UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química

**ESTUDOS SOBRE A
HIDRATAÇÃO DE
DETERGENTES**

**Tese de Doutorado
João Pedro Simon Farah**

**orientador
Prof. Dr. Omar A. El Seoud**

**SÃO PAULO
1988**

Dedico este trabalho a meus pais,
Walter e Agnes, que como em todos os
outros, deste também participaram
tanto ou mais que o autor, e também
à Paula, de quem este trabalho
também é fruto.

Agradeço especialmente ao Professor Omar pela dedicação ao árduo encargo de orientação deste trabalho.

Agradeço também:

A todos os colegas do IQUSP, especialmente à Paola, que participaram direta ou indiretamente deste trabalho;

Ao pessoal técnico e administrativo pela ajuda e colaboração valiosa;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

PRINCIPAIS ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

α	- grau de dissociação micelar
CDNF	- carbonato de bis(2,4-dinitrofenila)
cmc	- concentração micelar crítica
CNF	- carbonato de bis(4-nitrofenila)
CTABr	- brometo de cetiltrimetilamônio
CTACl	- cloreto de cetiltrimetilamônio
DDAPS	- 3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-1-propanosulfonato
δ	- deslocamento químico
EIC	- efeito isotópico cinético de deutério
φ	- fator de fracionamento deutério/prótio
h	- número de moles de um determinado sítio
HDAPS	- 3-(N-hexadecil-N,N-dimetilamônio)-1-propa-nossulfonato
R	- razão entre deslocamentos químicos
SDBS	- dodecilbenzenossulfonato de sódio
SDS	- dodecilsulfato de sódio
SPFO	- perfluoroctanoato de sódio

INDICE

1- INTRODUÇÃO

1.1- Agregação de detergentes em água	1
1.2- Termodinâmica de formação das micelas aquosas	14
1.3- Dinâmica da formação de micelas aquosas	20
1.4- Solubilização	23
1.5- Modelos de micelas aquosas	32
1.6- Catálise por micelas aquosas	43
1.7- Hidrólise de carbonatos de diarila	50

2- OBJETIVOS	53
--------------------	----

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Solventes e reagentes	54
3.2- Aparelhagem	58
3.3- Medidas de deslocamento químico	59
3.4- Medidas de cinética química	59

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- O fator de fracionamento de deutério/prótio	62
4.2- Hidrólise do carbonato de 2,4-dinitrofenila	
4.2.1- Hidrólise de CDNF em água-acetonitrila	95
4.2.2- Hidrólise de CDNF em presença de modelos para as micelas	108
4.2.3- Hidrólise de CDNF em presença de detergentes.	112
4.3- Conclusão	127

5- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	130
-------------------------------------	-----

RESUMO

A presente Tese tem por objetivo estudar alguns aspectos das interações água-detergente que são importantes para o entendimento das propriedades físico-químicas da própria micela, além das interações que ocorrem na pseudo-fase micelar. Estas interações foram estudadas utilizando-se duas técnicas: RMN de ^1H , para avaliar o efeito de micelas aquosas iônicas, zwitteriônicas e não-iônicas sobre a estrutura da água; e o estudo cinético da hidrólise espontânea de um éster do ácido carbônico, para determinar a reatividade cinética desta água além de, possivelmente, esclarecer alguns aspectos da questão da penetração da água na micela.

Foi determinado o efeito da concentração do detergente e a presença de deutério no solvente sobre os deslocamentos químicos dos prótons da água. Foi usada a seguinte série de detergentes: dodecilsulfato de sódio (SDS, aniônico), dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS, aniônico), perfluoroctanoato de sódio (SPFO, aniônico), cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl, catiônico), éter octilfenil(9,5)polioxietilênico (TX-100) e dodecildimetilamônio-3-propanossulfonato (DDAPS, zwitteriônico). O deslocamento químico dos prótons da água depende linearmente da concentração de detergente e os coeficientes angulares das retas são insensíveis à concentração de deutério no solvente. A partir destas correlações foram calculados os fatores de fracionamento deutério/próton, ρ , cujas magnitudes dão uma idéia quantitativa do efeito do detergente sobre a estrutura da água. Para averiguar a origem micelar do fracionamento observado, foram determinados também os fatores de fracionamento para compostos modelos. Estes são

constituídos de cadeias carbônicas curtas que não formam agregados mas que possuem os mesmos grupos hidrofílicos dos detergentes. Foram usados os seguintes compostos como modelos: butilsulfato de sódio (modelo para SDS), p-toluenossulfonato de sódio (modelo para SDBS), perfluorobutirato de sódio (modelo para SPFO) e brometo de butiltrimetilamônio (modelo para CTACl). Os resultados obtidos mostram que estes compostos perturbam pouco a estrutura da água e são diminuidores da sua estrutura. Os detergentes, com a exceção de DDAPS e TX-100, claramente aumentam a estrutura da água devido a efeitos eletrorestritivos. Interações inter e intramoleculares entre os íons do DDAPS resultam numa "neutralização interna" das cargas e explicam o seu pequeno efeito (aumento) sobre a estrutura do solvente. Não é fácil oferecer uma explicação simples para a diminuição da estrutura da água na presença de TX-100, pois existe a interferência de fatores cujos efeitos sobre o fracionamento não podem ainda ser avaliados. Entre estes destacamos o enrolamento das cadeias oxietilênicas do detergente, a presença de água fisicamente presa entre estas cadeias e o fato de que a distribuição das moléculas de água entre as unidades de oxietileno não é homogênea.

Foram determinadas as constantes de velocidade, os parâmetros de ativação e o efeito isotópico cinético do solvente para a hidrólise independente do pH de carbonato de bis(2,4-dinitrofenila), na presença de SDS, CTABr, CTACl, TX-100 e de cetildimetilamônio-3-propanossulfonato (HDAPS). O efeito micelar foi analisado em termos da transferência do éster do seio aquoso para água "micelar", e do efeito salino acoplado a fatores eletrostáticos das micelas iônicas. Como modelo para o efeito da transferência do meio, a reação foi estudada em misturas de água e

acetonitrila. O efeito salino foi avaliado estudando a reação em presença de alguns dos compostos-modelo acima mencionados. Houve mudanças marcantes na entropia e na entalpia de ativação da reação somente em presença de grandes quantidades de acetonitrila no solvente (fração molar de 0,55 a 0,90). O efeito salino foi pequeno. Todos os detergentes, especialmente o SDS, diminuíram a velocidade da reação devido a fatores entálpicos desfavoráveis. Para ter uma idéia do sítio da solubilização do éster nas micelas usadas, estudamos o efeito de acetato e decanoato de p-nitrofenila (compostos usados como modelo para CDNf), sobre os deslocamentos químicos dos grupos de cada detergente. Os resultados mostram que o sítio de solubilização destes ésteres não está predominantemente na região da superfície da micela. Os ésteres movimentam-se rapidamente (em relação à escala do tempo da RMN), em todo o volume da micela. Efetuamos um cálculo simples mostrando que a penetração da água até os primeiros dois grupos metilênicos pode dar origem a um volume hidratado da micela de mais de 50%. Uma consideração dos parâmetros de ativação, dos resultados de RMN de ^1H e do significado do cálculo do volume micelar efetuado, nos levou a concluir que nossos dados cinéticos podem ser explicados sem a necessidade de assumir uma micela extensivamente hidratada, como por exemplo aquela proposta pelo "modelo de aglomeração porosa" ("porous cluster model").

SUMMARY

Study of micelle-water interactions is relevant to the physical chemistry of the micelle itself, and for a better understanding of the interactions occurring therein. In the present thesis two aspects of these interactions were studied: the effect of the organized assembly on the structure of water at the micellar interface, and on the kinetic reactivity of water as probed by examining the pH-independent (spontaneous) hydrolysis of a carbonate ester.

The effect of the following surfactants on the structure of water was studied: sodium dodecylsulphate (SDS, anionic), sodium dodecylbenzene sulphonate (SDBS, anionic), sodium perfluorooctanoate (SPFO, anionic), cetyltrimethylammonium chloride (CTACl, cationic), polyoxyethylene (9.5) octylphenyl ether (TX-100, nonionic), dodecyldimethylammonio-3-propane sulphonate (DDAPS, zwitterionic). The dependence of the chemical shift of the water protons on the surfactant concentration, and on the deuterium content of the solvent was used to calculate the deuterium/protium fractionation factor, φ . The magnitude of the latter (relative to unity, the fractionation factor for bulk water) gives a quantitative idea of the solvent structure perturbation by the micellar pseudophase. In order to ascertain that the observed D/H fractionation is micelle-induced, the fractionation factors for model compounds were also determined. These were short-chain, i.e., non-aggregating compounds bearing the same head-groups as the surfactants. The following model compounds were used: sodium butylsulphate (model for SDS), sodium p-toluenesulphonate (model for SDBS), sodium perfluorobutyrate

(model for SPFO) and butyltrimethylammonium bromide (model for CTACl). The following conclusions were drawn from the determined fractionation factors: whereas the short-chain compounds perturb the structure of water only slightly, and are usually water structure breakers, the presence of the micelles clearly enhances the structure of the solvent. Exceptions are zwitterionic DDAPS (marginal structure enhancement) and nonionic TX-100 (water structure decrease). The behavior of the zwitterionic surfactant was explained based on the negligible electrostrictive effect of the micelle due to inter and intramolecular interactions between the head-ions. A simple rationale for the case of TX-100 is not easy because of the following factors that can complicate such interpretation: coiling of the oxyethylene chains, physical trapping of water between the chains, noneven distribution of the water molecules along the oxyethylene chains.

Rate constants, activation parameters, solvent kinetic isotope effect were determined for the pH-independent hydrolysis of 2,4-dinitrophenyl carbonate in the presence of SDS, CTABr, CTACl, TX-100 and cetyldimethylammonio-3-propane sulphonate (HDAPS). The micellar effect was analyzed in terms of a transfer effect, a salt and an electrostatic effect. The first refers to the transfer of the ester from bulk water to "micellar" water, and was mimicked by studying the reaction in water-acetonitrile mixtures. Salt effect was evaluated by conducting the hydrolysis in the presence some of the above mentioned short-chain compounds. For the reaction in aqueous acetonitrile the entropy and enthalpy of activation showed sizable changes only at high mole fraction (0.55 to 0.90) of the organic solvent. Salt effect was negligible. The tested detergents, specially SDS, slow the reaction rate due

to unfavorable enthalpy. The solubilization site of the ester in the micelles was assessed by ^1H NMR, using p-nitrophenyl acetate and decanoate as models. This study showed that the ester in the micelles is not localized at, or very near, to the micelle/water interface, but is rapidly moving (on the NMR time-scale) all over the micellar volume. Analysis of the obtained activation parameters, coupled with the ^1H NMR data, and with the result of simple geometric calculation led us to conclude that deep water penetration in the micelle (e.g., according to the porous cluster model) is not essential to rationalize our data.

1- INTRODUÇÃO

1.1- Agregação de detergentes em água

Detergentes são substâncias anfifílicas por possuírem, na sua estrutura molecular, grupos de polaridade bastante diferente. As regiões apolares (chamadas "hidrofóbicas" devido a sua baixa solubilidade em água), constituem-se de uma ou mais cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, compostas em geral de oito a dezesseis átomos de carbono. Os grupos polares ou iônicos, ligados às cadeias carbônicas, são conhecidos como "cabeças hidrofílicas", e geralmente são utilizados como parâmetro estrutural para a classificação destas substâncias. Dependendo da carga destas cabeças os detergentes podem ser classificados como neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos, como se vê na tabela (1.1) (HARTLEY, 1948; FENDLER e FENDLER, 1975; HARTLEY, 1977; LINDMAN e WENNERSTROM, 1980; FENDLER, 1982).

Os detergentes são substâncias em geral solúveis em água. Este fato traz em si mesmo um aspecto físico-químico interessante e mesmo inusitado, na época de suas primeiras observações. Trata-se da dissolução de íons ou grupos polares ligados a cadeias de hidrocarbonetos bastante longas, em concentrações muito maiores que, por exemplo, a solubilidade de alcanos, mesmo aqueles de cadeia curta. Suas soluções aquosas exibem várias particularidades como a adsorção superficial e autoassociação em larga escala. Estes fenômenos também são observados utilizando-se outros solventes altamente estruturados além da água, como ácido sulfúrico, hidrazina e glicóis (RAY,

1971; RAY e NEMETHY, 1971; MENDER e JERKUNICA, 1979; IONESCO e FUNG, 1981; EVANS e NINHAM, 1983).

As soluções aquosas de detergentes iônicos, em concentrações tão baixas como 0,00001M, comportam-se como soluções de eletrólitos simples, isto é, os íons estão totalmente dissociados e a solução tende a se comportar idealmente em diluição infinita (ELWORTHY e cols., 1968). O processo da solubilização, nestas condições, se deve ao grande aumento de entropia devido à separação dos íons, analogamente à solubilização de um eletrólito comum (SHINODA e cols., 1963). Apesar disto pode-se observar a formação de monocamadas das moléculas do detergente, na interface água-ar (figura 1.1).

FIGURA 1.1.- Esquema da estrutura de uma monocamada de um detergente iônico na interface água-ar.

TABELA 1.1 - Classificação de alguns detergentes baseada na carga das cabeças polares.

TIPO	EXEMPLOS
ANIONICOS	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COO}^-\text{K}^+$	dodecanoato de potássio
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SO}_4^-\text{Na}^+$	dodecilsulfato de sódio
CATIONICOS	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	brometo de hexadeciltrimetilamônio.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Cl}^-$	cloreto de dodecilpiridínio.
ZWITTERIONICOS	
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2^-$	N-dodecil-N,N-dimetilbetaina.
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^-$	3-(N-dodecil-N,N-dimetilamônio)-propano-1-sulfonato.
NAO-IONICOS	
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{21}\text{H}$	éter hexadecil(21)polioxi-etilênico.
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$	éter 1,1,3,3-tetrametilbutilfenil(9,5)polioxi-etilênico.

Nesta situação as cadeias carbônicas são excluídas da água, que hidrata sómente os íons ou grupos polares. Esta é uma evidência de que a solvatação de cadeias carbônicas é um processo energeticamente antagônico aos fatores que diminuem a energia livre do sistema (como a dissociação das cabeças iônicas, solvatação dos grupos hidrofílicos, etc.). A energia livre do sistema aumenta à medida que aumenta a concentração dos monômeros, devido à alta tensão interfacial hidrocarboneto-água (ELWORTHY e cols., 1968). Podemos verificar, ainda em favor deste raciocínio, que as cadeias carbônicas dos monômeros em solução, apresentam-se enroladas, exibindo cerca de 70% do seu comprimento estendido (ELWORTHY, 1963).

O aumento gradativo da concentração destas substâncias em água, satura a superfície disponível para a adsorção na interface água-ar, como também a solução. Neste ponto, um aumento subsequente da concentração não provoca, como se espera, uma precipitação ou uma separação visível de fases. De fato, a solução que é perfeitamente transparente ao olho nu, apresenta espalhamento de luz. Esta propriedade sugeriu a formação de pequenos agregados solúveis, as micelas (DEBYE, 1949; DEBYE e ANACKER, 1951).

A idéia básica de que a diferença de solubilidade entre as cadeias carbônicas e os íons ou grupos polares é responsável pela formação de monocamadas, provém de Langmuir (LANGMUIR, 1917). Ela foi a base da primeira proposição sobre estrutura das micelas aquosas de detergentes iônicos, esquematizada na figura (1.2) (HARTLEY, 1939). Os grupos apolares estendem-se em direção ao

interior dos agregados enquanto os íons colocam-se em contato com a água.

FIGURA 1.2- Esquema de um modelo de estrutura de uma micela aquosa proposto por HARTLEY (1939). $\bigcirc$, $\bullet$ representam os íons e $\sim$ são as cadeias carbônicas.

O miolo micelar pode ser considerado como um meio análogo a hidrocarboneto líquido, formado pelas cadeias hidrofóbicas. Este miolo é envolvido pela camada de Stern, onde se encontram não somente as cabeças iônicas mas também cerca de 50 a 80% dos contra-íons. Esta disposição confere à micela uma carga residual positiva ou negativa dependendo da carga das cabeças. Esta estrutura é envolvida por uma outra camada onde se situam o restante dos contra-íons totalmente solvatados, em equilíbrio com os íons em solução (FENDLER, 1975), formando este conjunto uma dupla camada elétrica chamada de dupla camada de Gouy-Chapman.

Para o caso dos detergentes zwitteriônicos e não iônicos esta estrutura é alterada. No primeiro caso existem evidências de interações entre os dois íons das cabeças, alterando ou até destruindo a dupla camada elétrica. Para os detergentes não-iônicos possuindo cadeias polioxietilênicas, o miolo micelar é envolvido por uma paliçada destas cadeias hidratadas.

A existência destas micelas na solução pode ser detectada pelas mudanças que ocorrem em muitas propriedades físicas do sistema, como tensão superficial, condutância, viscosidade, etc. (figura 1.3). Em alguns casos, que dependem tanto do detergente quanto da propriedade que se mede, existe um intervalo de concentrações onde se detectam variações bruscas da propriedade em questão. Apesar disto, esta faixa de concentração é em geral bastante pequena para ser considerada como um ponto, (conhecido como concentração micelar crítica ou *cmc*), a partir do qual passam a existir as micelas.

FIGURA 1.3- Gráfico da dependência entre uma propriedade física e a concentração de detergente em água.

Existe uma enorme variedade de métodos utilizados para a determinação da *cmc* (MUKERJEE e MYSELS, 1971; FENDLER e FENDLER, 1975), que fazem uso das mais diversas técnicas. Medidas de espalhamento de luz tem sido muito utilizadas pelo fato de fornecerem dados adicionais, como o peso molecular médio das micelas (DARUWALA, 1969). Uma das técnicas mais precisas é a chamada aniquilação de pósitrons, devido ao fato de ser altamente sensível à variação de fases (JEAN e ACHE, 1978; FENDLER, 1982).

A *cmc*, juntamente com o número médio de monômeros por agregado (ou número de agregação, *N*), caracterizam as soluções micelares (a *cmc* está diretamente relacionada com a diferença de energia livre dos monômeros na solução e na micela). Valores típicos são da ordem de 0,00001 a 0,01 Molar para a *cmc*, e de 50 a 100 monômeros para *N*. Existe um grande número de fatores que determinam a *cmc* e *N*, dependentes tanto da estrutura molecular (comprimento da cadeia carbônica, a natureza e posição do grupo polar, etc.), como da presença ou ausência de outras substâncias na solução (sais, compostos orgânicos, etc.), além da temperatura e pressão (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). A tabela (1.2) mostra alguns dados para os detergentes mais comuns (MUKERJEE e MYSELS, 1971).

A estrutura globular (eférica ou elipsoidal) das micelas existe somente numa faixa de concentração que varia de 2 até 10 vezes o valor da *cmc*, limites estes que dependem de muitos fatores como a temperatura, a estrutura do detergente e a presença de outras substâncias na solução. Um aumento subsequente da concentração e a presença de sais, ou cossolventes como álcoois, pode levar à formação de estruturas lamelares muito grandes e até

TABELA 1.2 - Alguns exemplos dos valores da concentração micelar crítica (*cmc*), número de agregação (*N*) e grau de dissociação micelar (α), para vários detergentes em água, a 25°C.

DETERGENTE	10^2 cmc, M	N	α
decilsulfato de sódio	3,3	50	-
dodecilsulfato de sódio	0,81	62	0,22
brometo de cetiltrimetilamônio	6,5	48	0,13
brometo de dodecilpiridínio	1,1	86	-
cloreto de hexadecilpiridínio	0,09	95	0,11
brometo de dodeciltrimetilamônio	1,5	50	0,19
carboxilato de dodeciltrimetilamôniopropano	0,53(*)	-	0
sulfonato de 3-dodecilmetilamôniopropano	0,43	-	0
N-dodecil-N,N-dimetilglicina	0,13(**)	-	0
éter dodecil(6)polioxietilênico	0,0087	400	0
éter hexadecil(9)polioxietilênico	0,0021	279	0
éter nonilfenil(15)polioxietilênico	0,028	80	0

(*) a 20°C

(**) a 27°C

de cristais líquidos (GRAY, 1962; FRIBERG, 1977; SAEVA, 1979; FENDLER, 1982).

É geralmente aceito que as membranas biológicas têm como unidade estrutural básica uma estrutura conhecida como bicamada lipídica. A figura 1.4 mostra um esquema deste tipo de agregados. Podemos notar que as cadeias carbônicas formam duas camadas lipídicas, terminadas pela parte hidrofílica das moléculas, em contato com o solvente.

FIGURA 1.4 - Esquema da estrutura de uma bicamada lipídica.

As lecitinas são o exemplo mais comum de lipídeos que formam bicamadas. São moléculas com um grupo hidrofílico zwitteriônico e duas cadeias carbônicas longas:

FIGURA 1.5 - Estrutura geral das lecitinas.

Detergentes compostos de mais de uma cadeia carbônica, em geral formam bicamadas (KUNITAKE, 1979; FENDLER, 1980). Estes compostos formam estruturas estáveis do tipo lamelar e vesículas, como por exemplo os brometos de dialquildimetilamônio, contendo 10 a 18 carbonos cada cadeia (KUNITAKE e SHINKAI, 1980). Existem evidências de que detergentes de cadeia hidrofóbica contendo porções rígidas também formam bicamadas, apesar de possuírem apenas uma cadeia carbônica (KUNITAKE e SHINKAI, 1980). Um exemplo deste tipo de compostos é mostrado na figura abaixo (KUNITAKE e OKAHATA, 1978):

FIGURA 1.6 - Exemplo de detergentes contendo porções rígidas nas cadeias hidrofóbicas, que formam bicamadas (KUNITAKE e OKAHATA, 1978).

Um terceiro tipo de agregado, contendo apenas de duas a quatro moléculas, é formado por detergentes do tipo brometo de trialquilmetilamônio (OKAHATA e cols., 1977). Podemos citar também uma classe de compostos conhecidos como sais biliares, cujos representantes mais comuns são os ácidos cólico e desoxicólico esquematizados abaixo (OAKENFULL e FISHER, 1977; CORDES e GITLER, 1973). Nestas moléculas as partes hidrofílicas e hidrofóbicas não estão isoladas. Uma face da molécula possui grupos hidrofílicos

(OH) enquanto a outra tem caráter hidrofóbico (KUNITAKE e SHINKAI, 1980).

FIGURA 1.7 - Estrutura molecular dos ácidos cólico (A) e desoxicólico (B).

Uma classe de copolímeros conhecida pelo termo "polysoap" ou "micelas poliméricas", tem estudos publicados há várias décadas (STRAUSS, 1951), e apresenta um aspecto interessante da agregação em soluções aquosas. Um exemplo típico desta classe de polieletrólitos é mostrado na figura (1.8). Cordes e cols. (1974) cita uma série de trabalhos mostrando que tais compostos formam "micelas intramoleculares", cuja estrutura é relacionada com as micelas de detergentes comuns. Este tipo de agregação tem sido discutido com algum detalhe por Strauss e cols. (DUBIN e STRAUSS, 1967 e 1970; STRAUSS e VESNAVER, 1975).

FIGURA 1.8 - Um exemplo típico de "polysoap" (4VP -- C (n)). A hidrofobicidade destes polímeros é função da proporção de quaternarização dos nitrogênios dos anéis piridínicos.

A solubilização de detergentes em solventes apolares ou pouco polares também apresenta a formação de agregados, chamados "micelas inversas" (FOWKES, 1967). O esquema da figura (1.9) mostra a estrutura destas micelas. Como podemos notar ali, as cadeias carbônicas estão em contato com o solvente orgânico, enquanto os grupos hidrofílicos encontram-se voltados para um miolo micelar. Estes últimos estão interagindo com substâncias polares, geralmente dissolvidas em água. Este é um campo de estudos bastante extenso, desenvolvido pelos trabalhos de vários autores como A. KITAHARA, H. F. EICKE, K. KON-NO, O. A. EL SEOUD, C. J. O'CONNOR, J. H. FENDLER, A. RAY, M. WONG, R. ZANA, J. SUNAMOTO, etc.. Apesar de se tratar de um assunto estreitamente relacionado com o das soluções aquosas de detergentes, uma vez que

trata das interações da parte hidrofílica das micelas com soluções aquosas, a estrutura e as propriedades das micelas inversas são muito diferentes daquelas das micelas comuns. O balanço das forças que atuam na formação destas últimas é diferente nas soluções de detergentes em solventes apolares. Neste caso a agregação é principalmente movida pelas interações eletrostáticas dos grupos polares ou iônicos (KERTES e GUTMANN, 1976; FENDLER, 1976; EICKE e CHRISTEN, 1978; RUCKEISTEIN e NAGARJAN, 1980), ao contrário das soluções aquosas, onde as interações hidrofóbicas são dominantes.

FIGURA 1.9 - Representação esquemática de uma micela inversa de um detergente iônico em solvente apolar.

