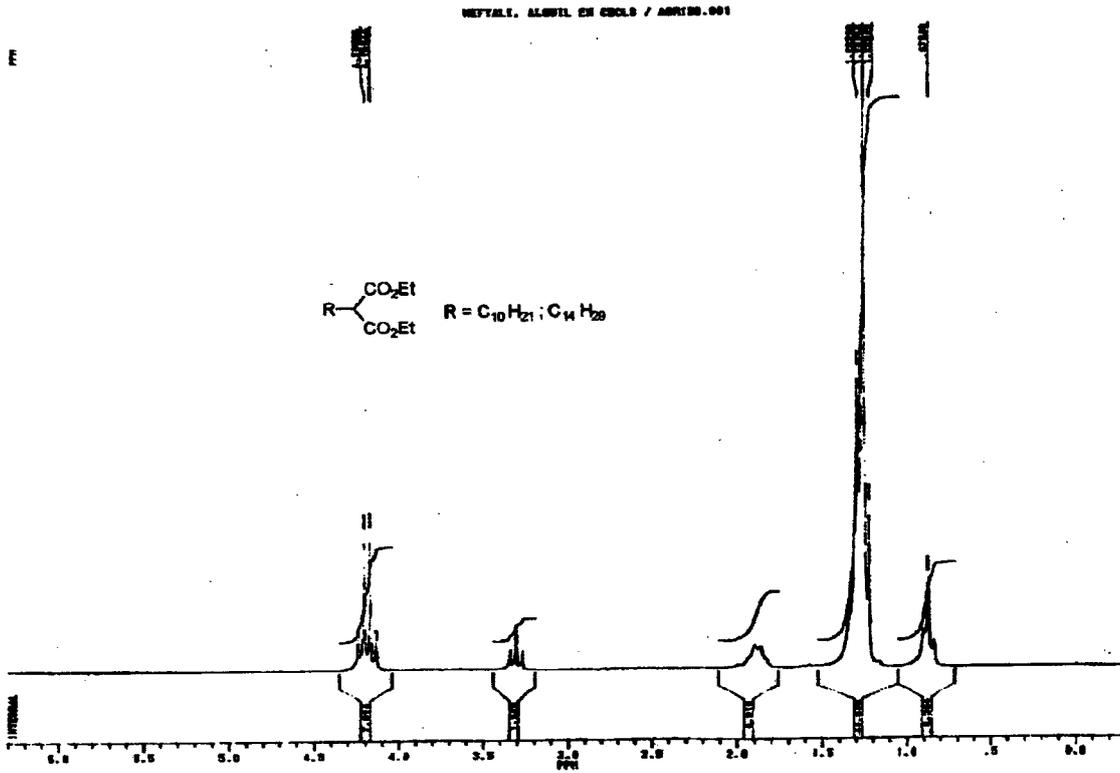


Figura 4: Espectro de RMN  $\text{H}^1$  do éster alquilado em solvente  $\text{CDCl}_3$ .

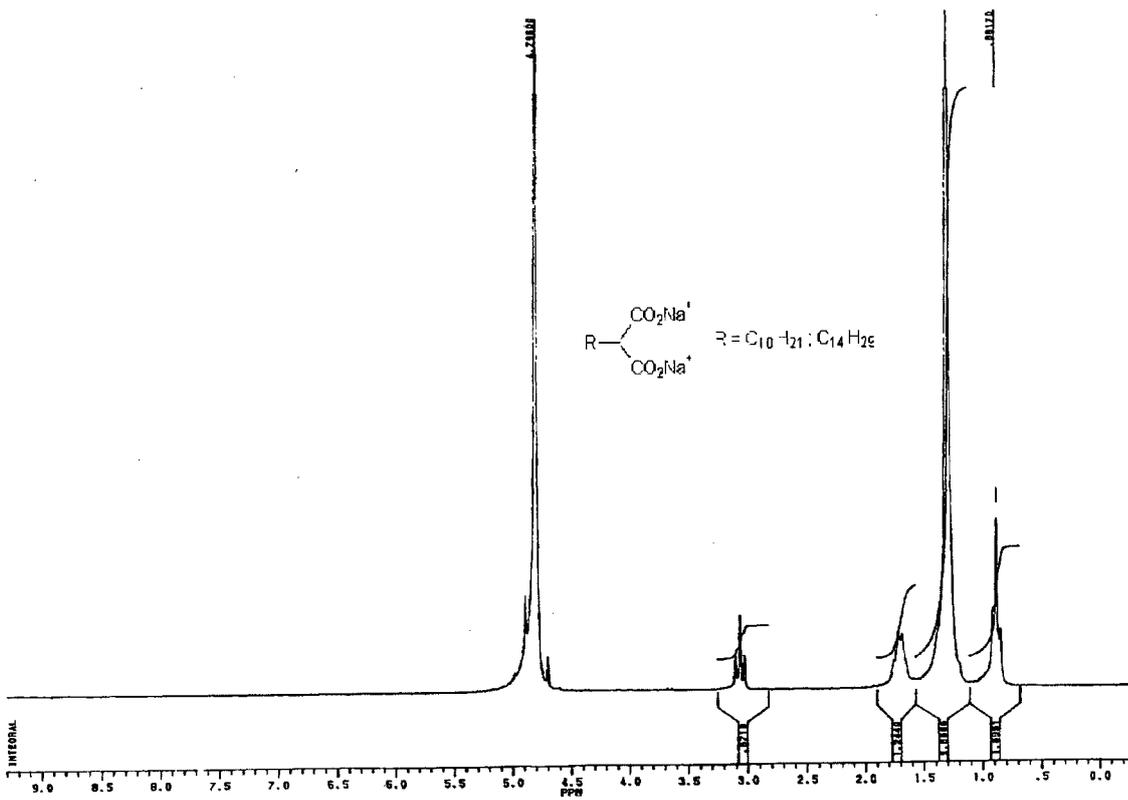
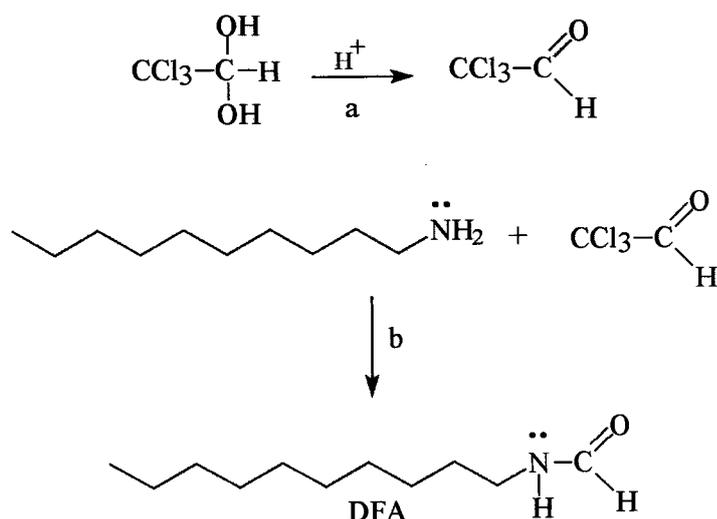


Figura 5: Espectro de RMN  $\text{H}^1$  para o DMD e o TMD, em solvente  $\text{D}_2\text{O}$ .

## 1.2 Síntese da decilformamida (DFA)

A reação de formilação da decilamina é baseada no uso da técnica descoberta por Hofmann (1872) [60], pela qual é possível reagir energeticamente o cloral com uma amina primária (decilamina) através de uma reação de adição nucleofílica, representada no esquema III.

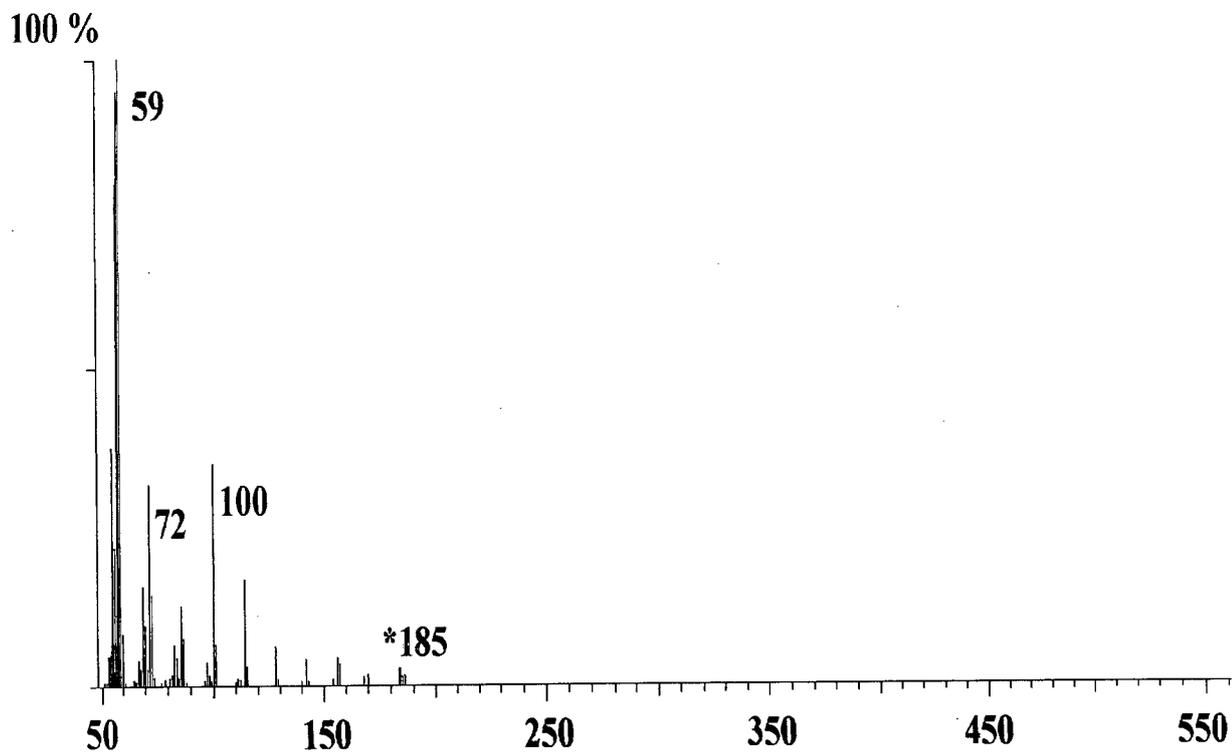


Esquema III

A confirmação estrutural da decilformamida foi evidenciada por espectroscopia de RMN, IV, de massa e cromatografia gasosa. Assim, o espectro obtido de RMN  $^1\text{H}$ , mostra um sinal alargado que corresponde ao próton do nitrogênio em 7,4 ppm, um triplete de dublete em 3,0 ppm correspondente ao acoplamento do hidrogênio da metilena com N-H, além dos outros sinais característicos de amidas. No infravermelho é observada a ausência da banda de amina primária, mostrando-se uma banda característica da carbonila de amidas em  $1682\text{cm}^{-1}$ .

A pureza foi comprovada pelo espectro de massa, na *figura 6*; que apresentou o pico base  $m/z = 59$  (que corresponde ao rearranjo de MacLafferty, característicos de amidas) [61], o íon molecular obtido foi  $m/z 185$  que corresponde ao peso molecular da decilformamida. A *figura 7*, mostra o cromatograma do DFA, apresentando

somente um sinal indicando a presença de um único produto, isento de qualquer vestígio de impureza, particularmente do reagente de partida decilamina, a qual pode influenciar de forma muito apreciável os dados cinéticos, já que as amins sabidamente, podem apresentar efeitos de catálise nas reação de hidrólise de anidridos.



**Figura 6:** Espectro de massa da decilformamida.

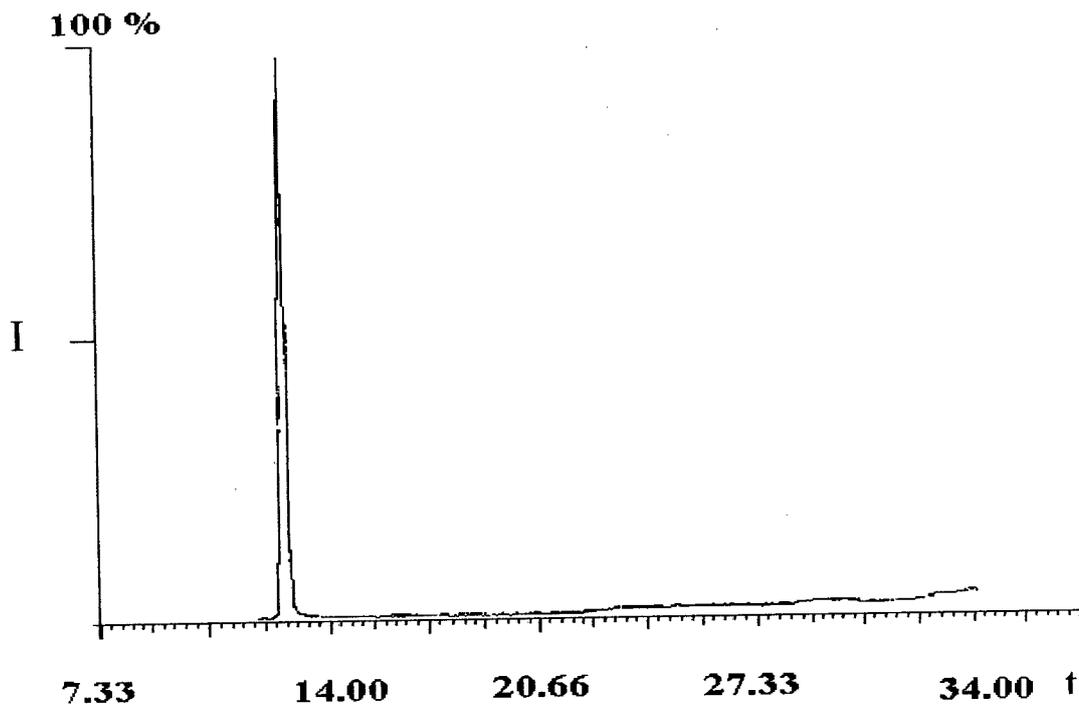
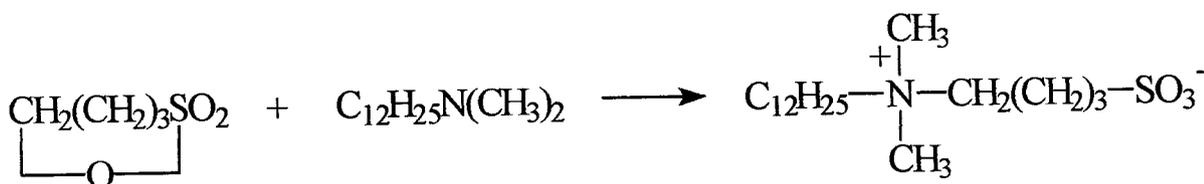


Figura 7: Cromatograma da decilformamida (Intensidade vs tempo de retenção)

### 1.3 Síntese da N-dodecil-N-N-dimetilamonibutanosulfonato (SB4-12)

As síntese da sulfobetaina SB4-12 (surfactantes zwitterionicos), foi realizada reagindo a butano sultona com a alquilamina terciaria N,N-dimetildodecilamina em meio aquoso, etanol-água.[62,63]



#### Esquema IV

A confirmação estrutural da sulfobetaina SB4-12 foi evidenciada por espectroscopia de RMN e IV, assim, o espectro de RMN  $^1\text{H}$ , mostra em 3,38 ppm um multiplete correspondente as metilenas ligadas diretamente ao nitrogênio, e em 3,15

ppm, sinal que corresponde as metilas ligadas ao nitrogênio, além dos outros sinais característicos da sulfobetaína. No infravermelho é observada a banda que corresponde ao grupo sulfonato em  $1190\text{ cm}^{-1}$  e a banda do nitrogênio quaternário em  $1422\text{ cm}^{-1}$ .

## 2 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

### 2.1 Concentração Micelar Crítica – cmc

#### 2.1.1 – cmc dos surfactantes DMD e TMD

O valor de cmc para o decilmalonato dissódico (DMD), foi obtido através dos métodos condutivimétricos e tensiométricos, à temperatura de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

O método tensiométrico usado permitiu realizar medidas experimentais com um alto grau de precisão, fornecendo valores de tensão superficial.

A descontinuidade ou mudança na curva do gráfico de medidas de condutividade específica ( $1/\text{mS}$ ) versus concentração de surfactante (DMD), permite que o valor de cmc seja determinado, (tabela 2).

O valor de grau de ionização ( $\alpha$ ) determinado para o surfactante decilmalonato dissódico (DMD), foi obtido através dos coeficientes angulares das retas ( $S_2$  e  $S_1$ ) do gráfico de condutância específica versus concentração molar, usando a equação simplificada de Lianos & lang [64], equação 9,  $\alpha$  igual 0,52.

$$\alpha = S_2 / S_1 \quad (9)$$

A *figura 8*, mostra a variação da tensão superficial (dinas/cm) em função do logaritmo da concentração de surfactante (DMD ou TMD), a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este gráfico mostra um ponto de quebra, que é indicativo do início do processo de micelização, correspondente a cmc dos surfactantes.

Os valores de cmc determinadas para os surfactantes decilmalonato dissódico e tetradecilmalonato dissódico (TMD), encontram-se na tabela 2. Na qual também são apresentados os respectivos valores de tensão superficial dos surfactantes, na concentração micelar crítica, e a área superficial por molécula de surfactante (que é fornecida automaticamente pelo tensiômetro usado).[65]

Através do conceito de parâmetro de empacotamento (P), introduzido por Tanford [66] e Israelachvili [67], 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  $1/3 < v / la < 1/2$ , micela na forma de discos, vesículas ou bicamadas quando  $1/2 < v / la < 1$  e micelas inversas para  $v / la > 1$ .

$$P = v / l a \quad (10)$$

**Tabela 2:** Valores de tensão superficial, concentração micelar crítica (cmc), volume da cadeia hidrofílica, comprimento da cadeia totalmente estendida, área superficial ocupada por molécula de surfactante e parâmetro de empacotamento para os tensoativos DMD e TMD.

