

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DOS

MATERIAIS - PPGEMM

ESTUDO DO EFEITO DE DIMETILSULFÓXIDO E N,N-DIMETILFORMAMIDA
SOBRE A CATÁLISE MICELAR NA HIDRÓLISE ALCALINA DE UM ÉSTER
DE FOSFATO.

por

ELIZABETH FÁTIMA DE SOUZA

ENGENHEIRO QUÍMICO

Trabalho realizado no Laboratório de Físico-Química de Superfícies
do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Gradua
ção em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais - PPGEMM.

PORTO ALEGRE

MAIO 1993

ESTUDO DO EFEITO DE DIMETILSULFÓXIDO E N,N-DIMETILFORMAMIDA
SOBRE A CATÁLISE MICELAR NA HIDRÓLISE ALCALINA DE UM ÉSTER
DE FOSFATO.

T E S E

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Meta-
lúrgica e dos Materiais - PPGEMM, como parte dos requisitos
para a obtenção do Título de

Doutor em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

por


ELIZABETH FÁTIMA DE SOUZA
ENGENHEIRO QUÍMICO

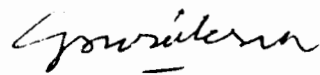
MAIO 1993

Esta TESE foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, Área de Concentração: Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Banca Examinadora:


Prof. Dra. Iduvarges Lourdes Müller


Prof. Dr. Bruno Spoganicz


Prof. Dr. Gaspar Gonzales Maldonado


Prof. Dr. Anildo Bristoti


Prof. Dr. Dimitrius Samios


Prof. Dr. Lavinel George Ionescu - Orientador

Coordenador do PPGEMM:


Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. Lavinel G. Ionescu.

A todos os professores, funcionários e
colegas do PPGEMM.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

5

A minha família.

Í N D I C E

RESUMO	09
ABSTRACT	11
LISTA DE SÍMBOLOS	13
I - OBJETIVOS	21
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1. Introdução	22
2.2. Fenômenos de agregação de tensoativos	23
2.2.1. Definição e propriedades de tensoativos	23
2.2.2. Formação e estrutura das micelas em meio aquoso	25
2.2.3. Formação e estrutura das micelas em solventes	31
2.2.4. Interesse das soluções micelares	34
2.3. Catálise micelar em reações orgânicas	34
2.3.1. Catálise micelar	34
2.3.2. Modelos de catálise micelar	35
2.3.3. Catálise em meios líquido-cristalinos	54
2.3.4. CTAB na catálise micelar	59
2.3.5. DEHIES na catálise micelar	62
2.3.6. Importância da catálise micelar	66
2.4. Efeito de solventes sobre a velocidade de reações	67
2.4.1. Classificação e propriedades de solventes	67
2.4.2. Solvatação	72
2.4.3. Avaliação do efeito de solventes sobre a velocidade de reação	82
2.4.4. Dimetilsulfóxido, dimetilformamida, dimetilacetamida .	98
2.5. Hidrólise de ésteres de fosfato	108
2.5.1. O p-nitrofenildifenilfosfato como modelo	108
2.5.2. Produtos de reação e mecanismo de hidrólise	111

2.5.3. Estudos realizados com o PNFDF	124
III - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	137
3.1. Metodologia utilizada	137
3.1.1. Materiais	137
3.1.2. Preparação de soluções	137
3.1.3. Determinação da concentração micelar crítica e dos parâmetros termodinâmicos de micelização	138
3.1.4. Determinação de constantes de velocidade e dos parâmetros termodinâmicos de ativação	140
3.2. Execução das experiências	143
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO	147
4.1. Constantes e perfis de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise alcalina do PNFDF, com e sem CTAB, em meio aquoso	147
4.2. Espectros de absorção do íon p-nitrofenóxido em diferentes meios reacionais	159
4.3. Constantes e perfis de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação, para a hidrólise alcalina do PNFDF, em meio água/DMSO, na presença de CTAB	171
4.4. Concentração micelar crítica e parâmetros termodinâmicos de ativação para o sistema ternário DEHIES-DMSO-H ₂ O	188
4.5. Constantes e perfis de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise alcalina do PNFDF, em meio aquoso e em meio água/DMSO, na presença de DEHIES ...	210
4.6. Constantes e perfis de velocidade para a hidrólise alcalina do PNFDF, em meio água/DMF, na presença de CTAB	225
4.7. Discussão dos resultados e análises de correlação do efeito do cossolvente sobre a reação de hidrólise alcalina do PNFDF	230

4.7.1. Discussão dos resultados de acordo com a Teoria de Hughes e Ingold	231
4.7.1.1. Correlações com a constante dielétrica	233
4.7.2. Discussão dos resultados baseada em efeitos específicos	239
4.7.3. Discussão dos resultados baseada na pressão interna ...	245
4.7.3.1. Correlações com a pressão interna	247
4.7.4. Correlação multi-paramétrica	254
4.8. Aplicação do modelo de troca iônica	261
4.8.1. Cálculo de k_{yt} em meio aquoso	263
4.8.2. Cálculo de k_{yt} em meio água/10% DMSO	265
4.8.3. Cálculo de k_{yt} em meio água/20% DMSO	267
4.8.4. Cálculo de k_{yt} em meio água/30% DMSO	269
4.8.5. Cálculo de k_{yt} em meio água/40% DMSO	271
4.8.6. Cálculo de k_{yt} em meio água/50% DMSO	273
4.8.7. Cálculo de k_{yt} em meio água/60% DMSO	275
V - CONCLUSÕES	280
VI - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	283
VII - BIBLIOGRAFIA	284
VIII - ÍNDICES DE TABELAS E FIGURAS	307
8.1. Índice de Tabelas	307
8.2. Índice de Figuras	314

R E S U M O

O propósito deste trabalho foi estudar a influência da substituição do meio reacional aquoso por meios reacionais constituídos por misturas de solventes próticos e dipolares apróticos sobre a catálise micelar na reação de hidrólise alcalina de um éster organofosforado.

A hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato foi estudada, por meios espectrofotométricos, em soluções aquosas contendo:

- a) hidróxido de sódio, dimetilsulfóxido, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB);
- b) hidróxido de sódio, dimetilsulfóxido, dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolínio (DEHIES);
- c) hidróxido de sódio, N,N-dimetilformamida, brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

Foram determinadas as constantes de velocidade de pseudo-primeira e de segunda ordem em diferentes temperaturas e os parâmetros termodinâmicos de ativação da reação.

O processo de agregação do DEHIES em meios contendo dimetilsulfóxido (DMSO) foi estudado por meio de tensiometria.

Para o sistema contendo CTAB/DMSO/H₂O contendo 10 a 50% em volume de DMSO foram determinados perfis de velocidade que apresentam um máximo bem definido, deslocado para concentrações mais elevadas de CTAB em função do DMSO adicionado. Para soluções com 60 a 80% em volume de DMSO não há um máximo no perfil de velocidades e ocorre uma inibição da reação. Para soluções com 90% em volume de DMSO as velocidades de reação são consideravelmente mais elevadas com catálise muito pronunciada.

Um comportamento similar foi encontrado para o sistema composto por DEHIES/DMSO/H₂O.

Para o sistema CTAB/DMF/H₂O observa-se a presença do máximo no perfil de velocidades para a solução com 10% em volume de DMF. Com 30% em volume do solvente a reação é bastante inibida e ini-

cia a decomposição do cossolvente.

Os resultados experimentais foram analisados e discutidos em termos da teoria de Hughes e Ingold, dos efeitos específicos entre os solventes, da polaridade e da pressão interna do meio de reação.

Para a catálise micelar no sistema CTAB/DMSO/H₂O foi aplicado o modelo de Troca Iônica.

A discussão e interpretação dos resultados levou em consideração a formação do hidrato estequiométrico DMSO.2H₂O, o efeito inibitório do DMSO e da DMF sobre a formação de micelas dos tensoativos e o efeito das micelas e do meio sobre os reagentes e sobre o estado de transição da reação.

Verificamos que o DMSO é um bom catalisador para a hidrólise alcalina de ésteres de fosfato.

A B S T R A C T

The purpose of this work was to investigate the effect of dipolar aprotic solvents on the micellar catalysed basic hydrolysis of a phosphate ester.

The hydrolysis of p-nitrophenyldiphenyl phosphate was studied by means of spectrophotometric techniques in the following media:

- a) sodium hydroxide, dimethyl sulfoxide (DMSO), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB);
- b) sodium hydroxide, dimethyl sulfoxide (DMSO), diethylheptylimidazolium-ethylsulfate (DEHIES) and
- c) sodium hydroxide, N,N-dimethylformamide (DMF), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB).

Pseudo first order and second order rate constants were determined at different temperatures and activation parameters were also measured.

The aggregation process of DEHIES in H₂O/DMSO solutions was studied by means of surface tension techniques.

The rate profiles obtained for solutions of CTAB/DMSO/H₂O containing 10-50% by volume DMSO exhibited clear maxima that shifted to higher concentrations of CTAB as a function of DMSO added. For solutions containing 60-80% DMSO there is no maximum in the rate profile and inhibition of the reaction takes place. Solutions containing 90% by volume of DMSO exhibit much higher reaction rates and considerably more catalysis.

Similar behavior was observed for the system containing DEHIES/DMSO/H₂O.

For the case of CTAB/DMF/H₂O a maximum in the rate profile was observed only for the case of solutions containing 10% by volume. For solutions containing 30% DMF the reaction showed considerable inhibition and decomposition of the cosolvent began to take place.

The experimental results were analyzed and discussed in

terms of the Hughes-Ingold theory, specific solvent effects, polarity and internal pressure of the reaction medium. For the CTAB/DMSO/H₂O system the pseudo-phase ion exchange model of micellar catalysis was also applied.

The interpretation and discussion of the results took into consideration the formation of the DMSO.2H₂O stoichiometric hydrate and the inhibitory effects of DMSO and DMF on the formation of micelles of the two surfactants. The effect of the micelles and the medium on the transition state was also considered.

We showed that DMSO is a good catalyst for the hydrolysis of phosphate esters in alkaline media.

LISTA DE SÍMBOLOS

CMC	Concentração micelar crítica de um tensoativo
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
X_{cos}	Fração molar de cossolvente no meio em estudo
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMF	N,N-dimetilformamida
DMA	N,N-dimetilacetamida
E	Enzima
S	Substrato
D	Surfatante
D_n	Micela de surfatante
K_a	Constante de ligação do substrato à micela
k'_a	Constante de velocidade de primeira ordem para o substrato em água
k'_m	Constante de velocidade de primeira ordem para o substrato na micela
S_a	Substrato na fase aquosa
S_m	Substrato na micela
k_Y	Constante de segunda ordem observada, também chamada de constante de pseudo-primeira ordem
C	Concentração de tensoativo no meio
C_T	Concentração total de tensoativo
A_m	Reatante A na micela
A_a	Reatante A na fase aquosa
P_A	Coeficiente de partição do reatante A entre as fases micelar e aquosa
B_m	Reatante B na micela
B_a	Reatante B na fase aquosa
P_B	Coeficiente de partição do reatante B entre as fases micelar e aquosa
k_2	Constante de velocidade de segunda ordem para a reação entre A e B

v	Velocidade global de reação entre A e B
A_T	Concentração total de A
B_T	Concentração total de B
v_m	Velocidade de reação entre A e B na fase micelar
v_a	Velocidade de reação entre A e B na fase aquosa
\bar{V}	Volume molar do tensoativo
k_a	Constante de velocidade para a reação entre A e B na fase aquosa
k_m	Constante de velocidade para a reação entre A e B na fase micelar
K_A	Constante de ligação para o reagente A
K_B	Constante de ligação para o reagente B
PIE	Modelo de troca iônica para reações bimoleculares iônicas em meios contendo micelas
α	Grau de ionização da superfície micelar
β	Grau de ligação dos contraíons à superfície micelar
X	Contraíon não-reativo
I	Contraíon reativo
I_m	Contraíon reativo ligado à superfície micelar
I_a	Contraíon reativo na fase aquosa
X_m	Contraíon não-reativo ligado à superfície micelar
X_a	Contraíon não-reativo na fase aquosa
S	Densidade molar da fase micelar
K	Constante de troca iônica para os contraíons I e X
I_T	Concentração total do contraíon reativo
X_T	Concentração total do contraíon não-reativo
$[OH^-]_M$	Concentração do íon hidróxido ligado à micela
$[X^-]_M$	Concentração do íon não-reativo ligado à micela
K'_{OH}	Constante de equilíbrio para o íon hidróxido em uma dada concentração de surfatante segundo uma isoterma de Langmuir
K'_x	Constante de equilíbrio para o íon não-reativo em uma dada concentração de surfatante segundo uma isoterma de Langmuir
$[OH^-]_a$	Concentração do íon hidróxido na fase aquosa

r_m	Raio da micela
r_c	Raio da célula esférica
r	Raio da região entre a superfície micelar e a célula
ϵ_r	Permissividade relativa na célula
ϵ_o	Permissividade no vácuo
T	Temperatura absoluta
k	Constante de Boltzmann
ϕ	Potencial eletrostático
e	Carga do elétron
F	Constante de Faraday
c_{-o}	Concentração dos íons negativos no ponto da solução onde ϕ é igual a zero
c_{+o}	Concentração dos íons positivos no ponto da solução onde ϕ é igual a zero
n_-	Número de íons negativos na célula
n_+	Número de íons positivos na célula
N_A	Número de Avogadro
σ	Carga micelar por m^2
Δr	Espessura de uma camada considerada no interior da célula
m_{BrNCA}	Fração dos grupos cabeça neutralizados por íons brometo estatisticamente distribuídos
N	Número de agregação
ϕ_o	Potencial da superfície micelar
$[Br_{NCA}^-]$	Concentração dos íons brometos adsorvidos não-especificamente na superfície micelar
$[Br_{CA}^-]$	Concentração dos íons brometo adsorvidos especificamente na superfície micelar
K_{BrCA}	Constante de adsorção específica do íon brometo
m_{BrCA}	Fração da superfície micelar neutralizada por íons brometo especificamente adsorvidos
m_{OH}	Fração da superfície micelar neutralizada por íons hidróxido especificamente adsorvidos

[D]	Concentração de surfatante
n_c	Número de carbonos
μ°_{SM}	Potencial químico padrão do substrato na fase micelar
μ°_{SA}	Potencial químico padrão do substrato na fase aquosa
$[\overline{S}_M]$	Concentração efetiva do substrato na fase micelar
$[\overline{S}_A]$	Concentração efetiva do substrato na fase aquosa
z	Valência iônica
$[S_M]$	Concentração analítica do substrato na fase micelar
$[S_A]$	Concentração analítica do substrato na fase aquosa
[Dn]	Concentração da fase micelar
$[\overline{OH}_M^-]$	Concentração efetiva do íon hidróxido na fase micelar
$[\overline{OH}_A^-]$	Concentração efetiva do íon hidróxido na fase aquosa
MSE	p-(dimetilamino)-benzenosulfonato
MZWI	p-(trimetilamônio)-benzenosulfonato
ASE	p-(dimetilamino)-benzenosulfonato
Sm B	Fase líquido-cristalina smética B
SDS	Decilsulfato de sódio
N_L	Fase líquido-cristalina lamelar
N_C	Fase líquido-cristalina cilíndrica
KL	Laurato de potássio
N_3^-	Íons azida
Br^-	Íons brometo
Cl^-	Íons cloreto
Me	Radical metila
Et	Radical etila
n-Pr	Radical n-propila
n-Bu	Radical n-butila
R	Radical
X	Contraíon
DEHIES	Dietilheptil-etilsulfato-imidazolinio
Cu^{+2}	Íons cúpricos
DN	Número de doador
EF	Fator eletrostático

ϵ	Constante dielétrica
μ	Momento dipolar
γ^E	Energia livre de excesso superficial
THF	Tetrahidrofurano
ACN	Acetonitrila
AC	Acetona
DIOX	Dioxano
μ	Momento dipolar
$\Delta\delta$	Basicidade
Z	Energia de transição molar do 1-etil-4-metóxicarbonilpiridinio iodeto no solvente em estudo
E_T	Energia de transição molar de betaína com N-fenol-piridinio como substituínte, no solvente em estudo
$K_{sp}(S)$	Produto de solubilidade de um sal no solvente S
$\Delta G^\circ_S(S)$	Variação de energia livre de dissolução do sal no solvente S
$\Delta G^\circ_{tr}(S)$	Variação de energia livre de transferência da solução aquosa para solução no solvente S
R	Constante dos gases
$\Delta H^\circ_{tr}(S)$	Variação de entalpia padrão de transferência da solução aquosa para a solução no solvente S
$\Delta S^\circ_{tr}(S)$	Variação de entropia padrão de transferência da solução aquosa para a solução no solvente S
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
MeCN	Cianeto de metila
M	Cátion
ClO_4^-	Íon perclorato
I^-	Íon iodeto
F^-	Íon fluoreto
CN^-	Íon cianeto
OH^-	Íon hidroxila
ΔG^\ddagger	Variação de energia livre de ativação

δ^-	Polarização de carga negativa na molécula
δ^+	Polarização de carga positiva na molécula
ΔG	Variação de energia livre de vaporização
ΔH	Variação de entalpia livre de vaporização
V	Volume molar
T	Temperatura
M	Peso molecular
ρ	Densidade
V_r	Volume dos reatantes
V_{\neq}	Volume do complexo ativado
N_1	Fração molar do soluto no solvente 1
N_2	Fração molar do soluto no solvente 2
U_{11}	Energia potencial entre as moléculas do soluto
U_{22}	Energia potencial entre as moléculas do solvente
V_1	Volume molar no solvente 1
V_2	Volume molar no solvente 2
P_1	Pressão interna do soluto
P_2	Pressão interna do solvente
δ	Parâmetro de solubilidade
γ_i^S	Coefficiente de atividade do reatante no solvente
μ_i^S	Potencial químico padrão do soluto no solvente S
μ_i^0	Potencial químico padrão do soluto no solvente de referên <u>cia</u>
Y^-	Reatante iônico
RX	Reatante molecular
$[YRX^-]_{\neq}$	Estado de transição da reação bimolecular entre Y^- e RX
γ_{YRX}^S	Coefficiente de atividade do estado de transição no solven <u>te</u>
$\gamma_{Y^-}^S$	Coefficiente de atividade do ânion no solvente
$\gamma_{M^+}^S$	Coefficiente de atividade do cátion no solvente
γ_{RX}^S	Coefficiente de atividade da molécula no solvente
CN^-	Íon cianeto

OAc^-	Íon acetato
A	Raio iônico
OMe^-	Íon metóxido
SCN^-	Íon tiocianato
X_2	Fração molar de cossolvente
T	Molécula tetracoordenada
T_i	Isômeros de permutação do intermediário pentacoordenado
ΔG_m°	Variação de energia livre de micelização
ΔH_m°	Variação de entalpia livre de micelização
ΔS_m°	Variação de entropia livre de micelização
A_t	Absorbância da solução medida no tempo "t"
A_∞	Absorbância da solução ao final da reação
$[\text{OH}^-]$	Concentração do íon hidroxila
A	Reatante A da reação bimolecular
B	Reatante B da reação bimolecular
E_a	Energia de ativação de Arrhenius
ΔH^\ddagger	Variação de entalpia de ativação
k'	Constante de Boltzmann
h	Constante de Planck
ΔS^\ddagger	Variação de entropia de ativação
ΔG^\ddagger	Variação de energia livre de ativação
T_i	Temperaturas de reação
k_i	Constantes de velocidade para a reação nas temperaturas "i"
r_i	Erros experimentais na determinação das constantes de velocidade determinadas nas temperaturas "i"
%v	Porcentagem em volume do cossolvente na solução
A-1	Reação unimolecular de adição
S_n-1	Reação unimolecular de substituição
A-2	Reação bimolecular de adição
S_n-2	Reação bimolecular de substituição
K	Calor latente de evaporação por unidade de volume
δ	Espessura de uma unidade de área de um filme de líquido
PI	Pressão interna de um líquido

H_{vb}	Calor de vaporização na temperatura de ebulição
k_v	Constante da equação reduzida de Kirchoff para estimar H_{vb}
T_b	Temperatura de ebulição
T_c	Temperatura crítica
P_c	Pressão crítica
T_{br}	Temperatura de ebulição reduzida
k_o	Constante de velocidade de uma reação nas condições consideradas como padrão
$K_{OH/Br}$	Constante de equilíbrio para os íons OH^- e Br^- entre as fases micelar e aquosa
OH_t	Concentração total dos íons hidróxido
\bar{V}	Volume molar do surfatante
K_s	Constante de solubilidade do substrato
C	Concentração do surfatante micelizado
d_m	Densidade micelar
Br_m	Concentração dos íons Br^- na fase micelar
Br_a	Concentração dos íons Br^- na fase aquosa
OH_m	Concentração dos íon hidróxido na fase micelar
k_{yt}	Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem teórica obtida com o modelo de Troca Iônica
PNFDF	p-Nitrofenildifenilfosfato
ZLI1409	1(4-etilfenil)-4(4-pentilciclohexil)benzeno
OS 44	4-Butilciclohexil-metilato de 4-butilciclohexila
OS 35	4-Propilciclohexil-metilato de 4-pentilciclohexila
OS 53	4-Pentilciclohexil-metilato de 4-propilciclohexila

CAPÍTULO I

OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é o de estudar a influência da substituição do meio de reação aquoso por meios reacionais constituídos por misturas de solventes próticos e dipolares apróticos sobre a catálise micelar da reação de hidrólise alcalina do éster organofosforado p-nitrofenildifenilfosfato (PNFDF).