Podemos entender qualitativamente o processo de solubilização dos detergentes considerando que a água é um líquido altamente estruturado, onde as moléculas interagem fortemente entre si (FRANK, 1973). Solubilizar as cadeias alquílicas do detergente significa ocupar um volume nesta estrutura aquosa. Na

superfície que envolve este volume é desenvolvida uma alta tensão interfacial, o que por sua vez implica em fatores entálpicos e principalmente entrópicos desfavoráveis (WISHINIA, 1963; FENDLER, 1982; ATTWOOD e FLORENCE, 1984). Basicamente pode-se considerar a micelização um fenômeno entrópico, originado da chamada "interação hidrofóbica" entre as cadeias carbônicas do detergente e a água. Este raciocínio nos leva a compreender porque a *cmc* dos detergentes depende muito mais das cadeias carbônicas do que das cabeças iônicas (MENGER, 1977), como vemos na tabela (1.2). Isto leva ao entendimento do fenômeno de adsorção superficial e também a considerar a estrutura dos agregados micelares em termos de uma diminuição da superfície de interação água-hidrocarboneto.

1.2- Termodinâmica de formação das micelas aquosas

O processo de formação de micelas tem sido estudado do ponto de vista da termodinâmica clássica sob dois aspectos, segundo se considere ou não o agregado como uma fase separada e dispersa na solução (MUKERJEE, 1967).

Na teoria da pseudofase, considera-se que a partir da *cmc*, passa a existir uma fase separada (a micela) da solução (DAVIES e RIDEAL, 1961), embora nela solúvel ou dispersa. Deste modo a atividade dos monômeros em solução seria constante acima da *cmc*. Se as duas fases estão em equilíbrio então podemos igualar o potencial químico do monômero em solução e na forma micelar. Podemos considerar então, para um detergente não-iônico, as expressões (1.1) e (1.2) para o potencial químico nas duas fases

(consideramos que a atividade dos monômeros é igual a sua fração molar e que os monômeros na micela estão no seu estado padrão).

$$\mu_s = \mu_s^0 + RT \ln(x_s) \quad (1.1)$$

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad (1.2)$$

Nestas equações os subscritos *s* e *m* representam as fases solução e micela, μ é o potencial químico por mol de detergente, *x* é a fração molar de monômeros, e o superescrito *o* refere-se ao estado padrão. Podemos calcular a diferença de energia livre padrão da transferência de um mol de detergente da fase aquosa para a micela através das equações (1.1) e (1.2), obtendo:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(x_s) \quad (1.3)$$

Se assumimos que a concentração de monômeros é constante e igual à *cmc*, substituímos *x_s* pela *cmc* expressa em fração molar (*x_{cmc}* na equação 1.4).

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(x_{cmc}) \quad (1.4)$$

Se tratamos do caso de um detergente iônico, temos que levar em consideração, no cálculo de ΔG_m^0 , a transferência dos contra-íons da solução para a micela. O número de contra-íons envolvido é dado por α , o grau de dissociação da micela, definido pela expressão

(1.5). A equação (1.3) passa a ter um termo adicional, tornando-se:

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(x_s) + (1-\alpha) RT \ln(x_i) \quad (1.5)$$

onde o índice i refere-se aos contra-íons. Como os monômeros em solução estão completamente dissociados, obtemos:

$$\Delta G_m^0 = (2-\alpha) RT \ln(x_{cmc}) \quad (1.6)$$

Se considerarmos como fase micelar também os íons da dupla camada, teremos que α é zero e a expressão (1.6) transforma-se em:

$$\Delta G_m^0 = 2RT \ln(x_{cmc}) \quad (1.7)$$

Podemos utilizar um outro enfoque termodinâmico para descrever o processo de agregação. A equação (1.8) representa o equilíbrio entre os monômeros de um detergente não-iônico e suas micelas, num sistema monofásico. A constante (K) deste equilíbrio é dada pela expressão (1.9) (se admitimos que a solução é ideal):

$$K = \frac{[\text{micelas}]}{[\text{monômeros}]} = \frac{x_m}{x_s} \quad (1.9)$$

Pelo mesmo raciocínio anterior, a equação (1.10) nos fornece .
A derivação desta expressão tem sido estudada por Corkill e cols. (1964), propondo o uso de um fator de correção para os efeitos da temperatura sobre o número de agregação, como mostram as equações (1.11) e (1.12).

$$\Delta G_m^0 = RT \ln(x_s) - \frac{RT \ln(x_m)}{N} \quad (1.10)$$

$$\Delta G_m^0 = RT [(1-1/N) \ln(x_{cmc}) + f(N)] \quad (1.11)$$

$$f(N) = (1/N) \ln(N) \frac{2N-1}{N-2} + (N-1) \ln \frac{N(2N-1)}{2(N-1)} \quad (1.12)$$

Nesta última, se consideramos valores grandes para N , a expressão (1.11) se torna idêntica a (1.4). Para detergentes iônicos podemos considerar o equilíbrio (1.13), onde i é o número de contra-íons I associados com a micela.

Considerando a solução ideal, ΔG_m^0 é calculado a partir da constante de equilíbrio K da equação (1.14), fornecendo (1.15).

$$K = \frac{x_m}{[x_s] [x_i]} \quad (1.14)$$

$$\Delta G_m^0 = \frac{-RT}{N} \ln \frac{x_m}{[x_s][x_i]} \quad (1.15)$$

Novamente se N é um número grande e a concentração total do detergente é próxima à cmc , podemos simplificar este resultado, obtendo:

$$\Delta G_m^0 = (2 - i/N) RT \ln(x_{cmc}) \quad (1.16)$$

que é a mesma expressão obtida em (1.6) para os detergentes iônicos considerando o modelo da pseudofase, desde que i/N seja igual a α , o grau de dissociação da micela. Do mesmo modo podemos obter a equação (1.7). Apesar de obtermos as mesmas expressões utilizando os dois modelos, convém salientar que a fração molar, no modelo de separação de fases, leva em conta somente o número de moles da água e do detergente, enquanto que a lei da ação de massas considera todas as espécies em solução.

Ambas as teorias têm sido aplicadas com relativo (mas não total) sucesso, fornecendo resultados teóricos concordantes entre si e com os dados experimentais em casos onde o número de agregação é maior que 100 (CORKILL e cols., 1964; KAMRATH e FRANCES, 1984). O modelo da separação de fases apresenta a dificuldade intrínseca de que a micela não é uma fase, no senso termodinâmico deste conceito, já que não são meios homogêneos (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). A maior dificuldade deste modelo em se adequar aos dados experimentais está no fato de que ele prediz uma

concentração de monômeros constante acima da *cmc*. Existem vários autores que mostraram através do uso das mais variadas técnicas experimentais, que a concentração de monômeros diminui acima da *cmc* para detergentes iônicos (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). O modelo baseado na lei da ação das massas, por outro lado, supõe a monodispersidade das micelas, e portanto a constância de *N* e *K*. Em sistemas ou situações onde estas características não existem, este modelo não pode ser aplicado.

Existem modelos baseados em termodinâmica estatística que tratam mais rigorosamente o processo de micelização (HOEVE e BENSON, 1957; ARANOW, 1963; WULF, 1978). Além destes podemos citar o tratamento baseado em equilíbrios múltiplos (CORKILL e GOODMAM, 1969; HALL e PETHICA, 1967; HALL, 1970). Este último considera basicamente que *N* é uma variável termodinâmica e que existem equilíbrios múltiplos entre agregados de vários tamanhos, como mostrado pela sequência de equações abaixo (figura 1.10).

FIGURA 1.10 - Sequência de equações de equilíbrio múltiplo entre as micelas de vários números de agregação.

Apesar destes tratamentos serem bastante rigorosos, as interações entre as micelas e o papel dos contra-íons no processo de micelização não são descritos satisfatoriamente (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). Os trabalhos de Hall (HALL, 1972a, 1972b, 1977), apresentam um tratamento que descreve de maneira precisa os efeitos da temperatura, pressão e concentração de eletrólitos sobre a *cmc* (ATTWOOD e FLORENCE, 1984).

A idéia de considerar N como uma variável termodinâmica leva a valores de ΔG_m^0 dependentes do tamanho micelar. Este enfoque tem sido adotado por Tanford (TANFORD, 1974 e 1977), considerando as micelas como elipsóides e avaliando duas contribuições para ΔG_m^0 : a hidrofóbica, em termos de superfície de contato hidrocarboneto-água e a hidrofílica, tomando a repulsão eletrostática entre os íons como sendo inversamente proporcional à área superficial por cabeça. Estas derivações permitem obter funções de distribuição do tamanho dos agregados e relaciona a *cmc* com comprimento das cadeias e outras características estruturais (FENDLER, 1982).

1.3_ Dinâmica da formação das micelas aquosas

As medidas cinéticas da relaxação em soluções micelares indicam a existência de pelo menos dois processos (MULLER, 1972 e 1979), que ocorrem em escalas de tempo diferindo por um fator de mil. O processo mais lento (da ordem de milissegundos) tem sido investigado por técnicas de deslocamento de equilíbrio por saltos de temperatura e pressão (ATTWOOD e FLORENCE, 1984) e, de algum

modo, admite-se que esteja associado com a completa dissociação das micelas em monômeros, seguida da sua reassociação. O outro processo, mais rápido (microsegundos), foi estudado principalmente por espectroscopias de RMN, EPR e de absorção ultrassônica (FENDLER e FENDLER, 1975), estando relacionado com o equilíbrio entre os monômeros na micela e na solução.

O modelo cinético mais simples considera somente o processo rápido e supõe dois estados para os monômeros: em solução ou associados (SAMS e cols, 1972). O tamanho dos agregados é constante, não dependendo deste equilíbrio, e o processo é tratado cineticamente em termos de colisões entre partículas. Estas simplificações resultam na velocidade de associação dos monômeros ser proporcional às concentrações das micelas, dos monômeros e ao número de agregação, já que este último dita a área de choque de uma das partículas (a micela). Apesar da simplicidade, a validade deste tratamento foi verificado para um grande número de soluções de detergentes (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). Os mesmos autores deste modelo (SAMS e cols., 1974 e 1975) incorporaram várias correções à versão original, como orientações preferenciais dos choques e o tipo de empacotamento do monômero na micela, além do estudo de soluções de misturas de detergentes.

Um tratamento cinético capaz de prever os dois tipos de relaxação foi desenvolvido com base nos equilíbrios múltiplos mostrados na figura (1.9) (ANIANSSON e WALL, 1974 e 1975; ANIANSSON, 1975; ANIANSSON e cols., 1976; ANIANSSON e WALL, 1977; ALMGREN e cols., 1977a e 1977b). Assumindo uma distribuição Gaussiana do número de agregação e considerando-o como uma

variável contínua, pode-se visualizar em que medida pequenas perturbações, como a associação de um monômero à micela, modificam a população de micelas num processo rápido. Do mesmo modo a dissociação de várias micelas não muda a distribuição do número de agregação, mas somente o número total de micelas, num processo mais lento que o anterior.

O tratamento utilizado nos trabalhos de Aniansson e cols. acima citados, permite o cálculo das constantes da associação e dissociação em etapas mostrados na figura (1.10), além de parâmetros importantes como uma medida da amplitude da distribuição dos números de agregação, e também uma avaliação da resistência ao fluxo molecular (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). A aplicação experimental deste método tem sido feita por várias técnicas (FENDLER, 1982), possibilitando o estudo não só da dinâmica como também a verificação de alguns aspectos termodinâmicos do processo de micelização. Estes estudos tem sido ampliados para agregados com carga elétrica (FENDLER, 1982), abrindo um novo campo de estudo de potenciais de superfície.

Existem vários outros tratamentos cinéticos da dinâmica de micelização (MULLER, 1979), o que mostra a importância destes processos. Os equilíbrios envolvendo um terceiro componente solubilizado tem recebido muita atenção e será discutido mais adiante.

1.4- Solubilização

A capacidade das soluções aquosas de micelas de dissolver substâncias apolares e insolúveis em água (heptano, naftaleno, corantes hidrofóbicos, etc.), é provavelmente sua propriedade mais importante. Os processos de solubilização estão envolvidos numa série enorme de aplicações industriais (McBAIN e HUTCHINSON, 1955; SCHWARTZ e PERRY, 1966; ELWORTHY e cols., 1968). A solubilização em sistemas micelares também tem sido considerada como um modelo químico simples para a compreensão das interações em ambientes biológicos complexos. Nestes últimos, os mecanismos de associação entre moléculas pequenas e bicamadas, membranas e outras formas de sistemas lipídicos organizados, é de fundamental importância no estudo de ação de drogas, tóxicos e metabolismos. Deste modo, o assunto tem sido alvo de muita atenção e estudos (McBAIN e HUTCHINSON, 1955; NAKAGAWA, 1967; SHINODA, 1967; ELWORTHY e cols., 1968; FENDLER e FENDLER, 1975; MUKERJEE, 1979; ATTWOOD e FLORENCE, 1984; SEPULVEDA e cols., 1986).

Apesar do longo tempo em que o assunto tem sido estudado, existindo trabalhos publicados já em 1892 por ENGLER e DIEKHOFF (ATTWOOD e FLORENCE, 1984); existe uma série de questões (como forças de interação solubilizado-micela, localização do solubilizado na micela e seu efeito sobre a estrutura micelar e sobre a distribuição de tamanho e *cmc* da micela) que devem ser ainda elucidadas.

O termo "solubilização" tem sido usado não somente para processos de obtenção de soluções isotrópicas de dois componentes.

Um sentido mais geral pode ser-lhe atribuído considerando-se o detergente como um cossolvente, em sistemas de pelo menos três componentes (água, detergente e soluto). Podemos ampliar mais ainda o conceito englobando o efeito da adição de detergentes em soluções aquosas de dois ou mais componentes. Um pronunciado aumento da solubilidade de muitas substâncias polares e apolares ocorre a partir do aumento da concentração de detergentes, fato que se tornou um método para a determinação da *cmc*, apesar de usar um sistema ternário (no mínimo), para investigar uma propriedade fundamental de sistemas binários (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). Apesar da associação do solubilizado com monômeros ocorrer em escala muito pequena ou nem ocorrer, o processo de micelização é afetado pela presença do primeiro, existindo portanto interações com os monômeros e interações associativas com as micelas. Deste modo trata-se de um processo intimamente relacionado com as propriedades do solubilizado e do próprio processo de micelização (MUKERJEE, 1979).

Em termos gerais o problema tem sido atacado do ponto de vista cinético e termodinâmico, procurando-se levar em consideração as contribuições de todos os componentes do sistema, além da polidispersidade das micelas. Existem dois modelos que apresentam simplicidade e clareza de conceitos, além de reproduzirem em uma escala relativa, boa parte dos dados experimentais. Um deles é conhecido como modelo de celas e foi proposto por H. Wennerstrom e cols., enquanto o outro é baseado na lei de ação das massas, tendo sido estudado por vários autores como M. Almgren, Y. Moroi e M. Tachiya (SEPULVEDA e cols., 1986).

No primeiro modelo a solução é subdividida em unidades de volume chamadas "celas", contendo um agregado e a solução aquosa com todos as espécies presentes na solução, em concentrações equivalentes. Este tratamento considera os componentes dissolvidos idealmente dentro das micelas, as quais não apresentam água intramicelar. As interações hidrofóbicas entre a água e a micela são consideradas resultantes da tensão interfacial na área da superfície dos agregados. Esta é uma hipótese que efetivamente só se verifica no caso em que o solubilizado é uma molécula de detergente, que apresenta alta atividade superficial. Apesar disto muitas correções tem sido efetuadas e o modelo é considerado útil no tratamento da interações eletrostáticas intermicelares (SEPULVEDA e cols., 1986).

No modelo baseado na lei de ação ds massas, considera-se uma série de equilíbrios de adição do solubilizado a agregados, como mostra a figura (1.11).

FIGURA 1.11 - Sequencia de equilíbrios de associação de um substrato (S_0) a agregados micelares.

O tratamento pode ser simplificado através das seguintes suposições: o número de agregação é constante e independente da presença do soluto; a velocidade de incorporação de uma molécula independe do número de moléculas do soluto na micela; a velocidade de saída da micela é proporcional ao número de moléculas de soluto na micela; finalmente, a capacidade de incorporação na micela é infinita (SEPULVEDA e cols., 1986). Estas simplificações permitem cálculos do tempo de residência de solutos na micela (ALMGREN e cols., 1979). Ainda é possível derivar expressões baseadas no equilíbrio (1.17), que têm sido a base do tratamento de cinética química em soluções micelares.

Existem várias técnicas para se determinar a solubilidade máxima em soluções micelares. Basicamente detecta-se o aparecimento de uma nova fase no sistema, possibilitando sua separação por centrifugação ou filtração, e posterior análise, geralmente por métodos espectroscópicos (ATTWOOD e FLORENCE, 1984). Estes métodos fazem uso da comparação entre os espectros de absorção ou emissão do soluto em água e na microfase, o que permite a determinação das quantidades de soluto distribuídas. Estes métodos têm a vantagem de fornecer informações sobre a localização do sítio de solubilização pois permite uma avaliação das alterações físico-químicas dos solubilizados. Os principais incluem RMN, difração de raios X, e praticamente todos as espectroscopias de emissão e absorção. Tem havido um particular interesse por medidas de RMN, devido ao fato das propriedades magnéticas dos núcleos dependerem do meio. A possibilidade de estudo individual dos núcleos permite uma avaliação da localização média do substrato na micela.

Apesar dos equilíbrios de distribuição poderem ser medidos por estes métodos espectroscópicos, os primeiros métodos foram baseados em medidas diretas de solubilidade em água e na solução micelar. Os métodos de medida direta da solubilidade baseiam-se na comparação da solubilidade em meio micelar e em água, supondo-se que a presença das micelas não interfere com a solubilidade em água. Apesar desta restrição, sua simplicidade e grande versatilidade fazem com que este método seja bastante preciso e eficiente em muitos casos, sendo muito usado para

solutos gasosos, como alcanos e oxigênio (FENDLER e FENDLER, 1975; SEPULVEDA e cols., 1986).

Outros métodos de investigação do processo de solubilização empregam técnicas de separação. Existem dois métodos de separação que envolvem a ultrafiltração e a eluição através de colunas de um gel polimérico (como Sephadex). O primeiro método utiliza membranas filtrantes que retêm partículas de peso molecular da ordem do de micelas. A solução do detergente é forçada através da membrana, e uma pequena porção do filtrado é recolhida e analisada. A eluição através de colunas de gel permite a exclusão de seu interior, de partículas com peso molecular acima de um certo limite, que depende do polímero. Em soluções de concentração bem acima da *cmc*, o volume de retenção de um soluto é função do seu coeficiente de partição entre as fases aquosa e micelar. Este último pode ser calculado através da medida do volume de retenção e dos parâmetros da coluna de gel.

Podemos citar finalmente os métodos cinéticos. Aqui está inclusa uma grande variedade de reações e processos cinéticos como as técnicas de medida de tempo de vida de espécies excitadas englobando aniquilação de pósitron, fluorescência, medidas de velocidade de difusão, reações químicas uni e bimoleculares, rendimento quântico e distribuição dos produtos de fotorreações, etc.

A micela aquosa apresenta uma característica única como solvente que é o fato de possibilitar vários tipos de ambiente para uma mesma molécula do soluto. Esta propriedade envolve a questão da orientação molecular nos agregados, complicando

bastante a interpretação das propriedades do soluto na micela, relativamente à situação já bastante complexa dos processos de solubilização em soluções comuns. Uma questão polêmica e fundamental trata da existência e localização dos chamados "sítios" da solubilização na estrutura micelar. As tentativas de defini-los sempre esbarram, obviamente, na necessidade de se assumir um ou outro modelo de estrutura micelar. Apesar de que em muitos casos tem-se preferido atribuir um "local" para o solubilizado, os tempos de residência e de movimentação de um soluto no meio micelar permitem a sua difusão através de toda a estrutura, qualquer que seja o modelo admitido.

O enfoque mais simples considera que o soluto pode ocupar, em princípio, um dos dois extremos: o miolo ou a superfície micelare (MUKERJEE e CARDINAL, 1978; CARDINAL e MUKERJEE, 1978). No primeiro, considera-se que o solubilizado está dissolvido em meio muito semelhante a hidrocarboneto líquido, levando-se em conta que devido ao pequeno volume do miolo existem correções como aquela para pressão de Laplace (MENGER, 1979; MUKERJEE, 1979). No segundo sítio possível (a superfície micelar), a solubilização é tratada como um processo de adsorção superficial, como previsto pelo tratamento de Langmuir, considerando que a adsorção diminui a tensão interfacial do sistema. Apesar de possibilitar uma racionalização qualitativa dos dados experimentais, é uma abordagem simplista para uma situação aonde parece mais provável a existência de um contínuo de microambientes, do miolo à superfície. Podemos citar como exemplo os dados experimentais que contradizem a idéia de que solutos

apolares devam estar dissolvidos no miolo micelar. A solubilidade de hidrocarbonetos em micelas é bem menor que a esperada considerando-se o miolo como hidrocarboneto líquido (WISHNIA, 1963). Os estudos dos hidrocarbonetos aromáticos também mostram este comportamento. Um exemplo de resultados ambíguos são os dados disponíveis para a solubilização de benzeno, mostrando, para vários métodos, resultados bem diferentes. Medidas de eficiência de captura eletrônica e RMN prevêm ambientes muito diferentes para este hidrocarboneto quando dissolvido em CTABr e SDS, enquanto que dados espectroscópicos de UV implicam em ambientes muito parecidos nos dois detergentes. Várias explicações têm sido dadas a estes resultados, como a dependência entre o sítio de solubilização e o número de moléculas do soluto por micela, ou número de ocupação, ou ainda o fato de que as propriedades tensoativas do benzeno implicam na adsorção superficial (MUKERJEE e cols., 1977; BALASUBRAMANIAN e cols., 1984). A solubilização preferencial de substâncias aromáticas em micelas de sais de alquiltrimetilamônio é atribuída, também, a interações específicas entre os anéis aromáticos e o nitrogênio quaternário. Este exemplo mostra que mesmo solutos altamente hidrofóbicos podem estar solubilizados na superfície. O mesmo ocorre com aqueles bastante hidrofílicos, como íons. Neste caso espera-se que a substância esteja totalmente excluída do miolo micelar (MUKERJEE e CARDINAL, 1978), apesar de que várias medidas de suas propriedades físico-químicas podem ser interpretadas como resultado da penetração, em algum grau de extensão, no interior micelar.

A constante dielétrica da superfície micelar tem sido medida através de vários métodos, entre os quais a determinação do pKa de indicadores solubilizados, fenolbetaínas sensíveis à polaridade do meio, rendimento quântico de fluorescência de acridina, etc.. Os estudos desta importante propriedade da superfície micelar em geral apresentam valores entre 30 e 40. O valor de 32 foi atribuído a este parâmetro por Fernández e Fromherz, independentemente da carga do detergente (FERNÁNDEZ e FROMHERZ, 1977). Outros trabalhos entretanto mostram que os contra-íons dos detergentes exercem um papel importante nesta questão (ZACHARIASSE e cols., 1981).

A dinâmica de solubilização parece ocorrer como um processo de dois estágios, havendo a formação inicial e rápida de um complexo substrato-micela e em seguida, um processo mais lento de incorporação no interior micelar (TAQUEDA e cols., 1974; ROBINSON e cols., 1975). Além destes processos, os movimentos rotacionais dos solubilizados e os tempos de entrada e saída da micela apresentam constantes de velocidade da ordem de 10^3 a 10^8 s⁻¹, mostrando que as medidas espectroscópicas, afora fluorescência e técnicas de relaxação, não podem ser usadas nestes estudos.

O assunto tem sido estudado utilizando-se as técnicas de difração e espalhamento de raios X (SCHULMAN e RILEY, 1948; REISS-HUSSON e LUZZATI, 1964; SVENS e ROSENHOLM, 1973). Os resultados são interpretados em termos da variação dos raios das regiões polar e hidrofóbica dos agregados, quando da solubilização, como foi o caso de p-xileno por exemplo. Estas

variações foram interpretadas, de modo geral, assumindo que o soluto aumenta o grau de "molhamento" micelar.

As técnicas envolvendo o uso de RMN entretanto, mostram que os solutos em geral estão distribuídos ao longo de toda a estrutura (FOX e cols., 1972). Eriksson e Gillberg (ERIKSSON e GILLBERG, 1966) mostraram, por outro lado, o efeito de deslocamento da água micelar quando da incorporação de benzeno às micelas de CTABr, contrariamente aos estudos de raios X.

Como vimos acima, somente algumas técnicas são sensíveis a escalas de tempo da ordem de nanossegundos. Infelizmente, mesmo estas últimas sempre estão sujeitas à crítica de que os seus resultados mostram a influência da "sonda" solubilizada sobre o sistema, ou seja, as substâncias utilizadas em espectroscopia de fluorescência são em geral hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, de grande tamanho, podendo alterar significativamente o ambiente em que se encontram. Finalmente devemos salientar que os vários resultados controvertidos sobre estas questões advêm do fato de que elas dependem fundamentalmente do número de ocupação, ou seja, o número de moléculas de soluto por agregado.

1.5_ Modelos de micelas aquosas

O princípio de que estruturas organizadas devessem sua formação às diferenças de solubilidade das várias partes da molécula (LANGMUIR, 1917), foi a base da primeira proposição sobre a estrutura de micelas de Hartley e de biomembranas de Gorter e Grendel (DILL, 1984). Este princípio de Langmuir aplicado à idéia

de que os detergentes em solução aquosa formam agregados, sugeriu o primeiro modelo da estrutura micelar (HARTLEY, 1939), esquematizado na figura (1.12A). Notamos ali que as cabeças iônicas dos monômeros associadas com um certo número de contra-íons situam-se numa camada com limites relativamente bem definidos (camada de Stern), solvatados pela água da solução. Esta superfície micelar apresenta uma carga residual, sendo por isto englobada por uma dupla camada elétrica, uma região onde se encontra a grande parte dos contra-íons restantes, já totalmente solvatados e em equilíbrio com a solução, conhecida como dupla camada de Gouy-Chapman. O miolo micelar, composto das cadeias de hidrocarboneto, é completamente anidro, obedecendo portanto à idéia básica de que a diferença de solubilidade entre alcanos e íons em água é a força motriz da formação de micelas. O raio micelar é aproximadamente igual ao comprimento do monômero com a cadeia carbônica estendida. Este modelo foi modificado (LINDMAN e cols., 1982a), admitindo-se uma penetração de água até os primeiros dois grupos metilênicos mais próximos às cabeças.