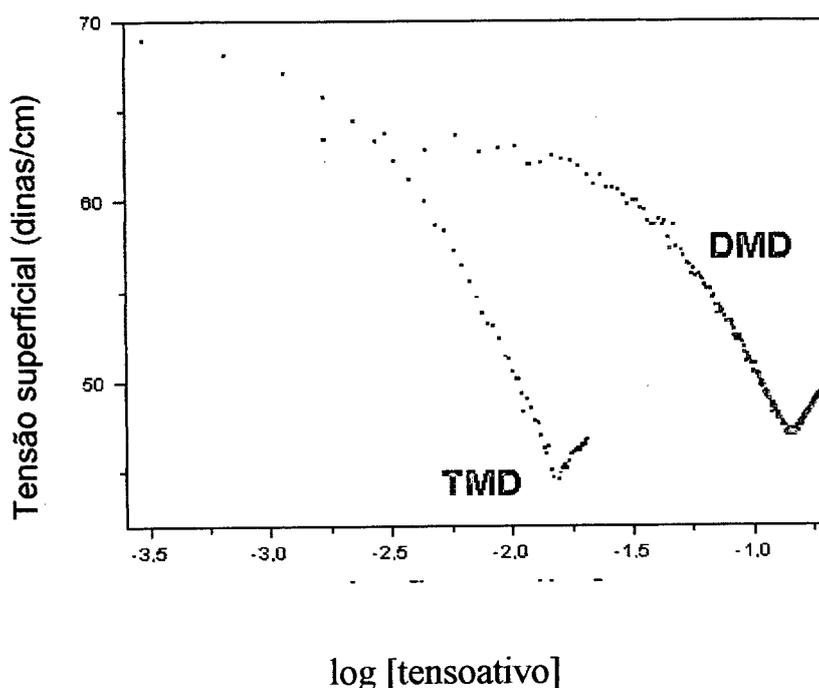
	DMD	TMD
Tensão superficial (dinas/cm)	46,80	44,4
cmc x 10 <sup>-3</sup> M método tensiométrico	139,32	15,49
cmc x 10 <sup>-3</sup> M método condutivimétrico	136,0	-----
Área superficial por molécula de surfactantes (nm <sup>2</sup> )	0,370	0,382
$v$	0,2964	0,404
$l$ (nm <sup>3</sup> )	1.419	1.925
Parâmetro de empacotamento (P)	0,56	0.55

Os valores das concentrações micelares críticas dos tensoativos puros DMD e TMD encontrados, são comparáveis aos valores de cmc obtidos por diferentes métodos e informados por Mukerjee e Mysels.[9]

Comparando os valores de cmc entre os surfactantes puros, observa-se que a cmc do TMD é aproximadamente dez vezes menor que a concentração micelar crítica do DMD. Essa diminuição pode ser explicada pelo aumento da região hidrofóbica, ou seja, ao aumento da cadeia alifática do surfactante.

Os valores encontrados de áreas superficiais por molécula de surfactante, para os tensoativos DMD e TMD, foram praticamente o dobro do encontrado para o dodecanoato de sódio (SDOD)  $0,195 \text{ nm}^2$ . [39] Estes valores indicam que os dois carboxilatos (grupo hidrofílico), do DMD e TMD, diminuem efetivamente a eficiência de empacotamento dos surfactantes. Os valores do parâmetro de empacotamento encontrado para o DMD e TMD (56 e 55 respectivamente), mostraram estar no limite do valor intermediário que prevê a formação de micelas ou vesículas. No caso do SDOD o valor de 0,11 encontrado para a razão  $v / la$  indica a formação de micelas esféricas. Groots *et al.* [68], trabalharam com o ácido e o sal dissódico de 2-4-butiloctil malônico (com  $P = 0,7$ ) e observaram por microscopia eletrônica de alta resolução que o mesmo forma microvesículas, baseando-se nisso é possível considerar que os surfactantes DMD e TMD, com um único grupo hidrofóbico (cadeia com 10 e 14 hidrocarbonetos respectivamente) sejam formadores de micelas somente.

Os valores experimentais de áreas superficiais por molécula de surfactante do DMD e TMD, estão de acordo com o trabalho de Groots [68], no qual o surfactante do ácido 2-4-butiloctil malônico tem uma área superficial de  $0,43 \text{ nm}^2$ .



**Figura 8:** Gráfico de tensão superficial em função do logaritmo da concentração dos surfactantes puros, DMD e TMD, a pH 9,0 e pH 9,5, respectivamente a 25 °C.

### 2.1.2 – cmc do sistema micelar formado por SB4-12

O valor de cmc obtido por medidas de tensão superficial para o surfactante N-dodecil-N-N-dimetilamonibutanosulfonato (SB4-12), foi de  $3,96 \times 10^{-3}$  M, esse valor é menor que o valor de cmc da sulfobetaina N-dodecil-N-N-dimetilamonio propanosulfonato (SB3-12) com valor de  $9,4 \times 10^{-3}$  M [39], isto sugere, que um aumento no número de metileno (ou grupo espaçador) entre o nitrogênio quaternário e o grupo sulfonato das sulfobetainas, traz como consequência o aumento do caráter hidrofóbico e a diminuição da concentração micelar crítica, sugerindo um aparente aumento do momento dipolar entre as cabeças hidrofílicas do surfactante zwitterionico.

Chevalier e outros [69], estudaram a influência exercida na cmc dos surfactantes zwitterionicos chamados de fosfobetainas, com o aumento do número de

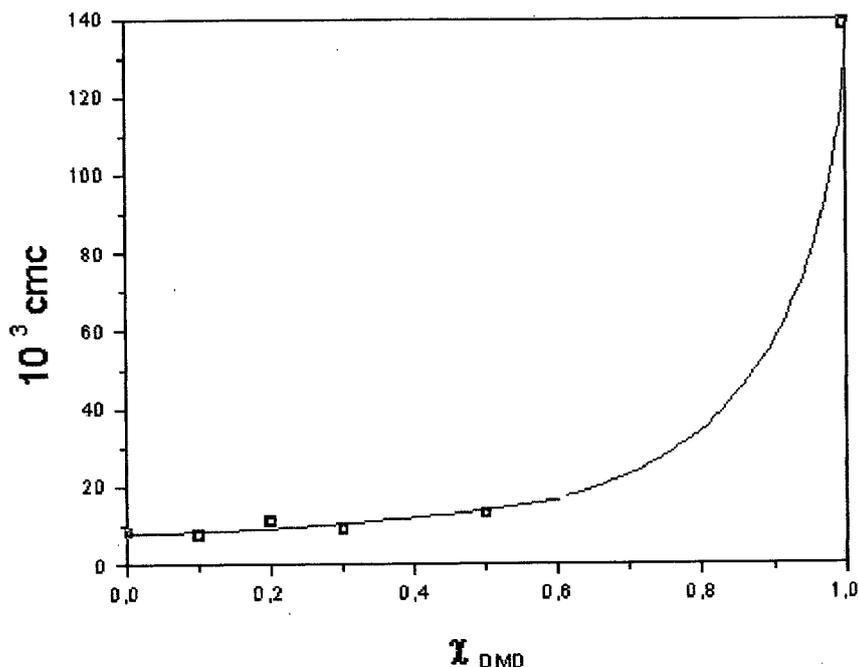
metileno na cadeia intermediária (grupo espaçador), observaram que a medida que incrementa o número de metilenas, a cmc passa por um máximo correspondente ao grupo espaçador com 4 carbonos, o momento dipolar causado pelo aumento do número de metilenas na região, entre o nitrogênio quaternário e a cabeça fosfato, foi atribuído ao fato da falta de linearidade na cadeia hidrocarbonada do grupo espaçador, demonstrando que a partir de 4 carbonos a cadeia torna-se flexível, com a possibilidade da formação de um *par iônico*.

### 2.1.3 – cmc para as misturas de SDS e DMD

Os valores de cmc para a mistura de surfactantes DMD e SDS, foram obtidos por métodos tensiométricos, e graficados em função da fração molar de DMD, *figura 9*. O gráfico mostra um comportamento ideal para o sistema misto, com um perfeito ajuste entre os valores de cmc experimentais e aqueles estimados através da equação 1 referente a misturas ideais, este último está representado pela curva traçada onde estão contidos os pontos das cmc determinadas experimentalmente.

O comportamento ideal da mistura de DMD e SDS, indica que ambos surfactantes, são de natureza semelhantes, nos quais os microambientes onde se localizam os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na micela mista, são semelhantes àqueles das micelas dos componentes puros.

Misturas semelhantes com comportamento ideal, são encontrados também quando é misturado o surfactante SDOD com dodecilsulfato de sódio (SDS).[38] Scamehorn [19], descreve de forma ilustrativa outras misturas com comportamentos ideais, tais como: mistura binária formada por decilsulfato de sódio e dodecilsulfato de sódio (SDS).



**Figura 9:** Efeito da concentração micelar crítica,  $\text{cmc}$ , em função da variação da fração molar de DMD,  $\chi_{\text{DMD}}$ , para misturas de surfactantes de SDS e DMD, onde  $[\text{SDS}] + [\text{DMD}] = 0,5 \text{ M}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , a  $\text{pH} \cong 9,0$ ,  $\text{cmc}$  experimentais ( $\square$ ), curva teórica (---) da equação 1.

#### 2.1.4 – $\text{cmc}$ das mistura mista formado por TMD e SB3-14

Na *figura 10*, é ilustrada a variação do  $\log \text{cmc}$  em função da fração molar de DMD para as misturas de SB3-14 e TMD, neste tipo de mistura de surfactantes, observa-se um desvio negativo da idealidade na linha cheia estão contidos os valores das  $\text{cmc}$  experimentais, a linha pontilhada representa o comportamento esperado para as misturas ideais.

O tratamento teórico dos dados foi realizado através da substituição dos valores de  $\text{cmc}$  experimentais na equação básica do modelo desenvolvido por Rubingh [21], previamente descrito no capítulo I, usando métodos iterativos.

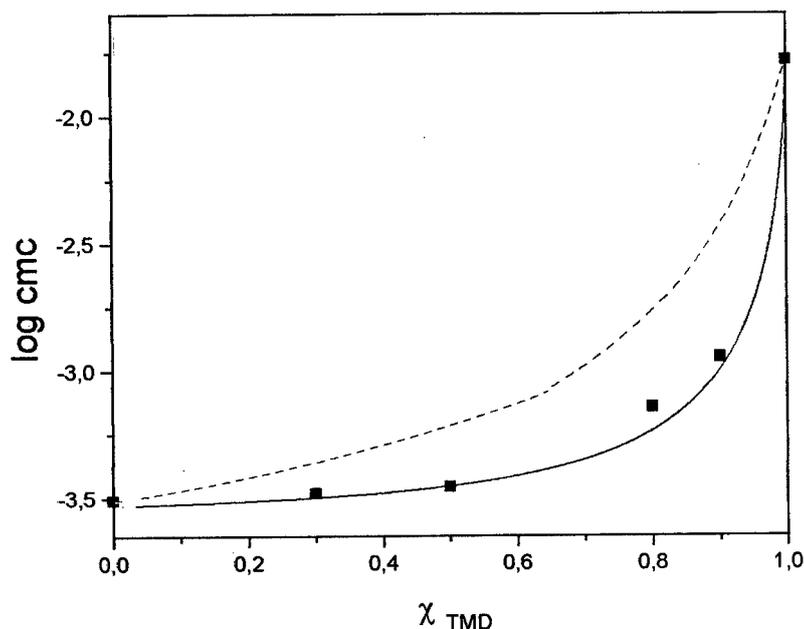
O valor para o parâmetro de interação molecular médio ( $\beta$ ), que propiciou o melhor ajuste foi de  $-10,77$ . O elevado valor negativo do parâmetro  $\beta$ , indica uma forte interação atrativa, que é atribuído a fortes interações entre o nitrogênio quaternário positivo da sulfobetaina e os grupos carboxilatos do tetradecilmalonato dissódico.

A não idealidade deste tipo de mistura é relatada na literatura, onde são encontrados diferentes exemplos de misturas de surfactantes zwitterionicos, suportados por dados de RMN  $^1\text{H}$  [70,71], ilustrados na tabela 3.

**Tabela 3:** Valores de  $\beta$  para diferentes misturas de surfactantes.

Mistura surfactantes	$\beta$
SB3-12 e SDS	-5,6
SB3-12 com deciloxietileno-2-sulfonato (SDOS)	-3,8
SB3-14 com brometo de dodeciltrimetilamonio (DOTAB)	-1,2
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ ( $\text{C}_{12}\text{BMG}$ ) com DOTAB	-4,99
$\text{C}_{12}\text{BMG}$ com SDS	-5,16

Os variados valores de  $\beta$  refletem diferenças nas interações entre os grupos hidrofílicos para cada sistema binário.



**Figura 10:** Valores de cmc em função da fração molar de TMD, para a mistura de [SB3-14] + [TMD] = 0.1 M, a  $pH \cong 9,5$ , em tampão borato de sódio 0.01 M, (■) dados experimentais, (--) previstos para misturas ideais, (—) previsto pela teoria regular para um  $\beta = -10,77$ .

### 2.1.5 – cmc para as misturas de DFA em SDS 0,1 M

Os valores de cmc determinados por medidas de condutividade específica para as misturas SDS/DFA, estão contidos na tabela 4. Na análise dos dados, observa-se um decréscimo na cmc a medida que diminui a fração molar de SDS, e o aumento do grau de ionização ( $\alpha$ ). Tanto a diminuição de cmc, como o aumento do grau de ionização é causado pelo aumento no conteúdo de surfactante não iônico na micela. Conseqüentemente, reduzindo a força impulsora para ligações de contra-íons sódio.

Uma micela mista formada por um surfactante iônico e um não iônico, requer uma composição mínima em surfactante iônico para fornecer na micela, uma densidade de carga necessária para adsorver contra-íons e formar a camada de Stern.[72] De forma geral a transição de uma micela iônica para uma não iônica se refletirá em suas propriedades de condutividade específica.[50,72,73]

Conforme os dados obtidos de cmc pode-se então supor que o DFA funciona como um aditivo tensoativo, diminuindo a repulsão na superfície micelar dos grupos sulfatos do SDS favorecendo a micelização.

O aumento no grau de ionização  $\alpha$  encontrado com aumento da fração molar de DFA, indica uma semelhança de comportamento no estudo ilustrado na literatura [74], no qual o enriquecimento de butanol na micelização de SDS causa incremento no  $\alpha$  e uma diminuição na cmc. O butanol nestes casos é considerado como um “cosurfactante”. [74]

**Tabela 4:** Valores de concentração micelar crítica (cmc) e de grau de ionização ( $\alpha$ ) em função da fração molar ( $\chi_{\text{SDS}}$ ) de SDS em mistura de DFA em  $[\text{SDS}] = 0,1 \text{ M}$ .

$\chi_{\text{SDS}}$	$10^3 \text{ cmc M}$	$\alpha$
1,0	7,5	0,4
0,95	4,77	0,58
0,83	3,82	0,67
0,74	1,86	0,73
0,69	1,17	0,7
0,58	1,7	0,69

## 2.2 pH aparente (pH<sub>ap</sub>)

As micelas podem fornecer microambientes variados para diferentes partes estruturais da molécula do substrato solubilizado. Isto permite projetar a síntese de substratos que possuam determinadas características estruturais complementares daquelas existente nas micelas. Como no caso 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 brometo hexadeciltrimetilamonio (CTABr).[75]

Da mesma forma, solutos anfílicos como o 1-dodecil-4-piridinoaldoxima (DPA) será orientado com sua porção polar na superfície micelar e sua porção não polar na região hidrofóbica da micela, e o sítio de localização da porção protoprotica do indicador ácido-base corresponde ao microambiente interfacial da micela.

O indicador ácido-base DPA, com a qualidade de ser o suficientemente hidrofóbico para se incorporar na micela, e ser sensível a pequenas variações de pH do meio, a mesma mantém um equilíbrio entre a forma protonada e a desprotonada:



Este equilíbrio pode ser acompanhado por meio de espectroscopia de UV-VIS, refletindo de forma direta as propriedades da região onde encontra-se a sonda. (uso da equação 11).

$$\text{pH}_{\text{ap}} = \text{pK}_a + \log \left\{ \frac{A_{\text{DPA}^-} - A_{(\text{DPA} \rightleftharpoons \text{DPA}^-)}}{A_{(\text{DPA} \rightleftharpoons \text{DPA}^-)} - A_{\text{DPA}}} \right\} \quad (11)$$

Admitindo-se que a presença de DPA, bem como do íon DPA<sup>-</sup> pode ser usado como indicador da distribuição do íon OH<sup>-</sup> na micela. Espera-se que esta consideração seja verdadeira, devido a baixa concentração da sonda (10<sup>-5</sup> M) em relação a alta concentração de surfactante utilizada.

Para determinação dos pHap na superfície das micelas formadas pelas misturas de TMD e sulfobetaina SB3-14, como também dos surfactantes puros, foram admitidas as seguintes considerações: i) o pKa do indicador na micela é igual ao pKa do indicador em solução aquosa; ii) não foram consideradas quaisquer interações que possam afetar suas constantes de acidez intrínsecas, ou produto iônico da água.

### 2.2.1 pHap dos surfactantes aniônicos DMD e TMD

Os pH aparentes na superfície micelar dos surfactantes decilmalonato dissódico como do tetradecilamalonato dissódico, apresentaram valores inferiores ao pH da solução tamponada, pH = 9,0 para soluções de DMD e pH = 9,5 para soluções de TMD.

Assim, para as soluções com surfactante DMD, obteve-se valores de pHap que variavam de (7,0 – 7,4) dependendo da faixa de concentração (0,25 – 0,45) M, e a variação de pHap nas soluções com surfactante TMD em diferentes concentrações (0,1 M – 0,01 M), manteve-se em valores muito próximos de 7,0.

### 2.2.2 pHap do sistema misto TMD/SB3-14

As variações nas razões de concentração das formas desprotonadas ( $DPA^-$ ) e protonadas (DPA), para as diferentes frações molares de TMD nas misturas entre TMD e SB3-14, seriam uma função apenas do conteúdo protônico na superfície da micela. Os valores de pH na superfície micelar, foram estimados pela equação 10.