Será feita uma tentativa de conjugar os efeitos catalíticos dos meios micelares e da substituição de solventes próticos por dipolares apróticos, para a obtenção de uma nova maneira de descontaminação de ésteres organofosforados.

Serão testados solventes industriais típicos como o dimetilsulfóxido (DMSO) e a N,N-dimetilformamida (DMA).

Os meios micelares serão preparados com tensoativos como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e o dietilheptil-etilsulfato imidazolinio (DEHIES).

Os resultados obtidos com o CTAB serão usados para comparação com os resultados disponíveis na literatura e para observar o efeito da alteração do meio reacional sobre o processo quando trabalhamos com surfatantes não-funcionalizados.

As informações sobre a micelização do surfatante DEHIES não conhecidas serão obtidas por tensiometria.

Os dados sobre a reação de hidrólise do PNFDF nas diversas condições de trabalho serão obtidos por espectrofotometria.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

O perfil econômico do Brasil é característico dos países em desenvolvimento. Possuímos ilhas de desenvolvimento tecnológico em algumas áreas industriais, porém a maior parte de nossas exportações diz respeito a matérias primas em estado bruto e a produtos agrícolas. O Brasil é um país eminentemente agrícola.

O uso de inseticidas à base de ésteres organofosforados está incluído entre as técnicas produtivas de nossa fronteira agrícola. Mesmo nos inseticidas de uso doméstico ainda encontramos estes princípios ativos.

A descontaminação de embalagens vazias, a detoxificação dos produtos com prazo de validade vencidos é, ainda hoje, um vasto campo de estudos.

Nos países do primeiro mundo, uma grande parte do trabalho de destruição de ésteres organofosforados está ligada a interesses militares, devido à sua utilização como armas químicas.

O objeto de nosso trabalho está incluído no estudo da detoxificação dos ésteres organofosforados. Utilizaremos o p-nitrofenildifenilfosfato como substrato modelo. Vamos aplicar técnicas de catálise micelar com uma nova abordagem. Desejamos obter informações sobre o efeito da substituição do meio aquoso por um meio água-solvente dipolar aprótico, num sistema em que se desenvolve a catálise micelar da reação de hidrólise alcalina do p-nitrofenildifenilfosfato.

Será feita uma tentativa de conjugar os efeitos catalíticos dos meios micelares e da substituição de solventes próticos por dipolares apróticos, para a obtenção de uma nova maneira de descontaminação de ésteres organofosforados.

2.2. Fenômenos de agregação de tensoativos

2.2.1. Definição e propriedades dos tensoativos

Os meios líquidos organizados são sistemas que compreendem essencialmente os meios micelares, as emulsões, as microemulsões e os cristais líquidos. Em todos estes sistemas observamos a presença de moléculas particulares, os tensoativos.

Uma molécula de tensoativo, surfatante ou detergente, como todas as substâncias anfifílicas, é constituída de duas partes distintas, como mostra a Figura 1:

- uma de caráter hidrofóbico, basicamente uma cadeia de hidrocarb^oboneto com 8 a 20 átomos de carbono, chamada de cauda;
- uma de caráter hidrofílico, polar, iônica, não-iônica ou zwitter iônica, chamada de cabeça.

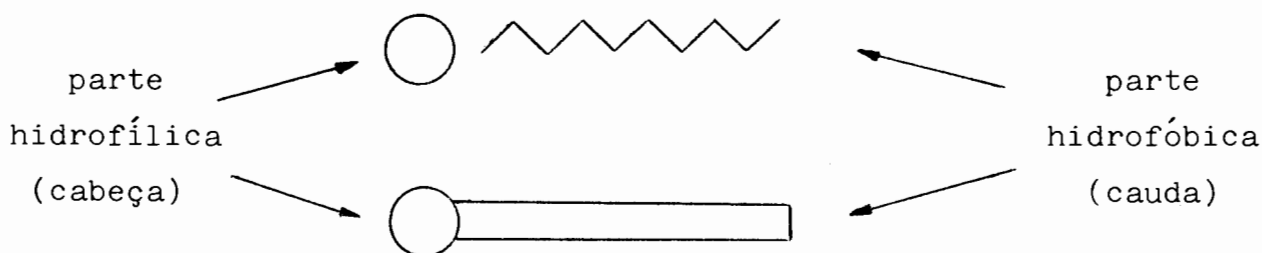


FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO TÍPICA DE UMA MOLÉCULA DE TENSOATIVO.

Uma das primeiras classificações aplicadas aos tensoativos é feita de acordo com a natureza de sua parte hidrofílica, em iônicos (catiônicos ou aniônicos), não iônicos ou zwitteriônicos.

As soluções aquosas de tensoativos comportam-se, em baixas concentrações, como soluções de eletrólitos fortes, se eles são

iônicos, ou como soluções de substâncias orgânicas, se eles são não-iônicos. Nesta condição o tensoativo encontra-se disperso sob a forma de monômeros, ainda que dímeros ou trímeros possam ocorrer.

Para reduzir o contato de sua parte hidrofóbica com a água as moléculas de tensoativo tendem a colocar-se na interface água-ar, ou água-óleo, abaixando a tensão superficial. Ao aumentarmos a concentração de tensoativo, acima de uma concentração mínima, as moléculas se orientam e se agregam no seio da solução para formar as micelas, com o mesmo objetivo, como na Figura 2.

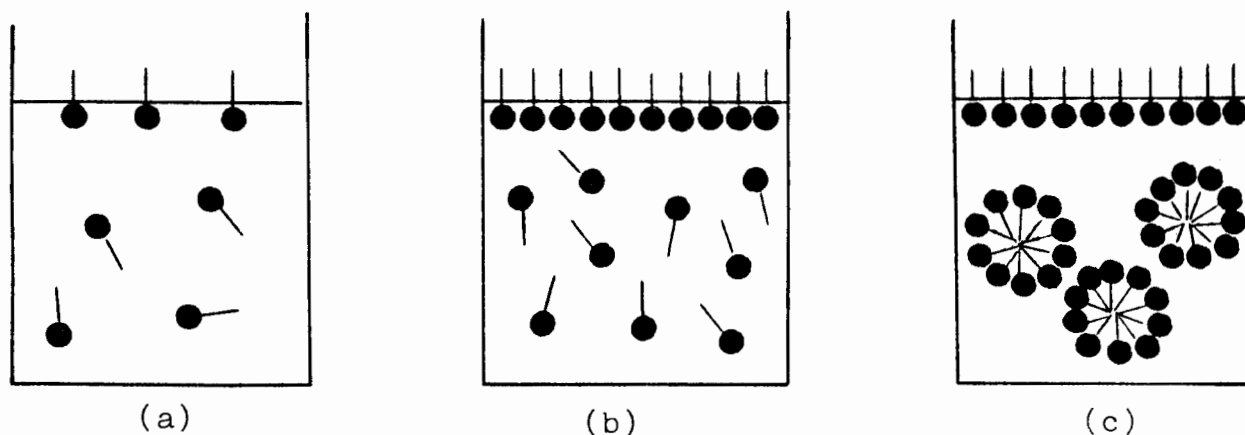


FIGURA 2. COMPORTAMENTO DAS MOLÉCULAS DE TENSOATIVOS EM SOLUÇÕES AQUOSAS EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES.

A concentração de tensoativo a partir da qual este fenômeno ocorre é chamada de concentração micelar crítica (CMC) ⁽¹⁻⁴⁾. Nas soluções aquosas de tensoativos iônicos, abaixo de uma temperatura, chamada de temperatura de Kraft, ocorre a solubilização apenas de monômeros. Somente acima da temperatura de Kraft teremos a formação de micelas ⁽⁵⁾.

Propriedades físico-químicas da solução, como a tensão su-

perifical, a condutividade, a pressão osmótica, a densidade, o coeficiente de solubilidade e outras, observadas em função da concentração de tensoativo, apresentam uma variação brusca na concentração onde ocorre o processo de micelização.

Em um gráfico observamos a presença de dois segmentos distintos, antes e após a formação das micelas. Se extrapolarmos as curvas obtidas, seu ponto de intersecção corresponde ao valor da concentração micelar crítica (CMC), como na Figura 3.

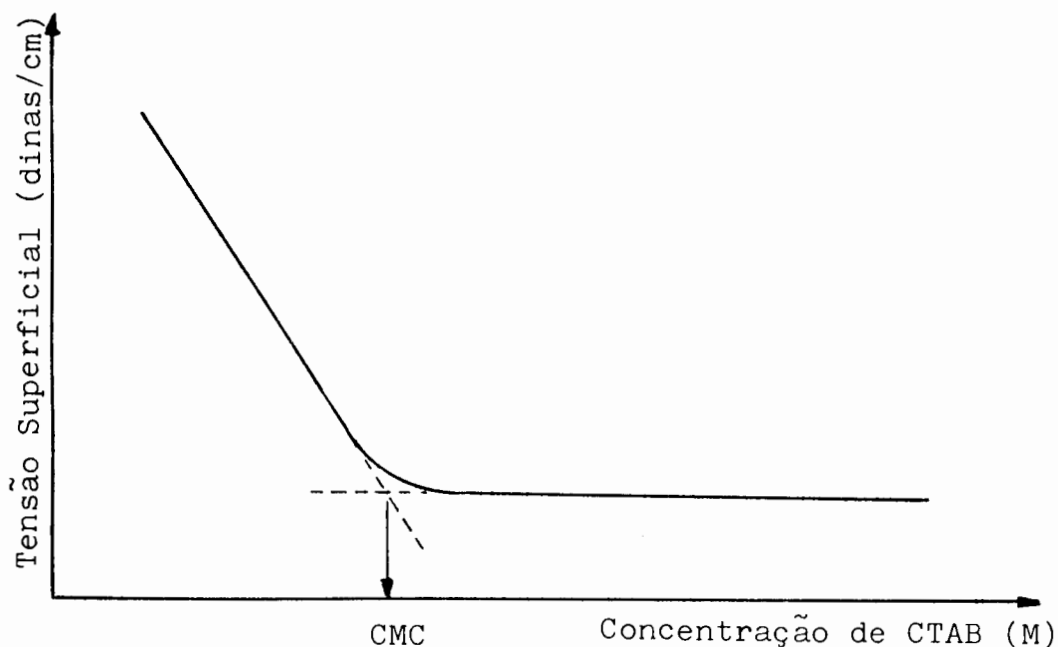


FIGURA 3. VARIAÇÃO DA TENSÃO SUPERFICIAL DA SOLUÇÃO AQUOSA DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO (CTAB) A 25°C.

2.2.2. Formação e estrutura das micelas em meio aquoso

A forte habilidade da água em formar pontes de hidrogênio, permitindo a formação de grandes redes tridimensionais de estrutura e geometria flutuantes, em contraste com sua dificuldade em participar de interações significativas como as forças de dispersão

de London, faz com que a introdução de cadeias alquílicas em sua estrutura seja termodinamicamente desfavorecida (4,6,7).

Transferir uma cadeia alquílica de um gás ideal para uma solução de diluição infinita é acompanhada por uma variação de energia livre de Gibbs e de entalpia positivas e de uma variação de entropia negativa. A inclusão dos monômeros de tensoativos na água pode ser compreendida como a formação de uma concha de hidratação mais estruturada, formando estruturas conhecidas como os microcristais de Frank-Evans em torno do soluto apolar, ocasionando a redução de entropia no sistema.

A variação favorável de energia livre de Gibbs para a aproximação das cadeias alquílicas ocorre pelo chamado efeito hidrofóbico, decorrente da repulsão entre a cadeia apolar e a água e das interações por forças de London entre as partes apolares, realçadas pela presença da fase aquosa (4,8,9).

A cinética de formação de micelas pode ser descrita em termos de dois processos. O equilíbrio entre o tensoativo e o agregado micelar, que é caracterizado por um tempo da ordem de 10^{-3} a 10^{-8} segundos, dependendo da concentração e da estrutura do surfactante. Além disto ocorre a formação e dissolução da própria micela, em intervalos da ordem de 10^{-3} a 1 segundo (4).

As micelas são sistemas altamente dinâmicos, cuja estrutura e propriedades são facilmente perturbadas pela adição de reagentes tanto hidrofílicos como hidrofóbicos. Sua grande habilidade em solubilizar é, ao menos em parte, atribuída a esta relativa instabilidade (10).

Mesmo nas soluções aquosas de tensoativos próximas da CMC o problema da estrutura dos agregados é causa de grandes controvérsias, vários modelos foram propostos.

Alguns autores como Menger (Figura 4.a), Whitten (4.b) e Uehara (4.c) sugerem estruturas mais ou menos organizadas e abertas, com uma grande penetração de água ao nível das cadeias de hidrocarbonetos, sendo por isto mesmo criticados (11-15).

O modelo de Menger apresenta uma região onde existe o contato direto das cadeias de hidrocarbonetos, sem água, com uma constante dielétrica próxima a do hidrocarboneto puro, correspondente de 10 a 20% do volume total da micela. Fora do núcleo existe uma região com hidrocarboneto e água, com maior proporção de água junto aos grupos iônicos. Esta região, que corresponderia à camada de Stern do modelo de Hartley, apresentaria uma polaridade próxima a do metanol, cujo efeito de solvatação deve ser semelhante ao efeito da água ⁽¹¹⁾.

O modelo mais recente, de Uehara, propõe para surfatantes iônicos um núcleo micelar e uma camada de íons de surfatantes que o recobrem parcialmente. Estes íons surfatantes são adsorvidos na direção contrária àquela dos monômeros que constituem o núcleo micelar ⁽¹³⁾.

Na Figura 4, modelos como os de McBain (4.d), Hartley (4.e), Fromherz (4.f), Aniansson (4.g), Ionescu (4.h), Gruen (4.i) e Dill & Flory (4.j) apresentam estruturas mais fechadas, sem grande penetração de água no interior dos agregados ⁽¹⁶⁻²⁰⁾.

O modelo de Hartley é bastante usado para a interpretação de um bom número de dados experimentais. Segundo Hartley ⁽¹⁶⁾, a micela corresponde a uma estrutura esférica onde distinguimos:

- a) o centro, constituído das parte hidrofóbicas do tensoativo, de espessura entre 1 e 3 nm;
- b) a camada de Stern, com as cabeças polares iônicas e seus contra-íons associados, com espessura de décimos de nm;
- c) a camada de Gouy-Chapmann com um excesso de contra-íons garantindo a neutralidade elétrica, algumas dezenas de nm de espessura.

O modelo de McBain ⁽¹²⁾ corresponde a primeira estrutura micelar proposta, as moléculas de tensoativo vistas como constituindo uma dupla camada.

O modelo de Fromherz ⁽¹⁷⁾ é o resultado de regras estruturais que minimizam a energia aplicadas às concepções de McBain e

Hartley. Os monômeros de surfatante são representados por bastões, arranjados paralelamente com o maior afastamento possível entre os grupos da cabeça polar. Além disto encontram-se dispostos de modo radial ou tangencial formando o agregado. A repulsão eletrostática no interior do conjunto é minimizada pela presença dos contra-íons. Os surfatantes dispostos tangencialmente apresentam-se bem mais expostos ao meio aquoso do que os dispostos radialmente.

Aniansson⁽¹⁸⁾ propõe uma micela aproximadamente esférica, porém com um movimento de protusão, entrada e saída parcial do monômero, dos grupos hidrofílicos bastante intenso. Neste caso a superfície micelar apresenta um alto grau de rugosidade e é bastante dinâmica. Esta abordagem é interessante do ponto de vista da reatividade de compostos hidrofóbicos incorporados próximos da superfície micelar, que poderiam reagir com espécies dissolvidas no meio aquoso sem sair da micela em função dos movimentos de protusão.

Ionescu⁽¹⁹⁾ propõe uma micela com três regiões distintas, o centro rígido que contém os grupos metila terminais do surfatante, uma região fluida formada principalmente pelos grupos metileno da cadeia hidrofóbica e uma superfície relativamente rígida contendo os grupos polares e seus contra-íons.

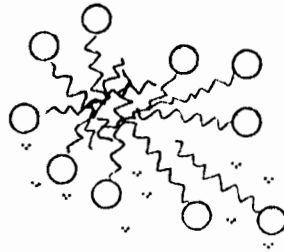
Gruen e Dill & Flory^(20,21) apresentam informações mais explícitas quanto à conformação e o empacotamento das cadeias de hidrocarbonetos em seus modelos.

Em concentrações próximas da CMC os tensoativos iônicos formam micelas esféricas pequenas, com número de agregação entre 10 e 100 e os não-iônicos micelas maiores, com números de agregação maiores do que 1000.

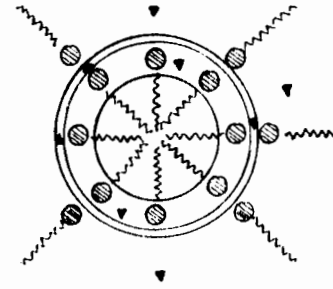
Quando a concentração de tensoativo é aumentada bem acima da CMC as micelas esféricas juntam-se para formar estruturas cilíndricas ou elípticas e, em seguida, associações hexagonais de micelas cilíndricas e fases lamelares de cristais líquidos, conforme a Figura 5.



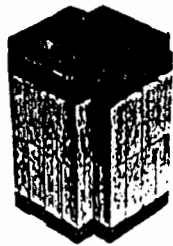
(a) Menger



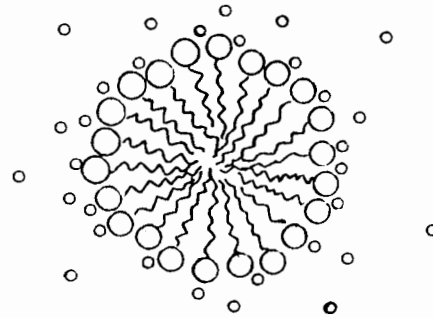
(b) Whitten



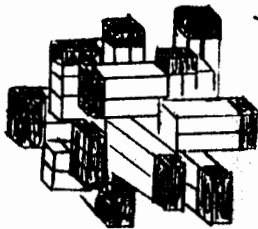
(c) Uehara



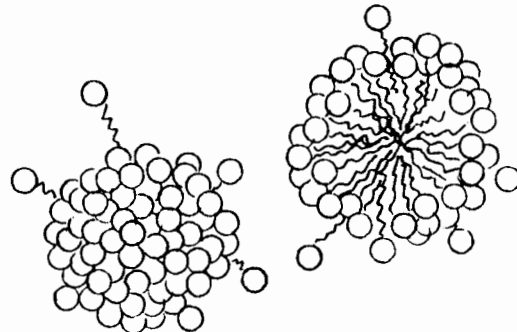
(d) McBain



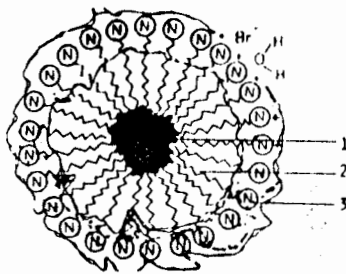
(e) Hartley



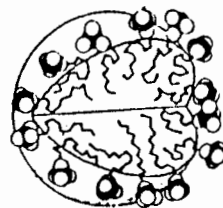
(f) Fromherz



(g) Aniansson



(h) Ionescu



(i) Gruen



(j) Dill & Flory

FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DOS MODELOS DE MICELAS (11-21).

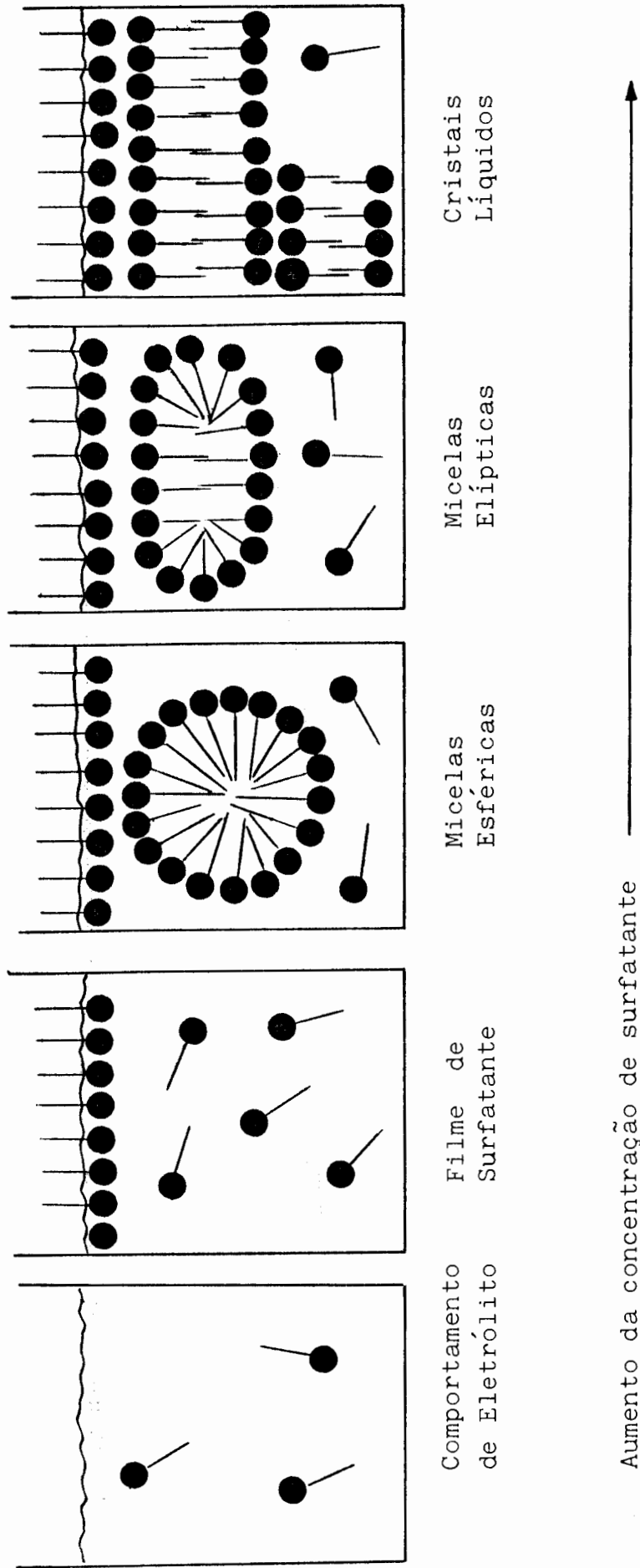


FIGURA 5. FORMAÇÃO DE MICELAS E CRISTAIS LÍQUIDOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TENSOATIVO⁽³⁾.