A este se seguiram vários outros modelos, entre os quais vale citar o proposto por Menger (MENGER, 1979), Fromherz (FROMHERZ, 1981) e aquele de Dill e Flory (DILL e FLORY, 1981), esquematizados na figura (1.12) B, C e D respectivamente.

O modelo apresentado na figura (1.12B) é conhecido como modelo de Menger e difere do modelo anterior basicamente no fato de que prevê uma grande penetração de água entre as cadeias. A superfície micelar é bastante irregular e contém "poços" de água entre as cadeias, algumas das quais apresentam-se dobradas,

FIGURA 1. - Esquemas simplificados de vários modelos micelares.
 (A) modelo da "gota de óleo" (HARTLEY, 1939).
 (B) modelo da "micela porosa" (MENDER, 1979).
 (C) modelo de "blocos" (FROMHERZ, 1980).
 (D) modelo de "celas" (DILL e FLORY, 1981).

expondo os grupos metilênicos terminais ao contato com a água. Podemos notar também alguns monômeros completamente "molhados", longe do miolo micelar, que constitui somente uma pequena fração do volume total do agregado. A figura (1.12B) sugere a natureza dinâmica da micela onde as ocorrências são eventuais, numa situação bastante diferente do modelo anterior, mesmo que neste último se considere os monômeros em equilíbrio dinâmico com a solução. Nenhum parâmetro (como o raio micelar, os limites entre o miolo e a superfície, etc.) pode ser definido com uma razoável precisão. É importante salientarmos que a idéia básica da proposição de Hartley não existe, ou tem muito pouco peso, na proposição deste modelo "poroso" de micela. Aqui as interações água-hidrocarboneto são apenas um fator na somatória de motivos para a agregação, entre os quais a penetração de água é o principal. A proposição deste modelo poroso tenta explicar uma série de dados experimentais como micropolaridade, sítios de solubilização, constantes de velocidade de reações micelares, polidispersidade, etc.

O modelo proposto por Fromherz (figura 1.12C) é uma síntese dos modelos de Hartley e o da bicamada apresentado por McBain em 1942 (PHILIPPOFF, 1950). Constitui-se da associação perpendicular de conjuntos de dois ou três monômeros paralelamente orientados. Este sistema apresenta as mesmas características do modelo de Menger, diferenciando-se do de Hartley nos mesmos pontos (tanto a exposição das cadeias carbônicas como os sítios na superfície irregular), apesar de apresentar um miolo micelar bastante compacto e anidro, como o modelo da gota. A diferença

fundamental entre este modelo e o modelo poroso de Menger é o empacotamento das cadeias carbônicas (BUTCHER e LAMB, 1984).

Finalmente a figura (1.12D) mostra o esquema proposto por Dill e Flory, muito semelhante ao de Hartley. A principal característica desta proposição é a grande mobilidade das cadeias carbônicas que apesar disto, preenchem todo o volume do miolo micelar, sem apresentar "buracos" como os modelos de Menger e Fromherz, mas com uma superfície de contato hidrocarboneto-água de magnitude comparável aos destes últimos. Isto é o resultado da suposição de que as cadeias contêm vários carbonos na conformação eclipsada. A natureza dinâmica deste modelo prevê que todos os segmentos das cadeias podem ser encontrados eventualmente na superfície micelar, explicando vários resultados de espalhamento de neutrons de baixo ângulo, e RMN de próton e flúor (DILL e cols., 1984; DILL, 1984; GRUEN, 1984; CABANE, 1981; CABANE e cols., 1984; MULLER e SIMSOHN, 1971; JONSSON e cols., 1984).

Como se nota nos esquemas da figura (1.12), existem duas questões que estão estreitamente relacionadas e que governam a proposição de modelos micelares: a penetração de água na estrutura e a localização dos sítios de solubilização de substratos. Tanto uma como outra são de extrema importância, uma vez que tratam de interações básicas a vários tipos de sistemas organizados como lamelas, membranas biológicas, etc. (DILL e FLORY, 1981; TANFORD, 1980). Apesar da aparente simplicidade estas questões fazem com que a estrutura molecular das micelas aquosas seja ainda muito discutida e polêmica.

Dentre os muitos fatores que contribuem para a intensa discussão a respeito deste assunto, talvez o de maior peso esteja relacionado com a interpretação dos resultados experimentais em termos de estrutura das micelas. A penetração de água na micela tem sido discutida de vários pontos de vista, dependendo da técnica experimental sobre a qual se baseia. Dill (DILL, 1984) cita uma série de dados experimentais mostrando a pequena penetração de água entre as cadeias carbônicas. Neste trabalho são apresentados dados que mostram que o miolo micelar é muito semelhante aos alcanos líquidos (compressibilidade, volume molar parcial e estrutura amorfa). Os dados espectroscópicos utilizando "sondas" insolúveis em água têm indicado, em geral, um microambiente de solubilização bastante polar. Dill, neste trabalho considera que estes resultados de solubilidade não implicam numa grande penetração de água, uma vez que esta conclusão só teria fundamento se pudesse ser comprovado que as sondas deste tipo estão localizadas dentro do miolo micelar. São citadas várias razões para mostrar que substâncias com polaridade maior que alcanos, são adsorvidas preferencialmente na superfície micelar. Existem muitos outros dados (DILL, 1984), mostrando que sondas insolúveis em água, ficam expostas ao meio aquoso quando dissolvidas em micelas. Apesar disto, vários autores explicam este comportamento sem admitir uma enorme penetração de água na micela (MUKERJEE e cols., 1977; MUKERJEE, 1979; GANESH e cols., 1984). Argumenta-se que a maioria das sondas que têm sido utilizadas, apresentam na sua composição anéis aromáticos, heterociclos e grupos funcionais polares, como cetonas, tornando-as fracamente

tensoativas, como mostra o fato de que a adição deste tipo de compostos altera significativamente a tensão interfacial entre água e hidrocarbonetos. Este fato sugere que nenhuma destas substâncias pode estar solubilizada no interior micelar. As soluções micelares apresentam uma enorme superfície por unidade de volume e devem adsorver as sondas, mesmo fracamente tensoativas. Deste modo os resultados exprimem a polaridade da camada ou região de Stern, sem dúvida um ambiente muito polar. Medidas de deslocamento químico de carbono-13 também foram usadas para mostrar que estes compostos são bastante adsorvidos na interface água-solventes orgânicos. Menger, por outro lado, defendendo uma grande penetração de água, compara as solubilidades de oxigênio em alcanos e na pseudofase micelar, mostrando que existe grande diferença entre o miolo e hidrocarbonetos líquidos (MENER, 1984). A solvólise de p-clorobenzidrila, um composto insolúvel em água, apresenta velocidade semelhante tanto em CTACl como em solução aquosa de dioxano (40%). Este resultado é um indicativo, para este autor, de que a sonda se encontra solubilizada no interior micelar rico em água. Entre muitos outros dados experimentais interpretados por Menger, merece destaque o fornecido pelas medidas de deslocamento químico (MENER e CHOW, 1983). Foram sintetizados derivados de cloreto de dodeciltrimetilamônio e de dodecilsulfato de sódio, contendo uma tripla ligação entre os dois carbonos terminais das cadeias, deuteroando-se o terceiro grupo metilênico a fim de evitar acoplamentos no espectro de ressonância magnética de próton. O método baseia-se no fato de que seu deslocamento químico é sensível à polaridade do solvente, além de que a ligação tripla é

razoavelmente hidrofóbica e pouco volumosa. Acima de tudo trata-se de um método que não requer a utilização de sondas. Seus resultados mostram um deslocamento químico muito próximo ao de uma solução de acetona e metanol (2.0 e 2.1 ppm), muito diferente de ciclohexano (1.7 ppm). Conclui assim que o modelo da "gota de óleo" de Hartley não pode explicar estes resultados. Dill (DILL, 1984) através de dados teóricos, considera que os carbonos terminais das cadeias dos monômeros podem estar em contato com a superfície micelar durante uma certa fração do tempo.

Como vimos acima, as proposições de modelos para a estrutura micelar e a química das soluções micelares, estão baseadas num grande número de experimentos. Os estudos se valem das mais diversas técnicas (cinética química, tempo de relaxação spin-spin e spin-rede cristalina, espalhamento de luz, espectroscopia Raman, fluorescência, etc.). São utilizados dois métodos básicos: medidas das propriedades de substâncias solubilizadas e medidas de propriedades intrínsecas ao sistema, composto somente pela solução micelar.

O primeiro método faz uso da variação das propriedades químicas e físico-químicas de substâncias solubilizadas (ou "sondas"), em relação às mesmas propriedades das soluções comuns das sondas. Estas, por sua vez, devem possuir uma ou mais propriedades sensíveis ao ambiente em que se encontram. Este método inclui, e é idêntico, às investigações sobre a solubilização por micelas, como já visto no item anterior. A validade das conclusões obtidas por este método pode ser comprometida pelo fato de que a interação das sondas com as

micelas pode alterar o sistema, forçando uma maior penetração de água na micela, ou ainda, alterando a polaridade do sítio aonde se encontra (RODGERS e cols., 1976; LINDMAN, 1984). Afora este problema sua própria localização não é bem determinada. Podemos citar como exemplo o uso de técnicas de luminescência (TURRO e cols., 1980; LIANOS e ZANA, 1980), espectroscopia de absorção (MUKERJEE e cols., 1977), medidas de solubilidade (MENGER, 1979) e constantes de associação (MENGER, 1982), etc.. Muitos resultados espectroscópicos, que medem propriedades de sondas tanto iônicas como de alto caráter hidrofóbico, têm mostrado um ambiente altamente polar. Afora estes métodos que já descrevemos, existem as medidas de constantes de velocidade de reações micelares. O estudo cinético consiste na comparação dos resultados obtidos do estudo das reações que ocorrem na pseudofase micelar, com os mesmos na ausência das micelas. Como veremos no item 1.6, estas reações micelares apresentam efeitos de catálise, permitindo uma série de considerações a respeito da estrutura do sítio da reação micelar. São estudadas reações sobre as quais se conheçam, em água e em solventes aquosos, além do mecanismo, uma série de dependências entre as constantes de velocidade e efeitos do microambiente reacional (micropolaridade, força iônica, concentração dos reagentes, solvatação, etc.). O estudo destas dependências em presença de micelas permite inferências sobre os modelos. O uso de monômeros funcionalizados como reagentes também é um campo de pesquisa bastante rico, e que tem recebido muita atenção.

Uma outra maneira de se estudar estas soluções é fazer uso de métodos espectroscópicos que não necessitem a inclusão de outras substâncias na solução, além do detergente. Apesar de exigirem técnica e aparelhagem muito precisas e sofisticadas, não apresentam os inconvenientes do método anterior. Por outro lado, os dados obtidos para as micelas na ausência de substratos solubilizados têm pouco interesse para as investigações de reações químicas em sua presença.

Entre as muitas técnicas espectroscópicas utilizadas no estudo das soluções micelares, com ou sem o uso de sondas, a ressonância magnética nuclear tem sido uma das mais utilizadas. Um grande avanço desta técnica ocorreu quando se dispôs de aparelhos de ressonância pulsados, com enormes vantagens sobre os de onda contínua. Além disto, o uso de microprocessadores permite um tratamento de dados muito mais sofisticado e preciso (transformada de Fourier). Espectrômetros multinucleares de campo muito alto tornaram possível o estudo de vários núcleos, entre os quais hidrogênio-2, nitrogênio-14, oxigênio-17, carbono-13 e de metais alcalinos e halogênios. Dentre eles o uso de carbono-13 trouxe uma grande quantidade de informações sobre a estrutura micelar, impossíveis de ser obtidos pela utilização de aparelhos de onda contínua. Estes avanços resultaram em muitos estudos a partir de 1970 (CHACHATY, 1987), tratando dos mais diversos aspectos da química de soluções micelares, como por exemplo diagrama e estrutura de fases, transporte molecular, autoassociação molecular, tamanho e forma micelares, empacotamento e dinâmica das cadeias hidrocarbônicas, constantes de associação, hidratação e

solubilização (LINDMAN, 1987). Pode-se observar ao longo dos anos um progresso crescente nestas questões, desenvolvendo-se técnicas cada vez mais sofisticadas. Como exemplo podemos citar o uso de ressonância multiparamétrica conhecida pela sigla FT-PGSE, desenvolvida por Stilbs (STILBS, 1982, 1983, 1984, 1987). Dados de coeficientes de auto-difusão e de processos de relaxação serão, provavelmente nos próximos anos, os caminhos pelos quais se poderão elucidar as questões fundamentais da estrutura micelar. Apesar deste progresso a ressonância magnética nuclear exige instrumentação bastante cara e sofisticada, além do conhecimento teórico, ainda em evolução. O método mais comum que não exige alta sofisticação, baseia-se no efeito de desproteção diamagnética de anéis aromáticos. Os prótons das cadeias do detergente, próximos a anéis aromáticos das sondas, apresentam diferenças no seu deslocamento químico. Uma outra variante (BALASUBRAMANIAN e cols., 1984) consiste em estudar os deslocamentos químicos de sondas que não possuam aromaticidade, solubilizadas em detergentes com e sem anéis aromáticos, como por exemplo dodecilsulfato de sódio e dodecilbenzenossulfonato de sódio.

1.6_ Catálise por micelas aquosas.

O efeito catalítico de micelas aquosas tem sido objeto de muitos estudos (CORDES e DUNLAP, 1969; FENDLER e FENDLER, 1970 e 1975; BEREZIN e cols., 1973; MENDER, 1977; BUNTON, 1979; KUNITAKE e SHINKAI, 1980; O'CONNOR e cols., 1981; BUNTON e SAVELLI, 1986). O grande interesse envolvido no assunto se deve ao

fato destes sistemas serem considerados como modelos simples para processos de catálise enzimática em organismos vivos. A grande especificidade e capacidade catalítica das enzimas, sem dúvida são consequência da complexa estrutura espacial destas macromoléculas que promovem, por sua vez, os mais diversos tipos de interações físico-químicas entre os reagentes. Devido à complexidade da catálise enzimática de reações bioorgânicas, os estudos que tentam a elucidação de suas várias particularidades têm lançado mão de sistemas que sirvam como modelos mais simples (BENDER, 1960; JENCKS, 1969; FIFE, 1975). A utilização deste método baseia-se numa série de dados experimentais que indicam alguma similaridade entre os vários sistemas utilizados, como polímeros solúveis em água, ciclodextrinas, paraciclofanos e micelas aquosas e inversas de detergentes. Apesar destas várias similaridades com os sistemas biológicos, o uso de soluções aquosas de micelas como modelo tem sido criticado (O'CONNOR e cols., 1981) pelo fato de serem estruturas dinâmicas e até certo ponto flexíveis, muito diferentes da natureza estática e bem definida das proteínas, antes e durante o processo catalítico. A catálise micelar raramente excede um fator de 100, além de não apresentar nenhuma especificidade. Estes "defeitos" não impedem entretanto que as reações micelares representem, em si mesmas, um campo de pesquisa bastante interessante, como atestam o enorme número de publicações a respeito.

Existem exemplos do efeito de micelas em muitos tipos de reações onde a velocidade, os produtos e até a estereoquímica são afetados. O compreensão e estudo destas questões têm levado a

vários indícios da estrutura das micelas (MENGER e DOLL, 1984; MENGER e VENKATARAM, 1986), pois estão diretamente relacionados com as interações reagentes-micela, e efeito do ambiente na estrutura dos estados de transição.

Admite-se em geral que as reações micelares ocorrem na superfície da micela iônica, um meio reacional altamente aquoso, totalmente saturado com os contra-íons (ROMSTED, 1984), embora menos polar que a água (FERNANDEZ e FORMHERZ, 1977; RAMACHANDRAN e cols., 1982). A questão da influência do substrato no tamanho e forma micelares não é muito bem conhecida, apesar destes parâmetros não alterarem significativamente os resultados cinéticos, provavelmente por que não alteram muito a superfície de contato hidrocarboneto-água.

O tratamento cinético mais simples para reações monomoleculares em presença de micelas aquosas, considera o modelo da pseudofase (MENGER e PORTNOY, 1967; CORDES e GITLER, 1973). A reação pode ocorrer em duas fases, que seriam a micela e a solução, como esquematizado na figura 1.13.

FIGURA 1.13 - Esquema mostrando as reações do substrato associado e não associado com a micela. Os termos entre parenteses representam concentrações e K, k_m e k_w são a constante de equilíbrio de associação substrato-micela, constante de velocidade da reação micelar e constante de velocidade da reação em solução aquosa.

Pode-se considerar algumas simplificações neste modelo de pseudofase que permitem o tratamento quantitativo das constantes envolvidas. Deste modo se somente uma molécula de substrato esta associada com cada micela, e se esta associação não altera a estrutura da micela e ainda, se a presença das micelas não influem no valor de K , o comportamento cinético do sistema é idêntico ao da catálise enzimática de Michaelis-Menten, cuja equação na forma recíproca, é conhecida como equação de Lineweaver-Burk (MENDER e PORTNOY, 1967; BUNTON e cols., 1968), como mostra a equação abaixo, onde K_{obs} é a constante de velocidade observada, C_D é a concentração do detergente e N é o número de agregação.

$$\frac{1}{k_w - K_{obs}} = \frac{1}{k_w - k_m} + \frac{1}{k_w - k_m} + \frac{N}{K (C_D - cmc)} \quad (1.18)$$

Em processos unimoleculares este tratamento descreve muito bem a catálise e a inibição micelares, apresentando o fenômeno de saturação acima da cmc do detergente, identicamente aos processos enzimáticos (FENDLER e FENDLER, 1975). As constantes de associação obtidas pela equação (1.18) para substratos hidrofóbicos estão em boa concordância com as medidas por solubilidade (FENDLER e FENDLER, 1975; BUNTON e SAVELLI, 1986).

Para as reações bimoleculares a associação de mais de um reagente com as micelas torna este tratamento muito mais complexo (BUNTON, 1977). Este problema tem sido contornado medindo-se a distribuição dos reagentes em casos favoráveis, como o uso de substâncias com alto caráter hidrofóbico que seguramente estão

adsorvidas, ou ainda que possuam propriedades que possibilitem facilmente sua detecção na pseudofase micelar. Um outro problema de solução mais difícil é o fato de que em reações bimoleculares, a velocidade depende da concentração dos reagentes nas duas fases e esta, por sua vez, depende do volume das fases. Estes volumes são determinados pelos mais diversos raciocínios, levando a várias interpretações (BUNTON, 1977; BUNTON e SAVELLI, 1986). De um modo geral as estimativas variam por um fator máximo de dois (ROMSTED, 1977 e 1984), o que permite uma razoável comparação de velocidades, em termos de efeito catalítico.

Este é o tratamento mais comumente utilizado, embora existam outros que levam em conta os efeitos dos reagentes na estrutura micelar, quando em concentrações próximas à *cmc* (BUNTON e SAVELLI, 1986).

O estudo das reações iônicas em presença de micelas positivas e negativas sugeriram inicialmente que as interações eletrostáticas exerciam papel preponderante na velocidade (HARTLEY, 1934; HARTLEY e ROI, 1940). Desse modo micelas catiônicas aumentariam e aniônicas diminuiriam a velocidade de reações que envolvem ânions (FENDLER e FENDLER, 1975; CORDES, 1973). Apesar da validade deste raciocínio, muitos outros fatores devem ser considerados, como os efeitos eletrostáticos sobre o estado de transição, a adsorção preferencial de um dos reagentes em reações bimoleculares, etc.. Questões como a constante de associação reagente-micela, a polaridade do ambiente em que a reação ocorre, etc., complicam sobremaneira o assunto. O efeito catalítico das micelas sobre reações bimoleculares é provocado, em

grande parte dos casos, pela concentração dos reagentes na pseudofase, organizando o sistema antes do estado de transição (BEREZIN e cols., 1973).

Por outro lado, em processos unimoleculares este fator não contribui para o efeito micelar, onde as reações ocorrem num meio reacional (a micela) diferente da água. Este é o caso de reações S_N1 , descarboxilações (BUNTON e cols., 1972), "reações de água", envolvendo geralmente a hidrólise espontânea catalizada por água (BUNTON e HUANG, 1972; ALBRIZZIO e CORDES, 1979; MENDER e cols., 1981; FADNAVIS e ENGBERTS, 1982 e 1984; etc.), etc.. As reações unimoleculares de hidrólise espontânea de carbonatos de diarila, anidridos e cloroformatos são dependentes da carga da superfície micelar e de sua hidrofobicidade, independentemente da carga do contra-íon (AL-LOHEDAN e cols., 1982; BUNTON e cols., 1984). Em todos os casos, micelas aniônicas (como por exemplo SDS), inibem bastante as reações, enquanto que catiônicas (CTAX, para $X = Cl$ e Br), apresentam pequena inibição e, em alguns casos, até aumento de velocidade, em relação às constantes em água. Estes dados tem sido interpretados em termos da desestabilização (SDS) ou estabilização (CTAX) da carga parcial negativa dos compostos carbonílicos, tanto no estado de reagentes como no estado de transição. Esta conclusão baseia-se numa série de aproximações, entre as quais a admissão que a atividade da água e a localização do substrato em micelas aniônicas e catiônicas não exercem grande influência sobre a reação. Apesar das evidências de que o sítio de solubilização destas moléculas polares é a superfície micelar, tanto para micelas catiônicas como para

aniônicas, a hidrofobicidade destes substratos influencia o sítio de solubilização. A velocidade das reações de hidrólise apresentam uma marcante dependência do caráter hidrofóbico, apesar de que os efeitos de inibição são igualmente afetados nos dois tipos de micelas, ou seja a razão entre as velocidades nos vários detergentes é praticamente invariável para substratos de vários caracteres hidrofóbicos. Reforçando estas idéias, os autores (BUNTON e SAVELLI, 1986) consideram muito difícil explicar as dependências entre velocidade de hidrólise e carga micelar em termos de localização dos substratos. É interessante notarmos nestes trabalhos (BUNTON e cols., 1984; AL-LOHEDAN e cols., 1982) os resultados para o detergente zwitteriônico cetildimetilamônio-3-propanossulfonato, mostrando um efeito muito semelhante aos detergentes catiônicos CTAX. Os autores argumentam que este fato é compreensível se admitirmos que a reação ocorre num local próximo ao nitrogênio quaternário, sem grande influência do sulfonato.

Os pesquisadores têm lançado mão de outros enfoques no estudo da catálise micelar, através do estudo da adsorção de íons reativos na superfície micelar (ALMGREN e RIDHOLM, 1979; CHAIMOVICH e cols., 1979; etc.), a funcionalização de monômeros (TONELLATO, 1977 e 1979; BUNTON e cols., 1979; KUNITAKE e SHINKAI, 1980; AL-LOHEDAN e cols., 1983; GOBBO e cols., 1984; etc.), etc.. No dois casos acima citados, as reações estudadas envolvem alguma dificuldade no tratamento cinético. Dentre os fatores que causam os grandes efeitos catalíticos observados (BUNTON e SAVELLI, 1986), o efeito de concentração local ou "efetiva" dos reagentes é talvez o mais importante, sendo difícil uma avaliação dos outros

componentes da catálise. No caso específico das micelas funcionais, têm sido estudados grupos nucleofílicos como amino, imidazol, oxima, etc., que podem atuar como um reagente nucleofílico ou como base geral, assistindo o ataque da água ao substrato. Em alguns casos pode-se detectar intermediários covalentes (TONELLATO, 1977 e 1979) mas existem evidências de que os dois mecanismos podem ocorrer (BUNTON e SAVELLI, 1986). De modo geral os dados experimentais são de difícil interpretação.

Existem vários outros tipos de agregados (vesículas, bicamadas extensas, microemulsões água/óleo e óleo/água, etc.) que tem sido investigados, apresentando efeitos catalíticos bastante pronunciados, geralmente devido ao efeito de concentração dos reagentes, como mostram os trabalhos de vários autores (KUNITAKE, T., CHAIMOVICH, H., MOSS, R.A., IHARA, Y., etc.). Tem sido dada muita atenção ao estudo de polímeros funcionalizados, formando micelas intrapoliméricas, como mostramos no item 1.1. Kunitake e Shinkai (KUNITAKE e SHINKAI, 1980), mostram dados de efeitos catalíticos com aumentos de velocidade da ordem de 100 a 10000, excedendo, em alguns casos a atividade de enzimas (TABUSHI e KURODA, 1974; KUNITAKE e cols., 1975; ANAORDI e cols., 1978). Estes aumentos de velocidade são ainda maiores quando se aumenta a hidrofobicidade dos substratos e o comportamento cinético é idêntico àquele das enzimas (KUNITAKE e SHINKAI, 1980).