Observa-se que na *figura 11* ocorre um aumento da fração molar ( $\chi_{TMD}$ ), no qual ocasiona um decréscimo da razão  $[DPA^-]/[DPA]$ . No espectro de absorção mostra o efeito das interfaces micelares formadas por TMD e SB3-14 sobre os espectros de absorção das espécies em equilíbrio,  $DPA \leftrightarrow DPA^-$ . Nota-se que na ausência de TMD, o espectro apresenta uma banda centrada em 360 nm (absorbância igual 0,5) que representa o espectro quando somente a forma desprotonada ( $DPA^-$ )

encontra-se na superfície micelar. Quando  $\chi_{\text{TMD}} = 1,0$  o espectro de absorção é típico da forma protonada (DPA), cuja banda aparece em 283 nm.

Para frações molares intermediárias, o aumento da fração molar de TMD na mistura resulta numa progressiva formação da forma protonada sobre as desprotonadas, acontecendo assim, uma diminuição da banda de 360 nm e conseqüentemente, ocorre um aumento na banda de 283 nm.

O enriquecimento no conteúdo de TMD na micela aumenta a densidade de carga negativa na superfície micelar. Portanto, diminuindo a concentração do íon  $\text{OH}^-$  devido a repulsão eletrostática deste com a superfície, o que provocando uma diminuição do pHap. Isto pode ser observado na *figura 12*.

Este comportamento é semelhante ao estudado na referência [39], o surfactante dodecanoato de sódio (SDOD) é misturado com as sulfobetainas das séries pares, (SB3-n) de 10 a 16, onde tais misturas, apresentavam diminuição no pHap à medida que aumentava-se a fração molar do surfactante aniônico dodecanoato de sódio.

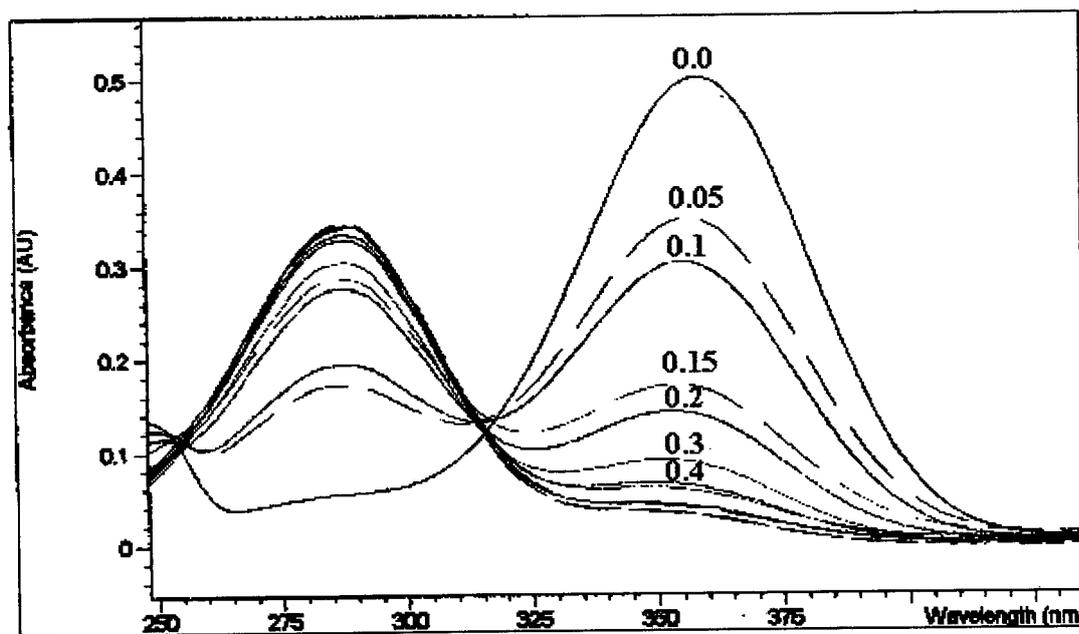
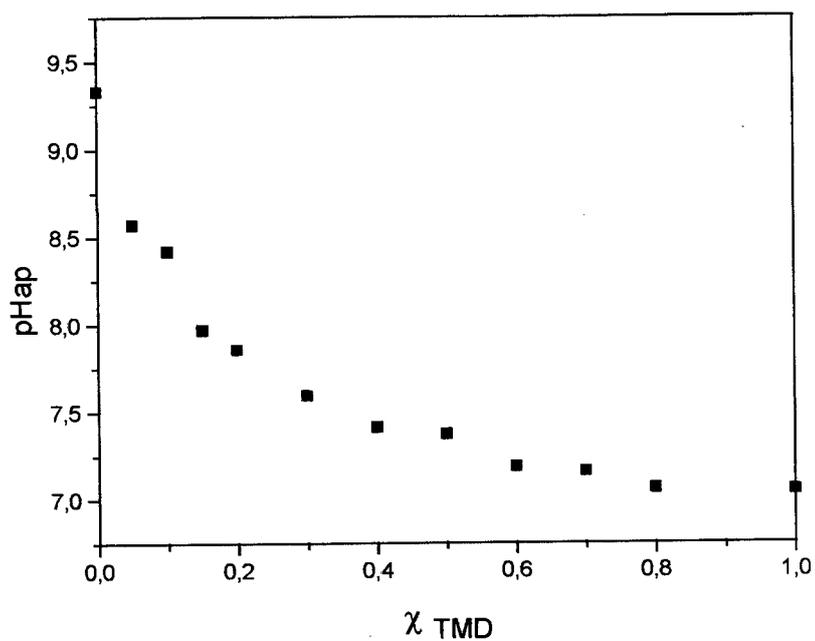


Figura 11: Efeito da variação da fração molar de TMD,  $\chi_{\text{TMD}}$ , sobre o espectro de absorção de DPA para misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD, onde  $[\text{TMD}] + [\text{SB3-14}] = 0,1 \text{ M}$  a  $25^\circ\text{C}$ , a  $\text{pH} = 9,52$  em tampão borato de sódio  $0,01 \text{ M}$ .



**Figura 12:** Efeito da variação de pH na superfície micelar, em função da fração molar de TMD,  $\chi_{TMD}$ , para misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD a 25 °C, a pH = 9,5 em tampão borato de sódio 0.01 M.

### 2.3 RESULTADOS CINÉTICOS

A reação de hidrólise do anidrido benzóico foi usada como modelo para avaliar a eficiência catalítica dos grupos funcionais (carboxilatos) de surfactantes decilmalonato dissódico (DMD) e tetradecilmalonato dissódico (TMD) em diferentes concentrações. Este efeito catalítico foi investigado também na presença de micelas mistas formadas : DMD/SDS, TMD/SDS.

Com o presente trabalho pretende-se fazer uma analogia com os estudos anteriores [38] e [39] realizados pelo grupo *Núcleo de Catálise e Mecanismos de Reações Orgânicas*, onde encontrou-se catálise nucleofílica em reações de ésteres e anidrido benzóico causada por grupos carboxilados do dodecanoato de sódio (SDOD) micelizado. Evidências de formação de pré-agregados micelares em concentração de SDOD abaixo da cmc também foi encontrado.[38]

A reação de hidrólise de anidridos sofre catálise básica específica [76] e também pode ser catalisada de forma semelhante aos ésteres por várias nucleófilos (fosfato, acetato, borato, etc), como foi comprovado, em décadas passadas por Johnson, Menger, Portnoy e outros [48, 76], conforme esquema de reação dado pela Figura 13.

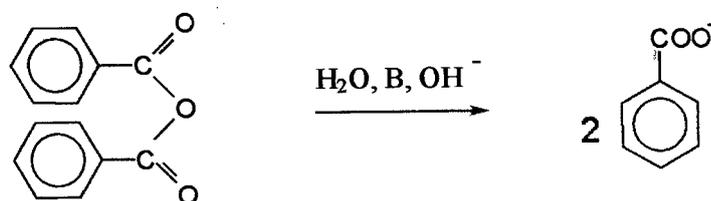
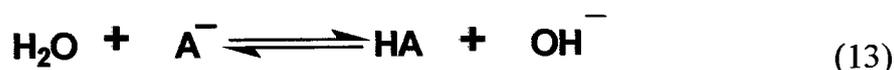
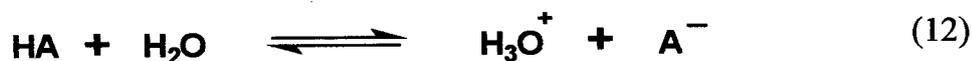


Figura 13: Esquema da reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ .

### 2.3.1 – Reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em água

A reação de hidrólise do anidrido benzóico pode ocorrer com catálise ácida e/ou básica geral ou nucleofílica e como consequência o mecanismo depende do pH do meio.[38-39]

Se considerarmos um éster como um substrato, S, sua reação de hidrólise em meio aquoso, na presença de ácidos ou bases, pode ser catalisada pelo íon hidrônio, por uma base conjugada qualquer A<sup>-</sup> ou (B:), pelo íon hidróxido ou até mesmo por um ácido fraco qualquer, HA, presente no meio reacional. Estas espécies se originam, segundo a teoria de Lowry-Bronsted, de reações com a água, conforme mostradas através das equações 12 e 13.



A velocidade desta reação de hidrólise, a qual pode ser catalisada por ácido ou base em presença de tampão, pode ser expressa pela equação 14.

$$V = k_{\text{obs}} [\text{Bz}_2\text{O}] \quad (14)$$

onde:

$$k_{\text{obs}} = k_o + k_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + k_B [\text{B}] + k_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + k_{\text{AH}} [\text{AH}] \quad (15)$$

Na equação 15,  $k_o$  refere-se a constante de velocidade de primeira ordem para a reação não catalisada ou hidrólise espontânea; os termos  $k_{\text{OH}^-}$ ;  $k_{\text{H}^+}$ ;  $k_B$ ;  $k_{\text{AH}}$  refere-

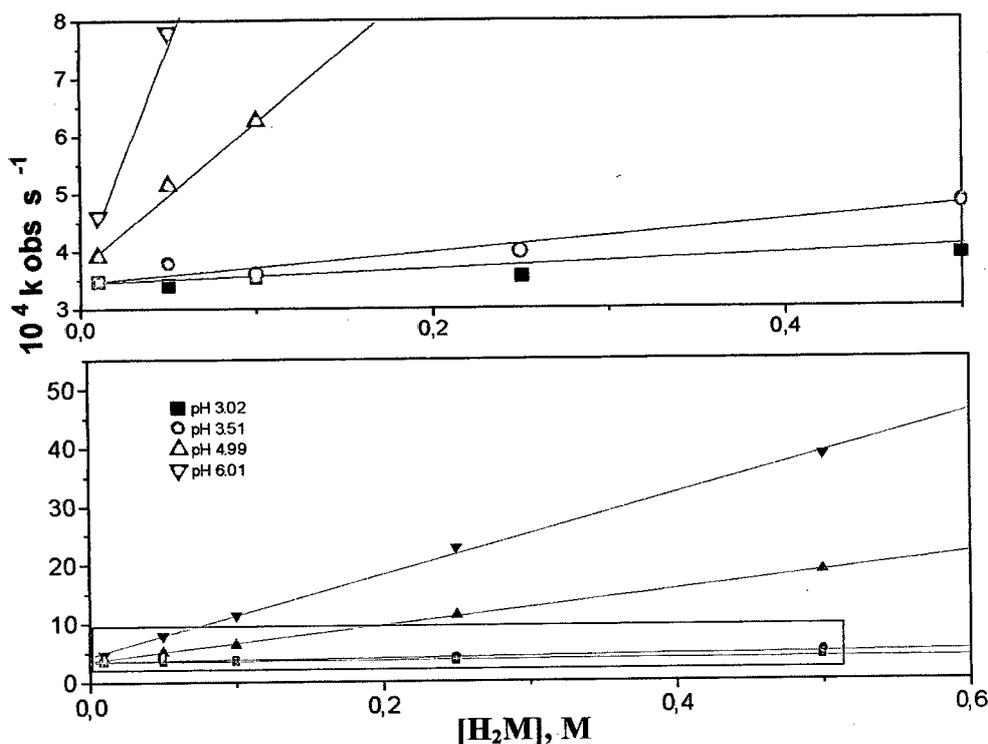
se às constantes de velocidade de segunda ordem para a reação catalisada por  $\text{OH}^-$  e  $\text{H}^+$  e pelas formas ácidas e básicas conjugadas do tampão, respectivamente.

Curvas de perfil de pH (kobs versus  $[\text{OH}^-]$  indica [38] que a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$  é fortemente catalisada por íons  $\text{OH}^-$  ( $k_{\text{OH}} = 320 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), em valores acima de 6,5, indica uma catálise básica específica.

Johnson [76] através de estudos do efeito isotópico do solvente ( $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1,477$ ) sugere que a reação de hidrólise do anidrido benzóico sofre catálise nucleofílica por íons acetatos ( $k_{\text{Ac}^-} = 4,23 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

A presença de catálise ácida geral e/ou básica geral ou nucleofílica para uma determinada reação, conforme equação 15, pode ser verificada experimentalmente mantendo-se o pH do meio constante, e variando-se a concentração total do tampão.

Assim, foram obtidos valores de constante de velocidade observada, para a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , em diferentes concentrações de ácido malônico  $[\text{H}_2\text{M}]$  a pH constante, conforme mostrado na *figura 14*.



**Figura 14:** Constante de velocidade  $k_{obs}$ , em função da concentração de ácido malônico, em diferentes vapores de pH para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , a 25 °C. (A região fechada por um retângulo é ampliada no gráfico acima).

Nos diferentes pH estudados, *figura 14*, observa-se sempre um aumento da constante de velocidade observada a medida que aumenta  $[H_2M]$ , indicando uma dependência de primeira ordem em relação a concentração de ácido malônico, equações 16 e 17. Este efeito observado, pode ser devido a presença dos íons malonato (da primeira ou segunda dissociação) e/ou ácido não dissociado, que poderiam estar influenciando a velocidade da reação de hidrólise do  $Bz_2O$

$$k_{obs} = k' + k_{2\text{ obs}} [H_2M] \quad (16)$$

onde  $k_{2\text{ obs}}$  é a constante de velocidade de segunda ordem observada, e  $k'$  é um somatório de termos constantes dado por:

$$k' = k_o + k_{OH^-} [OH^-] + k_{H^+} [H^+] \quad (17)$$

Com a finalidade de determinar o valor de  $k_{HM^-}$  e  $k_{M^{=}}$ , que são as constantes de velocidade de segunda ordem para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$  catalisada por íons da primeira e segunda dissociação respectivamente, e considerando a dissociação do ácido malônico em água, a equação 15 pode ser escrita como a equação 18:

$$k_{obs} = k_o + k_{OH^-} [OH^-] + k_{H^+} [H^+] + T [H_2M_T] \quad (18)$$

$$T = \{k_{H_2M} / (1 + (Ka_1/[H^+])) + k_{HM^-} / (1 + ([H^+]/Ka_1)) + k_{HM^-} / (1 + (Ka_2/[H^+])) + k_{M^{=}} / (1 + ([H^+]/Ka_2))\}$$

onde,  $[H_2M]$  é a concentração molar de ácido malônico;  $Ka_1$  corresponde à constante da primeira ionização do ácido malônico;  $Ka_2$  corresponde à constante da segunda ionização do ácido malônico. A equação 18 indica que em pH constante, o gráfico de  $k_{obs}$  em função de  $H_2M$  deve ser uma reta com inclinação igual a:

$$\{ \{k_{H_2M} / (1 + (Ka_1/[H^+])) + k_{M^-} / (1 + ([H^+]/Ka_1)) + k_{M^-} / (1 + (Ka_2/[H^+])) + k_{M^{=}} / (1 + ([H^+]/Ka_2)) \}$$

Sabe-se que  $\{1 / (1 + (Ka_1/[H^+]))\}$  corresponde à fração molar de ácido malônico não dissociado, ( $\chi_{H_2M}$ );  $\{1 / (1 + ([H^+]/Ka_1))\} + \{1 / (1 + (Ka_2/[H^+]))\}$  corresponde à fração molar de íons malonato da primeira dissociação, ( $\chi_{M^-}$ ); e  $\{1 / (1 + ([H^+]/Ka_2))\}$  corresponde à fração molar de íons malonato da segunda dissociação.

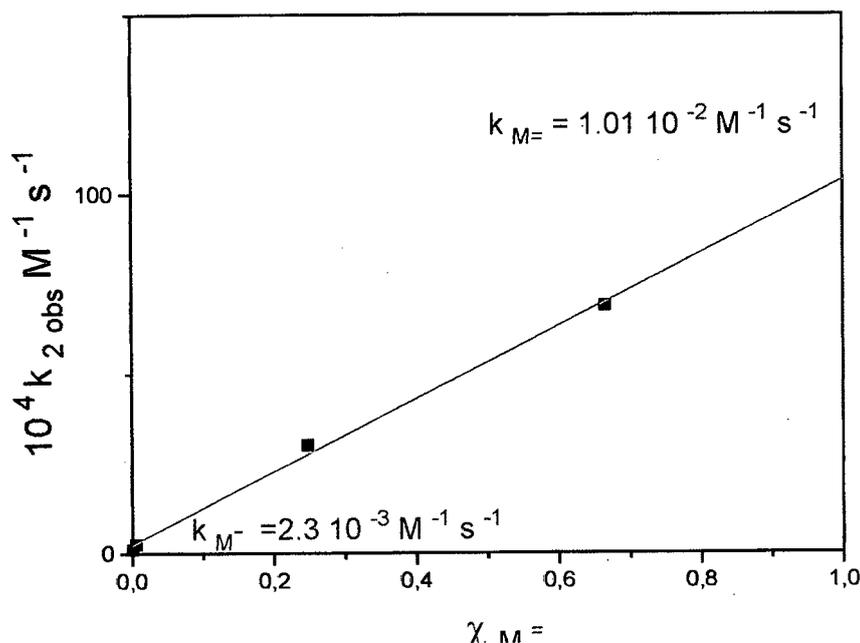
Assim tem-se a equação 19.

$$k_{2\ obs} = k_{H_2M} \chi_{H_2M} + k_{M^-} \chi_{M^-} + k_{M^{=}} \chi_{M^{=}} \quad (19)$$

A constante de velocidade observada de segunda ordem,  $k_{2\text{obs}}$ , pode ser calculada a partir dos valores dos coeficientes angulares das retas da *figura 14*.