2.2.3. Formação e estrutura das micelas em solventes não-aquosos

A formação de micelas não é um fenômeno restrito às soluções aquosas, trabalhos sobre a formação micelar em meios não-aquosos revelam que sua origem não é baseada necessariamente em um efeito entrópico. Existem evidências de que não ocorre em solventes uma estruturação semelhante a da água em torno do soluto. As "interações solvofóbicas" precisam ser explicadas em cada caso a nível da estrutura molecular do solvente⁽²²⁻²⁶⁾.

As interações solvofóbicas entre os monômeros do tensoativo e determinados solventes não-aquosos, com altas constantes dielétricas, conduzem à formação de agregados em que a parte apolar (cauda do hidrocarboneto) do surfatante está protegida do solvente. Ou seja, nos solventes polares, que possuem propriedades físico-químicas semelhantes as da água, formam-se micelas "diretas", semelhantes também as obtidas naquele solvente. Uma vez que os solventes sejam suficientemente polares e estruturados, permitem a agregação molecular dos tensoativos de forma similar à água.

A presença de micelas foi observada em solventes como formamida, n-metilacetamida, etilenoglicol, glicerol⁽²²⁻²⁴⁾. Na formamida, por exemplo, tensoativos iônicos clássicos, como o CTAB e o SDS, formam micelas, porém apresentam uma CMC e um ponto de Kraft mais elevados do que na água, indicando que o processo é mais difícil no solvente⁽²⁷⁾.

Em solventes não-polares, as interações solvofóbicas envolvem os grupos polares (cabeça) do tensoativo, em consequência se formam agregados reversos, por associação progressiva das moléculas do surfatante, como indicado na Figura 6.

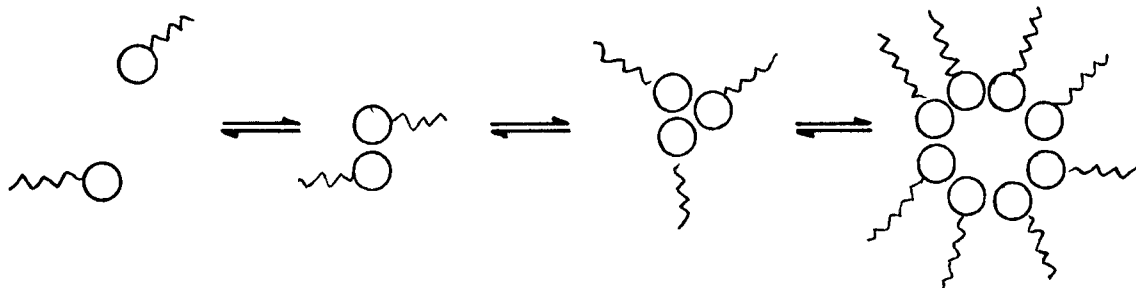


FIGURA 6. FORMAÇÃO "PASSO A PASSO" DE MICELAS REVERSAS.

Como parte de um estudo sistemático da formação de micelas em solventes não-aquosos e em misturas solvente-água, Ionescu e colaboradores^(28,29) propuseram uma classificação dos solventes que pode ser vista na Tabela I.

TABELA I. CLASSIFICAÇÃO DE ADITIVOS COM A MICELIZAÇÃO DE BROMETO DE CETILTRIMETILAMÔNIO E CLORETO DE CETILPIRIDÍNIO.

Grupo	Solventes	Formação de micelas
I	Glicerol Etilenoglicol Formamida	na faixa inteira de concentrações e no solvente puro
II	Dimetilsulfóxido N,N-dimetilformamida N,N-dimetilacetamida	até $X_{\text{cossolvente}} \approx 0,3$ 60 - 70% em volume
III	Acetona Acetonitrila Tetrahidrofurano Dioxano	até $X_{\text{cossolvente}} \approx 0,1$ 15 - 20% em volume
IV	Metanol Propanol Etanol Isopropanol	facilitam de 1 a 5% em volume até $X_{\text{cossolvente}} \approx 0,05$ 10 - 15% em volume
V	NaCl, NaBr, TRIS Eletrólitos, açúcares	facilitam até a formação de fases líquido-cristalinas

$X_{\text{cossolvente}}$ = Fração molar de cossolvente.

O primeiro grupo inclui compostos similares à água, como o glicerol, o etilenoglicol e a formamida, que permitem a formação de micelas em todas as faixas de concentração de soluções aquosas e também nos solventes puros.

No grupo II estão cossolventes como o DMSO, a DMF e DMA, que formam hidratos estequiométricos bem definidos com a água. Estes solventes dificultam o processo de micelização e este efeito torna-se total quando a fração molar de cossolvente é de aproximadamente 0,3.

Compostos como a acetona, acetonitrila, tetrahidrofurano e dioxano estão enquadrados no grupo III. Eles formam pontes de hidrogênio relativamente fortes com a água e tem um efeito inibitório já em concentrações muito baixas. A inibição é total a uma fração molar de cossolvente de cerca de 0,1.

No grupo IV encontram-se os álcoois de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, que facilitam a formação de micelas em frações molares muito baixas e a inibem completamente em frações molares de 0,05.

Eletrólitos como o cloreto de sódio, o brometo de sódio, o hidróxido de sódio, o tosilato de sódio facilitam o processo de agregação, com a formação de fases gelatinosas e líquido-cristalinas.

Especificamente para o DMSO observa-se um efeito inibitório sobre a formação de micelas de CTAB, relativamente pequeno para baixas frações molares de cossolvente. Porém acima de uma fração molar de 0,33 não ocorre a formação de agregados. O propionato do hexilamônio em misturas DMSO-benzeno apresenta a formação de micelas reversas (30-34).

2.2.4. Interesse das soluções micelares

As soluções micelares apresentam múltiplas e variadas aplicações. A presença de micelas permite, em particular, a solubilização de certas substâncias orgânicas insolúveis em meio aquoso.

Os meios micelares são assim utilizados em processos que vão desde métodos analíticos até a limpeza de superfícies, passando por flotação de minérios, formulações de pigmentos, defensivos agrícolas, vetores para medicamentos insolúveis em água e muitos outros.

A utilização de soluções micelares como meio reacional também é de grande interesse para numerosas reações, como fotoquímicas, de substituição nucleofílica e outras, com um papel bastante importante no domínio da cinética química, com a chamada catálise micelar⁽³⁵⁻³⁷⁾.

O uso das micelas como modelos de membranas e a analogia de alguns sistemas micelares com enzimáticos é de grande importância para a área biológica⁽³⁸⁾.

2.3. Catálise micelar em reações orgânicas

2.3.1. Catálise Micelar

O termo "catálise micelar" é empregado freqüentemente como um sinônimo da expressão "aumento de velocidade de reação por efeito de micelas". No entanto, para as reações bimoleculares podem acontecer tanto alterações na energia livre de ativação com efeito sobre a constante de velocidade, como alterações na energia livre de transferência da água para as micelas, com efeito sobre a concentração dos reatantes.

A aceleração ou inibição na velocidade de reações orgâni

cas em soluções micelares decorre de velocidades de reação diferentes para o substrato na fase micelar e para o substrato no seio da solução, assim como da distribuição do substrato entre estas duas fases. Basicamente, estes efeitos na velocidade podem ser atribuídos a interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o substrato e o agregado micelar, a interações entre a superfície das micelas e espécies iônicas envolvidas na reação e, em alguns casos, a alterações na estrutura do solvente que cerca a micela.

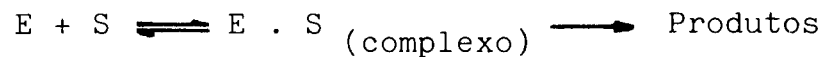
Usando considerações simplesmente eletrostáticas devemos esperar, por exemplo, que micelas catiônicas aumentem a velocidade de reação entre ânions nucleofílicos e substratos neutros, que a velocidade de reação seja diminuída na presença de micelas aniônicas e que micelas não-iônicas tenham pouco ou nenhum efeito sobre a velocidade da reação. Este padrão geral de efeitos micelares tem sido observado para muitas reações entre ânions e moléculas em soluções micelares. Porém em algumas destas reações é observada uma especificidade com respeito ao substrato, causada por diferenças na natureza e na extensão da solubilização, isto é, pela ligação entre substrato e micela ou, ainda, por uma alteração na própria reatividade do substrato. Este fato não pode ser explicado a partir de considerações puramente eletrostáticas, o que corresponderia a uma simplificação exagerada da situação.

A catálise micelar pode ser comparada à catálise heterogênea ou à catálise enzimática, na medida em que o meio micelar fornece uma superfície ativa com efeito sobre a velocidade das reações que nela se processam^(39,40).

2.3.2. Modelos para catálise micelar

Uma das primeiras abordagens teóricas sobre a catálise micelar envolve uma analogia com a catálise enzimática, ilustrada no Esquema 1.

CATÁLISE ENZIMÁTICA



CATÁLISE MICELAR



ESQUEMA 1. CATÁLISE MICELAR E ENZIMÁTICA.

Neste esquema E, S, D e D_n correspondem, respectivamente, a enzima, ao substrato, ao surfatante e a micela. K_a é a constante de ligação, k'_a é a constante de velocidade de primeira ordem para o substrato em água (S_a) e k'_m para o substrato incorporado na micela ($D_n \cdot S$).

O modelo proposto por Menger e Portoy⁽⁴¹⁾ é válido para a catálise de reações unimoleculares. Considerando que a concentração de micelas é muito maior do que a concentração do substrato, que ocorre a incorporação de apenas uma molécula de substrato em cada micela, que o número de agregação e a concentração micelar crítica são independentes da presença do substrato e que a reação do substrato na fase aquosa é inalterada pela presença do surfatante e das micelas, e usando um tratamento semelhante ao de Michaelis-Menten para a catálise enzimática, pode-se obter a seguinte expressão para a constante de primeira ordem observada (k_Y):

$$k_Y = \frac{k'_a + k'_m K_a C}{1 + K_a C} \quad (I)$$

Onde C é a concentração de tensoativo, dada pela concentração total de tensoativo (C_T) menos a concentração micelar crítica.

$$C = C_T - CMC \quad (II)$$

O valor da constante de velocidade na fase micelar (k'_m) e da constante de ligação (K_a) podem ser facilmente encontrados a partir de um rearranjo da equação (I).

Escrever a equação (I) em sua forma recíproca permite as vezes uma análise melhor dos dados experimentais. Esta forma é análoga à equação de Lineweaver-Burk aplicada as reações enzimáticas.

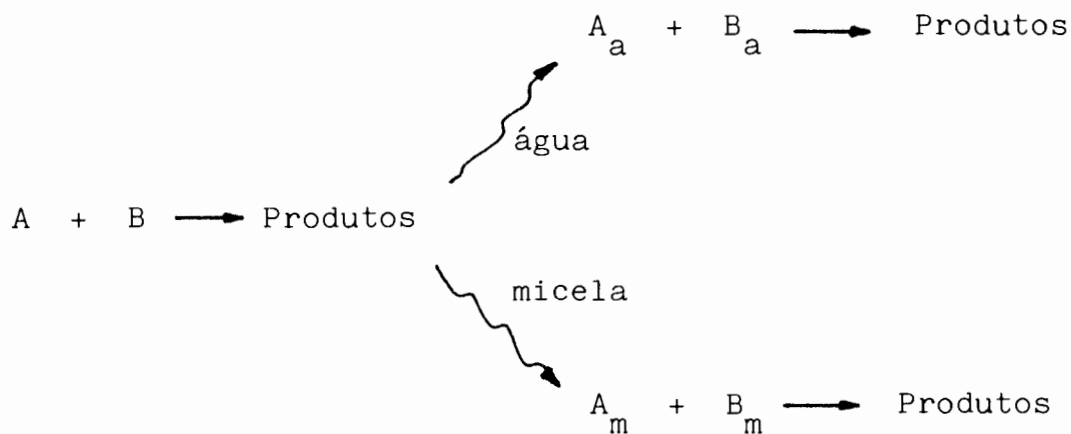
$$\frac{1}{(k'_a - k'_y)} = \frac{1}{(k'_a - k'_m)} + \frac{1}{(k'_a - k'_m)} \cdot \frac{N}{K_a (C_T - CMC)} \quad (III)$$

A curva de constantes de velocidade versus concentração de tensoativo apresenta um patamar. Este fenômeno é explicado em termos da incorporação completa do substrato nas micelas, a constante k'_y nesta região sendo considerada como a constante de velocidade na fase micelar k'_m .

A aplicação das equações (I) e (III) a reações bimoleculares conduz a máximos para a velocidade, uma vez que estas equações não levam em conta a distribuição dos dois reagentes. Qualitativamente pode-se assumir que o aumento de velocidade é o resultado da aproximação dos reagentes causada pela presença da micela. Porém uma vez que um dos reagentes é incorporado quase totalmente pela micela, um aumento na concentração de surfatante teria o efeito de "diluir" os reagentes da pseudo-fase micelar (42).

Berezin, Martinek e colaboradores⁽⁴³⁻⁴⁵⁾ propuseram um modelo para reações bimoleculares catalisadas por micelas, baseado na distribuição ou partição definida dos reagentes entre a fase aquosa e a fase micelar, com a ocorrência simultânea de rea

ção nas duas fases, conforme o Esquema 2.



ESQUEMA 2. REAÇÃO BIMOLECULAR SIMULTÂNEA EM ÁGUA E MICELAS.

Os coeficientes de partição são dados pelas equações (IV) e (V), onde o índice "m" refere-se à fase micelar e o índice "a" à fase aquosa.

$$P_A = A_m / A_a \quad (\text{IV})$$

$$P_B = B_m / B_a \quad (\text{V})$$

Supondo que os reagentes não alteram as propriedades da micela e que a CMC é constante, podemos escrever a velocidade da reação como a soma das velocidades nas fases micelar e aquosa:

$$v = k_2 A_T B_T = v_m C \bar{V} + v_a (1 - C \bar{V}) \quad (\text{VI})$$

$$v = k_m A_m B_m C \bar{V} + k_a A_a B_a (1 - C \bar{V}) \quad (\text{VII})$$

Nesta expressão \bar{V} é o volume molar do tensoativo, $C\bar{V}$ corresponde à fração de volume micelar, v_a e v_m são as velocidades

na fase aquosa e micelar respectivamente, k_a e k_m são as constantes de velocidade correspondentes e k_2 é a constante de velocidade observada.

Supondo que o intercâmbio de moléculas entre as duas fases é muito rápido, isto é, que a ocorrência das reações não altera o equilíbrio de partição, é possível obter uma expressão para a constante de velocidade observada (k_2):

$$k_2 = \frac{k_m P_A P_B C \bar{V} + k_a (1 - C \bar{V})}{[1 + (P_A - 1) C \bar{V}] [1 + (P_B - 1) C \bar{V}]} \quad (\text{VIII})$$

Usando as constantes de ligação K_A e K_B expressas pelas relações (IX) e (X), para o caso em que a solução micelar é diluída (onde o volume da fase micelar é pequeno ($C\bar{V} \ll 1$) e os dois reagentes estão fortemente associados às micelas (P_A e $P_B \gg 1$)) a equação (VIII) pode ser simplificada para (XI).

$$K_A = (P_A - 1) \bar{V} \quad (\text{IX})$$

$$K_B = (P_B - 1) \bar{V} \quad (\text{X})$$

$$k_2 = \frac{(k_m/\bar{V}) K_A K_B C + k_a}{(1 + K_A C) (1 + K_B C)} \quad (\text{XI})$$

Assumindo a completa incorporação do substrato pela micela, a equação (XI) indica um máximo para o valor de k_2 em função da concentração do tensoativo, segundo a equação (XII):

$$\left(\frac{k_2}{k_a} \right)_{\text{máx}} = \frac{k_m}{k_a} \cdot \frac{K_A K_B}{\bar{V} (K_A + K_B)^2} \quad (\text{XII})$$

A mudança na reatividade das espécies fica caracterizada pelo termo k_m/k_a , enquanto o efeito de concentração dos reagentes na micela fica caracterizado pelo segundo fator no lado direito da expressão. A obtenção destes valores indica qual o mecanismo de ação do meio micelar sobre a reação química.

A análise de dados experimentais obtidos pode ser feita a partir de um gráfico de k_2 versus C , que permite determinar K_A , K_B e k_m/\bar{V} . Para avaliar a constante de velocidade na fase micelar é necessário determinar o volume molar do surfatante, o que não apresenta nenhum problema. Nas reações onde estão envolvidas espécies polares ou iônicas, em que a reação se dá na camada de Stern, o volume \bar{V} deve corresponder ao volume ocupado por esta camada.

O modelo mais empregado para o estudo dos efeitos micelares sobre reações bimoleculares iônicas está baseado em uma analogia com a competição iônica em resinas trocadoras de íons. É o chamado modelo de troca iônica, PIE (pseudophase ion-exchange).

Em 1964, Stigter⁽⁴⁶⁾ propôs um modelo para calcular o potencial de adsorção específica de contraíons na camada de Stern da micela. Segundo este modelo a camada de Stern contém "n" grupos cabeça de surfatante e $(1 - \alpha_n)$ contraíons. Os α_n contraíons restantes encontram-se dispersos na camada difusa, a camada de Gouy-Chapmann. Um potencial de adsorção específico, dado por $\mu^o = \mu_m^o - \mu_a^o$ é responsável pela presença de contraíons na camada de Stern.

Romsted⁽⁴⁷⁾, para explicar a competição dos íons reativos e inertes pela superfície da micela, desenvolveu um tratamento cinético baseado no conceito de que a superfície micelar é saturada com contraíons. As concentrações dos contraíons na camada de Stern são função de seus potenciais de adsorção específicos, portanto de sua concentração na solução. O grau de ionização representa a concentração dos contraíons na superfície da micela.

Supõe-se que o grau de ionização é independente tanto da

natureza dos contraíons como da força iônica do meio. Seu valor varia entre 0,1 e 0,3.

Assim, os contraíons não-reativos exercem um efeito de inibição sobre a velocidade de reação por ocuparem o lugar de íons reativos na camada de Stern, que pode acomodar apenas um número limitado de íons. O efeito inibidor é normalmente explicado em termos do intercâmbio dos contraíons reativos por contraíons não-reativos.

A derivação da equação cinética para a constante de velocidade de segunda ordem da reação entre um substrato orgânico e os contraíons reativos, na presença de contraíons não-reativos, foi feita pelo método de Berezin.

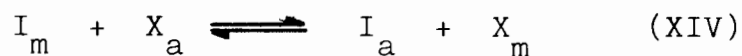
As micelas são consideradas como uma pseudo-fase uniformemente distribuída. A partição do substrato orgânico "A" entre as fases aquosa e micelar obedece a relação (IV), as concentrações sendo expressas em molaridades⁽⁴⁷⁾.

O conceito de que a camada de Stern é saturada pelos contraíons "I" e "X" é dado pela expressão (XIII):

$$I_m + X_m = \beta S \quad (\text{XIII})$$

sendo "I" o contraíon reativo e "X" o contraíon não-reativo, β o grau de ligação dos contraíons ($\beta = 1 - \alpha$) e S a densidade molar da fase micelar ($S = 1 / \bar{V}$).

Os dois contraíons passam rapidamente de uma fase a outra de acordo com a equação (XIV):



As concentrações relativas dos contraíons são expressas pela constante de troca iônica (K), dada por:

$$K = \frac{I_a X_m}{I_m X_a} \quad (\text{XV})$$

Se a velocidade de difusão das várias espécies é maior do que a velocidade de reação nas duas fases, a velocidade de reação média para o volume total da solução será dada por (XVI):

$$v = k_2 A_T I_T = k_m A_m I_m C\bar{V} + k_a A_a I_a (1 - C\bar{V}) \quad (\text{XVI})$$

A expressão para a constante de velocidade de segunda ordem observada (k_2), pode ser obtida a partir da combinação das equações (XIII) a (XV), fazendo um balanço material para as espécies A, I e X.

$$k_2 = \frac{k_m \beta S K_A C}{(K_A C + 1)(I_T + X_T K)} + \frac{k_a}{(K_A C + 1)} \quad (\text{XVI})$$

O modelo de troca iônica foi aplicado a muitos sistemas por Quina e Chaimovich⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾. Muitos artigos^(40, 51-55) mostram que, dentro de certos limites, o modelo de troca iônica (PIE) fornece uma interpretação quantitativa para uma variedade de reações em micelas, micelas funcionalizadas, vesículas, microemulsões, agregados de catalisadores de transferência de fase e uma interpretação qualitativa do equilíbrio ácido-base em micelas reversas.

A maior limitação deste modelo gira em torno da suposição da pseudo-fase. A hipótese de que a concentração micelar crítica marca o aparecimento de uma segunda fase não permite explicar interações específicas entre micelas e aditivos orgânicos frequentemente observadas. Um problema ainda mais fundamental é a suposição de que β é constante, o que não é verdadeiro para reações e equilíbrios em surfatantes catiônicos com contraíons muito hidrofílicos e reativos, como o OH^- e o F^- . Os valores medidos de β não são independentes da natureza do contraíon. Para os ânions muito hidrofílicos, como o hidróxido, β apresenta o valor bem mais baixo, próximo de 0,5. Além disto β aumenta com a concentração do íon.