1.7_ Hidrólise de carbonatos de diarila

A reação de hidrólise de éster é talvez o processo químico mais longamente estudado e sobre o qual mais detalhes se conhece. Este interesse advém de muitos fatores dentre os quais vale citar o fato de que são reações que ocorrem em sistemas vivos (SPENCER e STURTEVANT, 1959; BRUCE, 1961; BENDER, 1964).

Os carbonatos orgânicos por sua vez, constituem uma classe particular de ésteres, e os primeiros estudos do mecanismo de suas reações de hidrólise datam mais de cinquenta anos (MILLER e CASE, 1935). Ao longo deste período a compilação dos dados obtidos permitiu a elucidação de várias questões como a hidrólise em duas etapas, catálise nucleofílica e básica geral, etc. (MILLER e CASE, 1935; NORING e cols., 1952; COOPER e WILLIAMS, 1962; COOPER e cols., 1965; TILLET e WIGGINS, 1970; FIFE e McMAHON, 1969 e 1970; TILLET e NICHOLLS, 1972; BENDER e BRASS, 1973).

O esquema da figura (1.14) mostra as duas etapas da reação de hidrólise básica de carbonatos de diarila. Para este tipo de carbonato a primeira etapa é a determinante da velocidade. O mesmo mecanismo é observado para a hidrólise em meio ácido e neutro. Os carbonatos de dialquila entretanto apresentam a segunda etapa como determinante da velocidade.

FIGURA 1.14 - Esquema do mecanismo de hidrólise básica de carbonatos de diarila.

A reação em meio neutro ou ácido apresenta uma faixa de pH onde a velocidade é invariável, e portanto onde não há catálise por hidróxido ou por próton. A hidrólise é espontânea e somente a água participa como nucleófilo atacante e como base geral, assistindo o ataque (figura 1.15).

FIGURA 1.15 - Esquema mostrando a catálise básica geral na hidrólise espontânea de carbonato de diarila (GOPALAKRISHNAN e HOGG, 1984).

Isto simplifica bastante o estudo cinético da reação. Mais importante ainda é o fato de que a reação, nestas condições chamada "reação de água", se torna de muita utilidade no estudo das propriedades da água. Este fato, aliado ao conhecimento dos

detalhes mecanísticos destas reações, é o principal motivo pelo qual elas têm sido utilizadas no estudo de catálise micelar (AL-LOHEDAN e cols., 1982; MENDER e cols., 1981; SHORENSTEIN e cols., 1968).

2 - OBJETIVOS

A presente Tese teve como objetivo estudar alguns aspectos da hidratação de detergentes. Para tanto, a interação água-detergente foi estudada através de dois enfoques:

- 1) estudo de RMN de prótons da água em soluções micelares, através da determinação dos valores do fator de fracionamento deutério/prótico;
- 2) estudo cinético da reação de hidrólise de carbonato de bis(2,4-dinitrofenila) em presença de micelas, através dos efeitos isotópicos cinéticos e dos parâmetros de ativação.

Foram usados detergentes catiônicos, aniônicos, não-iônicos e zwitteriônicos com a intenção de verificar o efeito da carga da micela sobre estas interações. A fim de avaliar o efeito da presença das micelas, foram estudadas também soluções de sais-modelo. A intenção era comparar os resultados cinéticos e as medidas de RMN de ^1H , possibilitando um melhor entendimento das interações envolvendo as soluções aquosas de detergentes.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Solventes e reagentes

Os seguintes compostos foram usados diretamente:

- DCl 20% em água deuterada (Sigma)
- HCl, NaOH, NaCl e KCl (Merck)
- 2-Metoxietanol (Aldrich)
- Acetonitrila-d (Aldrich).

Acetonitrila (Aldrich) e éter etílico (Merck) foram secos com hidreto de cálcio e mantidos em frascos selados com Parafilm. Etanol e metanol (Merck) foram destilados com sódio antes de serem utilizados. As aminas primárias (Aldrich) foram secas com hidreto de cálcio e destiladas a vácuo do mesmo.

Os sais quaternários de amônio (brometo de cetiltrimetilamônio, cloreto e brometo de tetrametilamônio, e brometo de tetra-n-butilamônio todos da firma Merck), foram purificados por extração exaustiva com éter etílico usando um aparelho Soxhlet, seguida por cristalização em água-acetona e secos a vácuo a 60°C.

O detergente CTACl (Fluka) foi recebido em forma de solução aquosa 25% em peso. Após a evaporação do solvente o resíduo branco foi purificado de maneira semelhante àquela do brometo de cetiltrimetilamônio.

Os sais sódicos dos ácidos metanossulfônico (Aldrich), perfluorobutírico e perfluorooctanóico (Fluka), foram preparados pela neutralização cuidadosa (pH-metro) com solução aquosa de

hidróxido de sódio livre de carbonato, e foram secos por evaporação do solvente a vácuo.

Dodecilbenzenossulfonato de sódio foi obtido da firma Fluka. Este produto contém principalmente cadeias alquílicas de onze a treze carbonos, com menos que 5,5% dos isômeros decil e tetradecilbenzenossulfonato de sódio, e ainda cerca de 15% de sulfato de sódio. Foi purificado por extração da parte tensoativa com etanol absoluto, seguida por cristalização do detergente em etanol-água.

Dodecilsulfato de sódio e p-toluenossulfonato de sódio (Merck) foram recristalizados de misturas etanol-água.

O detergente não-iônico Triton X-100 foi purificado das substâncias inorgânicas provenientes de seu processo de fabricação usando resinas de troca iônica macroporosas (Amberlyst, Rohm e Haas). Uma solução contendo 100g do detergente em 300mL de metanol foi eluída numa coluna contendo 24mL de resina A-27 (em forma de OH⁻, 17 meq.). Em seguida a solução foi passada numa outra coluna contendo 20mL da resina A-15 (em forma de H₃O⁺, 36 meq.). A pureza do produto foi verificada pelo uso do verde de malaquita (EL SEOUD, VIDOTI, 1980).

As aminas terciárias dimetilbutil, dimetildodecil, e dimetilexadecilamina foram preparadas pela reação de metilação redutiva (CLARKE e cols., 1933) e foram purificadas por destilação a vácuo. A análise por cromatografia gasosa (aparelho Varian 1420, munido de detetor de condutividade térmica e temperatura programável; coluna OV-17, 8%; temperaturas utilizadas, em °C:

detetor 290; injetor 250; coluna de 100 a 250, a 15 °C/min), mostrou a ausência de traços de aminas primárias e secundárias.

Os compostos de formula geral $R-N-(CH_3)_2-(CH_2)_3-SO_3$, para R igual a n-butil, n-dodecil e n-hexadecil, foram preparados pela reação da amina terciária apropriada com 1,3-propanossultona (Aldrich, destilada) em acetona (WALKER, 1973). Os produtos da reação foram purificados por extração em soxhlet com hexano e, em seguida, recristalizados pelo menos três vezes em mistura de água-acetona.

O butanossulfato de sódio foi preparado pela reação de ácido clorossulfônico (Aldrich) com 1-butanol em éter etílico. Em seguida à remoção do solvente, o produto foi cuidadosamente neutralizado (pH-metro), usando solução aquosa de NaOH livre de carbonato, sendo em seguida evaporado o solvente. O produto desejado foi extraído da massa resultante por etanol absoluto, e obtido puro por cristalização de etanol-água.

Os compostos brometo e cloreto de butiltrimetilamônio foram preparados pela reação de trimetilamina com o haleto de butila apropriado em THF sob refluxo. Os produtos brutos foram purificados usando o mesmo procedimento dos demais sais quaternários de amônio (vide supra).

Uma amostra do detergente Triton X-100 metilada no grupo OH terminal (TX-100-Cl), foi preparada pela reação de 0,1 mol do sal de sódio do detergente TX-100 (obtido pela reação do mesmo com NaH), com excesso de iodeto de metila em THF. Após refluxar a mistura reagente por 6 horas, o solvente foi evaporado, o resíduo dissolvido em 150 mL de hexano, centrifugado a 10000 rpm, e

finalmente o sobrenadante foi separado e filtrado numa coluna contendo 50 g de sílica gel. A metilação completa do grupo OH foi verificada por espectroscopia de RMP, observando-se o aparecimento de um singlete correspondente ao grupo metila (em clorofórmio deuterado, 3,32 p.p.m), e por I.V., verificando-se a completa ausência do pico largo característico do grupo OH.

O dodecilsulfonato de sódio foi preparado pela reação de brometo de dodecila (Aldrich) com NaSH, seguido pela precipitação da dodecilmercaptana em forma de sal de chumbo. A seguir, este foi oxidado para o ácido sulfônico correspondente usando-se ácido nítrico (NORRIS, 1922).

Carbonato de 2,4-dinitrofenila foi preparado anteriormente em nosso laboratório pela reação de 2,4-dinitrofenóxido de sódio com fosgênio (2:1) em tolueno (TAKEYAMA, 1985). Antes de sua utilização o composto era purificado por sublimação sob vácuo. O 2,4-dinitrofenol que se produz pela hidrólise do éster sublima, deixando como resíduo o carbonato puro.

A pureza de todas as substancias usadas foi verificada por microanálise, e por seus espectros de I.V. e RMP. Os valores de pH de soluções 0,05M destas substâncias mostraram a ausência de qualquer traço de impurezas ácidas ou básicas. Para todas as substâncias tensoativas os gráficos de tensão superficial versus concentração mostraram a ausência de quaisquer impurezas tensoativas (indicada pela ausência de uma queda brusca ou "dip" na curva da tensão superficial versus concentração de detergente).

A água utilizada era bidestilada em destilador de vidro.

A água deuterada 99,8% (Fluka e Aldrich) foi destilada sob nitrogênio, e seu conteúdo de deutério foi determinado por RMP, usando-se o método da referência interna (SCHOWEN, 1978).

Todas as substâncias eram secas a vácuo antes de seu uso (em alguns casos com aquecimento).

3.2_ *Aparelhagem*

As medidas cinéticas foram efetuadas usando-se espectrofotômetros Zeiss-PM6KS. Espectros de UV-VIS foram obtidos usando-se um espectrofotômetro registrador Zeiss DMR-10. Os dois espectrofotômetros dispunham de compartimento termostatizável para celas. A tensão superficial foi medida pelo método do anel usando um tensiômetro automático Lauda modelo R2. Os espectros de I.V. foram registrados usando o aparelho Perkin-Elmer FT-1750.

A temperatura foi controlada com a precisão de 0,1 °C, por meio de termostatos Lauda K2R e termômetros digitais construídos no Instituto de Química da USP.

Os deslocamentos químicos foram obtidos utilizando-se os espectrômetros Varian FT-80 (operando a 80 MHz e 35°C, Universidade de São Paulo e Universidade Federal de São Carlos), Bruker WM-250 (operando a 250 MHz e a 20 °C e 27 °C, Universidade de Bayreuth, RFA) e Bruker AC-80 (operando a 80 MHz e 28°C, Universidade de São Paulo).

3.3- Medidas de deslocamento químico

As soluções foram colocadas em tubos de precisão Wilmad 507pp munidos de dois capilares (um contendo benzeno como referência e o outro água deuterada, usado para o "lock" do espectrômetro quando não havia deutério presente na amostra).

Usou-se uma largura espectral de 400 Hz (aparelhos de 80 MHz) e 1000 Hz (aparelho de 250 MHz) para se obter uma resolução teórica de 0,061 Hz por ponto.

Foram feitas medidas de deslocamento químico de cada solução, até que a diferença entre duas medidas consecutivas fosse menor ou igual à resolução teórica. Este procedimento parece-nos ser o mais adequado uma vez que o sinal hidroxílico da água depende fortemente da temperatura (0,71 Hz /grau a 80 MHz, 2,21 Hz/grau a 250 MHz) e portanto, a constância do deslocamento dentro da resolução prevista indica a termostatização efetiva da temperatura do "probe" do espectrômetro.

3.4_ Medidas de cinética química

A velocidade de hidrólise do carbonato de bis(2,4-dinitrofenila) foi determinada medindo-se a absorbância relativa ao aparecimento do 2,4-dinitrofenol (em 302 nm). Um experimento típico consiste em colocar no compartimento de celas uma cela de 5 cm de caminho ótico, contendo 7 mL de solução. Após pelo menos quinze minutos para que se atinja o equilíbrio térmico,

a reação é iniciada pela adição de 20 μ L de uma solução 0,005 M do éster em acetonitrila. A cela contendo a solução é então agitada vigorosamente por alguns segundos e devolvida ao compartimento, seguindo-se as medidas em função do tempo. As reações foram seguidas por não menos que 4 meias-vidas. As concentrações finais do éster e da acetonitrila na cela são respectivamente 0,00001 M e 1% (volume/volume). A absorbância depois de dez meias-vidas correspondeu sempre à formação de dois moles de fenol por mol de éster.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem foram então calculadas a partir do ajuste dos dados à equação:

$$\ln (A_{\infty} - A_t) = \ln (A_0 - A_{\infty}) - k_{obs} t \quad (\text{eq.3.1})$$

onde A_{∞} , A_t e A_0 são as absorbâncias no tempo infinito, t , e zero respectivamente e k_{obs} é a constante observada de velocidade. O desvio padrão de k_{obs} nunca excedeu 3% de seu valor e foram determinados de duas a quatro vezes para cada solução, dependendo da sua reprodutibilidade. A figura 3.1 mostra resultados de uma experiência típica.

FIGURA 3.1 - Variação de $\ln (A_{\infty} - A_t)$ em função do tempo de acordo com a equação 3.1, para a reação de hidrólise de carbonato de 2,4-dinitrofenila em água (pH = 2, força iônica = 1M ajustados com HCl e NaCl), a 25°C.

Os parâmetros de ativação foram calculados a partir da energia de ativação (ΔE^*) e das seguintes equações (SCHALEGER, e LONG, 1963):

$$\Delta H^* = \Delta E^* - RT$$

$$\Delta S^* = R (\ln(k) - \ln(5,665 \times 10^{10} T)) + \Delta E^* / T$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$$

onde T é a temperatura, e k é dado em unidades de s^{-1} . O valor de ΔE^* foi determinado através da inclinação do gráfico entre $\ln(k_{obs})$ e $1/T$ para uma série de temperaturas, obtida da análise de regressão linear.

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1_ O fator de fracionamento deutério/prótio, φ .

A troca isotópica de prótio por deutério numa molécula em solução H_2O-D_2O é mostrada na equação (4.1), onde L_2O representa genericamente as espécies H_2O , D_2O e HDO (considerando que os íons hidrônio e hidroxônio estão presentes em concentrações muito pequenas), e $S-H.(L_2O)$ representa uma molécula de um soluto contendo um prótio trocável, solvatada em L_2O . A constante deste equilíbrio é dada pela expressão (4.2), definindo φ , uma expressão da preferência de deutério pela posição do prótio em $S-H$. Podemos rearranjar os termos como em (4.3) e (4.4). Esta última generaliza a definição apresentada para qualquer sítio em solução. O valor do fator de fracionamento deutério/prótio, φ , representa a razão entre o acúmulo de deutério no sítio e na solução.

$$\varphi = \frac{[S-D.(L_2O)][H.(L_2O)]}{[S-H.(L_2O)][D.(L_2O)]} \quad (4.2)$$

$$\varphi = \frac{[S-D.(L_2O)]/[S-H.(L_2O)]}{[D.(L_2O)]/[H.(L_2O)]} \quad (4.3)$$

$$\varphi = \frac{([D]/[H])_{\text{sítio}}}{([D]/[H])_{\text{solução}}} \quad (4.4)$$

A presença de mais de uma posição trocável na água e no soluto complica bastante a expressão (4.4). Por outro lado esta complicação é evitada se considerarmos que a troca isotópica de uma das posições na mesma molécula não é influenciada pela composição das outras. Esta simplificação é conhecida como "regra da média geométrica", para o caso da água. Ela tem sido utilizada em muitos casos (GOLD, 1968; ALBERY e DAVIES, 1969), apesar de ocasionalmente correções serem necessárias (ALBERY, 1975).

Uma vez que o deutério tem massa atômica maior que o prótio, a troca isotópica favorece o seu acúmulo onde a ligação apresenta uma maior constante de força em relação às outras disponíveis. Assim, valores de φ maiores que 1 para um determinado sítio, indicam que a ligação de hidrogênio aí é mais forte que as disponíveis no solvente. Inversamente, valores de φ menores que 1 indicam uma menor força de ligação no referido sítio (SCHOWEN, 1978).

O método mais utilizado na determinação de φ baseia-se na técnica de ressonância magnética nuclear de próton. O tratamento matemático foi desenvolvido por vários autores como GOLD e GRIST (1971), TAYLOR e TOMILSON (1974), KRESGE e TANG (1979), AL RAWI e cols. (1979), BALTZER e BERGMAN (1982), e SAUNDERS e cols. (1984).

Neste trabalho usamos uma derivação destes tratamentos de efeito isotópico para estudar a camada de hidratação de íons e micelas (EL SEOUD e EL SEOUD, 1984a; EL SEOUD e cols., 1987 e 1987a). Podemos então considerar uma solução iônica de um sal simples em H_2O-D_2O . Estabelece-se o equilíbrio de distribuição de

deutério nas camadas de hidratação dos íons e no seio aquoso, como mostra a equação (4.5). Os termos $I^{\pm} - H.(L_2 O)$ e $I^{\pm} - D.(L_2 O)$ representam uma posição na camada de hidratação do cátion ou do ânion $I^{\pm}$, ocupada por prótio e deutério respectivamente. Do mesmo modo $H.(L_2 O)$ e $D.(L_2 O)$ representam posições nas moléculas do solvente que não estão hidratando os íons, ocupadas por prótio e deutério.

Se a troca entre as moléculas da camada de hidratação com as do solvente é rápida em relação à escala de tempo de ressonância magnética nuclear, observa-se somente um pico devido à água no espectro de prótons. O deslocamento químico destes prótons será dado por:

$$\delta = \frac{N_o^H}{N_T^H} \delta_o + \sum \frac{N_i^H}{N_T^H} \delta_i \quad (4.6)$$

onde os subscritos o , i e T referem-se aos sítios do solvente, da camada de hidratação e o total de sítios da solução respectivamente; e N e δ são número de moles de sítios e deslocamento químico. Podemos ainda escrever as equações (4.7), (4.8) e (4.9). A equação (4.7) define φ na escala de frações molares (o superescrito D refere-se a deutério), X na equação (4.8), é a fração atômica de deutério na solução e X_i , na equação (4.9), é a fração molar de sítios do tipo i . Como para soluções diluídas o número de moles de sítios no solvente é muito maior que a

somatória dos números de moles dos sítios nas camadas de hidratação, podemos condiderar N_O^H e N_O^D como sendo aproximadamente

$$\varphi = \frac{N_1^D \quad N_O^H}{N_1^H \quad N_O^D} \quad (4.7)$$

$$x = \frac{N_O^D}{N_T^D + N_T^H} \quad (4.8)$$

$$x_i = \frac{N_i}{N_T^D + N_T^H} \quad (4.9)$$

iguais a N_T^H e N_T^D respectivamente. A manipulação algébrica das equações (4.6) a (4.9) nos fornece, finalmente, a expressão (4.10), que correlaciona os deslocamentos químicos dos prótons do solvente com os valores de φ para os vários sítios trocáveis da solução:

$$\delta = \delta_0 + \sum \frac{x_i}{1 - x + x\varphi_i} \delta_i \quad (4.10)$$

Nas equações acima os sítios do tipo i referem-se a prótios das ligações OH da solução que, de algum modo, têm seus deslocamentos químicos afetados pela presença do soluto. Podemos então considerar que numa solução iônica, a fração atômica destes sítios é proporcional à fração molar dos íons. Se definimos um h_i como sendo o número de sítios afetados pelo íon i , podemos escrever a equação (4.11), onde N_s é a fração molar de um sal simples.

A aplicação da equação (4.11) à solução de um sal 1:1, resulta nas expressões (4.12) (usando misturas H_2O-D_2O) e (4.13) (usando somente H_2O , sendo $x = 0$).

$$\delta = \delta_o + \sum \frac{h_i N_s}{1 - x + x\varphi_i} \delta_o \quad (4.11)$$

$$\delta = \delta_o + N_s \left[\frac{h_c \delta_c}{1 - x + x\varphi_c} + \frac{h_a \delta_a}{1 - x + x\varphi_a} \right] \quad (4.12)$$

$$\delta = \delta_o + N_s(h_c \delta_c + h_a \delta_a) \quad (4.13)$$

Nestas equações os índices c e a referem-se ao cátion e ânion do sal. Estas equações mostram dependências lineares entre o deslocamento químico da água e a fração molar do sal. Pode-se calcular o valor de φ para o íon desejado desde que se disponha do seu valor para o outro íon do sal (por exemplo a partir dos dados disponíveis na literatura, como dos autores ALBERY (1975) e SCHOWEN (1978)). São necessárias também as contribuições de cada íon para o deslocamento químico do solvente (δ_a e δ_c), valores que também podem ser obtidos de vários trabalhos (HERTZ e SPALTHOFF, 1959; HINTON e AMIS, 1967 e 1971; DAVIES e cols., 1972; MARCIACQ-ROUSSELOT, 1972). Estes valores de deslocamento químico atribuídos a íons, apesar de disponíveis na literatura, podem depender da referência interna ou externa utilizada. No primeiro caso surgem dúvidas sobre a validade de se usar referências internas (como o pico das metilas de terc-butanol ou

tetrametilamônio, grupos metilênicos do dioxano, etc.), já que seus deslocamentos estão sujeitos às influências dos íons em solução. O uso de referências externas, por outro lado, também apresenta a desvantagem de nem sempre ser possível corrigir, com precisão, efeitos indesejáveis como a suscetibilidade diamagnética. Devemos considerar também uma outra dificuldade nesta questão de atribuição de deslocamento químico a um só íon. É necessário que se defina um valor para algum íon particular, ou se admita alguma hipótese, a partir do que se calculam os valores para os demais íons. Podemos citar como exemplo a atribuição do valor zero para o deslocamento provocado pelo cátion tetrametilamônio, ou a admissão que o cátion potássio e o ânion cloreto apresentam o mesmo deslocamento químico (HINTON e AMIS, 1967; DAVIES e cols., 1972). Esta é uma questão que tem sido muito discutida na literatura (HINTON e AMIS, 1967; GOLD e GRIST, 1971; DAVIES e cols., 1972; TAYLOR e TOMILSON, 1974). O método adotado neste trabalho possibilitou contornar estas dificuldades através do uso da razão entre os deslocamentos de cada íon (R), e não de seus valores absolutos. A partir desta razão e da sua soma (dada pelo coeficiente angular obtido da equação (4.13), usando-se somente H_2O), pudemos calcular o valor de φ .

Os estudos com as soluções de detergentes iônicos devem tomar em consideração, além do cátion e ânion na forma monomérica, também as micelas. A concentração de monômeros é igual à cmc dos detergentes. Estes valores são pequenos em relação às concentrações que foram utilizadas, e deste modo foram ignorados. Ainda em favor deste procedimento, foi demonstrado que a

concentração dos monômeros livres diminui à medida que a concentração do detergente aumenta (LINDMAN e cols., 1982a). Deste modo sua concentração em solução foi ignorada sem sacrifício da precisão dos cálculos. Para os casos de SDS e CTACl os deslocamentos químicos dos prótons da água foram considerados como sendo a soma das contribuições dos contra-íons livres em solução (sódio ou cloreto) e as das micelas (o restante dos contra-íons mais as cadeias hidrofóbicas), como mostra a equação (4.14) para o SDS.

$$\delta = \delta_0 + N_{\text{Det}} \left[\frac{h_{\text{Na}} \delta_{\text{Na}}}{1 - x + xy_{\text{Na}}} + \frac{h_{\text{A}} \delta_{\text{A}}}{1 - x + xy_{\text{A}}} \right] \quad (4.14)$$

O caso do detergente zwitteriônico DMDAPS é interessante porque os dois íons desta molécula (do tipo R_4N^+ e RSO_3^-), estão ligados covalentemente. Teoricamente, podemos considerar duas situações: tratar a parte hidrofílica ou como uma, ou como duas unidades. No segundo caso a equação a ser utilizada seria semelhante à equação (4.14), onde o termo devido aos contra-íons seria atribuído ao grupo sulfonato. No primeiro caso poderíamos simplificar o tratamento considerando somente um termo, como mostra a equação (4.15).

$$\delta = \delta_0 + N_{\text{Det}} \frac{h_{\text{Zt}} \delta_{\text{Zt}}}{1 - x + xy_{\text{Zt}}} \quad (4.15)$$

Finalmente para o caso do detergente não-iônico TX-100 levamos em consideração as contribuições dos grupos oxietilênicos e do OH terminal. Usou-se então uma equação semelhante à 4.14,

contendo termos devidos à contribuição dos grupos alquilfenilpolioxietilênicos e OH.

As tabelas (4.1) a (4.6) mostram a dependência entre os deslocamentos químicos da água e as frações molares dos solubilizados. As figuras (4.1), (4.2) e (4.3) mostram graficamente alguns destes dados.

TABELA 4.1 - Deslocamentos químicos (δ , Hz) da água em função da concentração (fração molar, N_s) de brometo de butiltrimetilamônio e CTACl, para três frações atômicas de deutério (x).