Assim, considerando a equação 19, pode-se obter a *figura 15*, permitindo assim verificar se na reação em estudo, tem-se a participação de catálise ácida geral (pelo ácido malônico) e/ou catálise básica geral ou nucleofílica (pelo íon malonato da primeira e/ou Segunda dissociação), sendo que as duas últimas formas de catálise são indistinguíveis por este critério. Na *figura 15* temos que  $k_{2\text{ obs}}$  aumenta linearmente com o aumento da fração molar de íons da segunda dissociação do malonato  $\chi_{M^{\equiv}}$ , indicando que a reação de hidrólise do  $Bz_2O$  é catalisada por este íon. O coeficiente angular deste gráfico, conforme a equação 19, corresponde ao valor de  $k_{M^{\equiv}}$  que é igual a  $1,01 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , o qual quando comparado com o valor da constante catalítica de segunda ordem, para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$  catalisada por íon acetato obtido na literatura que é de  $4,23 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [38,39], indica que o valor determinado é praticamente o dobro daquele da literatura, espera-se então que os íons malonato da segunda dissociação tenham efetivamente uma catálise maior na reação micelar da hidrólise do  $Bz_2O$ .

A *figura 15* mostra uma relação linear cuja reta tende a origem quando a  $\chi_{M^{\equiv}} = 0$ , conforme a equação 19, indicando que tanto o ácido malônico como a fração molar de íons malonato da primeira dissociação exercem efeito catalítico insignificantes sobre a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , portanto, ausência de catálise ácida geral. O gráfico de  $k_{2\text{ obs}}$  em função da fração molar de íons  $\chi_{M^{\equiv}}$ , nos dá como coeficiente angular o valor da constante de velocidade de segunda ordem  $k_{M^{\equiv}}$  para a reação catalisada por íons da segunda dissociação do malonato.



**Figura 15:** Efeito da constante de velocidade de segunda ordem  $k_{2\text{obs}}$  em função da fração molar da segunda dissociação ( $\chi_{M^-}$ ) do ác. Malônico, para a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2 – Reação de hidrólise do $\text{Bz}_2\text{O}$ na presença de micelas

Em estudos anteriores [38], comprovou-se experimentalmente, que a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$  é catalisada pelo íon dodecanoato da superfície micelar de micelas formadas por dodecanoato de sódio. Encontrou-se ainda, que abaixo da cmc, também os pré-agregados micelares tem influência cinética nesta reação.

O anidrido misto produzido como intermediário (lauril benzóico) na reação entre anidrido benzóico e o íon dodecanoato, *figura 16*, foi detectado [38] quimicamente pela reação deste com anilina. A confirmação da presença do anidrido lauril benzóico foi interpretado como evidência de que o mecanismo seguido pela reação de hidrólise do anidrido benzóico catalisada por dodecanoato de sódio da superfície micelar segue um mecanismo de catálise nucleofílica.

Portanto, micelas aniônicas formadas por dodecanoato de sódio agem como micelas funcionais catalisando nucleofilicamente a reação de hidrólise de um substrato hidrofóbico como o  $Bz_2O$ , através de seus grupos carboxilatos localizados na superfície micelar. Assim temos que micelas aniônicas apesar de repelir o  $OH^-$  da superfície micelar, podem catalisar reações de hidrólise por exemplo de anidridos desde que formem micelas funcionais.

Assim pretende-se com este trabalho verificar o comportamento da reação de hidrólise do anidrido benzóico quando na presença de surfactantes aniônicos dicarboxilidos: decilmalonato dissódico (DMD) e tetradecilmalonato dissódico (TMD).

Em analogia ao sistema micelar usado por Marconi [38], para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , é sugerido uma participação dos surfactantes DMD ou TMD, envolvendo um ataque nucleofílico, por parte dos grupos carboxilato (podendo participar da reação um ou dois carboxilatos).

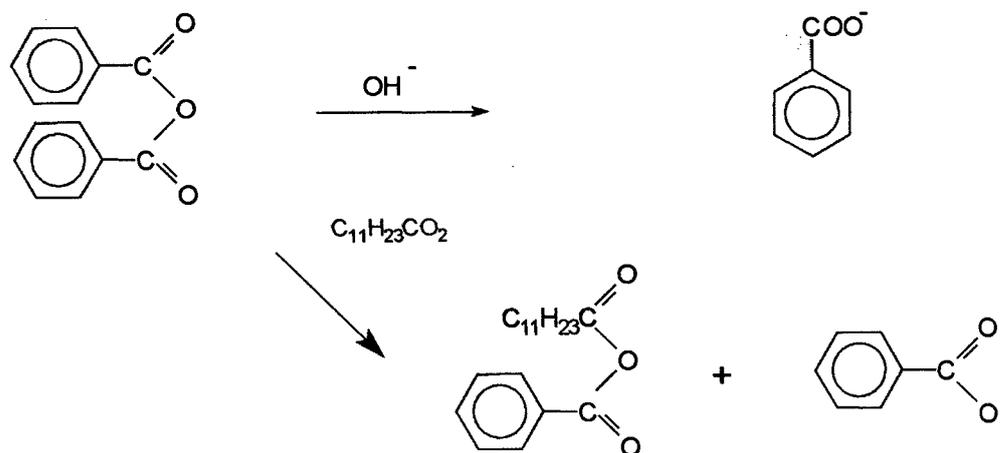


Figura 16: Rota mecanística para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , na presença de SDOD.

### 2.3.2.1 Reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O na presença de micelas de DMD e TMD

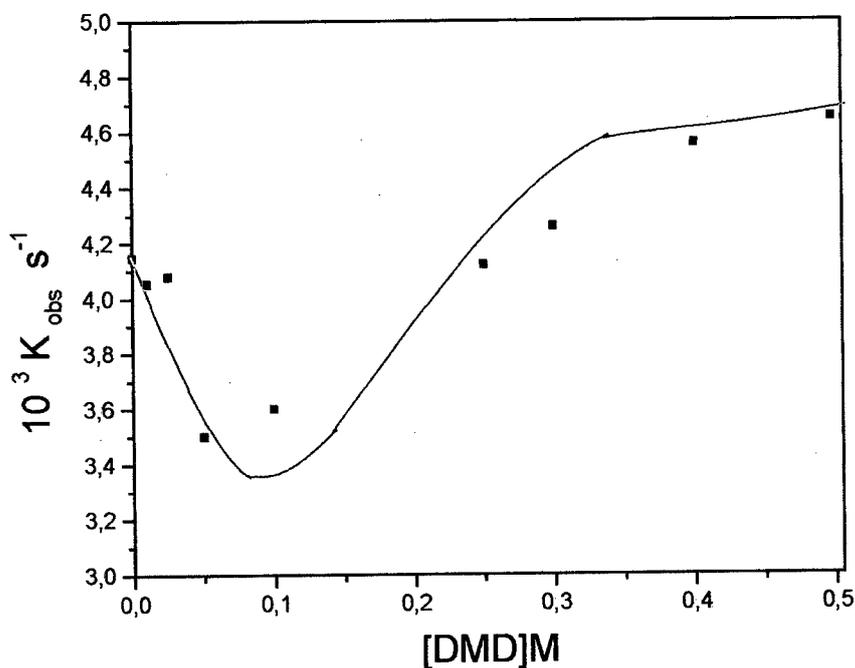
Foi estudado o efeito da concentração de surfactante (decilmaloato dissódico e tetradecilmalonato dissódico) sobre a reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O. Estas reações foram estudadas espectrofotometricamente, acompanhando o desaparecimento das bandas de absorção do Bz<sub>2</sub>O em  $\lambda$  244 nm, em soluções aquosas na ausência e na presença dos surfactantes, usando borato de sódio 0,01 M como tampão.

Os dados foram obtidos em pH acima de 8,9, principalmente devido ao fato do DMD ser insolúvel em pH inferiores. No caso do surfactante TMD foram usadas soluções com pH acima de 9,4 devido a sua solubilidade.

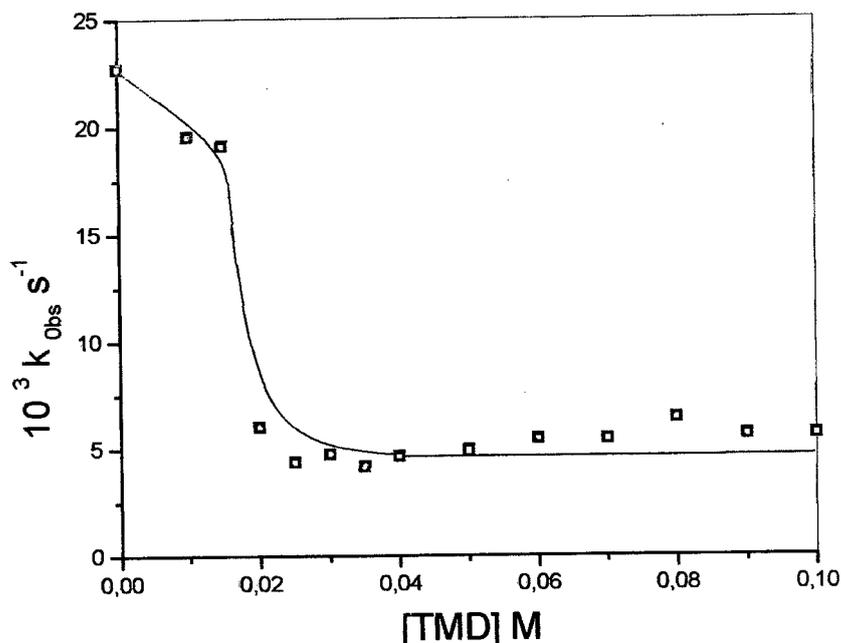
Os resultados cinéticos obtidos para a reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, na presença de somente DMD e pH 8,9, são ilustrados na *figura 17*. Observou-se inicialmente um decréscimo na constante de velocidade observada à medida que aumenta a concentração de DMD, passando por um mínimo (quando é atingindo a cmc, atribuído a formação de pré-micelas), seguido de um efeito catalítico na reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O. O efeito catalítico observado confirma que o DMD catalisa a reação de hidrólise de Bz<sub>2</sub>O devido a presença dos grupos carboxilatos localizados na superfície da micelas do surfactante, os quais repelem os grupos hidroxilas (OH<sup>-</sup>) da superfície micelar, passando a contribuir cataliticamente (aparentemente) através do ataque nucleofílico do íon decilmalonato na hidrólise do anidrido benzóico.

Os resultados cinéticos obtidos para a reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, na presença de somente TMD, são mostrados na *figura 18* em pH 9,5. Observa-se uma rápida inibição da reação, diminuindo os valores de  $k_{obs}$  até um valor mínimo, próximo a cmc cinética. Para concentrações de surfactante superiores acima da cmc cinética, 0,019 M, a inibição fica em um patamar constante. Este resultado sugere que nossos dados cinéticos estão de acordo com a cmc medida para o tensoativo TMD item 2.1.1. Nesta faixa de pH de 9,5 existe uma elevada concentração íons OH<sup>-</sup>. Sabe-se que o íon OH<sup>-</sup> catalisa a reação de hidrólise do anidrido benzóico com uma

constante de velocidade de segunda ordem  $k_{2\text{obs}}$  igual  $320 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [38], isto pode justificar a falta de evidência de catálise na reação em presença do surfactante TMD.



**Figura 17:** Efeito da constante de velocidade observada de primeira ordem,  $k_{\text{obs}}$ , em função da concentração de DMD, sobre a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , em  $0,01 \text{ M}$  de borato de sódio, pH 8,9 a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . A linha cheia foi calculada a partir da equação 20, segundo o modelo teórico proposto.



**Figura 18:** Constante de velocidade observada de primeira ordem,  $k_{obs}$ , vs concentração de TMD, sobre a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , em borato de sódio 0,01M pH 9,5 a 25 °C. A linha cheia foi calculada a partir da equação 20.

Com o objetivo de tratar teoricamente o efeito catalítico causado pelos surfactantes DMD e TMD, sobre a reação de hidrólise do anidrido  $Bz_2O$ , é necessário considerar os diferentes fatores que contribuem para o comportamento observado, tais como: a natureza do grupo polar dos surfactantes (DMD e TMD), o pH na superfície micelar, a forma das curvas de constante de velocidade observada em função de pH e concentração de surfactante.

Analisando inicialmente os resultados obtidos na ausência de surfactante, observa-se que, a velocidade da reação de hidrólise do  $Bz_2O$  são catalisadas pelo íon malonato da segunda dissociação ( $k_M^-$  igual a  $1,01 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ ). Por outro lado, sabe-se que o mecanismo sugerido para catálise dos íons malonato da segunda dissociação é uma catálise nucleofílica.[39]

O efeito do tampão não será considerado para análise, já que na concentração usada nos experimentos (0,01 M), o borato de sódio não catalisa esta reação de

hidrólise. Considerando que a cmc do TMD é menor que a do DMD e supondo que o anidrido benzóico é incorporado nas micelas dos surfactantes (TMD e DMD), e que há uma catálise da reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , com participação dos grupos carboxilatos localizados na superfície das micelas.

Questiona-se então, se o efeito catalítico observado para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$  na presença dos surfactantes, seria semelhante aquele encontrado para a reação catalisada pelos íons malonato da segunda dissociação, em meio aquoso. Pelo gráfico da constante de primeira ordem vs fração molar do SDS, *figura 19*, para as misturas binárias SDS/DMD e SDS/TMD, observa-se um aumento de catálise na reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , a medida que aumenta a fração molar de surfactante iônico (DMD ou TMD). Este aumento pode ser atribuído a uma catálise nucleofílica dos grupos carboxilatos. Esta afirmação é sustentada pelos dados de  $pH_{ap}$ , DMD ( $pH_{ap} \approx 7,3$ ), TMD ( $pH_{ap} \approx 7,0$ ) e para SDS ( $pH_{ap} = 8,16$ ) [38], que mostram que caso contrário esta afirmação não fosse verdadeira, esperaria-se uma inibição ainda mais intensa do que aquela observada, quando esta reação foi realizada em SDS [38], que tem maior  $pH_{ap}$  e repele menos os íons hidróxila da superfície micelar.

O último dos fatores a ser considerados é o efeito do pH e da concentração do surfactante aniônico sobre a constante de velocidade de hidrólise do  $Bz_2O$ . Os resultados obtidos para as reações de hidrólise do  $Bz_2O$  em presença de DMD e TMD, mostram que são sensíveis a pequenas variações no pH, e em pH elevados as influências da  $[OH^-]$  sobre o  $k_{obs}$  são significativas.

Portanto, a formulação do modelo teórico para tratamento dos dados deve-se considerar o efeito da concentração de surfactante inclusive em valores de  $[DMD]$  abaixo da cmc, isto é, deve-se considerar explicitamente os pré-agregados micelares.

No tratamento quantitativo dos dados cinéticos, é essencial fazer modificações do modelo da pseudofase, as mesmas são normalmente feitas nos estudos cinéticos, um exemplo disto é encontrado no estudo cinético da hidrólise da N-Metil-N-nitroso-paratoluenosulfonamida em vesículas de cloreto dioctadecildimetilamonio,[37] nos estudos da reação de hidrólise dos substratos  $Bz_2O$ , acetato de 2,4-dinitrofenila (DNPA), e octanato de 2,4-dinitrofenila (DNPO), pelo surfactante SDOD.[38,39]

No tratamento teórico dos dados cinéticos obtidos, nas reações de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em presença de DMD e TMD, assumiu-se que: i) o Bz<sub>2</sub>O deve estar incorporado nos surfactantes micelizados; ii) e que há complexos pré-micelares formados pelos íons decilmalonato.

Estas considerações levam a um tratamento matemático simples dos dados cinéticos, conforme a equação 19.

$$k_{\text{obs}} = k'_w + k'_m K_s [C_T - \text{cmc}]_m / 1 + K_s [C_T - \text{cmc}]_m + k'_s [C_T]_f \quad (20)$$

Onde;

$C_T - \text{cmc}$  = concentração de surfactante (DMD ou TMD) menos a respectiva cmc.

$[C_T]_f$  = concentração de surfactante livre

$k'_w$  = constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa.

$k'_m$  = constante de velocidade de primeira ordem na pseudofase micelar (foi usado o valor obtido na *figura 19*, segundo a literatura

$K_s$  = constante de ligação do substrato na pseudofase micelar.

$k'_s$  = constante de ligação do substrato ao TMD ou DMD a concentrações menores a cmc.

Os resultados experimentais para as reações de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em DMD e TMD foram ajustados com a equação 20 e os valores dos parâmetros tabelados, na tabela 5. As linhas cheias das *figuras 17 e 18* representam os resultados obtidos para o ajuste teórico dos dados cinéticos.

Os valores de  $k'_w$  para o Bz<sub>2</sub>O foram determinados na ausência do surfactantes, nos respectivos pH. É importante ressaltar que o valor de  $k'_m$  foi utilizado no ajuste de todos os dados cinéticos estudados. O menor valor de  $K_s$ , constante de incorporação (tabela 5), na pseudofase micelar formada por DMD, quando comparada com micelas formadas por TMD, é provavelmente devido à diferença de comprimento na cadeia alquílica do surfactante. Em geral, os valores de  $K_s$  dependem da estrutura do substrato e da natureza do surfactante em estudo.[77]

**Tabela 5:** Parâmetros usados nos ajustes dos dados cinéticos, de constante de velocidade obtidos para as reações de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, em diferentes concentrações de DMD e TMD, usando a equação 19.

Parâmetros	DMD	TMD
	pH = 8,9	pH = 9,5
cmc	$1,3 \times 10^{-1} \text{ M}$	$1,7 \times 10^{-3} \text{ M}$
$k'_w$	$4,011 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$22,69 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k'_m$	$5,61 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$5,61 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$
$K_s$	$10 \text{ M}^{-1}$	$1000 \text{ M}^{-1}$
$k^f_s$	$2,5 \text{ M}^{-1}$	$12 \text{ M}^{-1}$

### 2.3.2.2 Reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O na presença de micelas mistas de SDS/DMD e SDS/ TMD respectivamente

Os efeitos catalíticos dos grupos carboxilatos nos surfactantes DMD e TMD, sobre as reações de hidrólise do substrato Bz<sub>2</sub>O, podem ser analisados de forma mais clara a partir dos estudos das constantes de velocidade em mistura de DMD/SDS e TMD/SDS em diferentes frações de SDS.