Rodenas⁽⁵⁸⁾ introduziu uma modificação no modelo PIE, ten

tando resolver este problema. Ela estimou a variação de β com a concentração do tensoativo, como função das constantes do equilíbrio de distribuição dos íons presentes na solução entre as pseudo-fases micelar e aquosa.

Para reações em que o íon reativo OH^- era também o contra-íon das micelas, a distribuição deste íon entre as fases micelar e aquosa foi descrita em termos do modelo de ação das massas.

Quando dois íons competem pelos grupos cabeça das micelas, é possível definir dois equilíbrios independentes para cada um deles. As duas equações são resolvidas simultaneamente por método dos numéricos, para fornecer os valores de $[\text{OH}_M^-]$ e $[\text{X}_M^-]$ como uma função de K'_{OH} e K'_{X} , as constantes de equilíbrio, para cada concentração de surfatante.

Neste caso a fração dos grupos cabeça micelares neutralizados, β , será dada por uma função que depende da quantidade de surfatante, das concentrações totais de hidróxido e de haleto e dos valores das constantes de equilíbrio.

Desta forma foi possível explicar os resultados obtidos na hidrólise alcalina do ácido acetilsalicílico na presença de CTAB, CTAOH e CTACl e a do ácido 3-acetóxi-2-naftóico na presença de CTAB e de CTAOH, porém este método não tem sido extensivamente aplicado.

Os dados de velocidade obtidos experimentalmente podem, freqüentemente, ser descritos com o modelo de troca iônica usando diversos valores de parâmetros como β e k . Além disto, os valores cinéticos típicos utilizados diferem dos obtidos por outras técnicas.

O modelo falha nos sistemas com concentrações elevadas dos íons hidrofílicos, principalmente o hidróxido e o fluoreto.

Um exame de reações com o CTAOH, sem a presença de contra-íons não-reativos, ilustra um dos problemas do modelo. Se β é considerado constante, depois que o substrato estivesse completamente incorporado às micelas k_y deveria permanecer constante, po

rém ocorre um aumento de k_Y com a concentração de CTAOH ou de íons OH^- adicionados à solução. O mesmo comportamento é encontrado com íons fluoreto.

Uma outra maneira de contornar este problema é considerar que a variação de k_Y com as concentrações de CTAOH ou de OH^- pode ser descrita assumindo que a distribuição do OH^- , ou de outro íon, segue uma equação de Langmuir (XVII):

$$K'_{\text{OH}} = [\text{OH}^-_m] / [\text{OH}^-_a] ([D] - \text{CMC} - [\text{OH}^-_m]) \quad (\text{XVII})$$

O parâmetro de Langmuir, K' , é baixo para ânions hidrofílicos e aumenta com o acréscimo de hidrofobicidade do ânion. Desse ponto de vista β não seria constante para contraíons muito hidrofílicos, como o hidróxido, mas seria aproximadamente constante para contraíons menos hidrofílicos, com altos valores de K' , como o brometo.

Considerar a possibilidade de um aumento de β equivale a considerar que a superfície da micela não está saturada de contraíons. O significado físico do aumento de β pode ser imaginado como um crescimento das micelas. A presença de íons hidrofílicos, fracamente ligados à superfície micelar, faz com que a micela possua um número de agregação menor, com menor repulsão entre os grupos cabeça. A medida que a concentração dos contraíons aumenta, as micelas tendem a crescer e passam a ligar mais fortemente o substrato e os contraíons, alcançando um grau de ligação comum em micelas iônicas, com β em torno de 0,7 a 0,8.

Ionescu e colaboradores (51,52,59,60) estudaram reações do íon hidróxido na presença de micelas de CTAB e CTACl, observando que a partir de determinadas concentrações o modelo de troca iônica não podia ser aplicado. Considerando os resultados cinéticos juntamente com informações sobre mudanças estruturais que ocorriam no sistema, como alterações na forma e tamanho das micelas e transições para fases líquido-cristalinas, os autores propuseram um modelo de catálise por transferência de fase para expli-

car os resultados encontrados.

Uma outra possibilidade consiste em uma abordagem eletrostática, também chamada de modelo de interações iônicas, usada por Rodenas, Jaeger, Bunton e outros^(40, 61-66).

As interações Coulômbicas entre a micela e os íons podem ser calculadas em termos da densidade de carga superficial da micela, de seu raio e das concentrações iônicas, resolvendo a equação de Poisson-Boltzmann (PBE) para um modelo de célula esférica com uma micela e considerando os íons como cargas pontuais.

Ao aplicar este tratamento para micelas de CTAB, Rodenas⁽⁶¹⁾ considerou as micelas de CTAB e, portanto, as células, como esféricas e os íons monovalentes distribuídos na região definida por $r_m < r < r_c$.

Neste caso a equação de Poisson-Boltzmann pode ser expressa como (XVIII):

$$\epsilon_r \epsilon_0 (1/r^2) d/dr (r^2 d\phi/dr) = -F [c_{+0} \exp(-e\phi/kT) - c_{-0} \exp(e\phi/kT)] \quad (\text{XVIII})$$

Onde r_m é o raio da micela, r_c é o raio da célula, ϵ_r é a permissividade relativa suposta constante na célula e igual a um valor de 78,54, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, T é a temperatura absoluta, k é a constante de Boltzmann, ϕ é o potencial eletrostático, e é a carga do elétron e c_{+0} e c_{-0} são as concentrações (mol m^{-3}) dos íons positivos e negativos, respectivamente, no ponto da solução onde ϕ é igual a zero.

Os parâmetros c_{+0} e c_{-0} estão relacionados com o número total de íons positivos e negativos na célula, n_+ e n_- , respectivamente, pelas condições de normalização dadas por (XIX) e (XX).

$$n_+ = c_{+0} N_A \int_{r_m}^{r_c} \exp(-e\phi/kT) (4\pi r^2) dr \quad (\text{XIX})$$

$$n_- = c_{-o} N_A \int_{r_m}^{r_c} \exp(e\phi/kT) (4\tilde{\eta}r^2) dr \quad (XX)$$

onde N_A é o número de Avogadro.

A equação (XVIII) pode ser resolvida com o método de quarta ordem de Runge-Kutta, usando as seguintes condições de contorno:

$$\phi(r=r_c) = 0 \quad (XXI)$$

$$(d\phi/dr)_{r=r_c} = \phi'_{r=r_c} = 0 \quad (XXII)$$

e a condição de eletroneutralidade:

$$(d\phi/dr)_{r=r_m} = \phi'_{r=r_m} = -\sigma / \epsilon_o \epsilon_r \quad (XXIII)$$

onde σ é a carga micelar por m^2 .

A solução da equação de Poisson-Boltzmann fornece a concentração média de íons brometo em uma camada de espessura Δr em torno da micela.

A fração dos grupos cabeça neutralizados pelos íons brometo, estatisticamente distribuídos, que podem ser considerados parte do agregado micelar é expressa como m_{BrNCA} ,

$$m_{BrNCA} = (N_A/N) \int_{r_m}^{r_m + \Delta r} c_{-o} \exp(e\phi_o/kT) (4\tilde{\eta}r^2) dr \quad (XXIV)$$

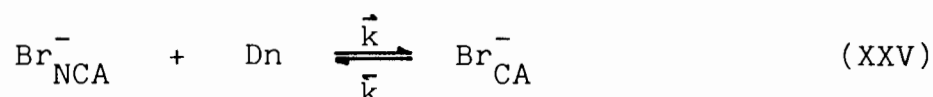
onde N é o número de agregação e ϕ_o é o potencial da superfície micelar.

Os valores de β , $\beta = m_{BrNCA}$, obtidos a partir da equação (XXIV) não concordam com os valores obtidos por outros méto

dos como condutividade. β é essencialmente independente da concentração de tensoativo, tem o valor de aproximadamente 0,8 e apresenta apenas um leve crescimento com a concentração do surfatante e de sais adicionados.

Para explicar os valores de β para micelas de CTAB em solução, vamos assumir que os íons Br^- são especificamente adsorvidos as superfícies carregadas, de acordo com os dados experimentais. O número de íons adsorvidos especificamente $[\text{Br}_{\text{CA}}^-]$ depende da carga da superfície, do solvente e de outros fatores.

Assim, vamos considerar o seguinte equilíbrio em relação aos íons Br^- para a adsorção por contato:



com a condição de equilíbrio dada por:

$$\frac{m_{\text{BrCA}}}{[\text{Br}_{\text{NCA}}^-](1 - m_{\text{BrCA}})} = K_{\text{BrNCA}} \exp(e\phi_o/kT) \quad (\text{XXVI})$$

onde $[\text{Br}_{\text{NCA}}^-]$ é a concentração do íon brometo adsorvido não-especificamente, m_{BrCA} é a fração da superfície micelar neutralizada pelos íons brometo especificamente adsorvidos, $(1 - m_{\text{BrCA}})$ representa a fração livre da superfície micelar e K_{BrCA} é a constante de adsorção específica do íon brometo.

Os autores resolveram a equação (XVIII) usando um método iterativo, partindo dos valores iniciais escolhidos de ϕ_o , c_{+o} e c_{-o} e otimizando para uma solução completa a partir das condições de contorno (XXI) e (XXII) e das condições de normalização (XIX) e (XX).

Finalmente os resultados encontrados foram checados usando a equação (XXIII) de eletroneutralidade com:

$$\sigma = Ne(1 - m_{\text{BrCA}}) / (4\pi r_m^2) \quad (\text{XXVII})$$

Os valores numéricos para as intergrais (XIX) e (XX) foram obtidos por meio das regras de Simpson.

Neste caso, a fração total dos grupos cabeça micelares neutralizados é dada por:

$$\beta = m_{\text{BrCA}} + m_{\text{BrNCA}} \quad (\text{XXVIII})$$

com o valor de m_{BrNCA} dado pela equação (XXIV).

Íons hidróxido podem ser considerados adsorvidos não-especificamente sobre a superfície micelar e a equação de Poisson-Boltzmann pode ser resolvida para este caso.

As concentrações médias de íons brometo e hidróxido em uma camada de espessura Δr podem ser calculadas pela equação (XXIX)

$$m_{\text{OH}} + m_{\text{BrNCA}} = (N_A/N) \int_{r_m}^{r_m + \Delta r} c_{-o} \exp(e\phi_o/kT) (4\pi r^2) dr \quad (\text{XXIX})$$

onde m_{OH} e m_{BrNCA} são as frações dos grupos cabeça micelares neutralizados pelos íons hidróxido e brometo estatisticamente distribuídos na camada $r_m + \Delta r$.

A fração total de grupos cabeça neutralizados é dada por (XXX):

$$\beta = m_{\text{OH}} + m_{\text{BrCA}} + m_{\text{BrNCA}} \quad (\text{XXX})$$

onde

$$m_{\text{OH}} = \frac{(m_{\text{BrNCA}} + m_{\text{OH}}) [\text{OH}^-]}{[\text{Br}_{\text{NCA}}^-] + [\text{OH}^-]} \quad (\text{XXXI})$$

Quando a concentração dos íons hidróxido usada não permite que a fração de grupos cabeça neutralizados pelos íons brometo e hidróxido estatisticamente distribuídos seja negligenciada frente à fração dos grupos cabeça neutralizados por íons brometo especificamente adsorvidos, os cálculos podem ser melhorados usando a seguinte condição de equilíbrio para fornecer a quantidade de íons brometo especificamente adsorvidos (XXXII):

$$\frac{m_{\text{BrCA}}}{[\text{Br}^-_{\text{NCA}}] (1 - m_{\text{BrCA}} - m_{\text{BrNCA}} - m_{\text{OH}})} = K_{\text{BrCA}} \exp(e\phi_o/kT) \quad (\text{XXXII})$$

No método iterativo usado para resolver a equação de Poisson-Boltzmann foram atribuídos valores iniciais a $(m_{\text{OH}} + m_{\text{BrNCA}})$, a c_{-o} e a c_{+o} , posteriormente otimizados até a obtenção de uma solução satisfatória para a equação.

Nos cálculos as células foram consideradas esféricas com um raio r_c , dado por (XXXIII):

$$(4/3)\pi r_c^3 = N/10^3 N_A ([D] - \text{CMC}) \quad (\text{XXXIII})$$

onde $[D]$ é a concentração do tensoativo, CMC é a concentração micelar crítica na condição de teste.

A camada de Stern foi assumida constante com uma espessura $\Delta r = 4 \text{ \AA}$, o raio micelar r_m foi calculado a partir da equação de Tanford:

$$(4/3)\pi r_m^3 = N(27,4 + 26,9 n_c) \quad (\text{XXXIV})$$

com $n_c = 15$ para o CTAB, de modo que o volume da fase micelar por mol de surfatante micelizado \bar{V} , é constante com a concentração de surfatante e igual a $0,259 \text{ l.mol}^{-1}$.

Acima da CMC o substrato distribui-se entre a fase micelar e aquosa. A ligação do substrato às micelas catiônicas foi descrita

ta assumindo um comportamento ideal da pseudo-fase micelar. Desta forma, o potencial eletroquímico do substrato nas fases micelar e aquosa deve estar em equilíbrio:

$$\mu^{\circ}_{SM} + RT\ln[\overline{S}_M] + zF\phi_M = \mu^{\circ}_{SA} + RT\ln[\overline{S}_A] + zF\phi_A \quad (\text{XXXV})$$

Na equação (XXXV) μ°_{SM} e μ°_{SA} correspondem ao potencial químico padrão do substrato nas fases micelar e aquosa respectivamente. $[\overline{S}_M]$ e $[\overline{S}_A]$ são as concentrações efetivas do substrato nas mesmas fases, estando relacionadas às concentrações analíticas pelas seguintes expressões:

$$[\overline{S}_M] = \frac{[S_M]}{[Dn] \bar{v}} \quad (\text{XXXVI})$$

$$[\overline{S}_A] = \frac{[S_A]}{1 - [Dn] \bar{v}} \quad (\text{XXXVII})$$

Em soluções diluídas $(1 - [Dn] \bar{v}) \approx 1$.

O coeficiente de partição P_S é relacionado com a constante de ligação do substrato às micelas K_S por:

$$P_S = \frac{K_S}{\bar{v}} \quad (\text{XXXVIII})$$

$$K_S = \frac{[S_M]}{[S_A] [Dn]} \quad (\text{XXXIX})$$

A velocidade de reação definida em termos de concentração efetiva nas fases micelar e aquosa é dada por:

$$v = k_m [\overline{S}_M] [\overline{OH}_M^-] [Dn] \bar{v} + k_a [\overline{S}_A] [\overline{OH}_A^-] (1 - [Dn] \bar{v}) \quad (\text{XL})$$

onde \bar{V} é o volume molar da fase micelar, k_m é a constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem pode ser apresentada em termos de partição do substrato como:

$$k_Y = \frac{k_a [\text{OH}^-] + (k_m^P S - k_a) m_{\text{OH}} [\text{Dn}]}{1 + P_S [\text{Dn}] \bar{V}} \quad (\text{XLI})$$

O principal problema desta abordagem é a estimativa do potencial de superfície micelar, algumas vezes determinado a partir de indicadores de equilíbrio.

Além disto, a extensão da ligação não-específica dos íons às micelas esféricas é calculada com a equação de Poisson-Boltzmann, qualquer efeito adicional não-específico não é considerado por um modelo que trabalha com cargas pontuais e considera apenas interações Coulombicas.

Bunton⁽⁶²⁾ cita a combinação de interações Coulombicas, calculadas com a equação de Poisson-Boltzmann, com um termo de interações específicas, mas seu cálculo foi desenvolvido para superfícies planas e não para as superfícies esféricas como as micelares.

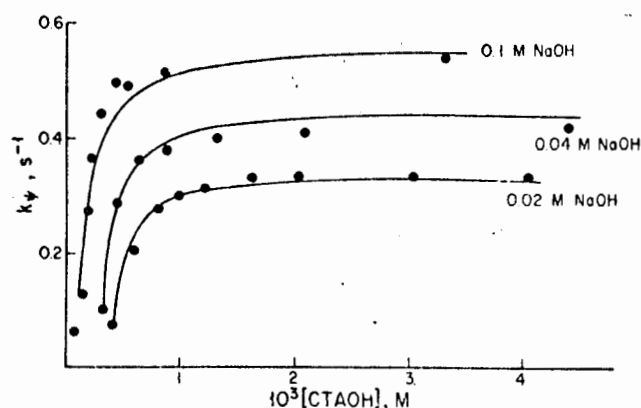
Este tratamento difere do modelo de troca iônica por considerar uma distinção aguda entre as fases micelar e aquosa, com gradientes de concentração com a distância a partir da superfície da micela elevados. No modelo de troca iônica considera-se a concentração iônica uniforme dentro da região reativa.

Em algumas situações, para descrever os dados experimentais os valores cinéticos de CMC são mais baixos do que os valores determinados em água pura, provavelmente pelo fato de a CMC ser reduzida pela adição de eletrólitos e de solutos hidrofóbicos.

Finalmente, tanto o modelo de troca iônica como o modelo de interações iônicas negligenciam a possibilidade da existência de agregados sub-micelares em soluções bastante diluídas de tensoativo e a extensão na qual o substrato hidrofóbico pode perturbar o

agregado. Ainda assim os dois modelos são pelo menos satisfatórios em soluções de surfatante diluídas.

Nas Figuras 7, 8 e 9 estão apresentados exemplos da utilização do modelo de troca iônica para a descrição de dados experimentais, da falha do modelo de troca iônica em concentrações e levadas de OH^- e do uso do modelo de interações iônicas, respectivamente.



REAÇÃO DO p-NITROFENIL DIFENILFOSFATO EM CTAOH NA PRESENÇA DE NaOH ADICIONADO.

FIGURA 7. USO DO MODELO DE TROCA IÔNICA⁽⁵³⁾.

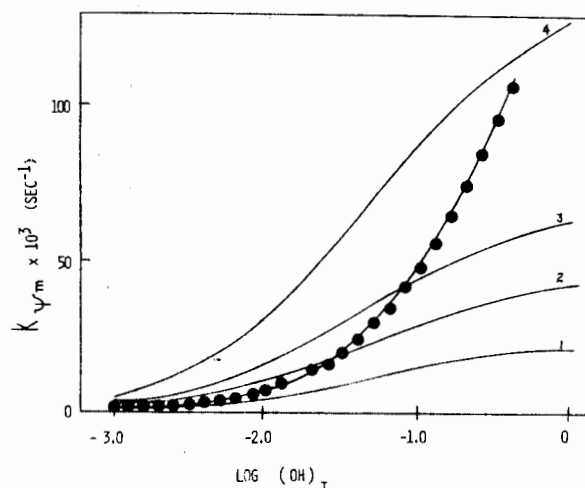
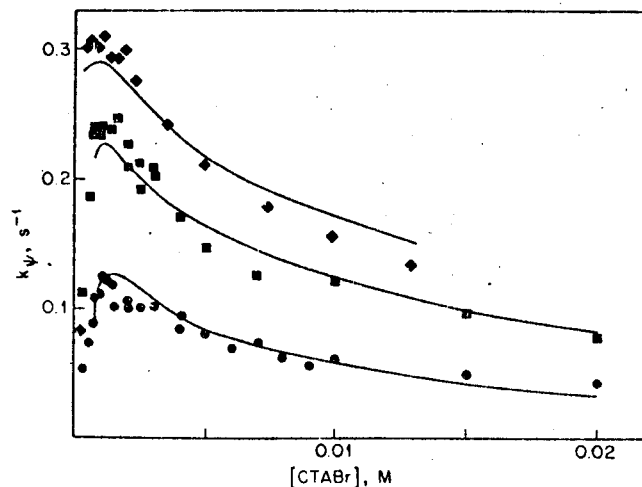


FIGURA 8. FALHA DO MODELO DE TROCA IÔNICA⁽⁵¹⁾.

GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM EXPERIMENTAL PARA A DEHIDROCLORINAÇÃO DO DDT VERSUS CONCENTRAÇÃO DE OH^- . CURVAS 1, 2, 3 E 4 REPRESENTAM TENTATIVAS DE DESCREVER OS RESULTADOS COM O MODELO.



VARIAÇÕES PREVISTAS PARA k_p NA REAÇÃO DO PNDF COM OH^- EM CTAB. ● 0,01M OH^- ; ■ 0,03M OH^- ; ◆ 0,05M OH^- .

FIGURA 9. USO DO MODELO DE INTERAÇÕES IÔNICAS (61).

Recentemente, Hayashi^(67,68) considerando que a constante de velocidade de reação dentro das micelas controla a constante de velocidade global de uma reação ocorrendo em meio micelar, realizou simulações com o método Monte-Carlo sobre a probabilidade de colisão de duas moléculas (A e B) dentro de uma micela.

Nas reações em que uma molécula encontra-se no interior da micela e a outra dissolvida no solvente foi calculada a probabilidade de adsorção das duas moléculas na superfície da micela, que é o local onde a reação deve ocorrer.

Nos dois casos foi obtido um gráfico de probabilidade versus tempo, a constante de velocidade da reação sendo igual à inclinação da reta obtida.

O autor observou que para pequenas micelas ocorre um desvio da linearidade, atribuído ao confinamento da molécula no interior da micela causado pela pequena disponibilidade de espaço.

O problema mais sério deste tipo de cálculo é a atribuição de um percurso livre médio para a molécula dentro da micela, uma vez que este percurso depende das condições estruturais e do microambiente dentro da micela, assim como da molécula propriamente dita.