$nC_4H_9N(CH_3)_3 Br$			CTACl		
$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_s$	δ	$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_s$	δ
	6,179	576,370		2,072	594,934
	9,938	580,366		4,284	595,949
	20,059	601,974		6,707	597,259
	28,428	601,974		9,609	599,290
	36,102	610,574		15,088	602,519
	48,564	623,229		19,281	604,715
$x=0,499$			$x=0,502$		
	5,981	577,231		1,574	595,262
	11,402	582,421		4,554	597,025
	17,818	590,761		6,176	597,869
	25,612	600,146		8,089	599,139
	34,207	609,354		10,041	600,098
	42,672	618,845		12,394	601,361
$x=0,944$			$x=0,948$		
	6,164	578,945		2,266	598,369
	10,809	583,608		5,938	600,279
	17,504	593,204		8,694	602,066
	24,591	601,262		11,985	603,991
	34,226	611,916		14,459	604,912
	43,023	622,271		18,235	607,141

TABELA 4.2 - Deslocamentos químicos (δ , Hz) da água em função da concentração (fração molar, N_B) de dodecildimetilamonio-3-propanossulfonato (DDAPS) e TX-100, para três frações atômicas de deutério (x).

DDAPS			TX-100		
$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_B$	δ	$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_B$	δ
	1,726	594,725		1,027	593,818
	4,025	597,106		1,944	594,542
	6,110	599,353		3,175	595,363
	8,538	601,867		4,363	596,198
	11,019	604,064		5,889	597,107
	17,654	610,599		7,028	597,915
				9,096	599,378
$x=0,504$			$x=0,501$		
	1,895	596,483		1,350	595,351
	3,717	598,026		2,279	595,902
	5,583	600,095		3,593	596,748
	8,852	602,889		5,082	598,011
	13,684	608,123		6,452	598,988
	16,870	611,038		7,958	600,056
				10,054	601,267
$x=0,941$			$x=0,946$		
	2,009	599,146		0,960	597,533
	4,229	601,381		2,205	598,613
	6,529	603,441		3,163	599,142
	9,046	606,126		4,349	600,285
	11,291	608,323		5,683	601,259
	14,304	611,063		7,013	602,014
	18,096	614,811		8,874	603,370

TABELA 4.3 - Deslocamentos químicos (δ , Hz) da água em função da concentração (fração molar, N_S) de p-toluenossulfonato de sódio ($p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$) e dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), para três frações atômicas de deutério (x).

$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$			SDBS		
$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_S$	δ	$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_S$	δ
	1,925	598,278		1,122	596,124
	3,678	603,543		2,313	598,477
	5,758	608,914		3,565	600,715
	5,758	608,914		3,565	600,715
	7,710	615,079		4,838	604,011
	9,239	618,039		6,112	605,941
	11,413	623,014		7,491	608,834
$x=0,504$			$x=0,504$		
	1,777	599,548		1,091	598,045
	3,736	605,926		2,423	600,278
	5,492	609,986		3,664	603,238
	7,308	615,752		5,144	605,786
	9,452	620,987		6,492	608,844
	11,122	624,328		7,836	610,867
$x=0,945$			$x=0,951$		
	1,752	601,512		1,135	600,142
	3,693	607,300		2,299	601,754
	5,535	612,793		3,668	604,933
	7,555	618,286		5,019	607,557
	9,363	622,910		6,432	610,050
	11,420	627,445		7,715	612,471

TABELA 4.4 - Deslocamentos químicos (δ , Hz) em função da concentração (fração molar, N_S) de butanossulfato de sódio e dodecilsulfato de sódio (SDS), para três frações atômicas de deutério (x).

C ₄ H ₉ SO ₃ Na			SDS		
$x=0$ (H ₂ O)	$10^3 N_S$	δ	$x=0$ (H ₂ O)	$10^3 N_S$	δ
	3,415	599,894		1,657	595,953
	7,039	607,295		3,523	599,133
	10,548	615,515		5,922	603,101
	14,506	624,248		8,429	606,518
	18,359	631,191		9,985	608,623
	22,747	639,063		12,120	612,683
$x=0,498$			$x=0,497$		
	3,489	601,844		1,687	597,396
	6,989	609,400		3,457	600,281
	10,796	617,665		5,395	603,611
	14,503	624,639		7,919	606,507
	18,407	633,413		9,419	609,192
	23,047	642,598		11,645	612,781
$x=0,946$			$x=0,945$		
	3,472	604,790		1,800	599,709
	6,659	611,733		3,640	612,431
	10,646	619,577		5,641	606,187
	14,512	626,701		8,134	610,027
	18,400	636,010		9,855	611,861
	22,592	644,799		12,260	615,339

TABELA 4.5 - Deslocamentos químicos (δ , Hz) da água em função da concentração (fração molar, N_s) de perfluorbutirato de sódio e perfluoroctanoato de sódio (SPFO), para três frações atômicas de deutério (x).

CF ₃ (CF ₂) ₂ COO Na			SPFO		
$x=0$ (H ₂ O)	10 ³ N _s	δ	$x=0$ (H ₂ O)	10 ³ N _s	δ
	3,610	600,074		0,893	595,425
	7,409	607,209		1,755	597,474
	11,736	613,242		2,633	599,716
	15,731	622,131		3,557	610,593
	20,063	629,364		4,452	603,022
	25,197	637,508		5,403	605,380
$x=0,498$			$x=0,502$		
	3,480	601,869		0,867	596,823
	6,916	607,544		1,769	599,121
	10,806	614,048		2,566	600,871
	14,669	621,802		3,458	602,158
	18,611	628,395		4,295	604,431
	22,539	634,510		5,379	606,416
$x=0,949$			$x=0,957$		
	3,546	603,585		0,859	599,121
	7,061	610,037		1,590	610,033
	10,954	616,582		2,449	602,844
	14,789	623,101		3,328	604,430
	18,984	631,017		4,178	606,018
	23,090	637,498		5,030	607,910

TABELA 4.6 - Deslocamentos químicos (δ , Hz) da água em função da concentração (fração molar, N_B) de cloreto de sódio (NaCl) e cloreto de potássio (KCl), para três frações atômicas de deutério (x).

NaCl			KCl		
$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_B$	δ	$x=0$ (H_2O)	$10^3 N_B$	δ
	5,618	141,97		5,998	141,20
	12,429	140,91		12,393	140,29
	18,401	140,03		18,743	139,27
	25,001	139,09		25,063	138,44
	31,217	138,20		30,163	137,59
	37,456	137,53		36,285	136,63
$x=0,493$			$x=0,497$		
	6,254	140,55		6,256	140,20
	12,442	139,80		13,169	139,00
	18,566	138,70		19,147	138,13
	24,858	137,97		25,503	137,17
	31,200	136,86		31,566	136,26
	37,320	136,19		37,229	135,35
$x=0,945$			$x=0,946$		
	6,317	139,37		6,570	138,90
	12,803	138,48		13,016	137,90
	19,348	137,52		19,761	136,76
	25,580	136,56		26,333	135,75
	32,132	135,65		32,352	134,83
	38,113	134,81		38,304	133,85

TABELA 4.7- Valores de φ e dos coeficientes lineares e angulares das dependências entre os deslocamentos químicos e a fração molar dos sais e detergentes, para três frações atômicas de deutério (x). Os valores entre parênteses são as estimativas dos erros envolvidos. Todas as medidas foram efetuadas a 27°C e 250MHz, exceto os dados para Cl^- (35°C e 80MHz).

Substância	x	coef. linear	coef. ang.	φ
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{-SO}_3^-$	0	593,4 (0,6)	2047,7 (53)	
	0,498	594,8 (0,1)	2080,7 (21)	0,96 (0,03)
	0,946	597,2 (0,2)	2096,4 (30)	0,97 (0,03)
SDS	0	593,5 (0,1)	1551,1 (40)	
	0,497	595,0 (0,1)	1509,8 (40)	1,07 (0,04)
	0,945	597,3 (0,2)	1494,9 (54)	1,06 (0,04)
$\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$	0	593,8 (0,4)	1750,0 (40)	
	0,498	595,6 (0,2)	1746,6 (29)	1,02 (0,03)
	0,949	597,5 (0,1)	1739,9 (18)	1,03 (0,03)
SPFO	0	593,7 (0,1)	2162,3 (68)	
	0,502	595,2 (0,1)	2099,5 (70)	1,08 (0,05)
	0,957	597,6 (0,1)	2055,3 (57)	1,08 (0,04)
$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$	0	593,7 (0,4)	2636,3 (84)	
	0,504	595,6 (0,5)	2663,6 (93)	0,98 (0,05)
	0,945	597,3 (0,3)	2706,6 (75)	0,97 (0,04)
SDBS	0	593,8 (0,1)	2003,6 (49)	
	0,504	595,8 (0,1)	1958,1 (54)	1,06 (0,04)
	0,951	597,7 (0,1)	1921,4 (51)	1,06 (0,04)
TX-100	0	593,2 (0,1)	679,6 (8)	
	0,501	594,4 (0,1)	701,6 (16)	0,96 (0,03)
	0,946	596,9 (0,1)	737,1 (19)	0,94 (0,03)
CTACl	0	593,6 (0,1)	581,4 (12)	
	0,502	594,4 (0,1)	572,4 (9)	1,06 (0,4)
	0,948	597,0 (0,1)	568,1 (10)	1,05 (0,4)
DDAPS	0	593,1 (0,1)	994,8 (12)	
	0,504	594,5 (0,1)	982,2 (17)	1,02 (0,2)
	0,941	597,2 (0,1)	972,5 (7)	1,02 (0,1)
Cl^- (NaCl)	0	143,03 (0,01)	-141,22 (0,6)	
	0,493	141,48 (0,02)	-143,9 (4)	
	0,945	140,31 (0,01)	-145,2 (1)	0,95 (0,06)
Cl^- (KCl)	0	142,65 (0,01)	-151,6 (2)	
	0,497	141,11 (0,01)	-154,7 (2)	
	0,946	139,91 (0,01)	-157,8 (2)	

TABELA 4.8- Valores de φ obtidos por EL SEOUD e EL SEOUD (1984) para os íons brometo e iodeto, e EL SEOUD e cols. (1987) para metanossulfonato, tetrametilamônio e tetrabutilamônio. Os valores entre parênteses são as estimativas dos erros envolvidos.

Substância	φ	(erro)
Br ⁻	0,96	(0,03)
I ⁻	0,97	(0,03)
(CH ₃) ₄ N ⁺	0,99	(0,05)
(nC ₄ H ₉) ₄ N ⁺	1,05	(0,05)
CH ₃ SO ₃ ⁻	0,97	(0,03)

As dependências entre δ e N_s são lineares como previsto pelas equações (4.13), (4.14) e (4.15), tanto para os sais simples como para as pseudo-fases micelares. Os resultados da análise de regressão linear destes dados encontram-se na Tabela (4.7). Os valores de φ para brometo, iodeto, tetrametil e tetrabutilamônio, encontram-se na Tabela (4.8). Estes últimos foram determinados por este grupo de pesquisa (EL SEOUD e cols., 1984a e 1987a).

O exame destes resultados mostra alguns pontos sobre os quais faremos alguns comentários.

As Figuras (4.1), (4.2) e (4.3) e os resultados da análise de regressão linear (Tabela (4.7)), mostram uma dependência rigorosamente linear entre δ e N_s em todos os casos. Consideramos este fato como uma evidência inequívoca de que nossa suposição sobre a contribuição insignificante dos monômeros era correta, no caso de soluções micelares.

FIGURA 4.1- Gráficos mostrando as dependências entre o deslocamento químico (δ , Hz) e a fração molar dos sais (N_s), dos dados da Tabela (4.7).

FIGURA 4.2- Gráficos mostrando as dependências entre o deslocamento químico (δ , Hz) e a fração molar dos sais (N_s), dos dados da Tabela (4.7).

FIGURA 4.3- Gráficos mostrando as dependências entre o deslocamento químico (δ , Hz) e a fração molar dos sais (N_s), dos dados da Tabela (4.7).

Os erros percentuais nos coeficientes angulares situam-se entre 0,4 e 3,5%. Podemos considerá-los satisfatórios uma vez que somente em 13,9% dos casos obtivemos erros entre 3 e 3,5% (em 16,7% dos casos eles são menores que 1%, em 33,3% dos casos estão entre 1 e 2%, e em 36,1% dos casos estão na faixa de 2 a 3%). É importante salientar que as regressões foram feitas utilizando-se não um único valor de δ , mas sim a média e seu desvio padrão, calculados sobre 3 a 5 medidas. Não foram feitas correções de suscetibilidade magnética, pelo fato do método estar baseado nas diferenças de deslocamento, e não nos seus valores absolutos. Deste modo uma correção constante é desnecessária (KRESGE e TANG, 1979; EL SEOUD e cols., 1984).

Estes erros e os valores praticamente constantes obtidos para o deslocamento da água pura (δ_0 , obtidos pelos coeficientes lineares das retas), mostram-nos também uma grande estabilidade da temperatura dos espectrômetros usados. De acordo com BERQUIST e ERIKSSON (1962) o deslocamento químico da água varia com a temperatura na razão de cerca de 0,71 Hz/grau a 80 MHz e 2,21 Hz/grau a 250 MHz. Convém lembrarmos que a diferença dos valores de δ_0 entre as experiências feitas a 80 MHz e 250 MHz, não se deve somente a estas diferenças de frequência de operação, mas também à diferença entre as temperaturas dos "probes" dos espectrômetros (35°C a 80 MHz e 20 e 27°C a 270 MHz).

Foram determinados os valores de φ para os ânions haletos (EL SEOUD e cols., 1984; EL SEOUD e EL SEOUD, 1984a), com o objetivo de usá-los para o estudo das soluções micelares. Do mesmo modo, o estudo dos sais simples que não formam agregados em

solução, permitiu a atribuição dos efeitos observados no caso micelar à existência da micela em si. São conhecidos pelo menos dois mecanismos pelos quais a presença de íons em solução afeta o deslocamento químico da água (POPLE e cols., 1959): alteração das pontes de hidrogênio da água na camada de hidratação, e o efeito eletrostático sobre a ligação O-H, devido ao campo do íon. Deste modo o efeito das micelas poderia ser devido, ao menos em princípio, à simples presença de grupos iônicos. O uso de "compostos modelo", contendo os mesmos íons do detergente, permitiu então uma avaliação mais efetiva dos resultados envolvendo as micelas. Originalmente estava previsto o estudo do butilsulfonato de sódio como modelo para dodecilsulfonato de sódio. Este par de compostos foi substituído por p-toluenossulfonato de sódio e SDBS, devido à baixa solubilidade do dodecilsulfonato de sódio à temperatura ambiente. Mesmo a 40 °C a solubilidade deste composto não permite a obtenção de diferenças de deslocamento químico maiores que 2 Hz, o que inviabiliza o experimento.

Notamos também que os coeficientes lineares das retas dependem da concentração de deutério (x), de acordo com os dados da literatura (BERQUIST e ERIKSSON, 1962). Os coeficientes angulares também apresentam uma particularidade interessante. Verificamos que para compostos com mesma estrutura, diferindo apenas no tamanho da cadeia carbônica (por exemplo butilsulfato de sódio e SDS ou p-toluenossulfonato de sódio e SDBS), eles são menores para o detergente. Isto parece indicar que uma parte significativa do contato hidrocarboneto-água foi eliminado na

micela, como proposto anteriormente (GANESH e cols., 1982; MITRA e cols., 1984; LINDMAN, 1984).

A Tabela (4.9) mostra os valores da razão R (δ cátion/ δ ânion ou δ OH/ δ OE) utilizados, bem como os valores do grau de dissociação para as micelas (α). Foram usados valores de R obtidos de várias fontes na literatura, para desdobrar o coeficiente angular da equação (4.13) nas contribuições de cada íon. Alterações destas razões de mais de 25% não modificam os valores de φ (EL SEOUD e cols., 1984 e 1987). Uma possibilidade alternativa de cálculo, sem a necessidade de usar as contribuições de cada íon, pode ser feita da seguinte maneira: para cada substância é possível gerar pares de dados (φ e R) a partir da experiência em água e das duas em água-água deuterada, obtendo-se três equações e duas incógnitas. Este procedimento forneceu, em todos os casos, valores aceitáveis de φ , em torno daqueles mostrados na Tabela (4.7) (considerou-se como aceitáveis os valores de φ associados a razões R de mesmo sinal dos valores da literatura, não diferindo destes em mais de 50%).

O cálculo do valor de R no caso micelar, foi efetuado usando-se o grau de dissociação da micela (α). Inicialmente calculou-se esta razão considerando-se a micela totalmente dissociada, obtendo-se assim deslocamentos para a parte hidrofóbica e para a totalidade dos contra-íons do detergente. O valor do deslocamento para os contra-íons livres foi obtido pela multiplicação deste último valor pelo grau de dissociação da micela. O restante do efeito foi considerado como sendo devido aos contra-íons ligados à micela. Este valor foi somado ao

deslocamento químico calculado para a parte hidrofóbica. Este procedimento baseia-se no fato de que a maioria dos contra-íons estão incorporados na micela com suas camadas de hidratação intactas (LINDMAN, 1984). Justifica-se pois o tratamento do efeito do contra-íon sobre o deslocamento químico como sendo aditivo das partes livre e ligada à micela.

TABELA 4.9 - Valores utilizados da razão entre os deslocamentos químicos para íons simples ($R = \delta_{\text{cátion}} / \delta_{\text{ânion}}$) e do grau de dissociação micelar, α (FENDLER e FENDLER, 1975; FABRE e cols., 1980; LINDMAN, 1984).

Substância	R	α
NaCl	0,97	
KCl	0,77	
n-C ₄ H ₉ -SO ₄ Na e p-CH ₃ -C ₆ H ₄ -SO ₃ Na	0,80	
C ₃ F ₇ COONa	0,70	
n-C ₄ H ₉ N(CH ₃) ₃ Br	-0,37	
SDS e SDBS	0,18	0,30
SPFO	0,27	0,45
CTACl	3,30	0,42
DMDAPS	1,00	

No caso do detergente TX-100, onde R é a razão $\delta_{\text{OH}} / \delta_{\text{OE}}$, um estudo anterior sobre detergentes não iônicos mostrou que o seu valor depende do número de unidades oxietilênicas presentes no detergente (CORKILL e cols., 1969). Este estudo foi realizado utilizando soluções bastante

concentradas (frações molares na faixa de 0,07 a 1) de detergentes contendo de 3 a 6 unidades oxietileno, e seus derivados metilados no grupo OH terminal. Para determinar o valor de R usamos soluções bem mais diluídas de TX-100 e seu derivado metilado, TX-100-C1 (faixa de fração molar de 0,002 a 0,09), como mostra a Tabela (4.10).

TABELA 4.10 - Valores de deslocamento químico dos prótons da água (δ , em Hz, a 80MHz) em função da fração molar (Ns) de TX-100 e TX100 metilado no carbono terminal (TX-100-C1).

TX-100		TX100-C1	
$10^3 N_s$	δ	$10^3 N_s$	δ
2,407	120,018	1,851	118,620
3,019	120,184	3,179	118,982
4,013	120,392	4,073	119,228
6,655	120,972	6,830	119,966
7,858	121,302	8,368	120,417
9,435	121,631	9,731	120,819

Contrariamente ao que foi observado no referido estudo, foram obtidas relações rigorosamente lineares entre o deslocamento químico da água e a fração molar do detergente e seu derivado. Os coeficientes angulares foram $229,1 \pm 3$ e $277,7 \pm 2$ Hz (concentração em fração molar), para TX-100 e TX-100-C1, respectivamente. A partir destes resultados obtem-se um valor de R (δ_{OH}/δ_{OE}) igual a $-0,2$. Acreditamos que a razão de obtermos uma relação linear se deve à possibilidade de usar soluções mais diluídas, graças à técnica de FT.

Os erros de φ foram calculados pelo método descrito por SCHOWEN (1978) através da equação (4.16), onde ϵ_X , ϵ_{WD} e ϵ_W são os erros percentuais da fração atômica de deutério e dos coeficientes angulares das equações (4.12) e (4.13).

$$\epsilon_{\varphi} = (\epsilon_X^2 + \epsilon_{WD}^2 + \epsilon_W^2)^{1/2} \quad (4.16)$$

Foi usado para a fração atômica de deutério (x) um erro de 0,001 e para φ dos íons foram usados os seguintes valores: 0,01, 0,04, 0,03, 0,04 e 0,03 para os íons sódio, brometo, cloreto, sulfonato e para o grupo OH, respectivamente. Os erros nos valores de φ descritos na literatura variam entre 0,03 e 0,1 (ALBERY, 1975, SCHOWEN, (1979)). É interessante comentarmos que os valores de φ obtidos apresentam uma sensibilidade muito pequena em relação às razões dos deslocamentos químicos dos íons (R).

Podemos ainda verificar que todos os valores de φ são próximos de 1. Isto não é surpreendente uma vez que a perturbação da estrutura da água por estes íons (ácidos e bases fracos) não deve ser muito grande. De fato, os íons cujos valores de φ são bem diferentes de 1 são aqueles extensivamente solvatados, como por exemplo, o íon H_3O^+ com ($\varphi = 0,69$) e o íon alcóxido ($\varphi = 0,74$) (ALBERY, 1975; SCHOWEN, 1979). Isto é uma consequência da própria definição de φ , que depende fundamentalmente da energia de transferência da espécie em questão, da água para D_2O . Tendo em vista o fato do valor da energia livre de transferência de íons monovalentes de água para D_2O ser normalmente pequeno devido à compensação entalpia-entropia (FRIEDMAN e KRISHNAN, 1973), os dados da Tabela (4.7) são esperados. Alguns dados típicos de φ são: K^+ , Rb^+ , Cs^+ (0,97); Br^- (0,96), I^- (0,97), $H_2PO_4^-$ (1,03); HPO_4^{2-}

(0,95); $[\text{Fe}^{3+} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]$ (0,90); $[\text{Cr}^{3+}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (1,16); $[\text{BeSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ (0,95); $[\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{10}]$ (1,01); $[\text{CuSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]$ (0,98) (ALBERY, 1975; SCHOWEN, 1979; KRESGE, TANG, 1979; EL SEOUD, EL SEOUD, 1984a, PRADHANANGA e MATSUO, 1985).

Notamos também que todos os substratos usados (menos o TX-100) não contêm grupos que podem participar na troca isotópica D/H. Assim, o fracionamento D/H medido refere-se àquele que ocorre na camada de hidratação do íon, ou na superfície da micela. De acordo com a discussão anterior, um valor de φ menor que 1 pode ser usado como uma indicação de que as ligações de hidrogênio na camada de hidratação da espécie estudada são mais fracas de que aquelas no seio aquoso. O contrário pode ser afirmado para os casos onde o valor de φ é maior que 1. A interpretação de φ em termos da força da ligação de hidrogênio foi a idéia básica usada para explicar outros valores de φ , por exemplo, para vapor de água em equilíbrio com soluções de eletrólitos (PUPEZIN e cols., 1972), para a água presente em hidratos de sais (PRADHANANGA e MATSUO, 1985) e em resinas de troca-iônica (GUPTA e cols., 1982).

É relevante discutir aqui como um íon pode perturbar a estrutura do solvente. A água que solvata um íon pode ser dividida em três camadas. Na camada interna, as moléculas de água estão fortemente orientadas pelo campo elétrico do íon, movimentando-se junto com o íon na solução. Do ponto de vista prático, o número de hidratação do íon deve ser o número de moléculas presentes nesta camada (BOCKRIS e REDDY, 1973). Na região intermediária as moléculas de água são fracamente orientadas pelo íon, embora a sua estrutura geralmente seja menor do que aquela do seio aquoso. Na

camada exterior a estrutura da água é a mesma daquela no seio aquoso (FRANKS, 1973 e 1975). Dependendo da extensão e da importância relativa das duas primeiras camadas, os íons podem ser classificados como aumentadores da estrutura ("structure makers") ou diminuidores de estrutura ("structure breakers") do solvente. Em geral os íons grandes são diminuidores de estrutura, efeito que é devido basicamente ao rompimento da rede de ligações de hidrogênio. Isto explica por exemplo, a alta mobilidade dos íons alcalinos grandes (Na^+ , K^+ , Cs^+) e dos íons haletos (IMPEY e cols., 1983). Entretanto, íons de grande tamanho podem aumentar a estrutura do solvente devido à chamada "ligação hidrofóbica". O íon tetrabutilamônio é um exemplo típico (DAVIES, 1972; FRANKS, 1973; FRIEDMAN e KRISHNAN, 1973; FRANKS, 1975).

Em relação ao valores de φ obtidos para os sais simples, notamos que existem grupos que apresentam valores menores que 1 (cloreto, brometo, iodeto, sulfato e sulfonato), muito próximos de 1 (tetrametil e butiltrimetilamônio) e maiores que 1 (perfluorobutirato).