Na *figura 19*, conforme diminui a fração molar de SDS, (isto é, aumento da fração de TMD ou DMD), há um aumento no valor da constante de velocidade, para ambas misturas. Esses resultados obtidos na presença de micelas mistas são evidências que o aumento da constante de velocidade observada para a reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, é devido à participação dos grupos carboxilatos do DMD e TMD, que se encontram localizados na superfície destas micelas.

Também é observado que os valores de  $k_{obs}$  são funções lineares da concentração dos surfactantes aniônicos DMD ou TMD, isto é, estão de acordo com a

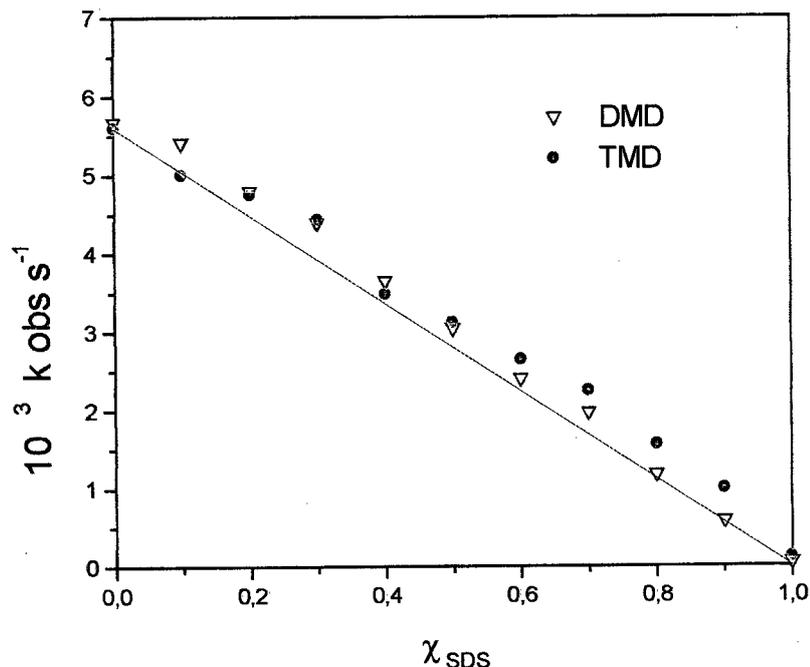
equação 20, e dados da literatura [38], a qual considera que a mesma reação depende fundamentalmente da concentração do nucleófilo.

$$k_{\text{obs}} = k'_m \chi \text{ de surfactante DMD ou TMD} \quad (21)$$

$k'_m$  é a constante de velocidade de primeira ordem da reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$  na pseudofase micelar, e  $\chi$  corresponde a fração molar de surfactante (DMD ou TMD).

A linha cheia na *figura 19*, representa os valores de  $k_{\text{obs}}$  calculados teoricamente fazendo uso da equação 20, e o valor de  $k'_m$   $5,61 \text{ s}^{-1}$ , foi obtido de uma média dos valores experimentais de  $k_{\text{obs}}$ , quando  $\chi_{\text{DMD}}$  e  $\chi_{\text{TMD}}$  é igual a 1.

A linearidade do gráfico, é uma excelente evidência de que as reações de hidrólise espontânea com  $\text{OH}^-$ , são insignificantes ou de pouca importância na pseudofase micelar. Considerando que o pH na superfície das micelas aniônicas formadas por DMD ou por TMD, são diferentes do pHap em SDS, a linearidade observada cineticamente, no valor de  $k_{\text{obs}}$  com o aumento da fração molar de DMD ou TMD, pode ser explicada em função da participação dos grupos carboxilatos na reação de hidrólise. Assim, com o aumento da fração molar de DMD na micela mista, há aumento de até 100 vezes na constante de velocidade.



**Figura 19:** Efeito do  $k_{\text{obs}}$  em função da variação da fração molar de SDS para a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , para as misturas de surfactantes de DMD/SDS ( $\nabla$ ) e TMD/SDS ( $\bullet$ ), onde  $[\text{SDS}] + [\text{DMD}] = 0,5 \text{ M}$  a  $\text{pH} = 9,0$  e  $[\text{SDS}] + [\text{TMD}] = 0,1 \text{ M}$  a  $\text{pH} = 9,5$ .  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 2.3.2.3 Reação de hidrólise do $\text{Bz}_2\text{O}$ na presença do surfactante SB3-14 e de micelas mistas de SB3-14 e TMD respectivamente

Na reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$  em presença de micelas de SB3-14 em  $\text{pH} 9,5$ , tabela 6, constatou-se que com o aumento da concentração da sulfobetaina provoca uma relativa inibição na velocidade de reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , até alcançar um patamar em aproximadamente  $1,5 \text{ s}^{-1}$ . Esta inibição no  $k_{\text{obs}}$  da reação, causa um decréscimo próximo de 8 vezes no valor da constante de velocidade observada de primeira ordem. A inibição da reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , é justificada em termos das diferenças de microambientes nos sítios de localização dos reagentes.

Pesquisas anteriores do *Núcleo de Catálise e Mecanismo de Reações Orgânicas* [39], mostram os resultados cinéticos da reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$  em presença de

micelas de surfactantes não iônicas (exemplos sulfobetainas da série; SB3-16; SB3-14; SB3-12 e SB3-10), sofrem inibição na reação de hidrólise básica em pH inferiores de 9,1.

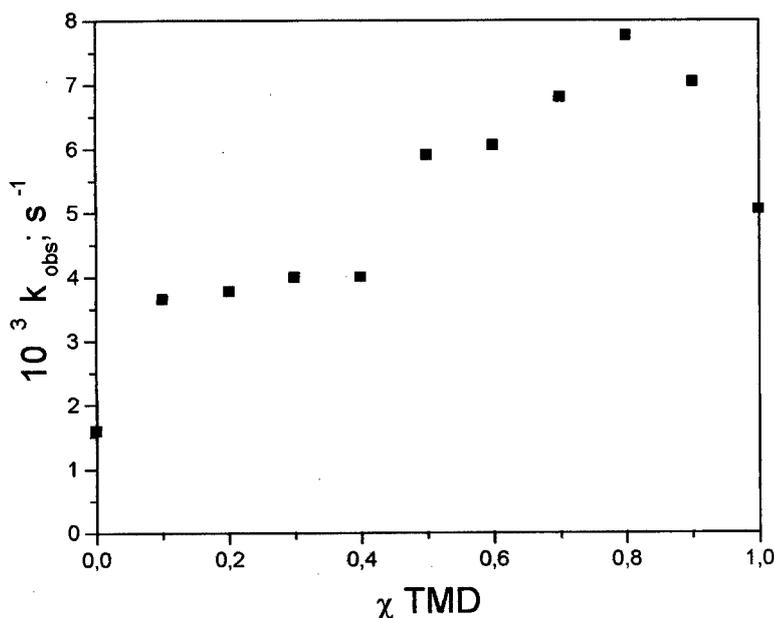
**Tabela 6:** Valores de constante de velocidade observada na hidrólise básica do Bz<sub>2</sub>O em presença de SB3-14, em 0,01 M de tampão borato, pH 9,5 e a 25 °C.

[SB3-14] M	10 <sup>3</sup> k <sub>obs</sub> s <sup>-1</sup>
0,000	12,87
0,001	5,77
0,0025	3,51
0,005	2,68
0,010	1,97
0,025	1,58
0,033	1,54
0,050	1,37
0,075	1,46
0,100	1,61

Na *figura 20* observa-se que no perfil da curva k<sub>obs</sub> versus fração molar de TMD, no sistema misto [SDS] + [SB3-14] = 0,1, sofre um aumento de até 9,0 vezes aproximadamente na velocidade da reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, atingindo um máximo na fração molar igual 0,8.

Esse comportamento cinético observado, pode ser qualitativamente interpretado como uma evidência do processo de micelização para sistemas mistos. De fato, há um enriquecimento gradual no componente reativo o íon tetradecilmalonato, na composição da micela mista, aumentando a concentração total de surfactante. Isto justifica o perfil encontrado para curva de k<sub>obs</sub> versus concentração no sistema micelar [SDS] + [SB3-14].

A diminuição de cerca de 0,5 unidades no pH<sub>ap</sub> com o aumento da concentração nas interfaces formadas por, [TMD] + [SB3-14] = 0,1 M, item 2.2.2, suportam a argumentação de que o conteúdo aniônico na micela mista, aumenta com o aumento da concentração de surfactante misto.



**Figura 20:** Efeito da  $k_{obs}$  em função da variação da fração molar de TMD,  $\chi_{TMD}$ , sobre a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , para as misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD, onde  $[TMD] + [SB3-14] = 0,1 M$  em  $pH = 9,5$  e tampão borato de sódio  $0,01 M$   $25^\circ C$ .

O comportamento cinético obtido na reação efetuada na presença de sulfobetaina, tabela 6, mostraram uma significativa inibição no  $k_{obs}$ , com o aumento da concentração de  $[SB3-14]$ . Esta observação é consistente com os dados encontrados para a inibição da hidrólise alcalina de substratos hidrofóbicos por sulfobetainas. A inibição da hidrólise por íon  $OH^-$  de substratos hidrofóbicos, como N-butil-2,3-naftalimida, metilnafataleno-2-sulfonato e p-nitrofenil difenil fosfato, na presença de SB3-16, também tem sido informados [77], e o efeito de inibição pelo detergente zwitterionico é aumentado pela adição de sais.

No sistema misto formado por TMD e SB3-14, o perfil da constante de velocidade observada em função da  $\chi_{TMD}$ , pode ser analisado em termos das contribuições da constante de associação do anidrido benzóico, e a composição em íons tetradecilmalonato e  $OH^-$  na superfície micelar, considerando que a contribuição do íon  $OH^-$ , na reação em água será aproximadamente constante para a concentração total de surfactante ( $0,1 M$ ) e  $pH$  da fase aquosa constante.

Para as reações efetuadas somente na presença de sulfobetaina, a equação para a constante de velocidade observada não apresenta o termo associação à contribuição pelo íon tetradecilmalonato, incluindo apenas as contribuições pelas reações com o íon hidróxido, como é mostrado na equação 22:

$$k_{\text{obs}} = (k_0 + k'_w [\text{OH}]_w + k_{\text{OH}} [\text{OH}]_M K_s [D_n]) / (1 + K_s [D_n]) \quad (22)$$

onde;  $k_0$ , representa a constante de velocidade de primeira ordem para a hidrólise do substrato S, e  $k_{\text{OH}}$  constante de segunda ordem com respeito a reação com o  $\text{OH}^-$  [39], para reações efetuadas somente na presença de sulfobetainas.

Para o sistema misto SB3-14 e TMD, a inclusão do TMD dentro da micela de sulfobetaina afetam a velocidade da hidrólise em dois *caminhos opostos*. Um aumento na fração molar de TMD,  $\chi_{\text{TMD}}$ , resulta num aumento da velocidade de reação devido a maior participação nucleofílica pelo íon tetradecilmalonato. Por outro lado, o aumento na densidade de carga negativa na superfície micelar devido ao TMD, produz uma diminuição na concentração de  $\text{OH}^-$  na superfície micelar (observado no estudo de pHap do sistema misto TMD/SB3-14). Portanto, a contribuição da catálise pelo íon  $\text{OH}^-$  diminui apreciavelmente.

A diminuição da concentração de íon  $\text{OH}^-$  em função do aumento da fração molar de TMD na superfície, foi evidenciada pelo indicador DPA. (apêndice 5). Considerando que os valores de pHap encontrados fornecem a concentração de  $\text{OH}^-$  na superfície da micela mista, torna-se possível a separação das contribuições referentes aos dois caminhos da reação. Na *figura 21* encontra-se os resultados para a reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ , quando efetuada em presença de  $[\text{TMD}] + [\text{SB3-14}] = 0,1 \text{ M}$ , em função da fração molar de TMD.

Para quantificar as contribuições, procedeu-se da seguinte maneira: i) estima-se o termo de catálise pelo íon  $\text{OH}^-$  na interface das micelas mistas através de um artifício matemático, isto é, multiplica-se o termo de catálise pelo íon  $\text{OH}^-$  na interface da sulfobetaina, pela razão das concentrações de íon hidróxido da micela mista e pelo íon

OH<sup>-</sup> do surfactante SB3-14 puro. Dessa forma, corrige-se o decréscimo no pHap que ocorre como uma função da fração molar de tetradecilmalonato dissódico. ii) A contribuição pelo íon tetradecilmalonato dissódico na velocidade total da reação é estimada utilizando equação 23.

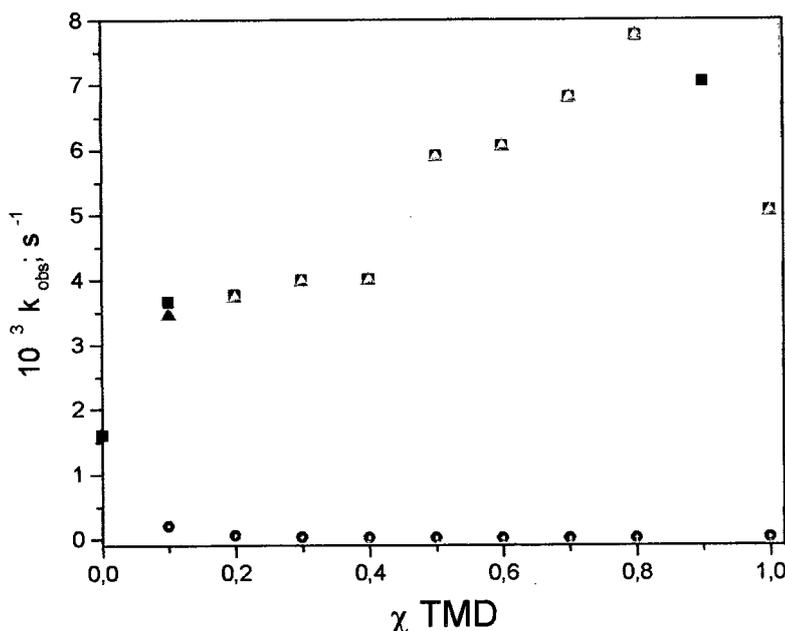
$$k_{\text{obs}} = (k'_w [\text{OH}]_w + (k_{\text{OH}} [\text{OH}]_M + k_{\text{TM}}) K_S \chi_{\text{TM}} [\text{D}_n]) / (1 + K_S [\text{D}_n]) \quad (23)$$

onde:

$k_{\text{TM}}$  corresponde a constante de velocidade na fase micelar do íon tetradecilmalonato.

$\chi_{\text{TM}}$  corresponde a fração molar de íon tetradecilmalonato.

Simplemente, restando-se os valores do termo de catálise pelo íon OH<sup>-</sup> calculados para várias frações de tetradecilmalonato,  $\chi_{\text{TM}}$ , dos valores obtidos para as constante de velocidade observadas nas respectivas frações molares de TMD.[39]



**figura 21:** Valores de  $k_{\text{obs}}$  para as contribuições pela reação com íon OH<sup>-</sup> (•) e TMD (▲) na constante de velocidade observada de primeira ordem (■), obtidos para a velocidade total da reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O.

Os valores máximos de velocidade encontrados nos perfis de  $k_{obs}$  versus fração molar de TMD, para a hidrólise do  $Bz_2O$  em presença de misturas de TMD e SB3-14, demonstram um comportamento cinético completamente diferente daquele observado para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , em misturas de SDS com DMD ou TMD (item 2.3.2.2). Assim, as misturas de TMD e SB3-14 são efetivamente melhores catalisadores para a reação de hidrólise do  $Bz_2O$ , do que somente TMD puro, e que as misturas de TMD e SDS ( $k_{obs}$  aumenta linearmente com o aumento da  $\chi_{TMD}$ ).

Postula-se então, que contrariamente ao comportamento observado na mistura de SDS e TMD, a nucleofilicidade do grupo carboxilato no íon tetradecilmalonato é aumentada pela sua incorporação em micela da sulfobetaina (SB3-14). Isto é indicativo que nas misturas de SB3-14 e TMD, a reatividade aumenta com o aumento da fração de SB3-14. Indicando assim que a resposta interfacial observada experimentalmente é um somatório das interfaces, ou seja uma média.

Do mesmo modo que o SDOD encontra-se mais protegido da água, nas misturas com sulfobetainas [39], o grupo dicarboxilato,  $-CH(COO^-)_2$  do TMD (na mistura com SB3-14) estaria mais protegido da água, e portanto será menos suscetível a formar ligações com a água.

A solvatação do nucleófilo é de considerável importância na determinação da nucleofilicidade dos ânions. De fato, a ordem de nucleofilicidade de íons haletos por exemplo, podem ser investigados pela variação do solvente, e as reatividades parecem estar intimamente associadas com a solvatação específica dos íons.

Os dados cinéticos obtidos para as reações de hidrólise do  $Bz_2O$ , em função da fração molar de íons tetradecilmalonato,  $\chi_{TM}$ , na sulfobetaina SB3-14, foram quantificados seguindo um tratamento cinético simples com as seguintes considerações:

- i) A molaridade efetiva de íons hidróxido na mistura,  $[\text{OH}^-]_M$ , calculada pelo pHap, isto é,  $\text{pHap} = \log [\text{OH}^-]_M / K_w$ . [39]
- ii) A constante de velocidade para a reação do íon  $\text{OH}^-$  na micela mista não é afetada pelo íon tetradecilmalonato, e seu valor calculado, considerando que  $\text{Bz}_2\text{O}$  está totalmente ligado na micela da sulfobetaina (SB3-14).