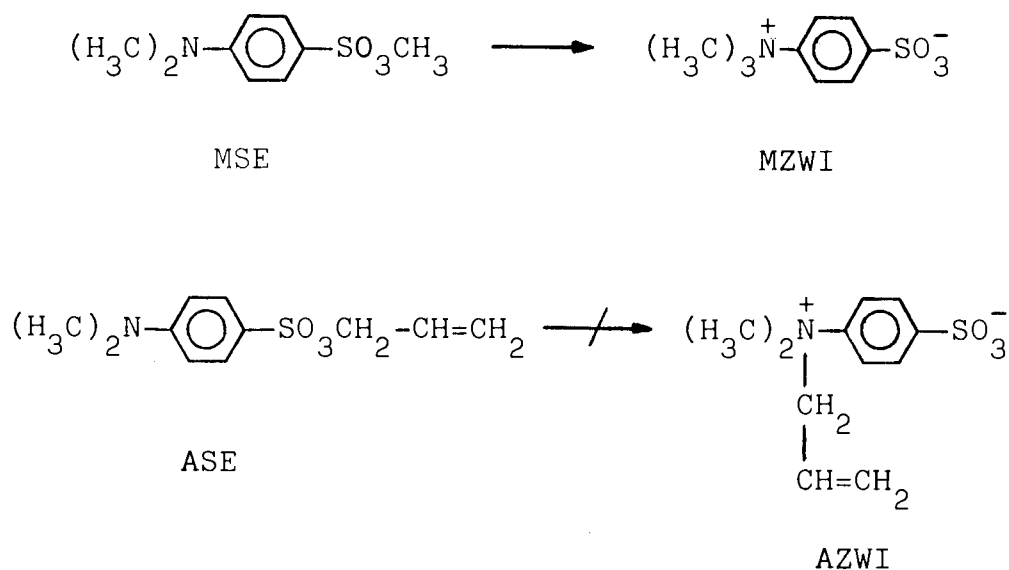
2.3.3. Catálise em meios líquido-cristalinos

Os agregados de anfifílicos tais como micelas, vesículas e microemulsões modificam velocidades e/ou mecanismos de uma variedade de reações.

A estrutura do agregado, assim como a composição do meio de reação, podem conduzir a modulações nas velocidades de reação por fatores que chegam a alcançar milhões de vezes. Diferenças sutis na estrutura do agregado podem algumas vezes produzir efeitos significativos.

Algumas experiências usando solventes que formam mesofases líquido-cristalinas, do tipo smético B, foram realizadas por Samori e seus colaboradores⁽⁶⁹⁻⁷¹⁾. Seu objetivo era modificar a reatividade do soluto quando este era solubilizado em regiões submetidas a restrições anisotrópicas quanto as suas propriedades de orientação e difusão.

O rearranjo molecular do éster metílico do p-(dimetilamino) benzenosulfonato (MSE) para um produto zwitteriônico o p-(trimetilamônio)-benzenosulfonato (MZWI) em fase sólida, na temperatura ambiente, ocorre segundo o Esquema 3.

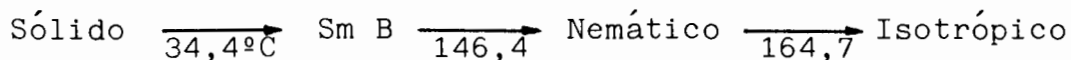
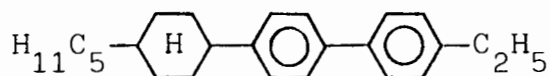


ESQUEMA 3. REAÇÕES DO MSE E DO ASE.

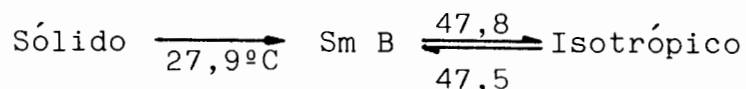
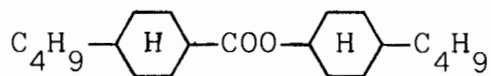
A alta demanda de entropia desta reação é claramente demonstrada pela grande redução na velocidade de conversão com o aumento da temperatura, na passagem da fase cristalina para a fase líquida as moléculas são parcialmente deslocadas das cadeias de moléculas existentes no sólido.

Por outro lado, a reação não ocorre no caso do éster alílico do p-(dimetilamino)-benzenosulfonato (ASE) provavelmente como consequência de um arranjo molecular no retículo cristalino diferente e desfavorável.

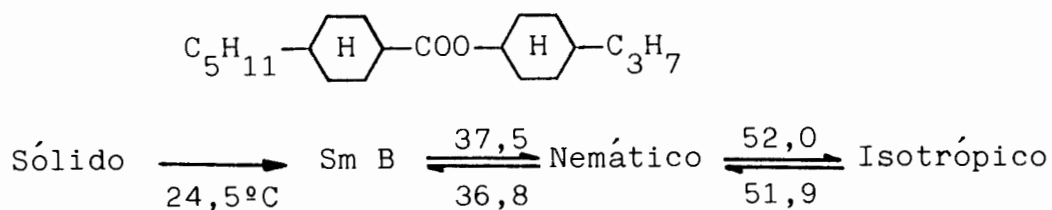
Trabalhando com mesofases líquido-cristalinas termotrópicas, tipo sméticas B, de compostos como o ZLI 1409 (I), o OS 44 (II), o OS 53 (III) e o OS 35 (IV), os autores conseguiram obter a quaternização em solução tanto do MSE quanto do ASE, aparentemente por um mecanismo bimolecular diferente do observado em fase sólida para o MSE.



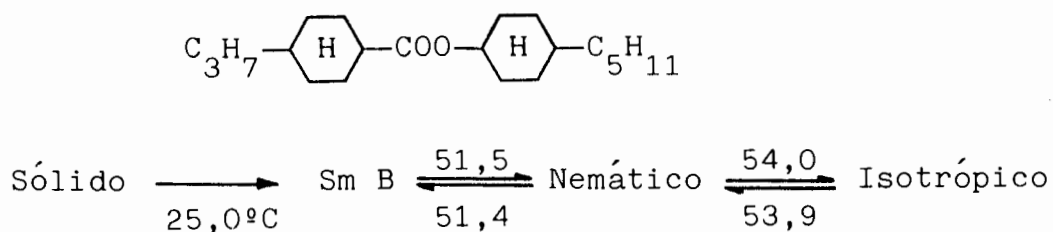
(I)



(II)



(III)



(IV)

Samori lembra ainda que as bicamadas fosfolipídicas são mesofases líquido-cristalinas liotrópicas sméticas. Mesmo que a sua composição química seja totalmente diferente das composições dos solventes que formam mesofases líquido-cristalinas termotrópicas sméticas B, a estrutura organizacional das duas mesofases pode ser estritamente relacionada.

As mesofases sméticas termotrópicas apresentam uma estrutura em camadas e as suas moléculas possuem um centro bastante rígido e cadeias flexíveis, levando a uma seqüência alternada de subcamadas de centros rígidos e de cadeias alquílicas. Esta seqüência alternada em uma fase liotrópica lamelar pode ser identificada com suas sub-camadas polares e parafínicas. Aparece, desta forma, a possibilidade da utilização das mesofases líquido-cristalinas liotrópicas como catalisadores.

Labes e Ramesh^(72,73) realizaram estudos com mesofases liotrópicas nemáticas cilíndricas e nemáticas lamelares.

Para o sistema decilsulfato de sódio (SDS), 1-decanol e

água, existe uma região do diagrama ternário em que ocorrem transições entre uma estrutura lamelar (N_L), cilíndrica (N_C) e isotrópica (I). Os agregados N_L e N_C são substancialmente maiores do que as micelas convencionais encontradas na fase I.

Ao estudar a bromação do trans-stilbeno, os autores observaram que a fase N_C corresponde a um meio reacional em que a velocidade de reação é mais baixa do que a que ocorre na fase N_L , não importando se a entrada na região da fase N_C tenha sido por elevação de temperatura ou por aumento na concentração de SDS, conforme a Figura 10.

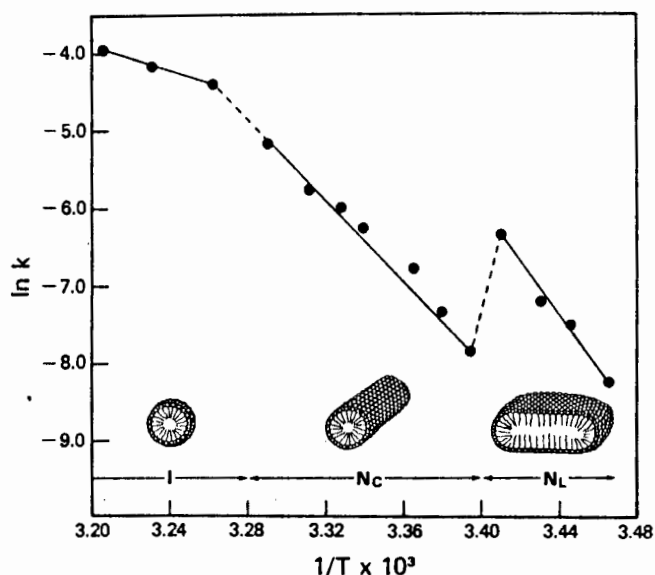


FIGURA 10. VARIAÇÃO DA VELOCIDADE DE BROMAÇÃO DO TRANS-STILBENO⁽⁷²⁾.

Como os fatores envolvidos na modulação da reatividade de um soluto nestes meios são tão diversos como a ordem local, a polaridade, a viscosidade e mesmo mudanças nos sítios de solubilização, com a variação da forma e tamanho dos agregados, os autores decidiram estudar também uma reação unimolecular nas mesmas condições.

Trabalhando com sistemas de SDS/1-decanol/água e de laurato de potássio (KL)/1-decanol/água estudaram a isomerização da merocianina em indolinospirano.

Em ambos os sistemas ocorrem descontinuidades nas velocidades de reação que correspondem a transições de fase de agregados

lamelares, cilíndricos e esféricos.

Ocorre uma retardação na isomerização significativa na fase N_L . Apesar das variações de velocidade, não foram verificadas alterações significativas na energia de ativação com as transições de fase. Por exemplo, $E_a \approx 8,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em KL e $E_a \approx 13,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ em SDS, não importando se a fase era N_L , N_C ou I.

Os efeitos sobre a velocidade de reação foram atribuídos a diferenças na microviscosidade e em modificações na ordem local encontradas pela merocianina.

Mais recentemente, Chaimovich e outros⁽⁷⁴⁾ verificaram que a velocidade de hidrólise do p-nitrofenil octanoato era bastante afetada pelo tamanho dos agregados compostos a partir de brometo de hexadeciltrimetilamônio e de ditetradecildimetilamônio.

Variações no empacotamento dos grupos cabeça, resultantes da mudança no tamanho das vesículas obtidas, causam diferenças nas constantes de associação tanto para o substrato como para os íons envolvidos na reação.

O mesmo anfifílico pode modular a reação por modificações estruturais, causadas por empacotamento diferente dos monômeros em vesículas de tamanhos diferentes, que levam a características diferentes no sítio de reação interfacial.

Os dados obtidos indicam que as diferenças de velocidade podem ser atribuídas principalmente à variação na capacidade da bicamada em solubilizar o substrato.

Além disto, foi demonstrado que a solubilização de um substrato, mesmo em uma razão substrato/surfatante baixa, pode afetar a ligação de um segundo substrato, especialmente em bicamadas planares largas.

por outros autores com o uso de DMSO, Gani & Lapinte atribuíram o aumento de reatividade observado nos dois primeiros casos a um aumento na atividade dos íons hidróxido na proximidade das micelas, de algum modo similar ao causado pelo solvente quando este, por associar-se fortemente com a água, reduz a hidratação dos ânions.

Bunton e colaboradores⁽⁸²⁾ estudaram reações como a adição do íon cianeto na posição 4 de brometos de N-alkuil-3-carbamoilpiridínio (alkuil= n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉, n-C₁₆H₃₃) na presença de CTAB e CTACN. Os perfis de velocidade versus concentração de tensoativo podem ser descritos pelo modelo de troca iônica. Com altas concentrações de CTACN as velocidades tornam-se quase independentes da concentração de surfatante, após a incorporação de todo o substrato nas micelas, enquanto que para o CTAB é observado um máximo no perfil de velocidades, pela competição entre os contraíons reativos e não-reativos.

Outro trabalho⁽⁸³⁾ traz estudos na reação dos íons azida (N₃⁻) sobre o íon N-alkuil-3-bromopiridínio (alkuil= Me, n-C₁₂H₂₅, n-C₁₄H₂₉ e n-C₁₆H₃₃) na presença de micelas de CTAB e CTACl. Inesperadamente em algumas condições as reações foram mais rápidas em CTAB do que em CTACl, além disto não foi possível aplicar o modelo de troca iônica para explicar os resultados. Para o íon com a cadeia n-C₁₆H₃₃ a velocidade era dependente também da concentração do substrato, indicando que provavelmente ocorria também auto-associação do íon hidrofóbico.

A reação entre os íons Br⁻ e Cl⁻ e o substrato metil-naftaleno-2-sulfonato foi estudada na presença de haletos de cetiltrialquilamônio (C₁₆H₃₃NR₃X, R = Me, Et, n-Pr, n-Bu, X = Br, Cl)⁽⁸⁴⁾ em soluções aquosas e (R = Me, Et, X = Br) na presença de 1-butanol⁽⁸⁵⁾. Os resultados em micelas mostram que há um aumento de reatividade do substrato com o aumento do volume dos grupos cabeça, relacionado à ruptura da hidratação do Br⁻ e à interação eletrostática entre o sistema π do naftaleno e o nitrogênio catiônico. A reação em presença do butanol, aditivo comum para a formação

de microemulsões como cosurfatante, inibe a reação tanto por reduzir a concentração do Br^- junto aos grupos cabeça, como por diminuir a incorporação do substrato na micela, além de afetar o número de agregação do tensoativo.

Broxton e colaboradores têm realizado um estudo sistemático sobre a catálise micelar em reações orgânicas. Um aspecto interessante é o fato de este autor estudar moléculas de uso farmacêutico em sistemas micelares. As micelas são reconhecidas como modelos simplificados de membranas, por isto o estudo da hidrólise de fármacos em meios micelares deve ser um modelo melhor do que o estudo das reações em água, permitindo conclusões mais seguras sobre o seu comportamento em sistemas biológicos.

Foram estudados, entre outros, compostos como a aspirina⁽⁸³⁾ e alguns derivados com cadeias hidrofóbicas, e compostos como o diazepam (Valium), o oxazepam (Serapax) e o nitrazepam (Mogadon)⁽⁸⁷⁾, sempre na presença de micelas de CTAB.

Al-Awadi & Williams^(88,89) tem trabalhado com reações entre o 4-nitrofenil laurato com hidróxido e com íons fenolato substituídos na presença de micelas de CTAB. Seu objetivo foi comparar a carga efetiva desenvolvida em diferentes estados de transição, os resultados são consistentes com uma formação de ligação menor no estado de transição no sistema micelar do que em solução aquosa e com um ambiente menos polar para o ataque do oxigênio dos íons fenolato em cada estado da coordenada de reação.

Chaimovich, Correia e Cuccovia⁽⁹⁰⁾ estudaram a hidrólise alcalina de nove p-substituídos fenil ésteres de p-substituídos benzoatos, na presença e ausência de micelas de CTAB, atribuindo a uma constante dielétrica efetiva mais baixa junto à superfície micelar o efeito de aumentar a sensibilidade da reação aos efeitos eletrônicos dos substituintes quando conduzida em meio micelar.

A hidrólise básica de ésteres negativamente carregados, como do ácido acetilsalicílico, do ácido 4-acetóxi-benzóico e do ácido 3-acetóxi-2-naftóico⁽⁹¹⁾ e do violeta cristal⁽⁹²⁾, esta última

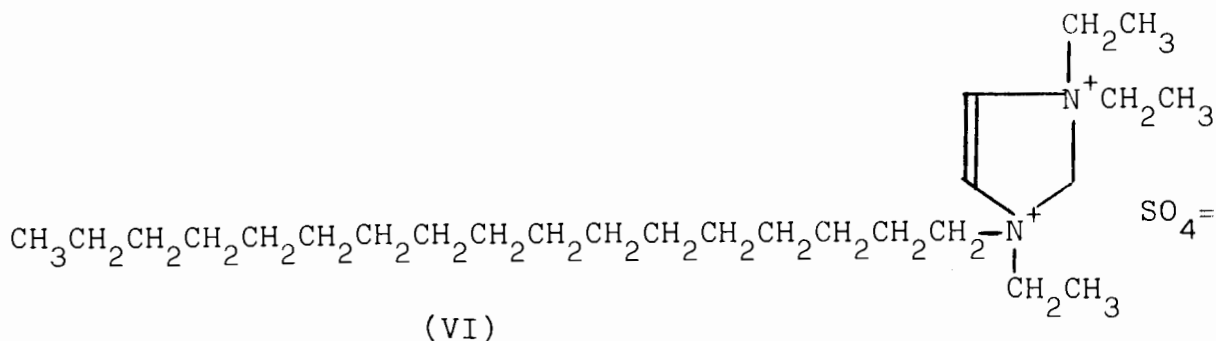
na presença de 1-butanol, em micelas de CTAB, evidenciaram as diferentes interações dos substratos com as micelas.

A decarboxilação do 6-nitrobenzioxazol-3-carboxilato na presença de micelas de CTAB, foi comparada com a decarboxilação na presença de bicamadas e de pequenos agregados, os efeitos sobre a velocidade aumentando com a hidrofobicidade local dos agregados (93)

Lang⁽⁹⁴⁾ em sua revisão sobre a catálise por transferência de fase cita o CTAB como um dos tensoativos usados neste tipo de catálise e Rusling⁽⁹⁵⁾ descreve outra aplicação usando filmes finos de CTAB e de decilsulfato de sódio (SDS) adsorvidos sobre eletrodos para acelerar reações eletroquímicas, principalmente por efeito de concentração dos reagentes hidrofóbicos.

2.3.5. DEHIES na catálise micelar

O dietilheptil-etilsulfato-imidazolinio, DEHIES, (VI) é um surfatante catiônico que possui o íon imidazolinio como grupo cabeça.

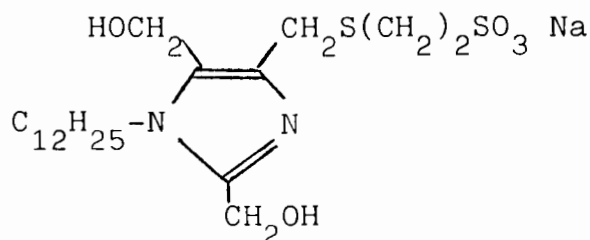


Na literatura não há referências de estudos sobre a micelização ou sobre o uso do DEHIES em catálise micelar.

Algumas referências sobre surfatantes funcionalizados contendo o grupo imidazol foram encontradas, porém em nenhum destes casos este grupo apresentava carga elétrica formal.

Fugita e outros⁽⁹⁶⁾ estudaram o surfatante aniônico N-dodecil-2,5-dihidróximetil-4-(2-tio-metiletilsulfonato)imidazol de sódio (VII), tendo os grupos funcionais hidróxi e imidazol, com ati

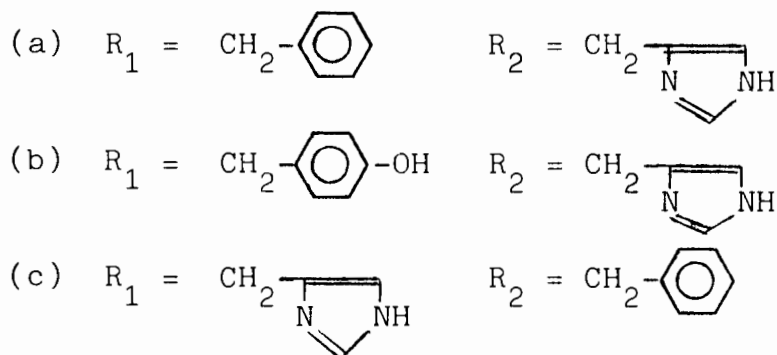
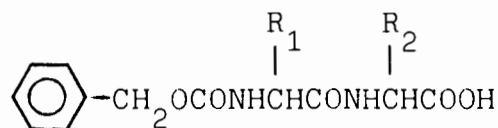
vidade sobre reações de transferência de acila do p-nitrofenilpicolinato em presença de íons Cu^{+2} em condições que permitem a formação de micelas.

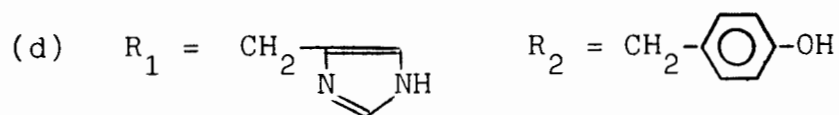


(VII)

O surfatante possui o sulfonato como grupo cabeça, o grupo imidazol formando um quelato com o íon metálico e o grupo hidroxila atuando como um nucleófilo, sendo considerado um exemplo, ainda que muito primitivo, de metaloenzima hidrolítica.

Ihara e colaboradores⁽⁹⁷⁾ estudaram a velocidade de hidrólise do p-nitrofenil acetato, hexanoato e dodecanoato catalisada por surfatantes bifuncionais, contendo grupos hidroxila e imidazol, na presença de micelas com CTAB a 25°C. Entre os catalisadores usados encontravam-se o N-decanoil-L-histidina, o N-benziloxicarbonil-L-fenilalanil-L-histidina (VIII.a), o N-benziloxicarbonil-L-tirosil-L-histidina (VIII.b), o N-benziloxicarbonil-L-histidil-L-fenilalanina (VIII.c) e o N-benziloxicarbonil-L-histidil-L-tirosina (VIII.d).