O fato dos valores de φ para os íons cloreto, brometo e iodeto serem menores que 1 (EL SEOUD e cols., 1984; EL SEOUD e EL SEOUD, 1984a), indica que a estrutura da água na camada de hidratação é menor do que no seio aquoso. Isto está de acordo com a opinião anteriormente publicada, baseada em medidas de ressonância magnética de próton e infravermelho, de que os haletos são diminuidores da estrutura da água (SYMONS, 1983). Para o íon cloreto o valor de φ está em perfeita concordância com o chamado "efeito do meio" (ALBERY, 1975). Esta grandeza (Φ) está

relacionada com φ através da equação (4.17), onde h_i é o número de hidratação do íon em questão. Um cálculo de $\bar{\phi}$, feito a partir da energia livre de transferência de KCl entre água e D₂O (200 cal.mol⁻¹), forneceu o valor de 0,71 para $\bar{\phi}$ (ALBERY, 1975). Se utilizamos um número de hidratação igual a 6 para o íon cloreto (BOCKRIS e REDDY, 1973), e o valor $\bar{\phi}$ de Albery na equação (4.17), obtemos φ igual a 0,94, idêntico ao obtido neste trabalho se considerarmos o erro envolvido.

$$\bar{\phi} = (\varphi)^{h_i} \quad (4.17)$$

É importante notar que dependendo do valor usado para a energia de transferência do sal, de água para D₂O, o valor de $\bar{\phi}$ pode variar de 0,69 a 0,83. Assim, o valor de φ que encontramos para o ânion cloreto está de acordo com o valor achado por Salomaa de 200 cal.mol⁻¹ (SALOMAA e AALTO, 1966; SALOMAA, 1971), mas não com outros valores da literatura (ARNETT e McKELVEY, 1969). Os fatores de fracionamento para os íons sulfato e sulfonato de cadeia curta são menores que 1, indicando que estes interagem fracamente com a água e são dimiuidores da estrutura do solvente (UEDAIRA e UEDAIRA, 1968). O valor obtido para o ânion butilsulfato mostra que o efeito do grupo sulfato (diminuição da estrutura da água devido à orientação dos seus dipolos, e um aumento na polarização dos grupos OH (CLIFFORD e cols, 1965)), é mais forte do que o possível aumento de sua estrutura devido à presença do grupo alquila (hidratação hidrofóbica).

O cátion butiltrimetilamônio praticamente não perturba a estrutura da água. O valor de φ deste cátion é idêntico àquele medido para o íon tetrametilamônio (EL SEOUD e cols., 1987a), que é considerado como um caso intermediário entre os íons que aumentam e aqueles que diminuem a estrutura da água (GORDON e THORNE, 1969; HERTZ e cols., 1969; DAVIES e cols., 1971). Este resultado mostra, mais uma vez, que o efeito de cátions ou ânions, contendo um grupo alquila com menos de que 5 átomos de carbono, sobre a estrutura da água é dominado pelo grupo iônico, não pelo grupo alquila (CLIFFORD e cols., 1965; WALKER, 1973). Consequentemente, o resultado para este cátion pode ser explicado em termos da pequena capacidade de hidratação dos íons quaternários de amônio de tamanho pequeno (HERTZ e cols., 1969; BLANDAMAR, 1970; DAVIES, 1972; SYMONS, 1981).

O grupo carboxilato é uma base forte e normalmente aumenta a estrutura da água (FRIEDMAN, KRISHNAN, 1973; SYMONS, 1983), e deste modo espera-se para este grupo um valor de φ maior que 1. O valor ligeiramente maior que 1 obtido para o grupo perfluorobutirato provavelmente reflete a sua pobre solvatação, devido ao baixo caráter básico (já que é uma base conjugada de um ácido forte).

Os detergentes apresentam valores de φ maiores que 1 com exceção do não-iônico TX-100. O fato dos valores de φ para todos detergentes iônicos serem maiores que 1, implica em que suas micelas provocam uma estruturação do solvente em relação ao seio aquoso. Em outras palavras, os ânions sulfato e sulfonato em forma monomérica diminuem a estrutura da água, enquanto em forma micelar

aumentam-na. Uma observação semelhante pode ser feita comparando-se os dados da micela de CTACl e o cátion butiltrimetilamônio. É interessante notar também que os detergentes aniônicos apresentam praticamente o mesmo valor de φ , ou seja, para estes detergentes aniônicos os valores de φ não dependem do grupo hidrofílico (sulfato, sulfonato, perfluorocarboxilato). Parece então que o fator que controla o fracionamento deutério-prótio é a presença da dupla camada elétrica da micela. O fato de φ ser idêntico para SDS e SDBS implica que a superfície micelar é parecida nas duas micelas. Em outras palavras podemos concluir que os grupos aromáticos do SDBS estão presentes numa forma mais ou menos ordenada, isto é, perpendicular à superfície da micela.

A interpretação do efeito micelar sobre a estrutura do solvente em termos da eletrorestrição causada pela dupla camada elétrica não é a única plausível. Fosse esta interpretação a única possível, dificilmente se justificaria o fato dos valores de φ das micelas de SDS, SDBS, CTACl e do cátion tetrabutilamônio, serem praticamente iguais. De acordo com o modelo poroso de Menger (MENGER, 1979), podemos interpretar nossos resultados em termos da penetração de água nas micelas. Seguindo esta linha de raciocínio, o efeito micelar seria semelhante àquele provocado pelo íon tetrabutilamônio, que aumenta a estrutura pela chamada "ligação hidrofóbica" (interações água-hidrocarboneto). Em outras palavras, o fracionamento D/H é devido, principalmente, ao efeito hidrofóbico (TANFORD, 1973) resultante da penetração da água até talvez a metade da cadeia carbônica do detergente. Os dados disponíveis de φ não podem ser usados para descartar, com

segurança, uma ou a outra interpretação. Seria necessário mais trabalho neste sentido, como por exemplo, um estudo sistemático de haletos de alquiltrimetilamônio e de sulfatos de alquila de diferentes cadeias carbônicas.

Como discutimos anteriormente, a parte hidrofílica do detergente DDAPS pode ser tratada como uma ou duas unidades. A última possibilidade foi aplicada usando-se como valor de φ para o grupo sulfonato aquele obtido no caso do SDBS (1,06) e através deste procedimento, obteve-se para o grupo $C_{12}H_{25}-\overset{+}{N}(CH_3)_2-$ um valor de φ igual a um. Este resultado está em discordância com o valor de φ obtido para a micela de CTACl (1,07). Como era esperado, o grupo amônio deste detergente não deve estar solvatado como no caso de CTACl. O cálculo de φ considerando uma única unidade iônica na micela zwitteriônica indica um aumento da estrutura de água. Este aumento é muito menor do que o provocado pelos demais detergentes. Trabalhos anteriores mostraram que os detergentes zwitteriônicos perturbam pouco a estrutura da água, especialmente aqueles que não contêm grupos que formam ligações fortes de hidrogênio, como por exemplo o grupo carboxilato (WALKER, 1973; POTTEL e cols., 1978; MULLER, POTTEL 1982). A razão desta pouca interação com a água é o fato dos dois grupos iônicos interagirem inter e intramolecularmente na superfície da micela. Isto diminui o campo elétrico do zwitterion, diminuindo sua hidratação (BECKET e WOODWARD, 1963; POTTEL e cols., 1978; MULLER e POTTEL, 1982).

O valor calculado para o detergente não-iônico indica uma diminuição da estrutura da água, provocada pela micela. Uma

interpretação segura deste resultado é complicada por fatores como o enrolamento das cadeias oxietilênicas e a presença de água fisicamente presa entre elas (EL WORTHY e MACFARLANE, 1964; CLEMENT, 1969 e 1970; PODO e cols., 1970; TANFORD e cols., 1977; PARADIES, 1980). O efeito destes fatores sobre o fracionamento D/H não está claro no momento. Uma complicação adicional é o fato de que uma molécula do detergente pode associar-se a um grande número de moléculas de água (no caso do TX-100, pelo menos 30), e estas moléculas não estão uniformemente distribuídas ao longo da cadeia oxietilênica (PODO e cols., 1973). Assim, o fator de fracionamento obtido refere-se a um valor médio para várias camadas de água de graus de ordenamento diferentes. Existem algumas evidências, entretanto, mostrando que a ligação de hidrogênio entre a água e os grupos oxietilênicos é mais fraca do que aquela no seio aquoso (CLEMENT, 1969 e 1970), em concordância com o resultado por nós obtido. É geralmente admitido também que cadeias oxietilênicas longas exercem um efeito de blindagem do miolo micelar, o que tende a diminuir a penetração de água nestas micelas (DILL, 1984), diminuindo assim o efeito hidrofóbico da micela. Estes indícios também estão de acordo com nosso resultado para o TX-100.

Finalmente cábem aqui alguns comentários sobre o novo método que apresentamos para quantificar o efeito de superfícies micelares sobre a estrutura da água. Este método depende de medidas precisas de deslocamento químico dos prótons do solvente, em função da concentração do detergente. A novidade e a principal vantagem deste procedimento está no fato de que a interpretação dos dados não depende do valor do deslocamento químico, nem

tampouco de seu sinal (para campos mais altos ou mais baixos). Deste modo são evitados os problemas associados com interpretações que dependem unicamente do valor ou do sinal do deslocamento químico. O método, por outro lado exige uma alta sensibilidade do deslocamento químico ao conteúdo de deutério no solvente.

Concluimos assim que existe uma grande diferença no efeito dos íons sobre a estrutura da água, conforme eles estejam solvatados em solução ou na forma de agregados micelares. Os dados disponíveis não são ainda suficientes para se fazer um previsão segura sobre a questão da penetração da água nas micelas estudadas, e mostram a necessidade de mais trabalho neste sentido.

4.2_ Hidrólise de carbonato de 2,4_dinitrofenila

A reação de hidrólise de CDNF pode ser representada por:

De fato, observou-se sempre a liberação de dois moles de 2,4-dinitrofenol para cada mol de éster hidrolisado, indicando que a reação ocorre em duas etapas, como mostram as equações (4.18) e (4.19). Também vemos ali que a primeira etapa é a mais lenta. A constatação experimental deste fato apresentou alguma dificuldade pois a determinação da constante de velocidade da reação em água, era bastante problemática. Na faixa de concentração de éster entre 10^{-4} a 10^{-5}M , os gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus t só eram lineares nas primeiras duas meias-vidas da reação, desviando-se claramente de uma linha reta em tempos maiores. Foi verificado de que não se tratava de problema de oxidação do fenol produzido, uma vez que o mesmo comportamento foi observado quando a experiência foi executada sob atmosfera de nitrogênio. O gráfico entre absorbância e tempo mostra duas curvas sobrepostas, sugerindo que se trata de uma reação consecutiva, cuja etapa lenta seria a segunda (equação

(4.19)). Esta idéia, porém, foi descartada devido às seguintes razões:

- a equação (4.19) envolve a saída de dois grupos abandonadores muito eficientes (2,4-dinitrofenol e CO);
- o monoéster do ácido carbônico é intrinsecamente mais reativo do que o diéster.
- é conhecido que para o éster carbonato de bis(p-nitrofenila) (CNF) a etapa lenta é a primeira.
- este problema não é notado para as reações feitas em presença de acetonitrila, detergentes, ou ainda quando se diminui a concentração do éster para a faixa de 10 M.

Estas observações, especialmente a última, indicam que se trata de um problema de solubilidade do éster em água. Assim, no início da reação, o éster que está dissolvido na água é consumido rapidamente, seguido-se uma fase onde a velocidade da sua solubilização torna-se limitante. Este tipo de problema foi notado em outros casos (VIEIRA, 1987; McGUIGGAN e cols., 1987), e provavelmente explica as grandes diferenças obtidas nos resultados da hidrólise de CNF por Menger e por Hogg (MENDER e VENKATASUBBAN, 1976; GOPALAKRISHNAN e HOGG, 1984).

A primeira etapa de nosso estudo foi a determinação da faixa de pH onde a velocidade da reação é independente da acidez do meio. Como mostra a Tabela 4.11 adiante, esta faixa situa-se entre pH 1 e 3. Um estudo recente deste laboratório mostrou que a mesma reação em uma solução contendo 30% de acetonitrila (v/v) também é independente do pH "nominal" do meio, na faixa de pH de 0,66 a 3,35 (VIEIRA, 1987). Deste modo passamos a estudar a reação

em presença de 0,01M de HCl, ajustando-se a força iônica para 0,1M com NaCl.

TABELA 4.11 -Constantes observadas de velocidade (K_{obs}) das reações de hidrólise de CDNF em vários meios em função do pH (ajustado com HCl, a 25°C e força iônica 0,1M ajustada com NaCl, sem considerar a concentração dos contra-íons dos detergentes).

$10^3 K_{obs}, s^{-1}$					
pH	H ₂ O	TX100 0,0780M	CTACl 0,0987M	SDS 0,160M	HDAPS 0,056M
1,0	15,05	5,880	-	-	12,949
1,5	15,20	5,827	13,451	1,080	12,992
2,0	15,39	5,823	13,386	1,078	12,945
2,5	14,89	5,692	13,715	1,092	13,031
3,0	15,21	5,762	13,707	-	12,952

A Tabela (4.12) mostra a dependência entre as constantes de velocidade, molaridade da água e a fração molar de acetonitrila, para várias temperaturas. A partir destes dados foram calculados os parâmetros de ativação mostrados na Tabela (4.13).

TABELA 4.12- Constantes observadas de velocidade (k_{obs}) das reações de hidrólise de CDNF em água/acetonitrila em função da concentração de água (M, mol/L) e acetonitrila (X, fração molar), a várias temperaturas.

H ₂ O, M	CH ₃ CN, X	10 ³ k_{obs} , s ⁻¹				
		T=20 °C	T=25 °C	T=30 °C	T=35 °C	T=45 °C
51,39	0,029	8,226	12,041	16,871	20,794	36,905
		8,441	12,304	15,551	20,528	42,328
48,43	0,052	6,182	9,353	13,571	16,080	31,878
		6,223		13,480	16,090	32,198
42,81	0,098	3,718	5,832	8,629	10,557	22,886
		3,805	5,627	8,286	10,860	22,284
39,52	0,129	2,772	4,139	6,218	7,826	16,955
		2,805	4,218	6,543	7,503	16,721
31,31	0,217	1,421	2,293	3,466	4,559	9,706
		1,519	2,289	3,410	4,047	9,744
28,36	0,254	1,177	1,865	2,820	3,881	7,945
		1,152	1,836	2,889	3,730	7,996
25,25	0,298	1,026	1,577	2,265	3,251	6,401
		0,973	1,539	2,193	3,202	6,220
21,86	0,351	0,819	1,288	1,911	2,730	5,315
		0,828	1,297	1,914	2,741	4,889
16,31	0,448	0,647	1,034	1,479	2,050	3,955
		0,630	0,975	1,469	2,083	4,060
12,29	0,547	0,490	0,738	1,072	1,513	2,828
		0,493	0,738	1,070	1,517	2,879
8,74	0,649	0,341	0,491	0,693	0,962	1,802
		0,340	0,489	0,702	0,964	1,844
4,91	0,779	0,143	0,199		0,360	0,614
		0,144	0,198		0,361	0,626
2,02	0,900	0,022	0,028		0,404	0,069
		0,021	0,029		0,437	0,072

TABELA 4.13- Parâmetros de ativação das reações de hidrólise de CDNF em soluções aquosas de acetonitrila, em função da fração molar de acetonitrila (X).

CH ₃ CN, X	$\Delta G^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta H^\ddagger$ kcal/mol	$\Delta S^\ddagger$ cal/mol/°C
0,029	20,1	10,7	-31,5
0,052	20,2	11,3	-29,9
0,098	20,5	12,5	-27,0
0,129	20,7	12,4	-27,8
0,216	21,1	13,1	-26,8
0,254	21,2	13,5	-25,9
0,298	21,3	13,0	-27,8
0,351	21,4	12,9	-28,5
0,448	21,6	12,9	-29,0
0,547	21,7	12,4	-31,3
0,649	22,0	11,8	-34,1
0,779	22,5	10,3	-41,1
0,900	23,7	8,0	-52,5

É possível, pelo menos em teoria, determinar a composição do estado de transição da reação a partir das ordens cinéticas parciais de cada reagente. A ordem cinética em relação a água poderia ser determinada a partir da inclinação do gráfico entre $\log (K_{obs})$ e $\log (H_2O)$ para a reação em misturas acetonitrila-água. As Figuras (4.4) e (4.5) mostram tais gráficos para as reações a várias temperaturas. Considerando estas Figuras podemos fazer alguns comentários relevantes. Em primeiro lugar nota-se pelo comportamento tendencioso dos desvios, que não se trata de correlações rigorosamente lineares, apesar dos valores razoáveis dos coeficientes de correlação. Podemos notar também que todos os erros dos parâmetros diminuem sensivelmente à medida que a temperatura aumenta (por exemplo o coeficiente de correlação linear é 0,980 a 20°C, 0,983 a 25°C, 0,986 a 35°C e 0,990 a 45°C).

Além destas tendências notamos ainda que o valor do coeficiente angular das retas (Figura 4.5) aumenta em função da temperatura (de 1,63 a 1,77 entre 20°C e 45°C).

FIGURA 4.4 - Gráfico entre $5 + \log (k_{obs})$ e logaritmo da molaridade da água em misturas acetoneitrila-água a várias temperaturas.

$$\log k_{obs} = A + n \log[H_2O]$$

T	A (erro)	n (erro)	c.c.
20°C	-5,13(0,19)	1,63(0,14)	0,9738
25°C	-4,98(0,17)	1,65(0,13)	0,9833
35°C	-4,76(0,16)	1,70(0,12)	0,9864
45°C	-4,56(0,14)	1,77(0,11)	0,9896

FIGURA 4.5 - Gráficos entre $5 + \log (k_{obs})$ e $\log (H_2O)$ a várias temperaturas. São mostrados também os parâmetros da regressão linear (A, n e c.c. são os coeficientes linear, angular e de correlação).

O valor da ordem cinética em relação à água para a hidrólise espontânea de CNF é 2,13 e foi determinado pelo mesmo método (GOPALAKRISHNAN e HOGG, 1984). Embora neste estudo tenha sido obtido um bom coeficiente de correlação linear (0,995), a faixa de fração molar de acetonitrila usada é bastante reduzida (0,57 a 0,77). A análise de regressão linear da parte correspondente de nossos dados dá origem a um valor muito próximo ao obtido naquele trabalho ($2,1 \pm 0,1$ com um coeficiente de correlação de 0,996). Entretanto, a mesma análise na faixa pobre em acetonitrila (fração molar do solvente orgânico variando de 0,029 a 0,129, molaridade de água de 39,5 a 51,4 molar), resulta ordens cinéticas maiores que 3!

Em vista destes resultados parece-nos claro que esperar uma relação linear entre $\log (K_{obs})$ e $\log (H_2O)$ numa faixa tão ampla que engloba soluções muito ricas e muito pobres em água, é uma super simplificação da situação. Como vamos mostrar a seguir, as variações das propriedades físico-químicas de misturas acetonitrila-água não são somente de grande amplitude mas também, não são funções lineares da fração molar do cossolvente. Acreditamos que os gráficos mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5 atestam não somente o efeito da diluição da água pelo solvente orgânico. Parece evidente também a existência de outras complicações (vide infra), que afetam diretamente as constantes de velocidade, uma vez que a água é um dos reagentes.

Devido às semelhanças entre as estruturas de CNF e CDFN e entre os valores dos seus efeitos isotópicos cinéticos (2,20 e $2,31 \pm 0,06$ para CNF e CDFN, respectivamente), acreditamos que o

estado de transição do CDNF deve também conter, além do éster, duas moléculas de água. Sugerimos, então a estrutura abaixo para representar o estado de transição desta reação. Nesta estrutura

uma molécula de água está atuando como "base geral" para a molécula "nucleofílica" que está atacando o éster. Nesta representação o próton *Ha* está contribuindo com um efeito isotópico primário, enquanto os dois prótons *Hb* estão contribuindo com um efeito isotópico secundário. O próton *Hc* não contribui para o efeito isotópico uma vez que praticamente não há mudanças na sua ligação química (já que está sendo transferido da ligação *OH* de água para *OH* do intermediário tetraédrico).

A Tabela 4.13 e a Figura 4.6 mostram a variação dos parâmetros de ativação em função da fração molar do solvente orgânico. Vamos analisar estes dados dividindo-os em três faixas de composição da solução: soluções ricas em água (fração molar de acetonitrila entre 0,029 e 0,098, ou 51,4 e 42,8 molar de água), faixa intermediária (fração molar de acetonitrila de 0,129 a 0,351 ou 39,5 a 21,9 molar de água), e soluções pobres em água (fração molar de acetonitrila de 0,448 a 0,900 ou 16,3 a 2,0 molar de água). Em função do aumento da concentração de acetonitrila

nota-se que, na primeira faixa de concentração, ocorre um aumento de $\Delta H^\ddagger$ e de $\Delta S^\ddagger$, contrariamente ao que ocorre na terceira, onde ambos os parâmetros diminuem. A faixa intermediária apresenta pouca variação em $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$. A racionalização destes dados tem que se basear, necessariamente, na estruturação da água destas misturas. A reatividade da água está diretamente relacionada com esta estruturação ou desestruturação e também com a estabilização ou desestabilização dos reagentes e estado de transição.

FIGURA 4.6 - Gráfico mostrando a relação entre os parâmetros de ativação ($\Delta G^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ e $-T\Delta S^\ddagger$ e a fração molar de acetonitrila (X).

De acordo com os cálculos de Frank e Quist (FRANK e QUIST, 1961) a água é composta de uma parte estruturada devido a uma rede de ligações de hidrogênio (cerca de 82%), estando o restante das moléculas num estado mais desorganizado, não

coordenado. A adição de acetonitrila ao meio substitui, em primeiro lugar, a fração desorganizada da água. Esta substituição se completa quando a fração molar de acetonitrila atinge o valor de cerca de 0,08. Naberukhin e Rogov consideram que as soluções aquosas de não-eletrólitos, a partir desta fração molar, são compostas de duas "microfases": uma delas (α) contendo moléculas de água estruturadas através da rede de coordenação, e outra (β), bem menos organizada, contendo predominantemente o não eletrólito (NABBERUKHIN e ROGOV, 1971). A hipótese de que um aumento da concentração do solvente orgânico altera somente a relação entre as concentrações das microfases, foi corroborada por estudos de micropolaridade e de ressonância magnética de prótons em misturas de acetonitrila-água (EASTEAL, 1979; BALAKRISHNAN e EASTEAL, 1981). A microfase α virtualmente desaparece ao redor da fração molar de acetonitrila de 0,35. A adição de mais acetonitrila ao sistema deve provocar um ordenamento na solução devido à tendência desta substância de se organizar, e ainda uma diminuição na polaridade devido ao desaparecimento das moléculas de água (BALAKRISHNAN e EASTEAL, 1981).

É notável como a variação dos parâmetros de ativação da reação quase reproduz a variação na estrutura do solvente. Na primeira faixa (fração molar de CH_3CN entre 0,029 e 0,098) há um aumento em $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$. Nesta faixa o solvente orgânico está substituindo as moléculas de água que são mais reativas por não estarem envolvidas em redes extensas de ligações de hidrogênio. Em outras palavras, estão desaparecendo as moléculas de água cineticamente mais reativas, o que provoca um aumento em $\Delta H^\ddagger$. O

aumento em $\Delta S^\ddagger$ é também entendido como uma consequência deste desaparecimento da água desorganizada, uma vez que implica em uma menor diferença entre o grau de organização do estado de transição e os reagentes.

Na segunda faixa há pouca variação em ambos os parâmetros porque apenas a concentração da microfase α , mas não sua composição ou grau de ordenamento, está diminuindo. Consideramos na discussão anterior somente o efeito da adição de acetonitrila sobre a água reagente. Admitimos então que o meio é ainda bastante polar para que a solvatação do estado de transição não tenha sofrido alterações muito grandes.

O desaparecimento da microfase α (terceira faixa) provoca uma notável alteração em $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$. Devido à alta fração molar de acetonitrila temos que analisar os dados em termos da solvatação das espécies envolvidas pela água e pelo solvente orgânico. O poder e o mecanismo de solvatação de cargas pela água e pela acetonitrila não são iguais. Contrariamente ao caso da acetonitrila, a água solvata cargas positivas e negativas de maneira muito eficiente. Isto ocorre porque no dipolo do solvente orgânico a carga negativa está localizada no nitrogênio, mas a carga positiva está difusa no grupo metila. Consequentemente, acetonitrila solvata melhor os cátions (REICHARDT, 1979). Como o caráter iônico do grupo carbonila no estado de transição é maior do que aquele no estado de reagente, a solvatação dos polos (carbono e oxigênio) é mais eficientemente feita pela água do que pela acetonitrila. Espera-se então que a solvatação na "camada de

solvatação" do estado de transição, seja feita preferencialmente pela água.

Por outro lado a extensão da rede de pontes de hidrogênio da água deve diminuir em função do aumento da fração molar do solvente orgânico. Por exemplo, estudos utilizando espectroscopia de infravermelho mostram que em concentrações muito baixas de água (menores que 1,0M), esta existe em estado monomérico em acetonitrila (MUNEY e COETZEE, 1962; CHANTONI e KOLTHOFF, 1967). Podemos também considerar que uma diminuição no grau de estruturação da água está correlacionada a um aumento na sua reatividade cinética (ENGBERTS, 1984). Deve existir um balanço entre o aumento da velocidade devido a este fator e uma diminuição devido a simples diminuição da concentração desta água.

Após estas considerações podemos explicar a diminuição dos valores de $\Delta H^\ddagger$ em função do aumento da fração molar do solvente orgânico. Esta diminuição é consequência principalmente de uma combinação entre o aumento da reatividade cinética da água (devido a um aumento na energia dos reagentes), e um aumento no grau de solvatação preferencial pela água, presente na camada de hidratação do estado de transição (o que representa uma diminuição na energia deste estado). A diminuição em $\Delta S^\ddagger$ é devida essencialmente a um aumento da organização do sistema que parte de um estado de reagente pouco solvatado para atingir um estado de transição solvatado preferencialmente pela água. A importância desta solvatação, e a energia das ligações envolvidas na camada de hidratação do estado de transição, deve aumentar paralelamente ao

aumento da fração molar de acetonitrila, devido à baixa polaridade do meio.