Uma vez que  $\chi_{\text{TMD}}$ , é conhecida, é possível, através da equação 24, obter os valores para  $k_{\text{TM}}$  como uma função da fração molar de tetradecilmalonato na mistura. Além de negligenciar as contribuições de íons tetradecilmalonato não micelizados na velocidade total da reação de hidrólise do  $\text{Bz}_2\text{O}$ . [39]

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]_M + k_{\text{TM}} \cdot \chi_{\text{TMD}} \quad (24)$$

$$k_{\text{OH}} [\text{OH}^-]_M = k_{\text{obs}} [\text{OH}^-]_M \times 1 / [\text{OH}^-]_{\text{de SB3-14 pura}} \quad (25)$$

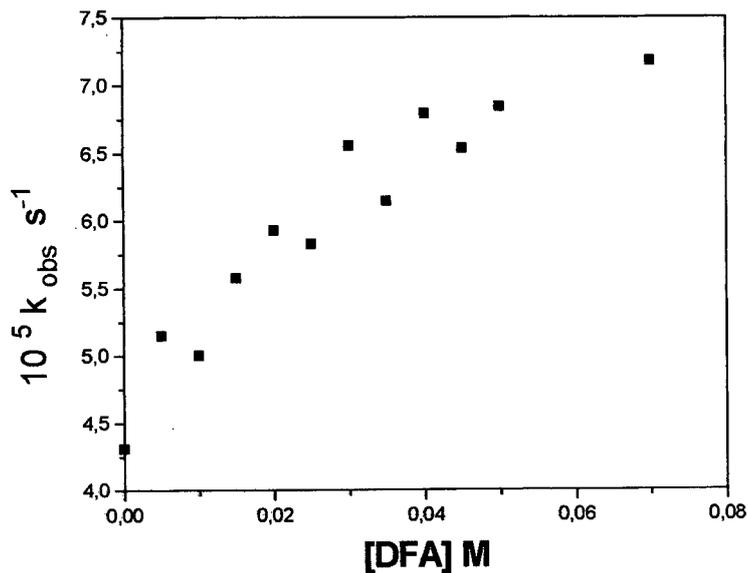
#### 2.3.2.4 Reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O na presença de micelas mistas de DFA em SDS e SDOD respectivamente

O perfil da constante de velocidade observada ( $k_{obs}$ ) versus concentração de surfactante DFA, mostra um incremento de duas e três vezes no  $k_{obs}$  para uma concentração de DFA igual a 0,4; quando comparado com os resultados obtidos em SDS puro, *figuras 22 e 23*.

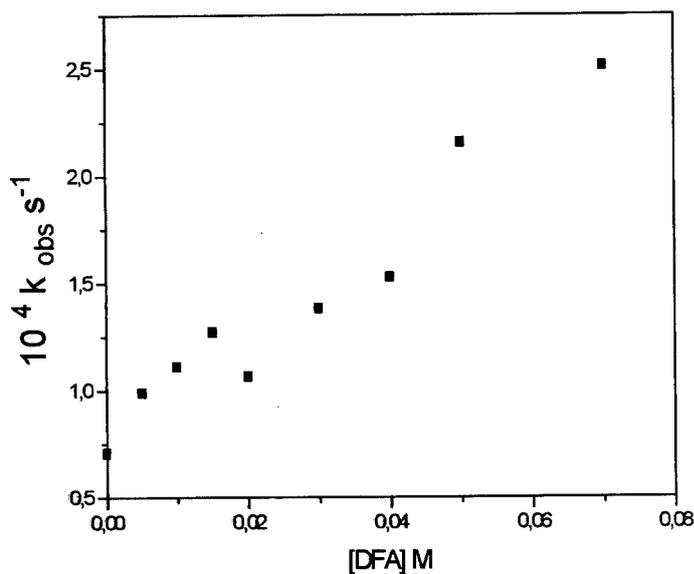
Estudos anteriores, examinando a reação de hidrólise básica do Bz<sub>2</sub>O, em presença de SDS puro, mostram uma inibição na reação de hidrólise do anidrido benzóico, em pH 9,0. Esses resultados foram interpretados baseando-se na transferência do Bz<sub>2</sub>O para o interior da micela aniônica de SDS com exclusão do OH<sup>-</sup>. [38]

A contribuição catalítica do surfactante não iônico DFA em SDS (como mistura binária) na reação de hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, são significativas.

Aparentemente, o enriquecimento da micela aniônica com o DFA (não iônico) diminui a densidade de carga na superfície da micela mista, favorecendo a permeação de íons OH<sup>-</sup> para a superfície da micela, causando assim um aumento na velocidade da reação de hidrólise do anidrido benzóico. Este comportamento justificaria a diminuição do valor de cmc e aumento do grau de ionização ( $\alpha$ ) observado, quando aumenta a concentração de DFA nas micelas de SDS.



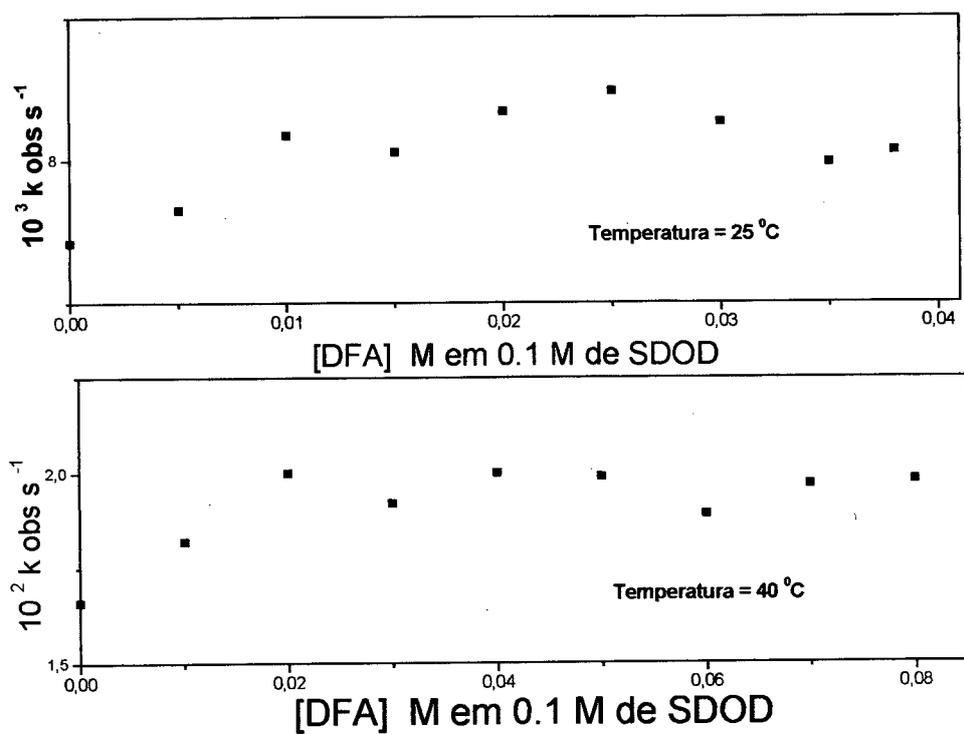
**Figura 22:** Efeito da constante de velocidade observada de primeira  $k_{obs}$  em função da concentração de DFA, em mistura com SDS (0,1 M), para a hidrólise básica do anidrido benzóico em tampão borato, pH = 9,07 a 25 °C.



**Figura 23:** Efeito da constante de velocidade observada de primeira  $k_{obs}$  em função da concentração de DFA em SDS 0,1 M, para a hidrólise básica do anidrido benzóico em tampão borato, pH = 9,5 a 25 °C.

Na *figura 24*, mostra os dados cinéticos obtidos para a mistura de DFA em presença de SDOD 0,1 M. Observa-se que a variação da constante de velocidade de primeira ordem da hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em função do aumento da [DFA] em SDOD, mesmo em concentrações maiores de surfactante neutro (obtidas em temperaturas acima de 40 °C), aparenta ser insignificante. As manifestações catalíticas na reação de hidrólise causadas pelo aumento da concentração do surfactante não foram evidenciadas devido a pouca sensibilidade do substrato com a polaridade do meio. Biasutti [78] e Zielske [79], mostraram através de estudos de catálise micelar como a polaridade do meio nas micelas formadas por betainas, surfactantes aniônicos, catiônicos e neutros, podem influenciar nos dados cinéticos.

Os valores de  $k_{obs}$  na reação de hidrólise do anidrido Bz<sub>2</sub>O mostraram ser poucos sensíveis à presença do tenso ativo neutro na superfície micelar, logo, somente as contribuições predominante dos dois caminhos da reação, pelo SDOD e o OH<sup>-</sup>, são evidenciadas nos valores de  $k_{obs}$ . Seria então, necessário fazer uso de outros métodos que sejam mais sensíveis a polaridade do meio para um melhor monitoramento real feito exercido pelo aumento da [DFA] na presença do SDOD na superfície micelar.



**Figura 24:** Valores de constante de velocidade observada ( $k_{\text{obs}}$ ) em função da  $[DFA]$  M em SDOD 0,1 M, para a hidrólise básica do anidrido benzóico, em tampão borato, pH = 9,0 e a 25 °C e 40 °C.

## CONCLUSÃO

Nas reações de hidrólise de  $Bz_2O$  em presença de DMD, foi possível observar a formação de pré-micelas, seguido de um efeito catalítico acima da cmc, indicando que efetivamente as micelas de DMD exercem um caráter catalítico nucleofílico na reação, de modo análogo ao observado na presença de SDOD.

Os valores de cmc para o sistema micelar misto DMD/SDS, mostram um comportamento ideal, com um perfeito ajuste entre os dados obtidos experimentalmente e aqueles estimados através da equação teórica para misturas ideais. O mesmo comportamento encontrado cineticamente indica uma concordância entre os dados experimentais. A linearidade observada cineticamente pode ser explicada em função da reação do substrato ser predominante com o grupo nucleofílico funcional do malonato.

As cmc do sistema binário TMD e SB3-14 apresentam um desvio negativo da idealidade, este efeito é racionalizado em termos de interações eletrostáticas entre os grupos amônio e carboxilato de ambos surfactantes e interações hidrofóbicas na cadeia hidrocarbonada.

Em misturas binárias de TMD e SB3-14, é observada uma significativa mudança nas propriedades físico-químicas (cmc e pHap) e catalíticas das micelas mistas, quando comparada as micelas dos seus componentes puros.

A mistura micelar de SB3-14/TMD mostra ser mais eficiente como catalisador para reação de hidrólise do  $Bz_2O$  do que o DMD e TMD puros. Esse efeito na velocidade foi ajustado quantitativamente para as reações do  $OH^1$  e do íon tetradecilmalonato postulando-se que as micelas de sulfobetainas aumentam a nucleofilicidade do íon malonato.

---

Para o surfactante neutro DFA, podemos supor que funciona como aditivo, diminuindo a repulsão na superfície micelar formada por SDS, sendo assim, favorece a micelização, ou seja, o DFA tem a função de “espaçador” entre as cabeças sulfato do SDS.

Aparentemente o enriquecimento das micelas de SDS com o DFA, diminui a densidade de carga na superfície da micela mista, favorecendo a permeação de íons hidroxila para a superfície da micela, causando assim, um aumento na velocidade da reação de hidrólise do  $Bz_2O$ .

Os dados experimentais obtidos neste trabalho, mostraram que as interfaces micelares mistas avaliadas exercem efetivamente influências nas propriedades físico-químicas e catalíticas, quando comparadas aquelas de seus componentes puros.

### **CAPÍTULO III**

### 3- PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 MATERIAIS

##### 3.1.1 Reagentes

A sulfobetaina N-tetradecil-N,N-dimetilamoniopropanosulfonato (SB3-14), com pureza de 98% e procedentes da Sigma, foram purificadas através de refluxo em extrator do tipo *soxhlet* utilizando como solvente éter de petróleo na fração 40° (Merck), por um período de 48 horas.

Os reagentes, éster dietil malônico, ácido malônico e 1,4-dioxano procedentes da Merck; bromo decano, bromo tetradecano, decilamina, butano sultona, N,N-dimetildodecilamina, dodecilsulfato de sódio (SDS), N-tetradecil-N,N-dimetilamoniopropanosulfonato (SB3-14), ácido dodecanóico e anidrido benzóico, procedentes da Aldrich, com pureza de 99%, adquiridos da Aldrich foram utilizados sem nenhum tratamento prévio.

Ácido Bórico, de procedência Sigma, cloral hidratado procedentes da Reagen.

Observação: todos os compostos usados tinham grau de pureza p.a..

A água era destilada e purificada através de um sistema de troca iônica do tipo Milli-Q Water System, cuja condutividade específica era menor do que  $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

Os solventes orgânicos utilizados, foram secados de acordo com os métodos tradicionais descritos na literatura.[61]

##### 3.1.2 Equipamentos

Espectrofotômetro Perkin-Elmer 781, para análise de IV; Ressonância Magnética Nuclear Brucker AC 200 MHz, para análise de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , onde os deslocamento químicos,  $\delta$ , foram dados em parte por milhão (ppm); Espectrofotômetro de massa Shimadzu GMS QP200DA; Analisador de C,H,N Perkin-Elmer 2400 para análise elementar; Tensiômetro, baseado no método do peso da gota, segundo a tese de doutorado [65]; Condutivímetro Orion 170; pH-metro Orion Research modelo EA 920; Pipetador mecânico Metrohm Herisau Multi Burette E 485

de 20 mL; e Espectrofotômetro, UV-VIS Vetra HP8453 acoplado a um microcomputador.

### 3.2 SÍNTESE DOS SURFACTANTES

#### 3.2.1 Síntese do Decilmalonato Dissódico (DMD) e do Tetradecilmalonato Dissódico (TMD)

##### **Etapa I: Alquilação do éster malônico**

Em um balão de 1000 mL, equipado com um condensador de refluxo e um funil de adição, sob agitação magnética, coloca-se 6,0 g (1,5 mol) de hidreto de sódio dissolvido em 50 mL de dimetoxietano (seco), resfria-se a temperatura ambiente. Adiciona-se lentamente 41,37 g (1,55 mol) de éster dietilmalônico com um funil de adição, formando-se uma solução leitosa, após isto é adicionado o haleto de alquila (1,5 mol), bromo decano ou bromo tetradecano. Refluxa-se a mistura por 48 horas, e resfria-se a temperatura ambiente.

Separou-se o precipitado obtido (de cor branca ou amarelada) por filtração e a solução foi concentrada no rota-vapor para retirar o dimetoxietano, filtra-se novamente, caso necessário. O resíduo é destilado a pressão reduzida, as duas primeiras frações correspondem ao éster dietil malônico (t.e. = 30-35 °C a 0,5 mmHg), e o haleto de alquila (t.e. = 45-55 °C do  $C_{10}H_{21}Br$ ,  $C_{14}H_{29}Br$  t.e = 60-65 °C, a 0,5 mmHg), que não reagiram na reação de alquilação. A terceira fração destilada corresponde ao éster alquilado. Foram feitas várias destilações para retificar a pureza do destilado, evitando assim, a presença de quaisquer vestígios de malonato de etila e do haleto de alquila.[61]Obteve-se rendimentos de 76% para a reação do éster dietilmalônico com o bromo decano e de 70% para a reação com o bromo tetradecano.

## Caracterização:

Análise elementar:  $C_{17}H_{32}O_4$  (PM= 300,32 g/mol)

calculado C % 67,9 H % 10,8

experimental C % 67,1 H % 11,4

Temperatura de Ebulição: 120 °C ( 0,5 mmHg)

Análise elementar:  $C_{21}H_{40}O_4$  (PM= 356,2)

calculado C % 70,7, H % 11,2

experimental C % 71 H % 11,8

Temperatura de Ebulição: 125 °C ( 0,5 mmHg)

Dados espectrais para o homólogo  $C_{17}H_{32}O_4$ I.V. (KBr): 2926 e 2856  $cm^{-1}$   $\nu_{C-H}$ , 1736  $cm^{-1}$   $\nu_{C=O}$ , 1228  $cm^{-1}$   $\nu_{C-O}$ RMN  $^1H$ : Solvente  $CDCl_3$  Referência interna TMS  
4,2 ppm (q, 2 H, J = 7,2 Hz, O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 3,35 ppm (t, 1 H; - CH - CH<sub>2</sub> -); 1,9 ppm (m, 2 H; - CH - CH<sub>2</sub> -); 1,24 ppm (m, 16 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>); 0,85 ppm (t, 3 H, J = 7,2 Hz). $^{13}C$ : Solvente  $CDCl_3$  Referência interna TMS  
169,33 ppm (C=O); 60,958 ppm (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 51,85 ppm (CH - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, d, no espectro acoplado); 31,72-27,13 ppm ((CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>, carbonos  $sp^3$ ); 22,48 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 13,87 ppm (CH<sub>3</sub>).

**Etapa II: Hidrólise do Éster Malônico Alquilado:**

Em um balão de 2000 mL, equipado com um condensador de refluxo, sob agitação magnética, contendo 33,5 g do éster alquilado, adiciona-se lentamente uma solução de um equivalente de NaOH (50 mL), previamente preparada. Refluxa-se suavemente por 24 horas, resfria-se a temperatura ambiente. Extrai-se com 3 porções de éter etílico (20 mL), o éster não hidrolisado. Na fase aquosa adiciona-se acetona (30 mL), resultando um precipitado branco, que é recristalizado em etanol e água, (usa-se um pequeno volume de água).[59] Obteve-se rendimentos de 72% para o  $C_{13}H_{22}O_4Na_2$  e de 65% para o  $C_{17}H_{30}O_4Na_2$ .

**Caracterização:**

Análise elementar:  $C_{13}H_{22}O_4Na_2$  (PM= 288 g/mol)

calculado C % 54,2 H % 7,7

experimental C % 53,6 H % 7,5

Dados espectrais para o homólogo  $C_{13}H_{22}O_4Na_2$

I.V. (K.Br): 2956 e 2922  $cm^{-1}$   $\nu_{C-H}$ , 1578  $cm^{-1}$   $\nu_{C=O}$ , 1450  $cm^{-1}$   $\nu_{C-O}$ ,

RMN  $^1H$ : Solvente  $D_2O$   
3,35 ppm (t, 1 H; -  $\underline{CH}$  -  $CH_2$  -); 1,75 ppm (m, 2 H; - CH -  $\underline{CH_2}$  -); 1,35 ppm (m, 16 H;  $(CH_2)_8$ ); 0,9 ppm (t, 3 H;  $CH_3$ ).

$^{13}C$ : Solvente  $D_2O$  + DMSO  
44,27 ppm ( $-CH_2$  beta carbonila do sal); e 45,07 ppm ( $-CH$  alfa carbonila do sal). 29,72-15,16 ppm ( $(CH_2)_8$ , carbonos  $sp^3$ ); 8,04 ppm ( $CH_3$ ).