(VIII)

Segundo os autores, a análise cinética sugere um mecanismo de reação nucleofílico, que envolve a acilação e a deacilação do grupo imidazol, acelerada pela presença do grupo hidroxil do catalisador nas micelas.

O uso de surfatantes contendo o grupo imidazol na catálise micelar sobre reações dos ésteres de fosfato será abordado especificamente no item 2.4.3.

Os compostos que apresentam o grupo imidazol podem sofrer tanto hidrólise ácida, quanto hidrólise alcalina na presença de água, revertendo à amidoamina precursora ou a um isômero.

Mesmo na hidrólise alcalina existem duas teorias, uma propõe o ataque da hidroxila sobre a imidazolina protonada (teoria 1) e a outra o ataque da hidroxila sobre a imidazolina normal (teoria 2).

É sabido que a velocidade de hidrólise aumenta com o aumento da temperatura, 90% da imidazolina hidroliza entre 4 e 6 horas a 100°C, e entre 48 a 72 horas a temperatura ambiente. O aumento da temperatura favorece a formação de uma amina secundária como produto e o aumento de pH também acelera a decomposição⁽⁹⁸⁾.

De Savignac e colaboradores⁽⁹⁹⁾ defendem a "teoria 1" sobre a hidrólise, segundo eles a água não exerce ação sobre o mecanismo da reação, a velocidade é função do pH, a ligação rompida é a ligação 1-2. Em meios mais básicos a etapa determinante da reação é o ataque do íon hidróxido sobre a forma protonada do substrato e em meios menos básicos é a ruptura do intermediário.

Kolomiets e outros⁽¹⁰⁰⁾ defendem a "teoria 1", do ataque do hidróxido sobre a forma protonada da imidazolina, atribuindo o decréscimo de velocidade da reação em pH superiores a 9 a uma mudan

ça na dissociação da forma protonada da molécula. Ainda segundo eles, a adição de sais inorgânicos e solventes não-aquosos reduz a velocidade de hidrólise.

Ross⁽¹⁰¹⁾ e Fernandez⁽¹⁰²⁾ estudaram o efeito de substituintes sobre a velocidade de hidrólise, se a reação ocorre via íon imidazolínio os substituintes que retiram elétrons devem aumentar a constante de velocidade. Os seus resultados indicam que o mecanismo envolve a reação entre a imidazolina protonada e o hidróxido.

Trabalhos como os de Saam⁽¹⁰³⁾ e Martin⁽¹⁰⁴⁾ igualmente defendem a "teoria 1", a contribuição da água sendo detectada em pH baixo e em temperaturas elevadas.

Harnsberger & Riebsomer⁽¹⁰⁵⁾ obtiveram, da mesma forma que De Savignac, uma variação não linear da constante de velocidade com o pH. A diferença está na interpretação dos dados. Harnsberger defende que os dados são consistentes com uma adição rápida do íon hidróxido sobre a forma neutra da imidazolina, seguida por uma decomposição lenta do intermediário formado. As reações estudadas por estes autores são influenciadas pelos substituintes no anel, a hidrólise seria catalisada pelo íon hidróxido, cujo ataque inicial ocorreria sobre o carbono 2 levemente positivo.

É proposto um equilíbrio entre o anel e o íon hidróxido, por forte atração eletrostática, ocorrendo a reação quando esta espécie se aproxima de uma molécula de água.

Ainda segundo Harnsberger a hidrólise ácida das 2-imidazolinas é muito lenta ou não ocorre.

Consonni e outros⁽¹⁰⁶⁾ estudaram a síntese de compostos com o anel imidazol a partir de um processo de cicloadição entre N-metil-1,3-oxazolínio-5-oleato e N-fenilmetileno-benzenosulfonamidas, explorando a reação de cicloadição com formação de ligações C₂-N₃ e C₄-C₅ pouco exploradas anteriormente.

A reação representa um caminho para a obtenção de imidazolinas substituídas e prova a utilidade das adições 1,3-dipolares na síntese orgânica de heterociclos.

2.3.6. Importância da catálise micelar

O uso de sistemas micelares como modelos para reações catalisadas por enzimas e para simular as interações hidrofóbicas em sistemas bioquímicos servem como alavanca para a pesquisa em reações orgânicas catalisadas por micelas.

Ainda que a estrutura das micelas seja basicamente similar àquela das proteínas, a sua composição química é bem menos complexa. Além disto as interações entre os meios micelares e os substratos podem ser estabelecidas com facilidade.

As reações entre um substrato orgânico hidrofóbico e íons em solução são muito afetadas pela presença das micelas.

O aumento ou redução na velocidade de reação surge de diferentes velocidades de reação para o substrato na fase micelar e no seio da solução, atribuída a efeitos de concentração, a alterações nos estados de transição e a solvatação dos reagentes^(39,47).

Os estudos de decomposição de drogas em meios micelares são, certamente, mais aproximados da realidade em um sistema biológico do que os efetuados em meio simplesmente aquoso⁽⁸⁷⁾.

Existem estudos que utilizam medidas cinéticas como sondas de agregação, uma vez que a velocidade da reação é muito sensível à natureza e às variações do meio reacional.

A presença ou ausência e mesmo a forma das micelas em uma solução de tensoativo, que dependem também do pH, da força iônica, da temperatura e da natureza dos outros constituintes do meio, está intimamente ligada à atividade catalítica do meio^(2,4,107).

A extensão do material encontrado sobre o tema é mais uma indicação da importância da catálise micelar como fonte de informação sobre diversos tipos de reações e vários aspectos envolvidos.

2.4. Efeito de solventes na velocidade de reações

2.4.1. Classificação e propriedades de solventes

Os solventes podem ser classificados em grupos, dependendo de seu comportamento em relação à transferência de prótons, isto é, utilizando o conceito de acidez de Brønsted.

A classificação proposta por ele é baseada na magnitude da constante dielétrica, do caráter ácido e do caráter básico do solvente.

Usando um sinal positivo(+) no caso de a propriedade ser relativamente predominante e um sinal negativo (-) para os casos onde ela é relativamente fraca ou inexistente, Brønsted obteve oito combinações de propriedades dos solventes, definindo oito classes mostradas na Tabela II.

TABELA II. CLASSIFICAÇÃO DE SOLVENTES DE BRØNSTED.

Classe Número	Constante Dielétrica	Acidez Relativa	Basicidade Relativa	Termo Moderno	Exemplos
1	+	+	+	Anfiprótico Neutro	Água
2	+	+	-	Protogênico	H ₂ SO ₄ , HF
3	+	-	+	Protofílico	N-metilpropiôn _u amida
4	+	-	-	Dipolar Aprótico	Acetona
5	-	+	+	Anfiprótico Neutro	Álcoois
6	-	+	-	Protogênico	Ac.Acético
7	-	-	+	Protofílico	Aminas
8	-	-	-	Inerte	Benzeno

Brønsted forneceu exemplos apenas das classes 1 (água) e 8 (benzeno), o que pode originar algumas variações quando outros autores completam a tabela⁽¹⁰⁸⁾.

Um dos mais conhecidos sistemas para a classificação dos solventes é a escala de Gutmann do "número de doador" (DN). Este número de doador é definido como a entalpia negativa de reação entre o solvente e o pentacloreto de antimônio (SbCl_5).

Gutmann avalia realmente a basicidade de Lewis do solvente usando o SbCl_5 como ácido de referência. Na escala de Gutmann, o solvente dipolar aprótico hexametilfosforamida $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ possui o mais alto número de doador, $\text{DN} = 38,8$. A água possui o DN de 18,0 e a acetonitrila tem um DN de 14,1, enquanto o 1,2-dicloroetano tem um DN negligenciável.

Na realidade o número de doador do solvente não reflete a sua constante dielétrica ou mesmo o seu momento dipolar, existindo classificações similares utilizando o iodo ou o fenol como referência⁽¹⁰⁸⁾.

Dack⁽¹⁰⁹⁾ propôs uma classificação levando em conta a dimensão da interação eletrostática entre o soluto e o solvente.

Usando o fator eletrostático (EF) ele construiu a Tabela III. O fator eletrostático é definido como o produto da constante dielétrica (ϵ) pelo momento dipolar (μ).

Na classe I encontram-se os solventes que dificilmente apresentam interações eletrostáticas. Neste caso as interações soluto-solvente não conseguem compensar as interações solvente-solvente, os solutos encontram-se sob a forma de dímeros, trímeros ou agregados.

A classe II apresenta menor auto-associação do soluto, devido à interação preferencial entre soluto e solvente.

Na classe III encontram-se os solventes que permitem a formação de pontes de hidrogênio com os solutos, sendo chamados de solventes próticos.

A classe IV contém os solventes de natureza dipolar, que

permitem a solvatação de moléculas orgânicas polares ou polarizáveis. São os solventes dipolares apróticos, cuja constante dielétrica é superior a 15⁽¹⁰⁹⁾.

TABELA III. CLASSIFICAÇÃO DE SOLVENTES PELO FATOR ELETROSTÁTICO.

Classe	Nome/Exemplos	ϵ	μ	EF
I	HIDROCARBONETOS			
	Benzeno	2,28	0	0
	Tolueno	2,38	0,39	0,92
	o-Xileno	2,57	0,62	1,52
II	SOLVENTES PRÓTICOS (elêtron-doadores)			
	Clorofórmio	4,81	1,15	5,53
	Bromobenzeno	5,40	1,73	9,34
	Diclorometano	9,08	1,55	14,07
III	SOLVENTES PROTOFÍLICOS (básicos ou apróticos)			
	1-Butanol	17,1	1,68	28,7
	2-Metil-propanol-1	17,7	1,79	31,6
	2-Propanol	18,3	1,68	30,7
	1-Propanol	20,1	1,66	33,3
	Etanol	24,3	1,68	40,8
	Metanol	32,6	1,66	54,1
	Água	78,5	1,84	144,4
IV	SOLVENTES DIPOLARES APRÓTICOS			
	Acetona	20,7	2,88	59,6
	N,N-Dimetilformamida	36,7	3,82	140,3
	N,N-Dimetilacetamida	37,8	3,79	143,2
	Acetonitrila	37,5	3,79	142,1
	Dimetilsulfóxido	46,6	4,49	209,2
	Formamida	109,5	3,37	369,0
	N-Metilformamida	182,4	3,82	696,8
	Hexametilfosforamida	29,6	5,37	158,9

Uma outra classificação foi proposta por Agami⁽¹¹⁰⁾, dividindo os solventes em próticos com caráter ácido e apróticos com caráter básico. Na Tabela IV encontram-se alguns exemplos de cada classe.

TABELA IV. EXEMPLOS DE SOLVENTES PRÓTICOS E APRÓTICOS.

Classe	Exemplos	Polaridade
SOLVENTES PRÓTICOS	Água Ácido fórmico Etanol Metanol Ter-butanol Ácido acético	decrece ↓
SOLVENTES APRÓTICOS	Dioxano Tetrahidrofurano Acetona N,N-Dimetilformamida Dimetilsulfóxido	↑ decrece

Os solventes próticos, tais como álcoois, água, formamida e amônia, possuem forte característica ácida, doando hidrogênio. Os solventes dipolares apróticos são altamente polares mas dificilmente doam hidrogênio.

Uma regra simples para guiar a classificação seria o fato de que os solventes que possuam o hidrogênio ligado apenas a carbono são doadores fracos. Solventes com o hidrogênio ligado a átomos mais eletronegativos, como o oxigênio ou o nitrogênio, podem formar fortes pontes de hidrogênio com os receptores apropriados.

Apenas solventes com uma constante dielétrica maior do que 15 são considerados ao fazermos a distinção entre solventes próticos e dipolares apróticos. Esta escolha arbitrária é feita pois a agregação nos solventes de baixa constante dielétrica é tão extensiva que torna-se difícil observar o comportamento de seus íons.

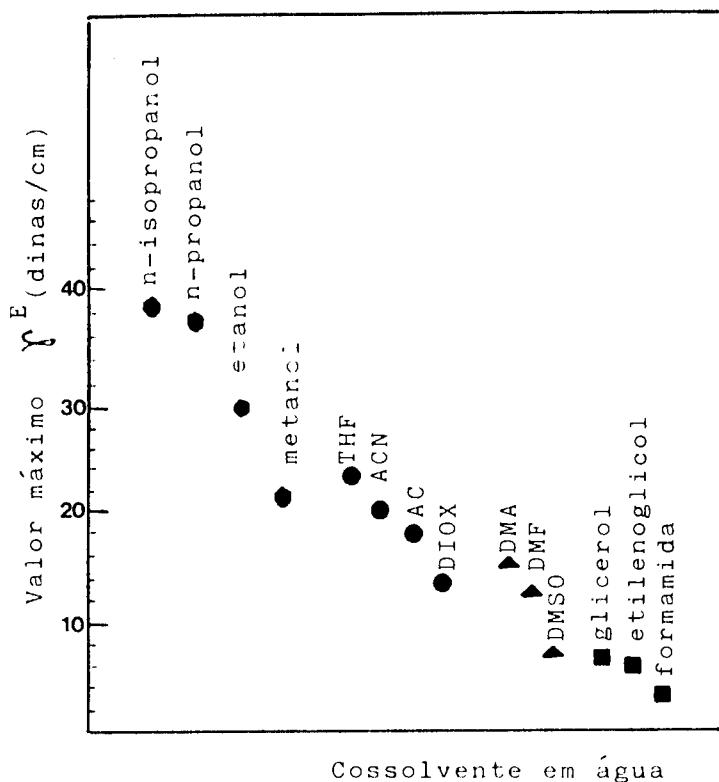
Solventes dipolares apróticos comuns são a dimetilformamida (DMF), a dimetilacetamida (DMA), o dimetilsulfóxido (DMSO), a hexametilfosforamida (HMPT), acetona, nitrometano, acetonitrila, dióxido de enxôfre. Entre estes os solventes frequentemente recomendados como meios de reação são DMF, DMA, DMSO e acetona⁽¹¹¹⁾.

A distinção entre solventes próticos e dipolares apróticos, no que concerne a velocidades de reação, é bastante acentuada. A classificação sugere que a formação de pontes de hidrogênio é uma interação importante na determinação dos efeitos destes solventes sobre as velocidades de reação. Porém outros fatores como forças de dispersão, interações dipolo-dipolo e íon-dipolo, que ultrapassam a classificação prótico/dipolar aprótico, devem ser levadas em consideração.

A Figura 11 sumariza uma tentativa de quantificar as interações entre a água e solventes orgânicos. Ela ilustra os valores máximos obtidos para a energia livre de excesso de superfície (γ^E) para alguns cossolventes⁽¹¹²⁾.

Os resultados representam uma quantificação das interações água-cossolvente e a classificação dos solventes orgânicos não é muito diferente daquela proposta com base no processo de micelização na Tabela I.

FIGURA 11. VALORES MÁXIMOS DE ENERGIA LIVRE DE EXCESSO SUPERFICIAL (γ^E) PARA VÁRIOS COSSOLVENTES EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25°C.



O grau de estruturação do solvente é freqüentemente relacionado com a habilidade de suas moléculas participarem da formação de pontes de hidrogênio. Desta forma podemos considerar que as interações necessárias para formar ou quebrar a estrutura do solvente, podem ser indiretamente responsáveis por alguns dos efeitos sobre a velocidade de reação.

As reações bimoleculares entre ânions e espécies neutras, segundo a teoria de Hughes-Ingold, apresentam uma menor velocidade de reação ao serem realizadas em solventes mais polares. Observando a polaridade dos solventes próticos e dipolares apróticos é possível ver que estes últimos são menos polares, em concordância com o fato de que a velocidade das reações bimoleculares é mais elevada nos solventes dipolares apróticos⁽¹¹¹⁾.

A Tabela V apresenta as propriedades de alguns solventes dipolares apróticos e de solventes próticos mais comuns.

2.4.2. Solvatação

Durante o estudo de equilíbrios químicos e de cinética, as condições de solubilidade dos reagentes ou produtos podem requerer que os experimentos sejam realizados não em um único solvente puro, mas em uma mistura de (geralmente dois) solventes. Um destes solventes é usualmente a água.

A interpretação dos resultados nestas misturas de solventes torna-se especialmente difícil, pelo fato do sistema ser consideravelmente influenciado não só pelas interações entre os solutos e o solvente, mas também pelas interações entre os componentes individuais da mistura de solventes. Nestes casos o estudo do efeito do solvente demanda um conhecimento das interações entre seus componentes⁽¹¹³⁾.

Além das interações entre os componentes da mistura de solventes, a imagem do sistema apresenta-se mais complexa pelas diferenças de solvatação dos íons dissolvidos. Mesmo no caso de uma mistura constituída de solventes com propriedades similares, não podemos estar certos de que os íons serão solvatados na mesma ex

TABELA V. PROPRIEDADES DE SOLVENTES (107).

Propriedade (unidade)		Solventes				
Nome	Água	Metanol	Dimetilformamida	Dimetilacetamida	Dimetilsulfóxido	
Fórmula	HOH	H ₃ COH	HCON(CH ₃) ₂	H ₃ CCON(CH ₃) ₂	(H ₃ C) ₂ SO	
Estrutura						
Peso molecular	18	32	73,1	87,1	78	
Ponto ebulição (°C)	100	65	152,5	165,5	189,0	
Densidade (g/cm ³)	0,9982	0,7914	0,9445	0,9366	1,1014	
Polarização molar (cm ³)	17,3	36,9	71,3	85,2	66,7	
Índice de Refração	1,3330	1,3268	1,4269	1,4351	1,4783	
Polarizabilidade (10 ⁻²⁴ cm ³)	1,48	3,24	7,91	9,65	7,97	
Momento dipolar (μ)	1,84	1,70	3,82	3,79	4,3	
Viscosidade (cP)	1,00	0,55	0,79	0,92	2,00	
Tens. Superficial (dina/cm)	72,8	22,6	35,2	22,2	46,2	
Cte. Trouton (cal/grau.mol)	26,0	25,0	23,3	23,3	29,6	
Basicidade Δδ (ppm)			0,78		1,05	
Polaridade						
Z (cal/mol) ^a	94,6	83,6	68,5	-	71,1	
E _T (cal/mol) ^b	63,1	55,5	43,8	-	45,0	
log k _{ion}	-1,180	-2,796	-4,298	-	-3,738	
Cte. Dielétrica 25°C	78,5	32,6	36,7	-	48,9	

(a) Energia de transição molar do 1-etil-4-metóxicarbonilpiridínio iodeto no solvente.

(b) Energia de transição molar de betainas de N-fenol- piridínio no solvente.

tensão pelos componentes do solvente de acordo com suas concentrações relativas.

Além das interações específicas entre os dois componentes da mistura de solventes e entre os solventes e o soluto, outras propriedades determinadas pela composição da mistura de solventes, tais como a viscosidade, a densidade, a constante dielétrica, etc. exercem grandes efeitos sobre as reações em solução⁽¹¹³⁾.

As moléculas de água, em água pura, estão ligadas por pontes de hidrogênio para formar vários agregados. Cada molécula de água pode participar de duas pontes de hidrogênio independentes. Se assumirmos que os agregados são ou contém cadeias abertas, estas deverão terminar em grupos hidroxilas livres. Por meio destes grupos hidroxila podemos ligar moléculas de água adicionais aos agregados. Estas moléculas terminais das cadeias podem prontamente sofrer segmentação ou serem substituídas por outras moléculas de água. Este processo de construção e destruição dos agregados tem um efeito de redução da viscosidade^(6,7,113).

No caso de moléculas muito polares não há necessidade de interações coordenativas, tais como pontes de hidrogênio, para a formação de agregados. Nos solventes polares as interações eletrostáticas entre as moléculas podem também conduzir a agregados de dipolos, nos quais os monômeros das moléculas podem estar em arranjos paralelos ou antiparalelos. No caso de arranjos antiparalelos os momentos dipolares das moléculas estão em direções opostas, enquanto em arranjos paralelos encontram-se na mesma direção. Se o arranjo é totalmente antiparalelo, a polarização direcional torna-se zero, os dipolos agregados neutralizam mutuamente os seus efeitos. Desta forma a polarização será igual a soma das polarizações eletrônicas e atômicas. O fenômeno de agregação de dipolos foi observado em misturas de solventes como nitrobenzeno-tetracloreto de carbono, nitrobenzeno-n-heptano, nitrobenzeno-benzeno⁽¹¹³⁾.

Os processos de solvatação que ocorrem em uma mistura de

solventes, isto é, as interações entre solventes e solutos, são bastante mais complicadas do que as interações entre os componentes do solvente. Como regra considera-se que a entalpia livre de solvatação parcial molar dos componentes determina qual componente da mistura de solventes solvatará o íon dissolvido. Isto é em geral correto, mas dificilmente fornece uma base concreta para a interpretação de interações especiais.

Como uma primeira aproximação, em misturas de solventes que contém água, a formação de um complexo aquoso é favorecida sobre a solvatação com o outro componente. Entretanto foram encontradas muitas exceções. Por exemplo, quando nitrato de césio é dissolvido em uma mistura de dimetilsulfóxido-água, tanto o cátion como o ânion interagem mais fortemente com as moléculas de dimetilsulfóxido do que com as moléculas de água. No caso do ânion isto é surpreendente, uma vez que a molécula do dimetilsulfóxido é uma acceptora muito fraca. Em uma mistura de acetonitrila-água, o íon nitrato interage sem dúvida mais fortemente com as moléculas de água⁽¹¹³⁾.