É possível argumentar que o grau de solvatação do estado de transição não depende muito da fração molar de acetonitrila, e que a diminuição de $\Delta S^\ddagger$ é devida ao número sempre menor de moléculas dos reagentes solvatados. Assim, a probabilidade de se passar de estado de reagente para o estado de transição é sempre menor (SHASKUS e HAAKE, 1983). Este argumento todavia pode ser facilmente rejeitado, uma vez que implica num valor de $\Delta H^\ddagger$ quase constante, o que certamente não acontece no presente caso.

Destes resultados o ponto relevante para a questão da hidratação das micelas é que se o éster reage na micela, num microambiente essencialmente hidrófobico, deveremos notar valores de $\Delta H^\ddagger$ e de $\Delta S^\ddagger$ bem menores do que os obtidos para a reação na ausência do detergente.

4.2.2_ Hidrólise de CDF em presença de modelos para as micelas.

O estudo deste tópico foi planejado com o intuito de observar os efeitos da força iônica do meio e do tipo de sal sobre a hidrólise do éster. Foram usados os seguintes sais:

- butanossulfato de sódio como modelo para SDS;
- cloreto de n-butiltrimetilamônio como modelo para CTABr e CTACl;
- brometo de n-tetrabuliamônio para avaliar o efeito hidrofóbico;
- n-butildimetilamônio-3-propanossulfonato como modelo para HDAPS
- 2-metoxietanol como modelo para TX-100.

A Tabela 4-14 mostra a dependência entre as constantes de velocidade e a temperatura da reação. Os respectivos parâmetros de ativação estão na Tabela 4-15. Em geral as constantes de velocidade da hidrólise são menores em presença dos sais ou de 2-metoxietanol do que em água. Isto pode ser simplesmente explicado como resultado da diminuição da atividade da água, devido à hidratação da espécie adicionada. Os parâmetros de ativação porém, mostram pouca diferença relativamente àqueles em ausência do aditivo. Podemos atribuir isto a um ou mais dentre vários fatores.

Inicialmente foi planejado estudar o efeito destes sais até concentrações próximas de 3M, o que representa uma força iônica da ordem prevista na superfície micelar de detergentes iônicos (MENDER e cols., 1981). Não foi possível, entretanto, realizar este estudo devido ao problema da diminuição da solubilidade do éster, já bem baixa, como comentado inicialmente. As concentrações dadas na Tabela 4-14 representam os valores máximos até onde as experiências cinéticas produziam resultados que eram rigorosamente de primeira ordem.

Podemos então argumentar que a reação precisa realmente que as duas moléculas de água atacantes estejam bem orientadas, mas devido à baixa concentração usada dos sais, não há modificação da estrutura da água na camada de hidratação do éster. Uma outra hipótese seria o raciocínio inverso. A reação de água não precisa das duas moléculas participantes bem orientadas, e assim a reação não é sensível a variações da estrutura da água, provocada pelos aditivos.

TABELA 4.14- Constantes observadas de velocidade (K_{obs}) da reação de hidratação de CDNF em soluções aquosas de sais, em função da concentração dos sais (M = mol/L, X = fração molar), a várias temperaturas.

SAL concentr.	T=25 °C	10 ³ K _{obs} , s ⁻¹		
		T=30 °C	T=35 °C	T=40 °C
n-C ₄ H ₉ -SO ₄ ⁻ Na ⁺				
M=1,335	5,901	7,539	10,761	13,254
X=0,0286	5,341	7,961		15,949
	5,280			13,840
	5,434			14,826
(n-C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ Br ⁻				
M=0,871	14,272	19,018	26,677	40,100
X=0,0215	14,396	22,412	28,150	35,794
	13,951		26,873	
	13,807		24,345	
n-C ₄ H ₉ -N ⁺ (CH ₃) ₃ Cl ⁻				
M=0,809	14,650	21,345	30,529	36,567
X=0,0170		22,576	31,503	36,116
			30,001	
			30,519	
n-C ₄ H ₉ -N ⁺ (CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻				
M=0,993	14,701	21,114	28,638	42,642
X=0,0226	13,831	21,459	30,454	38,718
				40,214
CH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -OH				
M=1,001	14,811	21,645	26,669	36,844
X=0,0199	15,526	21,305	29,513	37,801
	15,016	20,682		
M=2,013	14,374	19,432	27,356	35,098
X=0,0425	14,290	19,677	26,133	33,130
				47,419
				30,306
M=2,975	13,548	17,983	25,743	
X=0,0668	13,156	18,561	25,040	
		17,943		

TABELA 4.15- Parâmetros de ativação das reações de hidrólise de CDNF em soluções aquosas de sais comuns (as concentrações dos sais estão expressas em fração molar).

	nC ₄ H ₉ -SO ₄ Na			(nC ₄ H ₉) ₄ NBr	nC ₄ H ₉ -N(CH ₃) Cl	
	0,0286			0,0215	0,0170	
ΔG [‡] (kcal/mol)	20,5			20,0	19,9	
ΔH [‡] (kcal/mol)	11,4			11,3	10,5	
ΔS [‡] (cal/mol/ C)	-30,6			-29,1	-31,5	

	CH ₃ -O-(CH ₂) ₂ -OH			nC ₄ H ₉ -N ⁺ (CH ₃) ₂ -(CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻	
	0,0199	0,0425	0,0668	0,0226	
ΔG [‡] (kcal/mol)	19,9	20,0	20,0	20,0	
ΔH [‡] (kcal/mol)	11,1	10,2	11,1	12,2	
ΔS [‡] (cal/mol/°C)	-31,3	-32,6	-29,8	-26,0	

Em resumo, podemos concluir que embora a presença de aditivos resulte numa diminuição das constantes de velocidade, como foi também observado para o CNF (MENDER e cols., 1981), os parâmetros de ativação não mostram diferenças dignas de serem destacadas, em relação aos valores obtidos para a hidrólise em água. Do ponto de vista do nosso objetivo principal (que é "calibrar" a reação para o efeito salino e o tipo de sal), parece-nos que estes efeitos são muito menores de que o efeito da hidrofobicidade do meio.

4.2.3_ Hidrólise de CDNF em presença de detergentes

A estrutura dos detergentes usados tem como variável principal a carga. Foram usados SDS (negativo), CTABr e CTACl (positivos), HDAPS (zwitteriônico) e TX-100 (não-iônico).

Como primeira etapa do estudo determinamos a faixa de pH onde a reação na presença das micelas é independente da acidez do meio. Em todos os casos obtivemos resultados que indicam uma reação espontânea na faixa de pH de 1 a 3, como mostrado na Tabela 4.11. Todas as experiências posteriores foram realizadas na presença de 0,01M de HCl (mesmo no caso das misturas de acetonitrila-água), ajustando a força iônica "nominal" para 0,1 com NaCl.

Estávamos interessados em determinar os parâmetros cinéticos para a reação que ocorre na micela. Foi realizado um estudo da dependência entre as constantes de velocidade e a concentração do detergente. Estas dependências foram investigadas na faixa de temperatura de 20°C a 40°C, e os resultados estão nas Tabelas 4-16 a 4.19 e na Figura 4.7. A Tabela 4.20 mostra as constantes de hidrólise por D₂O, com os respectivos efeitos isotópicos. Nota-se que as constantes de velocidade para a reação na presença dos detergentes SDS, CTABr e TX-100 diminuem de uma maneira não linear em função da concentração dos detergentes. Este resultado é semelhante àqueles obtidos para a hidrólise espontânea de cloreto de p-clorobenzidrilado em CTACl (MENDER e cols., 1981), de anidrido ftálico em CTABr, de CNF em presença de CTABr e SDS (Al-LOHEDAN e BUNTON, 1982), e de derivados de 1-benzoil-1,2,4-

triazol em presença de CTABr e SDS (FADNAVIS e ENGBERTS, 1982). Não foi observado este tipo de dependência no caso dos detergentes HDAPS e CTACl. Assim, para os primeiros três detergentes os resultados foram analisados usando a equação (4.20) para obter a constante de velocidade da reação micelar (Tabela 4.21).

$$\frac{1}{k_w - k_{obs}} = \frac{1}{k_w - k_m} + \frac{1}{K(C_D - c_{mc})} \quad (4.20)$$

Devido à constância nos valores de k_{obs} para a reação em presença de CTACl e HDAPS (Tabela 4.19), seu valor foi considerado como sendo a constante da reação micelar (k_m). As constantes de associação substrato-micela calculadas através da equação 4.20 foram 75000, 19500, e 66000 M^{-1} para SDS, CTABr e TX-100 respectivamente. A Tabela 4.22 mostra os parâmetros de ativação para a reação em água e em presença dos detergentes. Estes parâmetros foram calculados baseando-nos nos valores de k_{obs} para a reação em água, CTACl e HDAPS, e nos valores de k_m para os demais detergentes.

Com referência a estes dados nota-se que para CTABr, CTACl e TX-100, a reação micelar mostra valores maiores de $\Delta H^\ddagger$ e $\Delta S^\ddagger$ relativamente aos valores em água. O detergente HDAPS destaca-se do primeiro grupo porque o efeito micelar sobre os parâmetros de ativação é menor do que o dos demais, enquanto que para o SDS, a diferença é máxima (4.2 kcal/mol em $\Delta H^\ddagger$ e 8,5 u.e. em $\Delta S^\ddagger$).

TABELA 4.16 -Constantes observadas de velocidade (Kobs) da reação de hidrólise de CDNf em SDS, em função da concentração (M, mol/L) de SDS, a várias temperaturas

conc. (x10 ² , M)	10 ³ Kobs: s ⁻¹	:	conc. (x10 ² , M)	10 ³ Kobs s ⁻¹		
	T=25°C	:		T=30°C	T=35°C	T=40°C
21,95	1,016	:	12,87	1,720	2,608	3,987
		:	1,709	2,665	3,567	
19,51	1,031	:				
		:	8,834	1,803	2,844	4,005
14,63	1,061	:		1,777	2,851	4,210
		:				
12,20	1,079	:	3,988	2,144	3,378	4,969
		:		2,121	3,416	4,909
10,91	1,127	:				
		:	3,020	2,354	3,741	5,539
9,093	1,150	:			3,748	5,395
		:				
7,274	1,175	:	2,026	2,757	4,141	6,198
		:		2,749	4,424	6,529
9,756	1,190	:				
		:	1,333	3,344	5,005	7,517
5,456	1,275	:		3,261	5,327	7,960
		:				
3,637	1,409	:				
		:				
1,819	1,862	:				

TABELA 4.17- Constantes observadas de velocidade (K_{obs}) da reação de hidrólise de CDNF em presença de CTAB em função da concentração (M, mol/L) de CTAB, a várias temperaturas

conc. $10^3 M$	$10^3 K_{obs}, s^{-1}$			
	T=20 °C	T=25 °C	T=30 °C	T=35 °C
52,15	7,096	10,410	15,439	21,773
	7,168	10,804	15,085	21,883
	7,096		15,558	21,683
			15,174	
41,63	7,410	10,612	15,642	22,470
	7,317	10,903	16,154	22,865
			15,620	22,365
20,83	7,919	11,598	16,900	23,979
	8,250	11,718	16,985	23,843
	8,463		17,037	23,774
10,27	8,415	12,119	17,494	24,637
	8,226	12,367	17,832	24,883
			17,490	24,797
			18,017	
7,297	8,605	12,397	17,976	24,390
	8,558	12,544	17,425	24,931
	9,477	13,440	18,837	25,152
5,201	9,052	12,719	18,034	24,737
	9,052	12,751	18,354	25,121
	9,175	12,821	18,753	24,900
			17,655	

TABELA 4.18- Constantes observadas de velocidade (Kobs) da reação de hidrólise de CDNF em TX-100, em função da concentração (M, mol/L) de TX-100, a várias temperaturas.

conc. 10 ³ M	10 ³ Kobs, s ⁻¹			
	T=20 °C	T=25 °C	T=30 °C	T=35 °C
34,78	4,451	5,724	8,254	11,679
	3,968	5,787	8,264	11,291
	4,309			11,314
	4,195			11,273
	3,925			
10,03	4,509	5,981	8,662	11,559
	4,567	5,952	8,804	11,992
	4,076			11,799
	4,117			11,834
	4,036			
5,011	4,476	6,342	9,170	12,570
	4,529	6,302	9,175	12,749
	4,429			12,505
	4,391			12,417
2,524	4,711	6,991	10,255	14,663
	4,386	7,207	10,342	14,793
	4,831			12,939
	4,939			14,236
1,710	5,157	7,630	11,254	15,950
	5,112	7,618	11,264	15,525
	5,154			15,256
	5,062			15,467
1,277	5,415	8,220	12,162	15,721
	5,812	8,136	12,422	16,897
	5,495			16,301
				16,111
				16,492
0,999	5,965	8,991	13,455	18,273
	6,020	8,999	13,265	18,413
	5,929			
	5,633

FIGURA 4.7 - Gráficos mostrando a variação da constante observada de velocidade (k_{obs}) da reação de hidrólise de CDNF em função da concentração de alguns detergentes, a várias temperaturas.

TABELA 4.19- Constantes observadas de velocidade (Kobs) das reações de hidrólise de CDNF em função da concentração de CTACl e HDAPS, a 25°C.

CTACl M	10 ³ Kobs s ⁻¹	HDAPS 10 ² M	10 ³ Kobs s ⁻¹
0,005	13,451	0,010	13,217
0,007	13,576	0,103	13,205
0,010	14,349	0,128	13,213
0,020	13,402	0,503	13,168
0,027	13,853	1,030	13,217
0,040	13,897	2,500	13,148
0,050	14,096	5,60	12,992
0,053	13,693	7,00	13,634
0,080	13,820	8,10	13,216
0,106	14,242		
0,133	14,189		
0,160	13,967		

TABELA 4.20- Efeito isotópico cinético (EIC) e constantes observadas de velocidade (Kobs) das reações de hidrólise de CDNF em vários meios.

		10 ³ Kobs, s ⁻¹		EIC
		H ₂ O	D ₂ O	
H ₂ O	(25°C)	15,148	6,381	2,37
H ₂ O	(35°C)	26,504	11,774	2,25
TX100	(25°C, 0,051M)	5,960	2,764	2,15
HDAPS	(25°C, 0,038M)	13,700	6,470	2,11
CTACl	(25°C, 0,110M)	13,961	6,729	2,07
SDS	(25°C, 0,220M)	1,034	0,508	2,03

TABELA 4.21- Constantes de velocidade da reação micelar de hidrólise de CDNF (k_m) nos detergentes, calculadas em função da cmc e da constante de velocidade da reação em água (k_w), a várias temperaturas.^{a,b}

DETERGENTE	TEMP (°C)	$10^3 k_m$ (s ⁻¹)
CTAB	20	6,974
	25	9,909
	30	14,629
	35	19,877
TX-100	20	3,86
	25	5,637
	30	8,116
	35	11,291
SDS	25	0,953
	30	1,500
	35	2,359
	40	3,316

^a - os valores de k_w usados foram $10,506 \times 10^{-3}$, $15,045 \times 10^{-3}$, $19,787 \times 10^{-3}$, $26,33 \times 10^{-3}$ e $36,91 \times 10^{-3}$ s⁻¹ a 20, 25, 30, 35 e 45°C respectivamente.

^b - os valores de c.m.c. a que melhor se ajustavam os dados variavam de 0 a 0,00263.

TABELA 4.22- Parâmetros de ativação das reações de hidrólise de CDNF em soluções aquosas de detergentes.^a

	TX100	SDS	CTACl 0,112M	HDAPS 0,052M	H ₂ O	CTABr
$\Delta G^\ddagger$ (Kcal/mol)	20,5	21,6	20,0	20,0	20,0	20,2
$\Delta H^\ddagger$ (Kcal/mol)	12,3	15,0	11,5	10,6	10,8	12,1
$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol/°C)	-27,7	-22,1	-28,5	-31,5	-30,6	-27,1

^a - os cálculos foram feitos a partir de k_m para os detergentes TX-100, SDS e CTABr

A discussão destes dados cinéticos exige alguma indicação sobre o sítio de solubilização do éster nas diferentes micelas. A técnica de ressonância magnética de próton é bastante útil neste sentido porque o efeito de blindagem ou desblindagem anisotrópica induzida pelo éster (efeito da corrente magnética dos grupos anisotrópicos), pode ser usado para a determinação da localização do éster na micela. O método, já discutido na introdução, se resume em dissolver o éster em concentração baixa na micela e observar o sinal e a magnitude do deslocamento químico dos diversos grupos do detergente. Devido à hidrólise rápida do CDNF esta experiência não pode ser realizada usando o próprio éster, o que implica na necessidade do uso de um composto modelo. O éster p-nitrobenzoato de p-nitrofenila que aparentemente poderia servir como tal modelo, apresenta uma baixa solubilidade nas micelas estudadas, dificultando a realização da experiência uma vez que as diferenças nos deslocamentos químicos obtidas (na ausência e na presença do éster) eram menores que 0,5 Hz. Deste modo decidimos usar o acetato de p-nitrofenila, devido a sua alta solubilidade nas micelas. As mesmas experiências foram repetidas com decanoato de p-nitrofenila, um éster que deve, em princípio, se alinhar na micela como um monômero, formando assim uma micela mista. A Tabela 4.23. mostra os deslocamentos químicos dos diferentes grupos de SDS, CTACl e TX-100 em função do tipo do éster. Reproduzimos estes dados na Figura (4.8) em forma diferencial, isto é, usando $\Delta \delta$, que é igual à diferença entre os deslocamentos na ausência e na presença do éster. Um sinal positivo para $\Delta \delta$ significa deslocamento do grupo para campo mais

alto (ou blindagem do grupo pelo éster) e vice-versa para o caso de $\Delta\delta$ com sinal negativo (desblindagem do grupo pelo éster). Na Figura (4.8) os valores de $\Delta\delta$ foram normalizados dividindo-os pela concentração usada do éster, e representam o efeito de blindagem ou a desblindagem do éster sobre um grupo do detergente, dado em Hz/M de éster.

Estes resultados mostram vários pontos interessantes sobre os quais faremos alguns comentários. Em primeiro lugar podemos verificar que os dois ésteres afetam todos os prótons de todos os detergentes. Os grupos na superfície micelar, ou perto dela, são os que apresentam menor deslocamento. Isto pode ser facilmente constatado para os grupos $(CH_3)_3-N^+$ de CTACl, $-CH_2-SO_4^-$ de SDS, bem com os seis grupos oxietilênicos exteriores do TX-100. Neste último detergente os dois grupos interiores de oxietileno (após o anel aromático) são os únicos (em todos os detergentes), que apresentam deslocamento químico para campo mais baixo.

A explicação mais simples para o fato de que os prótons dos grupos da superfície não mostram grande influência dos ésteres, é que estes movimentam-se rapidamente no volume total da micela, isto é, entram em contato com todos os grupos do detergente. Esta explicação já foi anteriormente admitida, por exemplo, nos resultados de solubilização de p-xileno e de fenil alcenoatos de sódio em SDS (FOX e cols., 1972; STARK e cols., 1985), e para derivados tensoativos de alquilpireno em SDS, CTABr e CTACl (ZACHARIASSE e cols., 1984).

TABELA 4.23- Deslocamentos químicos dos prótons (δ , Hz) dos detergentes SDS, CTACl e TX100 (80MHz) em presença dos ésteres acetato de p-nitrofenila (APNF) e decanoato de p-nitrofenila (DPNF)

SDS 0,199M		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4^- \text{Na}^+$			
		a	b	c	d
D ₂ O		72,292	105,423	146,366	322,499
APNF		69,543	101,750	143,311	320,743
$\Delta \delta$		2,749	3,673	3,055	1,756
DPNF		71,778	104,512	145,984	322,052
$\Delta \delta$		0,514	0,911	0,382	0,447

CTACl 0,098M		$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}^-$				
		a	b	c	d	e
D ₂ O		72,328	105,475	146,085	273,483	253,148
APNF		71,658	103,105	141,322	271,25	252,081
$\Delta \delta$		0,670	2,370	4,763	2,235	1,067
DPNF		71,373	104,033	143,230	272,206	252,718
$\Delta \delta$		0,955	1,442	2,855	1,277	0,430

TX100 0,1M		$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C-p-C}_6\text{H}_4\text{-OE-OE-(OE)}_6\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$						
		a	c	b	ar	d	e	f
D ₂ O		53,805	100,218	130,585	331,686	312,284	289,780	551,399
APNF		51,344	98,017	127,989	333,707	314,141	289,076	550,620
$\Delta \delta$		2,461	2,201	2,596	-2,021	-1,857	0,704	0,779
DPNF		51,260	97,839	127,779	333,701	313,686	288,602	549,726
$\Delta \delta$		2,545	2,379	2,806	-2,015	-1,402	1,178	1,673

TODAS SOLUÇÕES CONTEM 5% DE CD₃CN
concentrações dos ésteres:

	APNF	DPNF
em SDS	0,0239 M	0,0097 M
em CTACl	0,0241 M	0,0099 M
em TX-100	0,0588 M	0,0638 M

Figura 4.8 - Gráfico das diferenças entre os deslocamentos químicos dos prótons de SDS, TX-100 e CTACl na ausência e presença de acetato (+) e decanoato (x) de p-nitrofenila, de acordo com os dados da Tabela (4.23).

Considerando esta natureza dinâmica de solubilização (e naturalmente da própria micela), evidenciada pelo efeito dos ésteres sobre os deslocamentos de todos os grupos das cadeias carbonicas, podemos concluir que os dois ésteres não se encontram predominantemente localizados na superfície da micela.

Este resultado é interessante porque a nossa expectativa de que o éster decanoato de p-nitrofenila poderia "ancorar" na superfície da micela, provocando maior deslocamento nos grupos da extremidade hidrófila do detergente, não foi verificada. Pelo contrário, verificou-se o mesmo acesso do substrato a todos os prótons da micela, resultado que foi também observado no caso de 10-fenildecanoato de sódio em micelas de SDS (STARK et al, 1985). Assim, nossa conclusão não está de acordo com os estudos que indicam que compostos aromáticos devem ser adsorvidos na superfície das micelas, especialmente as positivas. Provavelmente isto ocorre no caso das sondas serem constituídas de sistemas aromáticos extensos, como por exemplo pireno, indol, etc., que são os utilizados em grande número de trabalhos (GANESH e cols., 1984).

O fato de que mesmo o grupo CH_3 terminal está sujeito a um efeito apreciável de blindagem pelo éster não deve significar automaticamente, que o éster passa uma fração significativa do tempo no centro da micela. É mais provável que a blindagem ocorra devido ao dobramento das cadeias do detergente, o que "expõe" os grupos da extremidade hidrófoba ao éster. Estes possíveis dobramentos, que resultam na exposição dos grupos metilas terminais ao contato com a água durante uma fração apreciável de

tempo, constituem um fato universalmente aceito (GRUEN e LACEY, 1984; DILL, 1984; MENDER, 1984). Em resumo, os dados de RMN de ^1H indicam que os ésteres utilizados, em média, não passam muito tempo perto (um ou dois grupos metilênicos) da superfície micelar.

Voltamos agora a discutir o significado dos dados cinéticos obtidos. As reações micelares são mais lentas do que em água devido a um aumento de entalpia não compensado pelo correspondente aumento de entropia. Por outro lado os efeitos isotópicos cinéticos são menores do que aquele obtido em água, mostrando um estado de transição menos simétrico (ou mais parecido com os produtos), para a reação micelar em comparação com a reação em água. Estas diferenças são particularmente maiores para o SDS e menores para o HDAPS.

Independente da questão da localização do éster na micela e da penetração da água na mesma, poderemos explicar os dados em termos da reação do éster com uma água mais organizada (devido a presença da micela), porém menos polar, de acordo com medidas da polaridade deste microambiente (ZACHARIASSE, 1984). O primeiro fator é responsável pelo comportamento da entropia, supondo que não ocorram mudanças sensíveis na solvatação do estado de transição, uma vez que há um menor gasto de energia para organizar o sistema, quando este passa de reagentes para o estado de transição. O segundo fator é o responsável pelo comportamento da entalpia, como foi argumentado no caso da reação em água-acetonitrila.

Este enfoque entretanto não prevê um comportamento tão diferente entre os vários detergentes, como o mostrado nos casos

de SDS e HDAPS. Parece-nos que os parâmetros de ativação são claramente dependentes da carga da micela, implicando numa grande importância do efeito eletrostático do detergente sobre a estabilidade do estado de transição. Isto provavelmente explica o pequeno efeito das micelas de HDAPS, onde as interações eletrostáticas são praticamente desprezíveis, devido a interações inter e intramoleculares entre os dois íons do detergente. O caso de SDS constitui um outro extremo, produzindo um grande efeito tanto sobre $\Delta H^\ddagger$ como sobre $\Delta S^\ddagger$. O valor de $\Delta H^\ddagger$ pode ser devido à desestabilização do estado de transição produzida, neste caso, pela repulsão eletrostática entre o detergente e o átomo de oxigênio parcialmente negativo do grupo carbonila. Por outro lado $\Delta S^\ddagger$ neste caso é o mais positivo, indicando a menor diferença em termos de estruturação entre os reagentes e o estado de transição.