### 3.2.2 Síntese da decilformamida (DFA)

Num balão de 500 mL, equipado com um sistema de destilação simples, contendo 91,0 g (0,55 moles) de cloral hidratado, adiciona-se lentamente, com um funil de adição, 91,0 g de ácido sulfúrico concentrado (0,93 moles 48.46 mL). Após ter misturado a solução, destila-se em temperaturas inferiores a 95 °C o cloral desidratado, que é utilizado, sem maior purificação, na etapa posterior.[60]

#### Reação de formilação da decilamina.

Em um balão de 1000 mL (isento de umidade), equipado com um condensador de refluxo, um funil de adição, e protegido por um tubo secante com cloreto de cálcio, dissolve-se 71,21 mL (0,36 moles) de decilamina em (50 mL) de clorofórmio. Adiciona-se lentamente 52,5 g (0,36 moles) de cloral desidratado, a temperatura é controlada com um banho de gelo, deixa-se a mistura sob agitação por oito horas a temperatura ambiente e, finalmente, refluxa-se por uma hora. Concentra-se no rota vapor e destila-se o resíduo a pressão reduzida. Foram efetuadas sucessivas destilações para evitar qualquer vestígio da decilamina.[60]. Obtendo-se um rendimento total de 62%.

Análise elementar: (DFA)  $C_{11}H_{23}NO$  (PM= 185,3 g/mol)

calculado C % 71,2H % 12,4, N % 7,6

experimental C % 70,1 H % 13,5, N % 7,5

Temperatura de Ebulição: 120 °C (0,5 mmHg)

Dados espectrais:

I.V. (K.Br): 3284  $cm^{-1}$   $\nu_{N-H}$ , 2926 e 2854  $cm^{-1}$   $\nu_{C-H}$ , 1682 $cm^{-1}$   $\nu_{C=O}$ ,  
1465 $cm^{-1}$   $\nu_{C-N}$

RMN  $^1H$ : Solvente  $CDCl_3$

Referência interna TMS

7,4 ppm (s, largo, H, N-H); 3,0 ppm (t-d, CH<sub>2</sub>-N);  
1,09 ppm (m, (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>), 0,7 ppm (t, 3 H; CH<sub>3</sub>).

espectro de massa : pico base m/z 59, o íon molecular M<sup>+</sup> 185;

m/z = 100 (C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>NO)

m/z = 72 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NO)

m/z = 59 (rearranjo de MacLafferty)

### 3.2.3 Síntese do N-dodecil-N,N-dimetilamonibutanosulfonato (SB4-12)

Em um balão de 1000 mL, equipado com um condensador de refluxo, e um borbulhador de nitrogênio, dissolve-se 128,05g (0,6 mol) de N,N-dimetildodecilamina, em 151,2 mL de água. Agita-se a temperatura ambiente por 2 horas, adiciona-se lentamente 85,8 g (0,63 mol) de 1,4-butano sultona, a reação é exotérmica. Adiciona-se 100 mL de etanol para abaixar a temperatura para 56 °C, forma-se então uma massa sólida que refluxa-se por uma hora, resfria-se a temperatura ambiente, concentra-se, forma-se uma massa de cor roxa com pH ácido (pH = 2 -3). Dissolve-se a massa em 150 mL de etanol e 70 mL de água, titula-se com NaOH (50 %) até neutralizar.

A solução é refluxada por um curto período para hidrolisar toda a 1,4-butano sultona. Extrações sucessivas com 3 porções de éter de petróleo (20 mL), para retirar toda a sultona e amina. Adiciona-se na fase aquosa acetona, até formar um precipitado branco. Após isto, são feitas sucessivas extrações com éter de petróleo, (usando o soxhlet), e finalmente recristalizada em etanol e água.

## Dados espectrais:

I.V. (K.Br): 2926 e 2854  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{C-H}}$ , 1190  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{S-O}}$ , 1422  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{N-H}}$ ,  
1190  $\text{cm}^{-1}$   $\nu_{\text{S-O}}$

RMN  $^1\text{H}$ : Solvente  $\text{D}_2\text{O}$   
3,38 ppm (m., 4 H,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 3,15 ppm (s, 6 H;  $\text{CH}_3\text{-N}$ ); 2,9 ppm (t, 2H;  $\text{CH}_2\text{-S}$ ); 1,37 ppm (m,  $(\text{CH}_2)_{10}$ ); 0,95 ppm (t, 3 H;  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$ : Solvente  $\text{D}_2\text{O}$  + DMSO  
65,13 ppm ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ); 64,48 ppm ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  gancho); 52,29 ppm ( $\text{CH}_3\text{-N}$ ); e 51,63 ppm ( $\text{CH}_2\text{-S}$ ); 31,29-22,3 ppm ( $(\text{CH}_2)_{10}$ , carbonos  $\text{sp}^3$ ); 15,4 ppm ( $\text{CH}_3$ ).

### 3.3 MÉTODOS

#### 3.3.1 Preparação das soluções micelares

As soluções estoques de DMD (0,5 M), TMD (0,1 M), SDS (0,1 M), SB3-12 (0,1 M) e SB4-12 (0,05 M), foram preparadas titulando-se com NaOH quantidades apropriadas do surfactante e do ácido bórico (0,01 M), até o valor de pH desejado. Para as soluções estoques de SDOD (0,1M) foram usadas misturas de ácido dodecanóico e ácido bórico.

As diluições eram efetuadas com solução tampão borato 0,01 M de mesmo pH das soluções estoques dos surfactantes.

As soluções de misturas de surfactantes foram preparadas misturando-se alíquotas adequadas de soluções estoques previamente preparadas.

Devido à baixa solubilidade em meio aquoso, as soluções estoques de DFA foram preparadas dissolvendo-se o DFA em SDOD 0,1 M ou em SDS 0,1 M. As

diferentes concentração de DFA, foram obtidas a partir de diluições das solução estoque em SDOD ou SDS 0,1 M, com pH igual a da solução estoque.

As medidas de pH das diferentes soluções foram efetuadas com um eletrodo combinado de vidro acoplado a um pHmetro Orion Research modelo EA 920, sendo que as soluções eram previamente termostatizadas em 25 °C e o aparelho calibrado com padrões pH 7 e 10.

### **2.3.2 Medidas de concentração micelar crítica, cmc.**

#### **2.3.2.1 Método condutivimétrico**

Os valores de concentração micelar crítica para o surfactantes DMD em pH 8,9, e para as misturas de DFA/SDS em pH 9,0 foram obtidas através de medidas de condutividade específica, efetuadas por um condutivímetro, Orion 170, equipado com um eletrodo de platina e acoplado a um banho termostatizado.

A técnica consistia na adição da solução micelar através de um pipetador mecânico Metrohn Herisau Multi Burette modelo E 485 sobre um volume conhecido de tampão borato 0,01 M, contido numa cela de diluição previamente termostatizada a 25 °C.

O valor de cmc era avaliado pela intercepção das funções lineares, condutividade versus concentração molar do surfactante, ou concentração molar total da mistura de surfactantes.

#### **3.3.2 Método tensiométrico**

Os valores de cmc para os surfactantes DMD, TMD, SB4-12 e para as misturas DMD/SDS e TMD/SB3-14 foram obtidos através de medidas de tensão superficial, usando um tensiômetro automático de fluxo, baseado no método do peso da gota, no qual é realizada a variação contínua da concentração. O tensiômetro é termostatizado, a partir da utilização de uma "linha termostatizada de fluxo" e de vários adaptadores, especialmente confeccionados para essa finalidade. O instrumento é completamente

gerenciado por um microcomputador, o qual realiza o controle dos periféricos, a literatura e o tratamento matemático dos dados adquiridos.[65]

O tensiômetro conta com um sistema que permite manter as soluções estudadas termostalizadas a 25 °C. Na determinação da cmc do DMD foi usado uma solução de concentração 0,4 M e no sistema misto DMD/SDS foram usadas diferentes frações de DMD sendo que  $[DMD] + [SDS] = 0,5 M$ , em ambos casos o pH foi 9,0. No caso da determinação da cmc do TMD foi usada uma concentração de 0,05 M em pH 9,5 e no sistema misto TMD/SDS foram usadas diferentes frações de TMD sendo que  $[TMD] + [SDS] = 0,1 M$  e de igual forma no sistema misto TMD /SB3-14 para um sistema  $[TMD] + [SB3-14] = 0,1 M$  num pH 9,5. Para o sistema micelar de SB4-12 foi usado uma concentração de 0,05 M e pH 9,0. Todas as medidas de cmc foram realizadas a 25 °C.

Os dados obtidos na curva de tensão superficial (dinas/cm) versus logaritmo da concentração de surfactante, mostra que a discontinuidade da curva corresponde ao início do processo de micelização.

A determinação de tensão superficial ( $\gamma$ ) em função da concentração de surfactante, permite determinar os valores de excesso na superfície ( $\Gamma$ ), área superficial molecular ( $a$ ) através da aplicação das equações 26 e 27 respectivamente, onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, n é o número de moles de partícula por mol de surfactante e N o número de Avogadro.

$$\Gamma = - ( 1 / n R.T ) d\gamma / d \ln C \quad (26)$$

$$a = 1 / \Gamma N \quad (27)$$

Obs. Os dados de área superficial por molécula de surfactante, são dados automaticamente pelo aparelho no valor corresponde a cmc.

### 3.3.4 Medidas de pH aparente pH<sub>ap</sub>

Foi utilizado um indicador ácido-base o 1-dodecil-4-piridinoaldoxima (DPA), com a qualidade de ser o suficientemente hidrofóbico para se incorporar na micela, e sensível a pequenas variações de pH do meio.

As razões de concentração das formas protonada e desprotonada, foram obtidas espectrofotometricamente por medidas de absorbância, mediante os registros dos espectros de absorção na faixa de (220 a 380), nm. As leituras de absorbância para o cálculo do pH<sub>ap</sub> foram feitas em 360 nm, ou seja, no comprimento de onda máximo da forma desprotonada. O pH aparente foi estimado a partir da equação 10, onde pK<sub>a</sub> é a constante de dissociação do DPA em meio aquoso é igual a 8,33 a 25 ° C [39], A<sub>DPA</sub> a absorbância do DPA em solução aquosa de HCl 0,1 M, A<sub>DPA<sup>-</sup></sub> é igual a absorbância do DPA em solução de NaOH 0,1 M e A<sub>DPA ↔ DPA<sup>-</sup></sub> é absorbância da mistura:



em soluções micelares com: DMD a pH 9,0, TMD a pH 9,5 e nas frações molares de TMD da mistura de surfactante [TMD] + [SB3-14] = 0,1 M pH 9,5, respectivamente, todas as medidas foram feitas em tampão borato 0.01 M e 25 °C.

Os valores de absorbância foram corrigidos devido à diluição, sendo que as correções de diluição nunca foram maiores do que 7 % do volume de surfactante.

Os espectros de absorção foram obtidos após a adição de 5 μ mL de DPA 0,01 M num volume de 3 mL de solução micelar.

### 3.3.4 Cinéticas

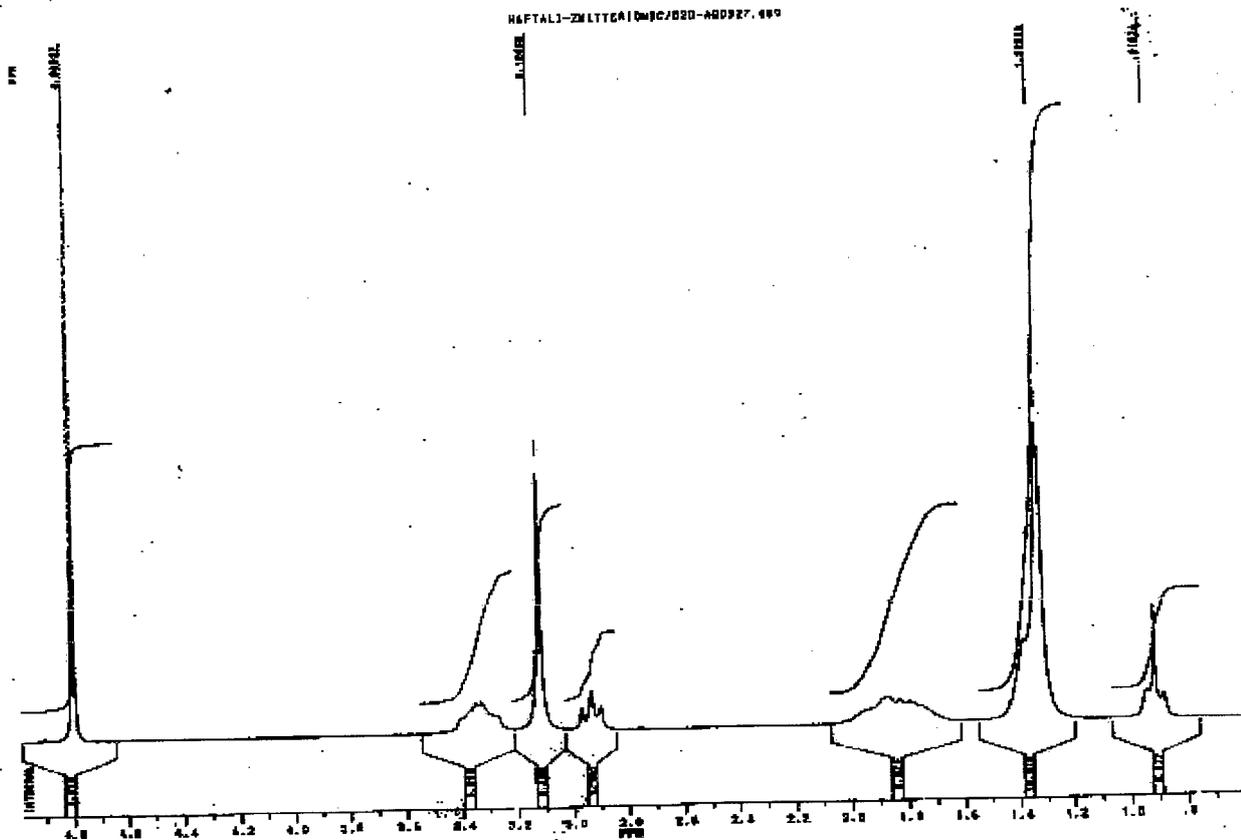
As reações de hidrólise básica do anidrido benzóico foram realizadas em soluções tampão de borato 0.01 M e a 25°C, na presença e na ausência de surfactantes. As cinéticas foram seguidas espectrofotometricamente, em um aparelho UV-VIS Vetra HP8453 acoplado a um microcomputador.

acompanhando o desaparecimento do anidrido benzóico no comprimento de onda de 244 nm.

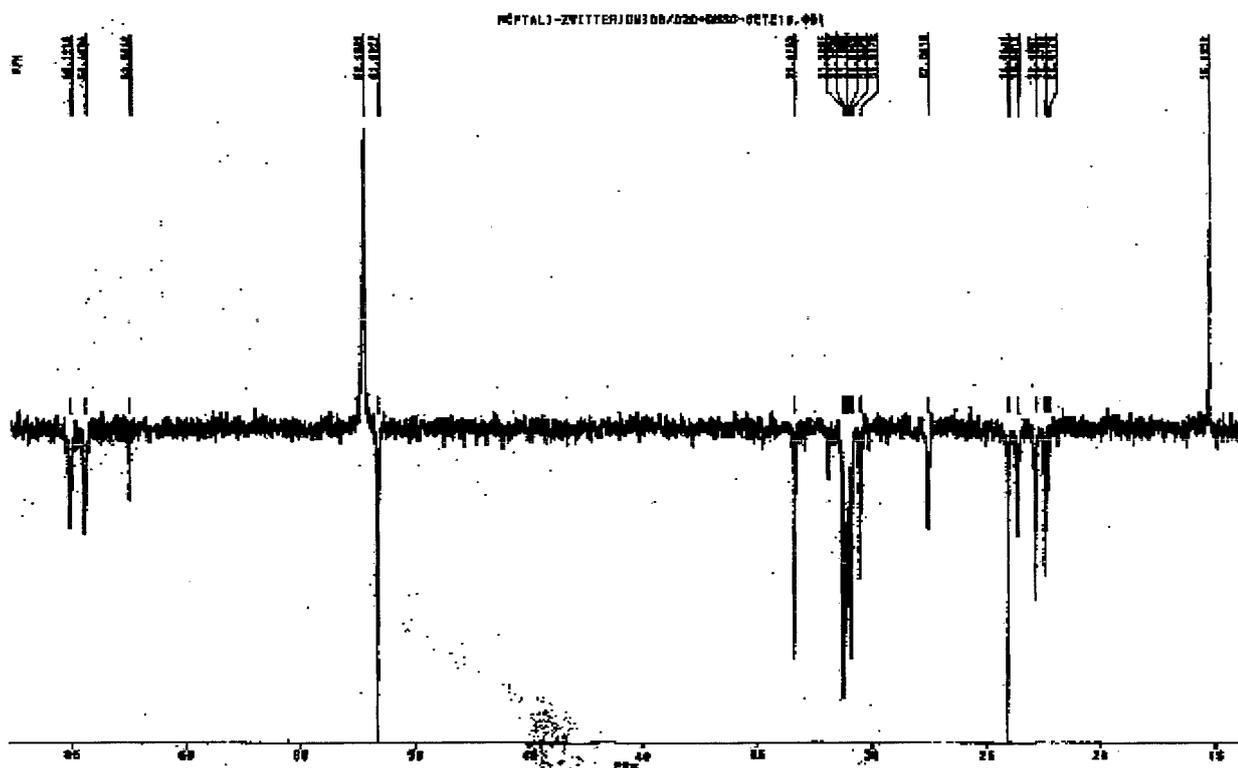
As medidas eram realizadas em cubetas de quartzo, de caminho ótico de 1 cm, adicionando-se sobre 3 mL da solução reacional, 10  $\mu$ L de uma solução estoque de Bz<sub>2</sub>O  $1,0 \times 10^{-2}$  M preparada em 1-4-dioxano.

Os valores de absorvância obtidos em função do tempo eram coletados num computador e 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 os valores de  $k_{obs}$  avaliados pelo método eram sempre menores que  $10^{-4}$ .