Em misturas de solventes orgânicos-água, a redução na concentração de água é acompanhada pela degradação de seus agregados e, portanto, pela formação de agregados menores. Finalmente ocorre a liberação de moléculas de água monoméricas. Entretanto, é necessário assinalar que este processo não resulta em um aumento do caráter doador da água em todos os sistemas.

Nos casos mais simples, medidas de solubilidade em misturas de solventes podem fornecer informações sobre o efeito dos componentes do solvente. Com base em medidas de solubilidade de HgI_2 em uma mistura de dimetilformamida-dimetilsulfóxido, por exemplo, foi possível mostrar que o HgI_2 forma um solvato misto com os dois solventes. Da mesma forma, o sistema HgI_2 em solvente misto dimetilformamida-água forma solvatos com a presença dos três componentes.

Técnicas tão diversas como a NMR e medidas de viscosidade são empregadas para obter informações sobre a solvatação em mis

turas de solventes.

As energias de interação de íons dissolvidos com o solvente que o cerca são grandes, comparáveis às energias do retículo de cristais iônicos. Mudanças nestas interações íon-solvente, causa das pela transferência dos eletrólitos de um solvente para outro são pequenas, mas suficientemente fortes para causar alterações importantes nas reações químicas que envolvem íons.

As mudanças na solvatação iônica tem aplicações importantes em síntese orgânica e inorgânica, em estudos de mecanismos de reação, na tecnologia de baterias não-aquosas, na extração e purificação de metais, entre outras⁽¹¹⁴⁾.

O produto de solubilidade de um eletrólito em um solvente S, $K_{sp}(S)$, está relacionado à sua energia livre de dissolução no solvente S, $\Delta G^{\circ}_s(S)$, pela equação (XLII).

$$\Delta G^{\circ}_s(S) = -RT \ln K_{sp}(S) \quad (XLII)$$

Segue diretamente das equações (XLIII) e XLIV) que, para um dado eletrólito, quanto mais favorável a variação de energia livre de transferência da solução aquosa para a solução no solvente S, ΔG°_{tr} , mais solúvel é o eletrólito no solvente S.

$$\Delta G^{\circ}_{tr}(H_2O - S) = \Delta G^{\circ}_s(S) - \Delta G^{\circ}_s(H_2O) \quad (XLIII)$$

$$\Delta G^{\circ}_{tr}(H_2O - S) = -RT \ln [K_{sp}(S) / K_{sp}(H_2O)] \quad (XLIV)$$

Valores absolutos para os produtos de solubilidade em vários solventes podem ser obtidos pela aplicação das equações acima, (XLIII) e (XLIV) a dados como os das Tabelas VI e VII.

TABELA VI . VARIACÃO DE ENERGIA LIVRE, DE ENTALPIA E DE ENTROPIA PADRÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ELETRÓLITOS SIMPLES DE ÁGUA PARA SOLVENTES NÃO-AQUOSOS A 25°C⁽¹¹⁴⁾.

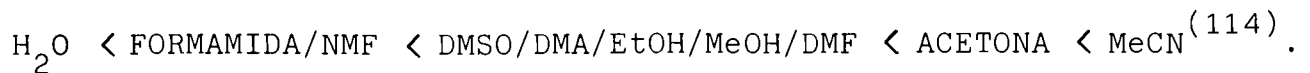
Sal	H ₂ O	Formamida	DMF	DMSO
	ΔG°_s		ΔG°_{tr}	(kcal/mol)
NaCl	-2,25	1,4	8,8	6,1
KCl	-1,23	2,2	8,7	-
KBr	-1,43	0,7	5,4	3,2
AgCl	13,3	-0,4	6,9	1,4
AgI	21,82	-2,0	0,6	-5,6
Ph ₄ AsBPh ₄	23,5	-11,3	-18,3	-17,8
	ΔH°_s		ΔH°_{tr}	(kcal/mol)
NaCl	0,93	-3,0	-	-2,6
KCl	4,12	-3,3	-	-4,3
KBr	4,75	-5,0	-8,4	-7,5
	$298\Delta S^\circ_s$		$298\Delta S^\circ_{tr}$	(kcal/mol)
NaCl	0,00	-4,5	-12,4	-8,8
KCl	0,00	-6,0	-13,6	-10,5
Ph ₄ AsBPh ₄	0,00	11,5	9,6	12,5

TABELA VII. VARIACÃO DE ENERGIA LIVRE, DE ENTALPIA E DE ENTROPIA PADRÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ELETRÓLITOS DE ÁGUA PARA MISTURAS ÁGUA-DIMETILSULFÓXIDO A 25°C⁽¹¹⁴⁾.

Ø DMSO	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00
%peso DMSO	10,9	21,6	42,3	62,3	81,5	100
Sal			ΔG°_{tr}	(kcal/mol)		
NaCl	0,21	0,51	1,28	2,31	3,52	6,1
KCl	0,24	0,53	1,36	2,68	4,09	6,3
AgCl	0,04	0,08	0,16	0,10	0,2	1,4
KBr	0,11	0,31	0,82	1,48	2,00	2,8
			ΔH°_{tr}	(kcal/mol)		
NaCl	-	-0,1	-	-0,2	-0,8	-2,6
KBr	-	-0,4	-0,8	-1,7	-4,2	-7,5
			$-298\Delta S^\circ_{tr}$	(kcal/mol)		
NaCl	-	0,6	1,4	2,5	4,3	8,7
KBr	-	0,7	1,6	3,2	6,2	10,3

Observamos nestas tabelas que os sais inorgânicos simples são geralmente mais solúveis em água do que em solventes não-aquosos ou mistos. As exceções são alguns sais de iodo em formamida, AgBr e AgI em dimetilsulfóxido e haletos de prata em sistemas com acetonitrila-água.

As solubilidades de eletrólitos orgânicos, que não sais de prata e cobre (I), geralmente decrescem na ordem:



Variações na solvatação aniônica estão refletidas nos dados de $\Delta G^\circ_{\text{tr}}$ para qualquer série de eletrólitos MX, tendo um cátion comum M. Estes valores de $\Delta G^\circ_{\text{tr}}$ tornam-se mais desfavoráveis na ordem $\text{ClO}_4^- < \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ ao transferí-los dos solventes próticos (água, metanol, formamida), que podem interagir com ânions via seus prótons ácidos, para solventes apróticos (dimetilformamida, dimetilsulfóxido, cianonitrila), que não possuem centros bem definidos de cargas positivas expostos.

Esta ordem reflete a densidade de carga do ânion, as interações sendo mais fortes para ânions pequenos com alta densidade de carga.

A diferença no comportamento de ânions de alta e baixa densidade de carga é um dos motivos dos grandes aumentos de velocidade de reação observados em reações orgânicas, quando são transferidas de solventes próticos para dipolares apróticos.

Devemos observar que a variação de entalpia de transferência da água é favorável ($\Delta H^\circ_{\text{tr}} < 0$) para eletrólitos simples em quase todos os casos, exceto para misturas metanol-água, a despeito do fato dos valores correspondentes de $\Delta G^\circ_{\text{tr}}$ serem predominantemente desfavoráveis.

Uma outra característica interessante é que os valores de $\Delta S^\circ_{\text{tr}}$ de eletrólitos simples são relativamente independentes do eletrólito, mas fortemente dependentes do solvente.

Também é claro, a partir dos dados dos sistemas binários de

de solventes, que variações em ΔH°_{tr} e ΔS°_{tr} com mudanças na composição do solvente, são mais complexas do que aquelas para ΔG°_{tr} (114).

Para entender as variações dos parâmetros termodinâmicos de transferência de eletrólitos entre solventes é necessário desenvolver um modelo que represente o sistema íon-solvente satisfatoriamente.

O mais simples dos modelos representa o solvente como um meio contínuo. Supõe-se que as propriedades do solvente não são afetadas pela presença do íon e, ainda, a molecularidade do solvente é ignorada. Este modelo tem sido usado principalmente para explicar alguns fenômenos das soluções, principalmente as interações íon-íon de acordo com a teoria de Debye-Hückel.

Entretanto, quando trabalhamos com a solvatação iônica um modelo mais realístico se faz necessário. Por exemplo, supor o solvente como um meio contínuo pode ser usado apenas para explicar as interações eletrostáticas, com a contribuição do solvente sendo considerada via sua constante dielétrica. Porém ao observarmos os valores de ΔG°_{tr} verificamos que não há correlação com as constantes dielétricas dos solventes. Além disto é claro que, para a discussão quantitativa dos resultados termodinâmicos, devemos considerar a molecularidade do solvente ao menos na vizinhança imediata do íon (114).

Um modelo mais satisfatório para representar o comportamento do solvente ao redor do íon é aquele no qual o solvente é representado por três camadas concêntricas.

A camada interna, ou de coordenação, contém as moléculas de solvente em contato direto com o íon. A camada intermediária corresponde à parte do solvente afetada pela presença dos íons e a camada externa corresponde à massa de solvente não afetada.

Este modelo foi usado com sucesso para explicar qualitativamente as variações de entropias de hidratação e de transferência de eletrólitos, principalmente pela análise da criação e destruição

ção de estruturas de Frank-Evans no solvente.

O tratamento quantitativo dos dados de solvatação baseado neste modelo envolve a avaliação da interação do íon com cada camada de moléculas do solvente.

A interação de um íon com a camada externa de moléculas do solvente pode ser calculada considerando o solvente como contínuo usando a equação de Born. Neste caso negligenciar a molaridade do solvente é razoável, pois o raio da camada intermediária é bem maior do que o das moléculas individuais do solvente.

Ainda que estes cálculos sejam simples, as interações do íon com a camada externa trazem apenas uma pequena contribuição aos parâmetros termodinâmicos de transferência de eletrólitos entre solventes.

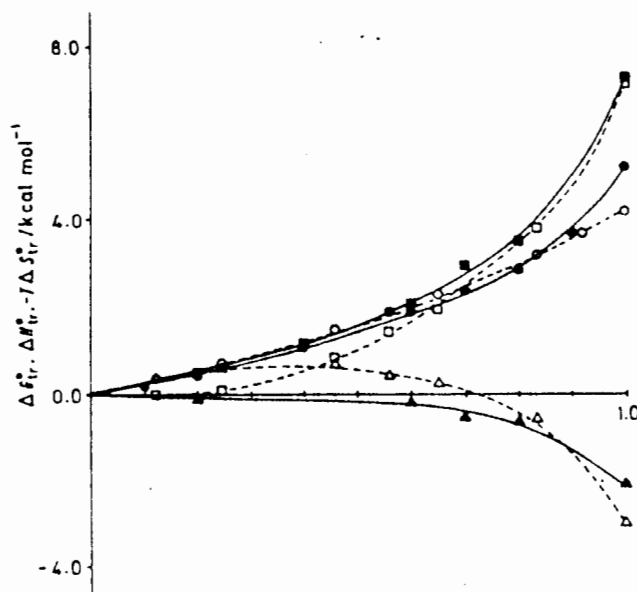
O tratamento quantitativo da solvatação iônica depende fundamentalmente de uma correta avaliação da interação do íon com as moléculas de solvente em sua vizinhança imediata. A maior parte das abordagens deste problema são baseadas em uma simplificação que considera a camada intermediária como parte da massa de solvente. A camada interna, ou camada de coordenação, é considerada contínua, mas com uma constante dielétrica menor do que a massa de solvente. Esta constante dielétrica reduzida reflete a rotação restrita e a polarizibilidade das moléculas de solvente nos altos gradientes de campo elétrico existentes na superfície dos íons.

Alguns cálculos mais explícitos das interações entre o íon e as moléculas de solvente mais próximas já foram apresentados. No caso mais simples as moléculas de solvente foram representadas por dipolos e as interações eletrostáticas foram consideradas. Um refinamento do cálculo foi obtido pela representação da distribuição de cargas das moléculas de solvente como multipolos ou como um arranjo de cargas pontuais. Além disto, os efeitos das forças de dispersão, das interações entre dipolos induzidos, das interações solvente-solvente tem sido considerados.

Recentemente alguns cálculos usando métodos de mecânica quântica mais avançados tem sido apresentados, porém os dados disponíveis ainda são muito esparsos⁽¹¹⁴⁻¹¹⁶⁾.

Mesmo sem formular um modelo para o sistema eletrólito-solvente podemos obter algumas informações importantes da análise dos dados termodinâmicos disponíveis.

Na Figura 12 encontram-se os parâmetros termodinâmicos de transferência para sistemas em que o eletrólito é o cloreto de sódio e os solventes são misturas dimetilsulfóxido-água e metanol-água.



ΔG_{tr}° (O), ΔH_{tr}° (Δ) e $-298\Delta S_{tr}^{\circ}$ (\square) PARA O NaCl EM H₂O/MeOH (---) e H₂O/DMSO (—)

FIGURA 12. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE TRANSFERÊNCIA PARA CLORETO DE SÓDIO EM H₂O/METANOL E H₂O/DMSO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DO COSSOLVENTE⁽¹¹⁴⁾.

As variações em ΔG_{tr}° , ΔH_{tr}° e $-298\Delta S_{tr}^{\circ}$ nestes sistemas não mostram qualquer indicação de solvatação preferencial. Particularmente notável neste contexto é a ausência de máximos nos valores de $-298\Delta S_{tr}^{\circ}$.

Esta falta de solvatação preferencial foi confirmada pelos resultados de espectroscopia sobre a solvatação dos íons nestes sistemas, que indicam apenas uma ligeira diferença de composição entre a esfera de coordenação e a massa do solvente.

A falta de solvatação preferencial não é o resultado da igualdade das interações entre as moléculas e os íons.

No caso de misturas de dimetilsulfóxido-água dois efeitos são importantes. Primeiro, as interações muito fortes entre as moléculas de DMSO e de água, vistas nos desvios negativos acentuados da lei de Raoult, devem reduzir a solvatação preferencial. Por exemplo, a solvatação preferencial de cátions por pequenas quantidades de DMSO em água requer a ruptura de fortes pontes de hidrogênio DMSO-água. Além disto, a basicidade de Lewis das moléculas de DMSO nas misturas DMSO-água pode ser transmitida por intermédio das pontes de hidrogênio para as moléculas de água, o que causa uma redução na probabilidade da solvatação catiônica preferencial.

Este raciocínio tem sido usado para explicar os resultados de experimentos de RMN, que indicam que o próton é hidratado preferencialmente sobre a maior parte da faixa de composições de misturas DMSO-água.

Ainda podemos observar que tanto nas misturas DMSO-água como nas misturas metanol-água, ocorre um acréscimo constante nos valores de $-298\Delta S^{\circ}_{tr}$ com o decréscimo da quantidade de água no solvente, parcialmente compensado pelos valores de ΔH°_{tr} , indicando as alterações na estrutura do solvente⁽¹¹⁴⁾.

2.4.3 Avaliação do efeito de solventes sobre a velocidade de reação

Misturas de solventes próticos e dipolares apróticos são muito úteis como meios de reação. Isto é especialmente verdadeiro quando o ânion, como OH^- , F^- , CN^- , é tão pouco solvatado pelo solvente dipolar aprótico puro, que é difícil encontrar um

eletrólito solúvel que possa ser utilizado como fonte do ânion.

Misturas de dimetilsulfóxido com a água são muito interessantes, pois sais como o KOH, NaOMe, KHCO_3 , KCN e NaOAc são razoavelmente solúveis e seus ânions apresentam atividades bem mais elevadas do que em água. Estes eletrólitos são pouco solúveis em dimetilsulfóxido puro. Os hidróxidos e alcóxidos em misturas DMSO / água formam sistemas básicos potentes tanto do ponto de vista termodinâmico, quanto da cinética. Assim, estudos com a abstração de prótons, reações de eliminação, de substituição, de hidrólise de ésteres tem sido estudadas nestas misturas (108).

Uma análise do efeito dos solventes sobre as velocidades de reação pode ser realizada a partir de duas direções. A abordagem mais comum utiliza a teoria do estado de transição e considera a solvatação relativa entre os estados inicial e de transição. A solvatação de qualquer destes estados reduz a energia livre a ele associada, aumentando a sua estabilidade.

Para que uma troca de solvente acelere a velocidade de reação é necessário que a energia livre de ativação (ΔG^\ddagger) de reação seja reduzida. Existem duas maneiras pelas quais a troca de um solvente para outro pode reduzir a energia livre de ativação de uma reação. Ou o estado de transição é estabilizado em relação ao estado inicial, ou o estado inicial é desestabilizado em relação ao estado de transição (109).

A primeira vista as duas afirmações acima podem parecer idênticas, entretanto elas enfatizam o ponto que, a parte considerações de solubilidade, o pesquisador deseja obter um solvente que solvate seus reagentes do modo mais fraco possível ou um solvente que solvate seu complexo ativado tão fortemente quanto possível.

Uma segunda abordagem considera a estrutura ou coesão do próprio solvente e como as interações solvente-solvente afetam as espécies reagentes.

Obviamente os efeitos de solvatação e coesão participam do efeito global de um solvente, mas ainda não foi possível integrar

estes dois pontos de vista. As forças coesivas em um líquido são de origem eletrostática. Ao mesmo tempo as interações eletrostáticas são responsáveis pelos processos de solvatação não-específica. Desta forma é difícil examinar um dos efeitos isoladamente⁽¹⁰⁹⁾.

Existem algumas teorias que podem fornecer estimativas apropriadas da influência do solvente sobre as velocidades de reação.

2.4.3.1. Teoria eletrostática de Hughes e Ingold

As espécies reatantes normalmente alteram sua distribuição de carga na passagem pelo estado de transição da reação. Reatantes iônicos formam complexos ativados que contém menos carga, enquanto moléculas neutras formam complexos ativados contendo algum grau de separação de cargas.

A teoria de Hughes e Ingold examina o tipo de carga da reação e prediz qual o efeito que o solvente de uma certa polaridade exercerá sobre a mesma.

O termo polaridade reflete aqui a habilidade do solvente em interagir eletrostaticamente com as moléculas do soluto. Além dos solventes com alto fator eletrostático, devemos levar em conta os que podem interagir fortemente com o soluto por meio de pontes de hidrogênio ou pelo comportamento de doador-receptor.

A Figura 13 fornece uma representação esquemática da teoria de Hughes e Ingold.

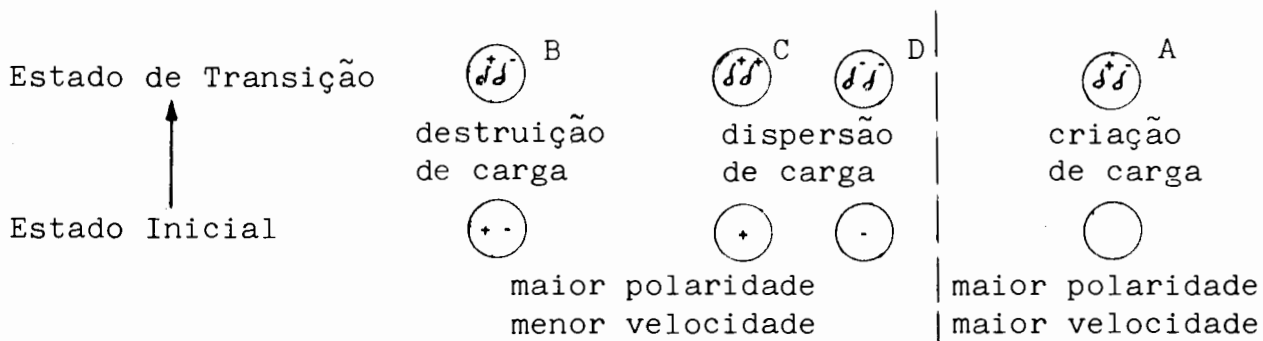


FIGURA 13. REPRESENTAÇÃO DA TEORIA DE HUGHES E INGOLD SOBRE O EFEITO DO SOLVENTE SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO⁽¹⁰⁹⁾.

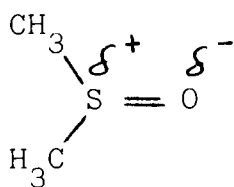
Assim, se o estado de transição da reação contém mais carga iônica do que o estado inicial, situação (A), a reação será favorecida por solventes de alta polaridade. Ocorrerá uma maior solvatação do estado de transição, aumentando sua estabilidade relativa e reduzindo a energia livre de ativação da reação.

Quando o estado de transição é menos carregado do que o estado inicial (B), ou quando sua carga é mais dispersa (C e D), as reações são aceleradas por solventes menos polares.

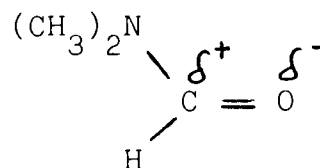
Além disto os casos onde ocorre a formação ou destruição de cargas (A e B) serão mais sensíveis aos efeitos do solvente, do que os casos de dispersão de carga (C e D)⁽¹⁰⁹⁾.

Na teoria de Hughes-Ingold o solvente é considerado como um meio contínuo. Uma mudança de solvente deve refletir basicamente as influências eletrostáticas, efeitos específicos são mascarados ou substancialmente reduzidos.

Uma falha desta teoria está no estudo dos solventes dipolares apróticos, extremamente dipolares, mas com apenas as partes negativas dos dipolos expostas, as partes positivas sendo protegidas pelos substituintes, como no caso do DMSO e da DMF.



Dimetilsulfóxido
(IX)



N,N-Dimetilformamida
(X)

Como resultado observa-se menor solvatação dos solutos aniônicos nos solventes dipolares apróticos do que em solventes próticos, aonde os ânions podem formar pontes de hidrogênio com os prótons lábeis do solvente. Os grandes aumentos de velocidade de reação causados pela desestabilização dos ânions nos solventes dipolares apróticos não podem ser explicados apenas com base na teo

ria de Hughes-Ingold^(109,111,115).