4.3_ Conclusão

Como vimos ao longo da análise dos resultados obtidos, podemos interpretá-los à luz de conceitos bem estabelecidos e universalmente aceitos. Devemos então direcionar esta discussão no sentido de responder a questão de porque um substrato hidrófobico, ligado fortemente a uma micela, como no presente caso, deve reagir com velocidade não muito diferente daquela em água.

Usando sondas cinéticas esta pergunta tem sido respondida por Menger em termos da localização do substrato a alguns grupos metilênicos abaixo da "superfície da micela", reagindo com a água que penetra entre as cadeias dos monômeros. Existem entretanto outras possibilidades que também podem ser usadas para analisar a situação. Na versão mais moderna do modelo da micela de Hartley admite-se a hidratação de pelo menos dois grupos metilênicos (CABANE, 1981; LINDMAN, 1982). Usando os dados apresentados por Ruckenstein (RUCKENSTEIN e NAGARAJAN, 1979) calculamos que de acordo com esta modificação a parte hidratada das micelas ocupa uma fração apreciável do seu volume. Podemos citar como exemplo o caso para SDS onde os volumes do grupo sulfato ligado a dois e três grupos metilênicos representam ca. 76 e 83% do volume total da micela, respectivamente. Sem levar em consideração o grupo sulfato, o volume da camada esférica que engloba dois e três grupos metilênicos representa 42 e 58% do volume da esfera formada pelos grupos alquila do SDS. Os dados correspondentes para CTACl são 71 e 77%, considerando o grupo $N^+(CH_3)_3$ e 33 e 46%, considerando somente a cadeia alifática do

detergente. Para o modelo poroso de Menger as porcentagens correspondentes variam entre 77 e 95%. Assim, podemos explicar a reatividade de um éster hidrófobico na micela, sem a necessidade da hidratação extensiva proposta no modelo "poroso", uma vez que o modelo modificado de Hartely preve que uma parte significativa do volume da micela contém água.

Os dados de RMN de próton implicam num movimento rápido do éster na micela. Se admitirmos que o sítio da solubilização do éster (em média) não é necessariamente o mesmo sítio da reação, visualizamos uma situação onde a reação ocorre quando o éster encontra água durante seu movimento rápido na micela.

O nosso estudo da hidrólise do éster mostra uma reação influenciada pela carga do detergente. Esta influência pode ser devida a que a reação (e não necessariamente o sítio de solubilização do éster), ocorra num local muito próximo da camada ou região de Stern das micelas. Por outro lado, o modelo da micela porosa de Menger não prevê qualquer tipo de dependência entre a hidratação micelar e a carga do detergente. Se considerarmos a superfície micelar como uma distribuição esférica e homogênea de cargas, de fato o potencial no interior desta camada ou superfície é zero. Assim, as propriedades da água "intramicelar" (por exemplo, a sua micropolaridade e grau de ordem) devem depender, em primeiro lugar, do comprimento da cadeia carbônica, independentemente da carga na superfície da micela, contrariamente ao indicado pelos nossos resultados. Os dados de deslocamento químico dos prótons dos detergentes em presença dos ésteres, sugerem o movimento rápido e contínuo do éster por todo o volume

da parte hidrofóbica da micela. Podemos portanto considerar que apesar das evidências de que o éster está no interior micelar durante a maior parte do tempo, a reação pode ocorrer em qualquer parte da micela. Concluindo esta linha de raciocínio parece-nos que a racionalização de nossos resultados não requer a necessidade de supor uma hidratação extensiva dos agregados micelares.

Acreditamos que o valor dos métodos utilizados nesta Tese está na maneira como o problema foi atacado, onde as conclusões foram baseadas em resultados experimentais cuja racionalização é menos polêmica que as disponíveis até o presente. Por exemplo, as conclusões baseadas nos fatores de fracionamento deutério/prótio não dependiam do sinal e nem da magnitude do deslocamento químico observado. As conclusões da parte cinética não foram elaboradas em termos das constantes de velocidade das reações, como tem sido feito até o presente, mas a partir de dados mais fundamentais como os parâmetros de ativação e o efeito isotópico cinético. Estudamos pela primeira vez este tipo de reação em micela não-iônica e zwitteriônica. Certamente o uso destas grandezas no estudo dos agregados micelares deverá produzir um significativo progresso em questões fundamentais como a estrutura micelar. A extensão deste estudo a outros substratos, talvez menos reativos e mais seletivos que o CDNF, e detergentes com cadeias carbônicas variadas, poderá contribuir para uma melhor avaliação do efeito da ligação hidrofóbica éster-micela.

5- REFERERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- ALBERY, J. "Proton-Transfer Reactions", Eds. CALDIN, E., GOLD, V., Chapman and Hall, London, 1975, p. 263.
- ALMGREN, M., GRIESER, F., THOMAS, J.K., J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 279
- Al-LOHEDAN, H., BUNTON, C.A., MHALA, M.M., J. Amer. Che. Soc., 1982, 104, 6654.
- AL RAWI, J.M.A., BLOXSIDGE, J.P., ELVIDGE, J.A., JONES, J.R., MORE O'FERRALL, R.A., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1979, 2, 1593.
- ANAORDI, L., BUZZACARINI, F., FORNASIER, F., TONELLATO, U., Tetrahedron Lett., 1978, 3945
- ANIANSSON, E.A.G., WALL, S.N., ALMAGREN, M., HOFFMANN, H., KEILMAN, I., ULBRICHT, W., ZANA, R., LANG, J. e TONDRE, C., J. Phys. Chem., 1976, 80, 905.
- ARANOW, R.H., J. Colloid Interface Sci., 1963, 67, 556;
- ARNETT, E.M., McKELVEY, D.R., "Solute-Solvent Interactions", Eds. COETZEE, J.F., RITCHIE, C.D., Marcel Dekker, New York, 1969.
- ATTWOOD, D. e FLORENCE, A.T. em "Surfactant Systems. Their Chemistry, Pharmacy and Biology", Chapman and Hall, London, 1984.
- BALAKRISHNAN, S., EASTEAL, A.J., Aust. J. Chem., 19981, 34, 943.
- BALTZER, L., BERGMAN, N.A., J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1982, 2, 313.

- BELTRAME, B., BIANCHI, A.M., CATTANIA, M.G., *Gaz. Chem. Ital.*, 1972, 102, 456.
- BENDER, M.L., *Abstracts, 6th Int. Congress of Biochemistry, New York, 1964.*
- BEREZIN, I.V., MARTINEK, K., YATSIMIRSKI, A.K., *Russ. Chem. Rev.*, 1973, 42, 787.
- BERGUIST, M.S., ERIKSSON, L.E.G., *Acta Chem. Scand*, 1962, 16, 2308.
- BLANDAMAR, M.J., *Q. Rev.*, 1970, 169.
- BECKETT, A., WOODWARD, R., *J. Pharm. Pharmacol.*, 1963, 15, 422.
- BOCKRIS, J. O'M., REDDY, A.K.N. " *Modern Electrochemistry*", Plenum, New York, 1973.
- BUNTON, C.A., FENDLER, E.J., SEPULVEDA, L., YANG, K.-U., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90, 5512.
- BUNTON, C.A., KAMEGO, A., MINCH, M.J., *J. Org. Chem.*, 1972, 37, 1388.
- BUNTON, C.A., *Pure Appl. Chem.* 1977, 49, 969.
- BUNTON, C.A., MHALA, M.M., MOFFATT, J.R., SAVELLI, G., *J. Org. Chem.*, 1984, 49, 426.
- BUNTON, C.A., SAVELLI, G., *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1986, 22, 213.
- BUTCHER, J.A., LAMB, G.W., *J. Amer. Chem Soc.*, 1984, 106, 1217.

CABANE, B., J. Physique, 1981, 42, 847.

CABANE, B., DUPLESSIX, R., ZEMB, T., em "Surfactants in Solution",
ed. MITTAL, K.L. e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984,
p. 373.

CARDINAL, J.R., MUKERJEE, P., J. Phys. Chem., 1978, 82, 1613.

CLARKE, H.T, GILLESPIE, H.B., WEISSHAU, S.Z., J. Amer. Chem. Soc.,
1933, 55, 4571.

CHACHATY, C., Prog. NMR Spect., 1987, 19, 183.

CHANTONI, M.K., Jr., KOLTHOFF, Jr., I.M., J. Amer. Chem. Soc.,
1967, 89, 1582.

CLEMENT, C.J., J.Chem.Soc. (A), 1969, 455.

CLEMENT, C.J., J.Chem.Soc. (A), 1970, 2251.

CLIFFORD, J., PETHICA, B.A., SENIOR, W.A., Ann.N.Y.Acad. Sci.,
1965, 125, 458.

CORDES, E.H., DUNLAP, R.B., Acc. Chem. Res., 1969, 2, 329.

CORDES, E.H., "Reaction Kinetics in Micelles", Plenum Press, New
York, 1973.

CORDES, E.H., GITLER, C., Progr. Bioorg. Chem., 1973, 2, 1

CORKILL, J. M., GOODMAN, J. F. e HARROLD, S. P., Trans. Faraday
Soc., 1964, 60, 202.

- CORKILL, J.M., GOODMAN, J.F., WYER, J., Trans. Faraday Soc., 1969, 65, 9.
- CORKILL, J.M., GOODMAM, J.F., Adv. Colloid Interface Sci., 1969, 2, 297
- DAVIES, J., ORMONDROYD, S., SYMONS, M.C.R., Chem. Comm., 1971, 1204.
- DAVIES, J., ORMONDROYD, S., SYMONS, M.C.R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1972, 68, 686.
- DAVIES, J.T., RIDEAL, E., em "Interfacial Phenomena", Academic Press, N.Y., 1961.
- DARUWALA, J.B., Tese de Doutorado, The University Of Connecticut, 1969.
- DEBYE, P., J. Phys. Colloid Chem., 1949, 53, 1.
- DEBYE, P., ANACKER, E.W., J. Phys. Colloid Chem., 1951, 55, 644.
- DILL, K.A., FLORY, P.J., Proc. Natl. Acad. Sci., 1981, 85, 891.
- DILL, K.A., KOPPEL, D.E., CANTOR, R.S., DILL, J.D., BENDEDOUCH, D., CHENG, S.-H., Nature, 1984, 309, 42.
- DILL, K.A., em "Surfactants in Solution", Eds. MITTAL, K.L e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984, v.1, p.507.
- EASTEAL, A.J., Aust. J. Chem., 1979, 32, 1379.

- EL SEOUD, O.A., VIDOTTI, G.J., Colloid Interface Sci., 1980, 258, 1200.
- EL SEOUD, O.A., EL SEOUD, M.I., PIRES, P.A.R., FARAH, J.P.S., J. Phys. Chem., 1984, 88, 2669.
- EL SEOUD, M.I., EL SEOUD, O.A., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1984a, 88, 742.
- EL SEOUD, O.A., FARAH, J.P.S., VIEIRA, P.C., EL SEOUD, M.I., J. Phys. Chem., 1987, 91, 2950 .
- EL SEOUD, O.A., KIYAN, N.Z., VIEIRA, P.C., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1987a, 91, 825
- ELWORTHY, P.H., J. Chem. Soc., 1963, 388.
- ELWORTHY, P.H., MACFARLANE, C.B., J. Chem. Soc., 1964, 311.
- ELWORTHY, P.H., FLORENCE, A.T., MACFARLANE, C.B., "Solubilization by Surface Active Agents and Its Application in Chemistry and the Biological Sciences", Chapman and Hall, London, 1968.
- ERIKSSON, J.C., GILLBERG, G., Acta Chem. Scand., 1966, 20, 2019
- EVANS, D.F., NINHAM, B.W., J. Phys. Chem., 1983, 87, 5025.
- FABRE, H., KAMENKA, N., KHAN, A., LINDBLOM, G., LINDMAN, B., TIDDY, GT, J. Phys. Chem., 1980, 84, 3428
- FADNAVIS, N., ENGBERTS, J.B.F.N., J. Org. Chem., 1982, 47, 152

- FENDLER, E.J., DAY, C.L., FENDLER, J.H., J. Phys. Chem., 1972, 76, 1460
- FENDLER, J.H., PATTERSON, L.K., J. Phys. Chem., 1971, 75, 3907.
- FENDLER, J.H. e FENDLER, E.J. em "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, 1975.
- FENDLER, J.H., Acc. Chem. Res., 1980, 13, 7
- FENDLER, J. H., "Membrane Mimetic Chemistry", Wiley, New York, 1982
- FERNANDEZ, M.S. e FROMHERZ, P., J. Phys. Chem., 1977, 81, 1755
- FOX, K.K., ROBB, I.D., SMITH, R., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1972, 68, 445.
- FRANK, H.S., QUIST, A.S., J. Chem. Phys., 1961, 34, 604
- FRANKS, F., "Water, A Comprehensive Treatise", Ed. FRANKS, F., Plenum Press, New York, 1973, v.3.
- FRANKS, F., "Water, A Comprehensive Treatise", Ed. FRANKS, F., Plenum Press, New York, 1975, v. 4.
- FRIEDMAN, H.L., KRISHNAN, C.V., "Water, A Comprehensive Treatise", Ed. Franks, F., Plenum, New York, 1973, v. 3, p.1.
- FROMHERZ, P., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1981, 85, 891.
- GANESH, K.N., MITRA, P., BALASUBRAMANIAN, D., J. Phys. Chem., 1982, 86, 4291.

- GANESH, K.N., MITRA, P., BALASUBRAMANIAN, D., em "Surfactants in Solution", Ed. MITTAL, K.L. e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984, p.599.
- GOLD, V., GRIST, S., J. Chem. Soc. (B), 1971, 1665.
- GOPALAKRISHNAN, G., HOGG, J.L., J. Org. Chem., 1984, 49, 3161.
- GORDON, J.E., THORNE, R.L., J. Phys. Chem., 1969, 73, 3643.
- GRUEN, D.W.R., LACEY, E.H.B., em "Surfactants in Solution", ed. MITTAL, K.L., Plenum Press, New York, 1984, v. 1, p. 279.
- GUPTA, A.R., NANDAN, D., SARPAL, S.K., J. Phys. Chem., 1982, 86, 1869.
- HALL, D.G, PETHICA, B.B, em "Nonionic Surfactants", ed. SCHICK, M.J., Arnold, London, 1967
- HALL, D.G., Trans. Faraday Soc., 1970, 66, 1351;
- HALL, D.G., J. Chem. Soc. Farad. II, 1972, 68, 1439.
- HALL, D.G., J. Chem. Soc. Farad. II, 1972, 68, 25.
- HALL, D.G., J. Chem. Soc. Farad. II, 1977, 73, 897.
- HARTLEY, G. S., Kolloid Z., 1939, 88, 22.
- HARTLEY, G. S., Quart. Rev., 1948, 2, 152.
- HARTLEY, G. S., em "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1977.

HERTZ, H.G., SPALTHOFF, W., Z. Elektrochem., 1959, 63, 1381.

HERTZ, H.G., LINDMAN, B., SIEPE, V., Ber. Bunsenges. Phys. Chem.,
1969, 73, 542.

HINTON, J.F., AMIS, E.S., Chem. Rev., 1967, 67, 367.

HINTON, J.F., AMIS, E.S., Chem. Rev., 1971, 71, 627.

HOEVE, C.A.T., BENSON G.C., J. Colloid Interface Sci., 1957, 61,
1149;

IMPEY, R.W., MADDEN, P.A., McDONALD, I.R., J. Phys. Chem., 1983,
87, 5071.

IONESCO, L. G., FUNG, D. S., J. Chem. Soc., Faraday Trans. I,
1981, 77, 2907.

JEAN, Y. e ACHE, J.H., J. Phys. Chem., 1978, 82, 811

JONSSON, B., NILSSON, P.-G., LINDMAN, B., GULDBRAND, L.
WENNERSTROM, H., em "Surfactants in Solution", ed. MITTAL,
K.L. e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984, p. 3.

KAMRATH, R.F., FRANCES, E.I., em "Surfactants in Solution", ed.
MITTAL, K.L e LINDMAN, B., PELNUM PRESS, NEW YORK, 1984, v. 1,
p. 129.

KREEVOY, M.M., J. Chem. Educ., 1964, 41, 636.

KRESGE, A.J., TANG, Y.C., J. Phys. Chem., 1979, 83, 2156.

- KUNITAKE, T., SHINKAI, S., HIROTSU, S., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1975, 13, 377.
- KUNITAKE, T., OKAHATA, Y., J. Amer. Chem. Soc., 1978, 102, 549.
- KUNITAKE, T., J. Macromol. Sci-Chem., 1979, A13, 587.
- KUNITAKE, T., SHINKAI, S., Adv. Phys. Org. Chem., 1980, 17, 435.
- LANGMUIR, I., J. Amer. Chem. Soc., 1917, 39, 1848.
- LARSEN, J.W., MAGID, L.J., J. Phys. Chem., 1974, 78, 834.
- LINDMAN, B., WENNERSTROM, H., Top. Curr. Chem., 1980, 87, 1.
- LINDMAN, B., PUYAL, M.C., KAMENKA, N., BRUN, B., GUNNARSSON, G., J. Phys. Chem., 1982a, 86, 1702.
- LINDMAN, B., KAMENKA, N., BRUN, B. e NILSSON, P. G. em "Microemulsions", Ed. ROBB, I.D., Plenum Press, New York, 1982b.
- LINDMAN, B., "Surfactants", Ed. Tadros, Th. F., Academic Press, New York, 1984.
- LINDMAN, B., Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1987, 153, 15.
- MARCIACQ-ROUSSELOT, M.M., TROBRIAND, A., LUCAS, M., J. Phys. Chem., 1972, 76, 1455.
- McBAIN, M. E. L., HUTCHINSON, E., "Solubilization and Related Phenomena", Academic Press, New York, 1955.
- McGUIGGAN, P., ELIASON, R., ANDERSON, B., BOTCH, B., J Chem. Educ., 1987, 64, 718.

- MENGER, F.M., PORTNOY, C.E., J. Amer. Chem. Soc., 1967, 89, 4698.
- MENGER, F.M., em "Bioorganic Chemistry", ed. Van Tamelen, E.E., Academic Press, New York, 1977, v. III, p. 137.
- MENGER, F. M., Acc. Chem. Res., 1979a, 12, 111.
- MENGER, F. M., J. Phys. Chem., 1979b, 83, 893.
- MENGER, F. M., JERKUNICA, J. M., J. Amer. Chem. Soc., 1979, 101, 1896.
- MENGER, F. M., YOSHINAGA, H., VENKATASUBBAN, K. S., DAS, A. R., J. Org. Chem., 1981, 46, 415.
- MENGER, F. M., em "Surfactants in Solution", Eds. MITTAL, K.L. e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984, v.1, p.347.
- MILLER, N.F., CASE, L.O., J. Amer. Chem. Soc., 1935, 57, 810.
- MITRA, P., GANESH, K.N., BALASUBRAMANIAN, D., J. Phys. Chem., 1984, 88, 318.
- MUKERJEE, P., Adv. Colloid Interface Sci., 1967, 1, 241.
- MUKERJEE, P., MYSELS, K.J., "Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems", NSRDS-NBS 36. US Gov. Printing Office, Washington, DC, 1971.
- MUKERJEE, P., CARDINAL, J.R., DESAI, N.R., em "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Ed. MITTAL, K.L., Plenum Press, New York, 1977, v.1, p.241.

- MUKERJEE, P. e CARDINAL, J.R., J. Phys. Chem., 1978, 82, 8156.
- MUKERJEE, P., "Solution Chemistry of Surfactants", Ed. K. L. Mittal, Plenum Press, New York, 1979, p.153.
- MÜLLER, N., SIMSOHN, H., J. Phys. Chem., 1971, 75, 942.
- MÜLLER, S.C., POTTEL, R. "Solution behavior of Surfactants", Eds. MITTAL, K.L., FENDLER, E.J., Plenum, New York, 1982, p.485.
- MUNEY, W.J., COETZEE, J.F., J. Phys. Chem, 1962, 66, 89.
- NAKAGAWA, T., TORI, K., Kolloid Z. und Z. Polym., 1964, 194, 143.
- NAKAGAWA, T., "Nonionic Surfactants", Ed. M. J. Schick, Marcel Dekker, New York, 1967, p.558.
- NABBERUKHIN, Y.I., ROGOV, V.A., Russ. Chem. Rev., 1971, 40, 207.
- NORRIS, M.H., J. Chem. Soc., 1922, 121, 2161.
- OAKENFULL, D.G., FISHER, L.R., J. Phys. Chem., 1977, 81, 1837
- OKAHATA, Y., ANDO, R., KUNITAKE, T., J. Amer Chem. Soc., 1977, 99, 3067
- PARADIES, H.H., J. Phys. Chem., 1980, 84, 599.
- PHILIPPOFF, W., J. Colloid Sci., 1950, 5, 169.
- PODO, F., RAY, A., NEMETHY, G., J. Am. Chem. Soc., 1973, 95, 6164.
- POPLE, J.A., SCHNEIDER, W.G., BERNSTEIN, J.H. " High Resolution N.M.R. Spectroscopy", MacGraw-Hill, New York , 1959.

- POTTEL, R., KAATZE, U., MÜLLER, ST., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1978, 82, 1086.
- PRADHANAGA, T.M., MATSUO, S., J. Phys. Chem., 1985, 89, 1869.
- PUPEZIN, J., JALKI, G., JANSKO, G., VAN HOOK, W.A., J. Phys. Chem., 1972, 76, 743.
- RAMACHANDRAN, C., PYTER, R.A., MUKERJEE, P., J. Phys. Chem., 1982, 86, 3198.
- REISS-HUSSON, F., LUZZATI, V., J. Phys. Chem., 1964, 68, 3504
- RAY, A., Nature, 1971, 231, 313.
- RAY, A., NEMETHY, G., J. Phys. Chem., 1971, 75, 809.
- REICHARDT, C., "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
- ROMSTED, L.S., em "Surfactants in Solution", ed. MITTAL, K.L. e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984, p. 1015
- SAUNDERS, M., SAUNDERS, S., JOHNSON, C.A., J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, 3098.
- SALOMAA, P., AALTO, V., Acta Chem. Scand., 1966, 20, 2035.
- SALOMAA, P., Acta Chem. Scand., 1971, 25, 365.
- SCHALEGER, L.L. e LONG, F.A., Adv. Phys. Org. Chem., 1963, 1, 1.
- SCHOWEN, K.B., "Transition States for Biochemical Processes", Eds. Gandour, R.D., Schowen, R.L., Plenum, New York, 1978, p.225.

- SCHULMAN, J.H., RILEY, D.P., J. Colloid Sci., 1948, 3, 383.
- SCHWARTZ, A.M., PERRY, J.W., "Surface Active Agents", Interscience, New York, 1966, v.2.
- SEPULVEDA, L., LISSI, E., QUINA, F., Adv. Colloid Interface Sci., 1986, 25, 1.
- SHASKUS, J., HAAKE, P., J. Org. Chem., 1983, 48, 2036.
- SHINODA, K., NAKAGAWA, T., TAMAMUSHI, B., ISEMURA, T., "Colloidal Surfactants", Academic Press, New York, 1963.
- SHINODA, K., "Solvent Properties of Surfactant Solutions", Ed. K. Shinoda, Dekker, New York, 1967.
- SHORENSTEIN, R.G., PRATT, C.S., HSU, C.J., WAGNER, T.E., J. Amer. Chem. Soc., 1968, 90, 6199.
- SIMON, S.A., McDANIEL, R.V., McINTOSH, J. Phys. Chem., 1982, 86, 1449.
- STARK, R.E., STORRS, R.W., KASAKEVICH, M.L., J. Phys. Chem., 1985, 89, 272.
- STILBS, P., J. Colloid Interface Sci., 1982, 87, 385.
- STILBS, P., J. Colloid Interface Sci., 1983, 94, 463.
- STILBS, P., em "Surfactants in Solution", Eds. MITTAL, K.L e LINDMAN, B., Plenum Press, New York, 1984, v.2, p.917.
- STRAUSS, U.P., J. Polym. Sci., 1951, 6, 649

- SVENS, B., ROSENHOLM, B., J. Colloid Interface Sci., 1973, 44, 495.
- SYMONS, M.C.R., Acc. Chem. Res., 1981, 14, 179.
- SYMONS, M.C.R., Chem. Soc. Rev., 1983, 12, 1.
- TABONY, J., Mol. Phys., 1984, 51, 975.
- TABUSHI, I., KURODA, Y., Tetrahedron Lett., 1974, 3613.
- TANFORD, C., J. Phys. Chem., 1974, 78, 2469.
- TANFORD, C., NOZAKI, Y., RHODE, M.F., J. Phys. Chem., 1977, 81, 1555.
- TANFORD, C., em "Micellization, Solubilization and Microemulsions", ed. MITTAL, K.L., Plenum Press, New York, 1977, p. 119.
- TANFORD, C., "The Hydrophobic Effect", 2 ed., Wiley Interscience, New York, 1980.
- TAYLOR, C.E., TOMLINSON, C., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1974, 1, 1132.
- UEDAIRA, H., UEDAIRA, H., Russ. J. Phys. Chem., 1968, ⁷²42, 1612.
- VIEIRA, R.C., Dissertação de Mestrado, IQUSP, 1987.
- WALKER, T., J. Colloid Interface Sci., 1973, 45, 372.
- WISHNIA, A., J. Phys. Chem., 1963, 67, 2079.
- WULF, A., J. Colloid Interface Sci., 1978, 82, 804