Apêndice 1: Espectro de  $H^1$  RMN para o N-dodecil-N-N-dimetilamonibutanosulfonato, SB4-12, em solvente  $D_2O$ .



**Apêndice 2:** Espectro de  $C^{13}$  RMN Depty 135 para o N-dodecil-N-N-dimetilamoniobutanosulfonato, SB4-12, em solvente  $D_2O/DMSO$ .



**Apêndice 3:** Valores de concentração micelar crítica, cmc, para misturas de surfactantes  $[SDS] + [DMD] = 0,5$  M, tampão borato de sódio 0,01 M,  $pH \approx 9,5$  e a  $25$  °C.

$\chi_{DMD}$	$10^3$ cmc, M	Tensão superficial, dinas/cm
0	7,5	-
0,1	7,38	34,80
0,2	10,96	34,20
0,3	8,91	-
0,5	12,82	33,40
1,0	139,32	46,80

**Apêndice 4:** Valores de concentração micelar crítica, cmc, para misturas de surfactantes de SB3-14 e TMD, de tal forma que  $[SB3-14] + [TMD] = 0,1$  M, tampão borato de sódio 0,01 M,  $pH \cong 9,5$  e a  $25$  °C.

$\chi_{TMD}$	$10^3 \text{ cmc, M}$	Tensão superficial, dinas/cm
0,0	0,31	44,2
0,3	0,33	41,0
0,5	0,35	40,8
0,8	0,72	38,22
0,9	1,13	38,6
1,0	15,49	44,4

**Apêndice 5:** Valores de pHap estimados pelo DPA na superfície micelar de misturas de  $[TMD] + [SB3-14] = 0,1$  M, tampão borato de sódio 0,01 M,  $pH = 9,52$  e a  $25$  °C.

$\chi_{TMD}$	pHap
0,0	9,33
0,05	8,57
0,1	8,42
0,15	7,97
0,2	7,85
0,3	7,59
0,4	7,41
0,5	7,37
0,6	7,19
0,7	7,16
0,8	7,06
1,0	7,49

**Apêndice 6:** Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do  $Bz_2O$ , em diferentes concentrações de tampão malonato, e em diferentes valores de pH, a 25 °C.

[TAMPÃO], M	$10^4 k_{obs} s^{-1}$			
	pH 3,02	pH 3,51	pH 4,99	pH 6,01
0,01	3,47	3,46	3,91	4,6
0,05	3,39	3,77	5,14	7,8
0,10	3,54	3,59	6,25	11,3
0,25	3,55	3,97	11,15	22,6
0,50	3,9	4,79	18,59	38,4

**Apêndice 7:** Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do  $Bz_2O$ , em diferentes concentrações de DMD, tampão borato 0,01 M, pH 8,9 e a 25 °C.

[DMD], M	$10^3 k_{obs} s^{-1}$
0,0	4,16
0,01	4,06
0,01	4,08
0,05	3,50
0,10	3,60
0,25	4,12
0,30	4,26
0,40	4,56
0,49	4,65

**Apêndice 8:** Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do Bz<sub>2</sub>O, em diferentes concentrações de TMD, tampão borato 0,01 M, pH 9,55 e a 25 °C.

[TMD], M	10 <sup>3</sup> k <sub>obs</sub> , s <sup>-1</sup>
0,00	22,69
0,01	19,54
0,015	19,13
0,02	6,00
0,03	4,36
0,04	4,64
0,05	4,94
0,06	5,44
0,07	5,42
0,08	6,38
0,09	5,62
0,10	5,61

**Apêndice 9:** Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em misturas de [SDS] + [DMD] = 0,5 M a pH = 9,0, e [SDS] + [TMD] = 0,10 M a pH = 9,52, tampão borato 0,01 M, a 25 °C.

$\chi_{\text{SDS}}$	10 <sup>3</sup> k <sub>obs</sub> , s <sup>-1</sup>	
	DMD	TMD
0,0	5,60	5,67
0,1	4,99	5,41
0,2	4,75	4,79
0,3	4,43	4,38
0,4	3,48	3,65
0,5	3,12	3,04
0,6	2,64	2,40
0,7	2,25	1,97
0,8	1,56	1,18
0,9	0,99	0,58
1,0	0,11	0,046

**Apêndice 10:** Valores de constante de velocidade observada para a hidrólise do Bz<sub>2</sub>O em misturas onde [SB3-14] + [TMD] = 0,10 M, tampão borato de sódio 0,01 M, pH 9,5 e a 25 °C.

$\chi_{\text{TMD}}$	$10^3 k_{\text{obs}}, \text{s}^{-1}$
0,0	1,60
0,1	3,65
0,2	3,77
0,3	3,99
0,4	4,00
0,5	5,90
0,6	6,05
0,7	6,80
0,8	7,76
0,9	7,04
1,0	5,05

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Tadros, F.; *Surfactants*; Harcourt Brace Jovanovich, Florida, 1984
2. Fendle, J.H.; *Membrane Mimetic Chemistry*. New York, Wiley Interscience, 1982.
3. Evans, D.F. and Ninham, B. W.; Molecular forces in self-organization of amphiphiles *J Phys Chem.*, 90, 2, 226-234, 1986.
4. Shinoda, K., *Colloidal Surfactants: some physicochemical properties*; Academic Press, New York, 1963.
5. Ottewill, R. H. Surfactants (editor Th F. Tadros), Academic Press, Inc., London, 1984.
6. a) Hunter, R.J.; *Foundations of Colloid Science*, vol I, Clarendon Press, Oxford, 1987.  
b) Hunter, R.J.; *Introduction to Modern Colloid Science*; Oxford University Press, Oxford, 1993.
7. Attwood, D. Florence, A.; *Surfactant System: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*; Chapman and London, 1993.
8. Brown, W.B.; *Organic chemistry*; Saunders College Publishing, New York, 1995.
9. Mukerjee P.; Mysels, K.J.; *Critical Micelle Concentrations of aqueous Surfactant Systems*; U.S., Natl. Ref. Data ser. Natl Bur. Stand., (1971).
10. Tadros, F.; *Surfactants Science Series*; vol 54, Marcel Dekker, Inc, New York, 1994.
11. Lidman, B and Wennerstrom, H. Micelle. Physical Chemistry of Surfactant Association. *Phys Rep.*, 52, 01, 1979.
12. Bunton, C. A.; *Application of biomedical Systems in Chemistry*, part II. B. Jones, Ed.. New York, Wiley, 1976.
13. Ekwál, P.; Danielson, A. & Stenius, P. Surface Chemistry and Colloids. *Phys. Chem Serie II*, London, Marcel Dekker, 1972. V.7.
14. Clair P. R. *J. Colloid Surf. A*; vol. 91, 57-77, 1994.

15. He, J. Chen, F. Zhao, J. Adsorption model of ethyl ester of fluorescein on colloidal TiO<sub>2</sub> and the mechanism of the interfacial electron transfer *J. Colloid Surf. A*; vol. 142, 49-57, 1998.
16. Shwuger, M. J., *J. Colloid Polym. Sci*; 266, 554, 1988.
17. MacTaggart, J. W. Enthalpies of mixed-micelle formation *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*; 1,81, 207, 1985.
18. Biresaw, G and Bunton, nucleophilic reactions in functional and nonfunctional micelles - validity of the pseudophase ion-exchange model *C. A. J. Phys. Chem.*; 51, 14, 2771, 1986.
19. Scamehorn, J. Na Overview of Phenomena involving surfactant mixture in *Phenomena in Mixed Surfactant Systems*. American chemical society, washinton, D.C. 1986.
20. Keizo O., Mazashiko A. *Mixed Surfactant Systems*, Surfactant Science Series 46; Marcel Dekker; New York, 1993.
21. Holland, P. M. Rubingh, D. N. Nonideal multicomponent mixed micelle model; *J. Phys, Chem.*; 67, 1984-1990, 1983
22. Chevalier, Y. et al. Solution behavior of dye-surfactant associations *J Coll interf. Sci.*; 163,334-346, 1994.
23. Hobson, R.A. Grieser, F. and Healvy, W.T. Surface potential measurements in mixed systems, *J. Phys, Chem.*; 98, 2,274-278,1994.
24. Ronsen, M.J. and Zhu, B. Y. Synergism in binary mixture of surfatant, *J. coll. Interf. Sci.*; 99, 427-434,1984.
25. Abe, M. Kato, K and Orgino, K. Effects of inorganic eletrolytes and of pH on micelle formation of amphroteric-anionic mixed systems, *J. Phys, Chem.*; 127, 328-335, 1988.
26. Ogino K., Abe M.; Mixed Surfactant Systems; *Surfact science series*, Vol.46; Marcel Dekker linc, Hong Kong, 1993.

27. Matsuki, H. Yamnaka, M Kamaya, H. Surface tension study on the molecular-aggregate formation of local anesthetic dibucaine hydrochloride *J. Colloid Surf. B*; vol. 11, 87-94, 1998.
28. Esaka, Y. Kobayashi, M. Hydrogen-bonding interaction-assisted micellar electrokinetic chromatography using mixed surfactant systems *J. Chromatography A*; vol. 736, 273-280, 1996
29. Somasundaran, P. Shrotri, S. Role of reformation of hairs in anomalous deposition of zwitterionic latex particles, *J. Colloid Surf. A*; vol. 142, 83-89, 1998
30. Murray, B. S. Cros, L. Adsorption of beta-lactoglobulin and beta-casein to metal surfaces and their removal by a non-ionic surfactant, as monitored via a quartz crystal microbalance, *J. Colloid Surf. B*; vol. 10, 227-241, 1998.
31. Chailley-Heu, B. Rubio, S Rougir, J. *Biochemical J.*; vol. 328, 251-256, 1997
32. Ueno, M. Kimoto, Y. Zana, R. Ikeda, Y. Study on the aggregation number of mixed micelles in aqueous binary-mixtures of the bile-salts and nonionic surfactant *J Coll interf. Sci.*; 117, 179-186, 1987
33. Lima, C. Faruk, N. Zanette D. First evidence of poly(ethylene oxide)-mixed sodium dodecyl sulfate sodium decyl phosphate complexes, *J Coll interf. Sci.*; 189, 174-176, 1997.
34. Weigert, C. Pinto, A. Gallardo, H. *Dssertação de Mestrado*; UFSC, Dissertação defendida em 1996.
35. Garti N. Lichtenberg, D. Silberstein T, The hydrolysis of phosphatidylcholine by phospholipase A(2) in microemulsion as microreactor, *J. Colloid Surf. A*; vol. 128, 17-25, 1997.
36. Bunton, C. A. Giovannan, M. Savelli, G. Luchetti, L. Catalyzed cyclization of 2-((3-halopropyl)oxy)phenoxide ions in zwitterionic and nonionic micelles, *Lagmuir*; 12, 2348-2352, 1996.

37. Hervés, P. Leis, J. R. Mejuto, J. C., Kinetic studies on the acid and alkaline hydrolysis of N-methyl-N-nitroso-p-toluenesulfonamide in dioctadecyldimethylammonium chloride vesicle *Lagmuir*, 13, 6633-6637, 1997.
38. Marconi, D. Faruk, N. Bunton, C. Zanette D. Nucleophilically assisted deacylation in sodium dodecanoate and dodecyl-sulfate micelles - quantitative evidence on premicellar complexes, *J. Phys. Chem.*; 98, 12415-12419, 1994.
39. Frescura, V., Bunton, C., Blasko, A. Zanette D. Effects of sulfobetaine-sodium dodecanoate micelles on deacylation and indicator equilibrium, *J. Phys. Chem.*; 99, 11494-11500, 1995.
40. Garti N. Lichtenberg, D. Silberstein, T. The hydrolysis of phosphatidylcholine by phospholipase A(2) in microemulsion as microreactor, *J. Colloid Surf. A*; vol. 128, 17-25, 1997.
41. Bunton, C. A; Nome, F.; Quina, F.; *Account of Chemical Research*, 24 12, 358, 1991.
42. Bunton, C. A; and Savelli, G.; Organic Reativity in Aqueous Micelles and Similar Assemblilies in *Advance in Physical Organic Chemistry*, Vol. 22, London, Academic Press, 1986.p.214-309.Nome, F et al. *Acc. Chem. Res.*; 24,357,1991.
43. Fendle, J.H.; Fendle, E. J.; *Catalysis in Micellar e macromolecular Systems*; New York, Academic Press, 1975.
44. McIntire, G. L., *CRC*; 21, 257, 1980.
45. Dubin, P.L., et al, The effect of cations on the interaction between dodecyl-sulfate micelles and poly(ethyleneoxide), *J. Coll Interf. Sci.*; 148, 35, 1992.
46. a) Bunton, C. A. Tests of the pseudophase model of micellar catalysis - its partial failure, *JACS*; 101,1253, 1979; b) Bunton, C. A. *Science*; 21, 1, 1979.
47. Holland, P. M. Rubingh, D. N.; *Mixed Surfactant Systems*; Americam Chemical Society, The Proter & Gamble Company, Washingtgon, DC 1992.
48. Menger, F. M. and Portnoy, C. E., On the chemistry of reations proceeding inside molecular aggregates, *JACS*; 89, 4698, 1967.
49. Berezin I. V. Russ. Chem Ver.; (Engl. Trasla.), 42. 10, 787-802,1973.

50. Romsted, L. A *Micellization Solubilization, and Microemulsions*. New York, Plenum Press, 1977, p. 509.
51. Quina, F. H. & Chaimovich, H. Ion-exchange in micellar solutions .1. Conceptual-framework for ion-exchange in micellar solutions *J Phys. Chem.*;83, 1844, 1979.
52. Bunton, C. Quina, F, Romsted, L. Nome, F et al. *Acc. Chem. Res.*; 24, 12, 357,1991.
53. Tonellato, U. reactivity in functionalized surfactant assemblies, *Colloids and Surfaces*, 35 121-134, 1989.
54. Bunton, C. A. Gan, L. Savelli, M. M. J Dephosphorylation and aromatic nucleophilic-substitution in an alkoxide functionalized micelle, *J. Phys. Chem.*; 87, 5491-5498, 1983.
55. Bunton, C. A. Cerichelli, G. Ihara, Y. Sepulveda, L. Micellar catalysis and reactant incorporation in dephosphorylation and nucleophilic-substitution, *JACS*; 101,9, 2429-2435,1979.
56. Bunton, C. A. Brown, J. Diaz, S. Ihara, Y. Dephosphorylation in functional micelles - the role of the imidazole group brown, *J. Org. Chem.*; 45,21 4169-4174,1980.
57. Bunton, C. A. and McAneny, M. Catalysis of reations of p-nitrobenzoyl phosphate by funtional and nomfunctional micelles, *J. Org. Chem.*; 45,21 4169-4174,1980.
58. Maskill, H. *The Physical Basic of Organic Chemistry*; Oxford University Press, p. 315-366, 1985.
59. Furniss, B. S. Hannaford, A.J. Smith, P. W.G. Tachell, A. R. *Textbook of Practical Organic Chemistry*; Logman Scientific & Technical, New York, pag (680-683), 1989.
60. Blickke, F., Lu, Ch.; *J. Ame. Chem. Soc.*; 74, 3933; (1952).
61. Silvertstein, R.M. Bassler, C. Morril, T. Identificação Espectrometrica de Compostos Orgânicos; Guanabara Koogan, pag. 3-84,1991.
62. Gonenne, A., Ernst, R. Solubilization of membrane proteins by sulfobetaines, novel zwitterionic surfactants; *Analytical Biochemistry*; 87, 28-38; (1978).
63. Linfield W. Anionic Surfactants; *Surfact science series*, Vol 7; Marcel Dekker Inc., New York, 1976.

64. Lianos, P. & Lang, J. Static and dynamic properties of sodium para-(1-propylnonyl)benzenesulfonate micelles, *J. Coll. Interf. Sci*; 96, 1,222-228,1983.
65. Arilso Lehmkuhl; *Tese de Doutorado*. UFSC, Tese defendida em 1998.
66. tanford c., micellar solutions and lipid vesicles, *Pure and Applied Chemistry* 54: (12) 2349-2358 1982.
67. Israelachvili, J.N., Mitchel, D.J., Niham, B.W. Theory of self-assembly of lipid Bilayers and Vesicles, *Biochimica et Biophysica Acta* 470: (2) 185-201 1977.
68. Groot, W. R., Wagenaar, A., Sein, A., Engberts, J., Synthesis and aggregation behavior of 2-(4-butylocty) malonic acid in aqueous solution. The formation of physically and colloidally satable vesicles, *Recueil des travaux Chimiques des Pays-Bas*, 114, 371-376, 1995.
69. Chevalier, Y. Germanaud, L. Le Perchec, P. Micellar properties of zwitterionic phosphobetaine amphiphiles in aqueous-solution - influence of the interchange distance, *J. Colloid & Polymer Science*: 266: 441-448, 1988.
70. Rosen, M.J. and Zhu, B. Y. Synergism in binary mistures of surfactants, *J. Coll. Interf. Sci*; 99, 427-434, 1984.
71. Shiloach, A. And Blankshtein, D. L, Prediction of critical micelle concentrations and synergism of binary surfactant mixtures containing zwitterionic surfactants, *Lagmuir*; 13, 3968-3981, 1997.
72. Chaimovich, H et al. *J. Phys. Chem.*; 94, 6781-6785, 1990.
73. Rathman, J. F. and Scamehorn, J. F. *J. Phys. Chem.*; 88,5 807-5816, 1984.
74. Danil, A. Zanette, D. And Nome, F. *Lagmuir*; 10, 1151-1154, 1994.
75. Zanette, D and Chaimovich, H. *J. Phys. Org. Chem.*; 4, 643-646, 1991.
76. Jonhson, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*; 17,1652, 1962.
77. Bunton, C. Mhala, M. Moffart, J. *J. Phys. Chem*; 93,854-858,1989.
78. Biasutti, M.A. Correa, M.N., Silber, J.J., Micropolarity of reversed micelle: Comparison between anionic, cationic, and nonionic reversed micelle, *J. Colloid and interface Science*, 184 (2) 570-578, 1996.

- 
79. Weers, J.G., Rathman, J.F., Wiersema, R.J., Zielske, A.G. Effect of the intramolecular charge separation distance on the solution properties of betaines and sulfobetaines, *Langmuir*, 7: (5) 854-867 1991.