A teoria de Hughes-Ingold assume que as mudanças de entalpia dominam a alteração na energia livre de ativação. Esta suposição é necessária por que a solvatação é usualmente acompanhada por uma redução na entropia de um determinado estado.

Em algumas reações porém são as mudanças na entropia de ativação que governam a energia livre de ativação. Estas reações envolvem a ionização dos reatantes, o aumento de velocidade ocorrendo com o acréscimo na polaridade do solvente, de acordo com a teoria de Hughes-Ingold. Todavia um aumento ainda maior na polaridade do solvente causa apenas uma leve elevação na entalpia de ativação. Uma explicação para este fato leva em conta a orientação do solvente em torno do complexo ativado iônico.

Nos solventes polares o estado inicial possui uma entropia baixa, em função das interações solvente-solvente fortes. A perda de entropia durante a passagem pelo estado de transição é menor do que a que ocorre em solventes não polares, cujas moléculas interagem fracamente umas com as outras^(109,117).

2.4.3.2. Teoria baseada em efeitos específicos

As reações envolvendo moléculas altamente polares são especialmente sensíveis às interações específicas entre solutos e solventes. As pontes de hidrogênio são as interações específicas mais encontradas e as intensidades relativas das ligações nos estados inicial e de transição frequentemente ultrapassam o efeito eletrostático do solvente sobre a energia livre de ativação^(109,111).

Desta forma a habilidade do solvente em solvatar os reagentes, reduzindo a sua reatividade, por pontes de hidrogênio ou outras interações, é responsável pela diminuição na velocidade de reação.

Por outro lado, os solventes capazes de promover uma transferência eletrônica adequada à reação, por interações solvente-soluto específicas causarão um aumento na velocidade de reação.

Uma crítica a esta abordagem sobre o efeito do solvente é o fato de não ser considerada a influência eletrostática.

Como a teoria de Hughes-Ingold ignora as interações específicas, parece que a melhor maneira de estudar o problema seria com uma fusão das duas teorias⁽¹⁰⁹⁾.

2.4.3.3. Reorganização do solvente

Uma crítica alternativa ao modelo eletrostático do efeito do solvente sobre a velocidade de reação foi realizada em termos da reorganização do solvente⁽¹⁰⁹⁾.

Esta teoria considera a solvatação como uma influência menor sobre a energia de ativação, o termo principal sendo representado pela energia necessária para aproximar os reatantes perto o suficiente para que a reação ocorra.

A energia necessária para reorganizar as moléculas de solvente em torno das espécies reatantes, durante a passagem para o estado de transição, compreenderia quase toda a energia de ativação da reação. Em outras palavras, a ruptura e a formação de ligações e as forças eletrostáticas atrativas e repulsivas entre os solutos, teriam uma contribuição pequena para o processo de ativação. A energia de ativação dependeria da habilidade da camada de solvente em torno da molécula reatante permitir o ataque pela outra molécula ou íon reatante e se rearranjar em torno do complexo ativado.

Neste caso a estrutura do solvente, particularmente a estrutura da água, tem um papel fundamental em certas reações.

As interações água-água devem ser bem maiores do que as interações água-soluto no caso de solutos fracamente polares. Os modelos eletrostáticos do efeito dos solventes ignoram estas interações solvente-solvente, assim como os modelos baseados em efeitos específicos.

É provável que a estrutura do solvente assuma importância em processos que ocorram em solventes altamente estruturados como a água. Considerar o movimento das moléculas de solvente junto com

o movimento das moléculas de reatantes deve fornecer uma descrição mais precisa do efeito do solvente sobre a velocidade da reação (109,117).

2.4.3.4. Teorias envolvendo a coesão ou pressão interna do solvente

Nas reações em solução é necessário criar cavidades no solvente para acomodar reatantes, complexos ativados e produtos. A facilidade com que as moléculas do solvente podem ser separadas umas das outras para formar estas cavidades é um fator crítico na solubilidade do soluto.

Pelo fato da solubilidade e reatividade estarem frequentemente relacionadas, as forças entre as moléculas do solvente também influem na velocidade das reações.

As moléculas do solvente estão sujeitas tanto a forças atrativas como a forças repulsivas entre si. A força de atração líquida entre as moléculas do solvente, responsável pela coesão da massa do solvente, precisa ser superada para que uma cavidade seja criada.

As moléculas do soluto são ligadas da mesma forma, a facilidade com que o soluto será dissolvido depende do grau de interação entre as espécies do soluto e solvente frente às interações solvente-solvente e soluto-soluto.

O grau de coesão pode ser estimado, por exemplo, pela medida da tensão superficial do solvente.

A densidade de energia coesiva (cal/cm^3) corresponde à energia livre de vaporização (ΔG) por unidade de volume molar (V), calculados a partir do calor de vaporização (ΔH) em uma temperatura T .

Para um composto de peso molecular (M) com uma densidade (ρ) e usando a constante dos gases (R), teremos:

$$\text{Densidade de energia coesiva} = \frac{\Delta G}{V} = \frac{\Delta H - RT}{M \rho} \quad (\text{XLV})$$

O uso da densidade de energia coesiva, ou pressão interna, como é também chamada, para estimar a solubilidade foi introduzido por Hildebrand, a raiz quadrada de seu valor foi chamada de pa râmetro de solubilidade (δ)^(109,118).

Observa-se que, para reações onde os produtos possuem um grau mais alto de coesão que os reatantes, a velocidade de reação é aumentada por solventes de coesão elevada.

Ainda que segundo a teoria do estado de transição os parâmetros de ativação não dependam da natureza dos produtos da reação, as observações acima permanecem válidas, uma vez que a coesão do estado de transição deve estar situada entre os valores correspondentes aos produtos e reatantes.

Uma teoria do efeito dos solventes sobre a velocidade das reações pode ser derivada a partir de considerações sobre o volume dos reatantes (V_r), o volume do complexo ativado (V_{\ddagger}) e de como a pressão interna e a polaridade do solvente afetam o volume de ativação ($V_{\ddagger} - V_r$) da reação.

Desta forma podemos explicar a influência do solvente em reações que são regidas por variações de entropia que, do mesmo modo que as reações com pequena diferença de carga entre os estados fundamentais e de transição, não podem ser explicadas pela teoria de Hughes-Ingold.

O coeficiente de atividade do soluto em uma solução pode ser descrito pela seguinte relação:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 \left(\frac{N_2 V_2}{N_1 V_1 + N_2 V_2} \right)^2 + \left[\frac{U_{11}^{1/2}}{V_1} - \frac{U_{22}^{1/2}}{V_2} \right]^2 \quad (\text{XLVI})$$

onde V é o volume molar e N é a fração molar do soluto nos solventes (1) e (2) respectivamente. Supondo a atração entre duas moléculas diferentes como igual a média geométrica das atrações entre moléculas similares, U_{11} e U_{22} representam a energia poten

cial entre as moléculas de soluto e entre as moléculas de solvente⁽¹⁰⁹⁾.

Para uma solução diluída podemos negligenciar o termo $N_1 V_1$, além disto os termos de energia potencial podem ser substituídos pelas energias de vaporização, reduzindo a equação (XLVI) a:

$$RT \ln \gamma_1 = V_1 (P_1^{1/2} - P_2^{1/2})^2 \quad (\text{XLVII})$$

com P_1 e P_2 significando a pressão interna do soluto e do solvente.

A constante de velocidade de uma reação envolvendo os reagentes (A) e (B), com um complexo ativado, pode ser expressa como:

$$\ln K = \text{const.} + \ln \gamma_A + \ln \gamma_B - \ln \gamma_{\neq} \quad (\text{XLVIII})$$

Substituindo a equação (XLVII) nesta última equação obtemos a seguinte expressão:

$$RT \ln K = \text{const} + V_A (P_A^{1/2} - P_2^{1/2})^2 + V_B (P_B^{1/2} - P_2^{1/2})^2 - V_{\neq} (P_{\neq}^{1/2} - P_2^{1/2})^2 \quad (\text{XLIX})$$

Desta equação podemos verificar que a velocidade de reação depende da diferença entre o volume molar dos reagentes e do complexo ativado, ou seja do volume de ativação, e das pressões internas relativas entre reagentes, complexo ativado e solvente⁽¹⁰⁹⁾.

Uma reação cuja velocidade aumenta com a pressão possui um ΔV_{\neq} negativo, isto é, o complexo ativado ocupa menos volume do que os reagentes. Uma redução na velocidade corresponde à situação inversa. Estes volumes correspondem à formação das cavidades para acomodar os reagentes e o complexo ativado, já mencionadas.

Na Figura 14 pode ser vista uma representação esquemática dos efeitos da polaridade e pressão interna do solvente sobre os volumes de ativação e velocidades de reação⁽¹⁰⁹⁾.

Tipo	Reatantes	Complexo	Efeito de maior polaridade e pressão do solvente sobre ΔV_{\ddagger}	velocidade
1	R	R	nenhum	diminui
2	$R_1 + R_2$	$R_1 \cdots R_2$	nenhum	aumenta
3	RX	$R^{\delta+} : X^{\delta-}$	mais negativo	aumenta
4	$R_1 R_2$	$R_1^{\delta+} \cdots R_2^{\delta-}$	mais positivo	diminui
5	$R_1 + R_2$	$R_1^{\delta+} \cdots R_2^{\delta-}$	mais negativo	aumenta
6	$R_1^+ + R_2^-$	$R_1^{\delta-} \cdots R_2^{\delta+}$	mais positivo	diminui
7	$RX + Y^-$	$X^{\delta+} \cdots R \cdots Y^{\delta-}$	mais positivo	diminui
8	$RX + Y^+$	$X^{\delta-} \cdots R \cdots Y^{\delta+}$	mais positivo	diminui

FIGURA 14. EFEITO DA PRESSÃO INTERNA E DA POLARIDADE DO SOLVENTE SOBRE A VELOCIDADE DE VÁRIOS TIPOS DE REAÇÕES⁽¹⁰⁹⁾.

2.4.3.5. Teorias envolvendo coeficientes de atividade

A velocidade específica de uma reação química depende da diferença de energia livre padrão entre os reagentes e o estado de transição.

A primeira etapa na resolução do problema da influência do solvente sobre a velocidade de reação seria a determinação dos potenciais químicos dos reagentes e do estado de transição em vários solventes.

O coeficiente de atividade no solvente ($^{\circ}\gamma_i^s$) do reatan

te, também chamado de coeficiente de distribuição, de coeficiente de efeito domeio ou de coeficiente de atividade degenerado, é de finido pela equação (L):

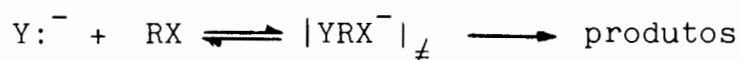
$$\bar{\mu}_i^s = \bar{\mu}_i^o + RT \ln \gamma_i^s \quad (L)$$

O coeficiente γ_i^s é proporcional à variação no potencial químico padrão, $\bar{\mu}_i$ do soluto, hipoteticamente ideal com respeito à lei de Henry, em uma solução molar, ao ser transferido de um solvente de referência arbitrariamente escolhido como estado padrão (o), para outro solvente (s), em uma temperatura $T^{(111)}$.

As variações causadas pela não-idealidade dentro de cada sistema de solventes, devido à força iônica, podem ser acomodadas na equação (L) pelo uso do coeficiente de atividade de força iônica (γ_i) referido à diluição infinita em cada solvente. A associação iônica é considerada pelo uso do grau de dissociação do eletrólito (α).

Em muitos estudos dos efeitos de solventes próticos e dipolares apróticos sobre a velocidade de reação, os valores de α e γ_i não variam apreciavelmente com a mudança de solvente, tendo aproximadamente o mesmo valor ou mantendo-se mais aproximadamente unitários do que os valores de γ_i^s . Por esta razão os valores de α e γ_i são raramente levados em consideração.

A constante de velocidade de uma reação bimolecular do tipo



em um solvente S, é relacionada à constante de velocidade no solvente de referência 0, pela equação (LI). Esta relação, derivada a partir da teoria de velocidade absoluta, é válida para medidas em uma mesma temperatura, normalmente 25°C.

$$\log K^s/K^o = \log \gamma_{Y^-}^s + \log \gamma_{RX}^s - \log \gamma_{YRX_{\neq}}^s \quad (LI)$$

Com o auxílio da equação (LI) podemos ver em qual extensão os efeitos do solvente sobre a velocidade de reação são resultantes de alterações na solvatação do ânions reatante Y^- , do reatante não-eletrólito RX e do estado de transição aniônico YRX_{\ddagger} .

A partir da equação (LI) podemos desenvolver relações lineares de energia livre como na equação (LII) ⁽¹¹¹⁾

$$\log K^S/K^O = \log {}^O\gamma_{Y^-}^S + C \quad (\text{LII})$$

que nos permite estimar as constantes de velocidade no solvente S, a partir da constante de velocidade no solvente de referência. Mais ainda, desvios nestas relações sugerem características insitadas no mecanismo da reação.

Talvez a aplicação mais útil da equação (LII) seja o fato de que ela fornece informações sobre a estrutura e a distribuição de carga dos estados de transição.

Isto é feito comparando-se os valores de ${}^O\gamma_{YRX_{\ddagger}}^S$ com os valores de ${}^O\gamma_i^S$ para os solutos ou para outros estados de transição bem estabelecidos, cuja estrutura e distribuição de carga podem servir de modelos para o estado de transição em estudo.

É preciso lembrar que as comparações sobre solvatação do estado de transição com a solvatação de solutos modelo estão baseadas na suposição de que o estado de transição está em equilíbrio com o seu meio.

Alguns autores tem enfatizado que há a reorganização do solvente durante o processo da reação dos reatantes ao estado de transição. Os coeficientes de atividade dos estados de transição no solvente, para reações cujos mecanismos são bem estabelecidos, estão em acordo com a hipótese de equilíbrio entre a espécie e seu meio ⁽¹¹¹⁾.

O estado de transição pode, em princípio, existir em qualquer ponto ao longo da coordenada de reação. Sua posição deverá seguramente mudar com uma troca de solvente, ainda assim podemos

propôr estruturas modelo para os estados de transição de reações bimoleculares e discutir o efeito esperado do solvente sobre estas estruturas, desde que o mecanismo de reação seja o mesmo nos solventes considerados.

O coeficiente de atividade em um solvente com relação a outro, para um determinado soluto, também fornece informações sobre as quais podemos discutir as interações entre soluto e solvente. Neste caso as interações eletrostáticas, as pontes de hidrogênio, as forças de dispersão e a estruturação ou desestruturação do sistema são consideradas para explicar os coeficientes encontrados⁽¹¹¹⁾.

Os coeficientes de atividade de não-eletrólitos em um solvente são obtidos a partir de medidas de solubilidade ou de medidas do coeficiente de distribuição com um terceiro solvente imiscível, ciclohexano por exemplo.

É impossível determinar os coeficientes de atividade no solvente para um íon isolado. Valores do produto $(\gamma_{M^+}^s)(\gamma_{Y^-}^s)$ podem ser obtidos a partir da solubilidade dos sais, mas não podem ser separados em valores termodinamicamente aceitáveis de $\gamma_{M^+}^s$ ou de $\gamma_{Y^-}^s$.

Existem duas alternativas para contornar este problema, uma é escolher um cátion ou ânion de referência e fixar seu coeficiente de atividade no solvente como unitário. Podemos determinar desta forma pseudo-coeficientes de atividade no solvente para ânions Y^- dados por:

$$X^- \gamma_{Y^-}^s = \log (\gamma_{M^+}^s)(\gamma_{Y^-}^s) - \log X^- \gamma_{M^+}^s \quad (\text{LIII})$$

Este procedimento tem sido usado com o íon tiocianato como referência, para fornecer os valores de $\log \gamma_{NSC^-}^s \gamma_{Y^-}^s$ para ânions transferidos da água para solventes dipolares apróticos a 25°C.

O segundo procedimento, que usa suposições não-termodinâmicas para separar o produto $(\gamma_{M^+}^s)(\gamma_{Y^-}^s)$ tem sido preferido. Mesmo se as suposições não são perfeitamente válidas, os coeficientes de ati

vidades no solvente obtidos com o seu uso são relativos sempre ao mesmo ponto de referência, fornecendo mais informações do que os pseudo-coeficientes de atividade no solvente descritos acima.

Alguns pontos de referência são um potencial de junção líquida escolhido, a solvatação do ânion tetrafenilboreto, a solvatação do par ferroceno-ferrocínio, etc.

A Tabela VIII mostra alguns valores de coeficientes de atividade no solvente para não-eletrólitos, cátions e ânions em alguns solventes⁽¹¹¹⁾.

TABELA VIII. COEFICIENTES DE ATIVIDADE NO SOLVENTE A 25°C, METANOL COMO SOLVENTE DE REFERÊNCIA⁽¹¹¹⁾.

Soluto			H ₂ O	HCONH ₂	DMF	DMSO
Não-eletrólito RX			$\log m \gamma_{RX}^S$			
Neônio			0,6	-	-	+0,6
Xenônio			1,7	-	-	+1,1
CH ₃ I			1,4	0,5	-0,5	-0,5
t-BuCl			3,0	-	-0,2	+0,1
4-NO ₂ -C ₆ H ₄ I			-	0,4	-1,2	-
I ₂			2,3	0,5	-1,8	-4,1
Ânions	Polarizibilidade (cm ³ /mol)	Raio (Å)	$\log m \gamma_{Y^-}^S$			
Cl ⁻	9,07	1,81	-2,5	0,0	6,5	5,5
Br ⁻	12,66	1,95	-2,1	-0,1	4,9	3,6
I ⁻	19,21	2,16	-1,5	-0,1	2,6	1,3
CN ⁻	8,34	-	-1,5	0,4	6,2	-
OAc ⁻	-	-	-2,9	0,6	9,2	6,5
AgBr ₂ ⁻	-	-	+2,2	1,0	-2,0	-3,6
Cátions	Polarizibilidade (cm ³ /mol)	Raio (Å)	$\log m \gamma_{M^+}^S$			
Ag ⁺	4,79	1,26	-0,8	-3,7	-5,1	-8,2
Na ⁺	0,20	0,95	-	-	-3,9	-3,6
K ⁺	2,25	1,33	-1,5	-2,8	-3,7	-4,5
Cs ⁺	6,53	1,67	-1,1	-2,1	-3,3	-4,3

Todas as características já discutidas para uma transferência de solvente prótico para dipolar aprótico estão presentes, embora

atenuadas, em uma transferência de solvente prótico para misturas de solventes próticos/dipolares apróticos.

As reações bimoleculares de um ânion com um não-eletrólito são mais rápidas em misturas do que em solventes próticos.

Em misturas de DMSO-solvente prótico, com alto conteúdo deste último, devemos considerar a solvatação de ambos os reagentes e do estado de transição. O aumento de velocidade de reação é devido principalmente à solvatação favorável do estado de transição em relação ao solvente prótico puro. Um efeito "catalítico" foi sugerido por alguns autores e rejeitado por outros. Ao estudar o sistema água-DMSO observa-se que até concentrações elevadas de DMSO existe água suficiente para formar hidratos com o DMSO e ainda solvatar completamente íons hidróxido ou metóxido. O aumento na velocidade das reações bimoleculares ânion-molécula é mais acentuado quando a fração molar do DMSO na mistura é maior do que 0,33.

Alguns autores concluíram que apenas a dessolvatação do ânion reagente não é suficiente para explicar o efeito catalítico do DMSO sobre a hidrólise de ésteres em meio água-DMSO. Antes este efeito é devido à habilidade da concha de solvatação com DMSO em estabilizar o estado de transição.

Para decidir se o aumento da velocidade de reação é causado pela solvatação do ânion, da molécula, do estado de transição ou por catálise é essencial que os coeficientes de atividade no solvente para todas as espécies seja considerados.

Na Tabela IX podem ser vistos alguns exemplos de reações de tipo SN_2 representativas, com os coeficientes de atividade para as diversas espécies envolvidas.

É claro que a solvatação do ânion reagente é o fator que mais contribui para o aumento da velocidade de reação ao passarmos do metanol para misturas DMSO-metanol (80% em volume de DMSO).

O coeficiente de atividade no solvente para o estado de transição com o cloreto de benzila, por exemplo, indica que ele é consideravelmente mais solvatado pela mistura do que pelo metanol puro.

TABELA IX. VELOCIDADE DE REAÇÃO E COEFICIENTES DE ATIVIDADE NO SOLVENTE PARA MISTURAS PRÓTICO-DIPOLAR APRÓTICO A 25°C⁽¹¹¹⁾.

REAÇÃO	REATANTES: RX + Y ⁻	log k ^o /k ^s	log ^o γ _{RX} ^s	log ^o γ _{Y⁻} ^s	log ^o γ _≠ ^s
TRANSFERÊNCIA DE METANOL PARA 0,697 X _f DMSO-METANOL					
SN ₂	CH ₃ I + OMe ⁻	3,5	-0,3	4,0	0,2
SN ₂	CH ₃ Br + OMe ⁻	3,5	0,0	4,0	0,5
SN ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ Cl + OMe ⁻	2,5	0,1	4,0	1,4
TRANSFERÊNCIA DE ÁGUA PARA 0,321 X _f DMSO-ÁGUA					
SN ₂	CH ₃ I + N ₃ ⁻	1,4	-0,7	3,7	1,6
SN ₂	CH ₃ I + SCN ⁻	1,0	-0,7	2,4	0,7
SN ₂	CH ₃ I + CN ⁻	1,6	-0,7	-	-

A solvatação do ânion reagente é o único fator a ser levado em conta no aumento de velocidade de reações do iodeto de metila ao passarmos de água para misturas altamente estruturadas DMSO-água (65% volume DMSO). O estado de transição é menos solvatado e o iodeto de metila mais solvatado pela água, o que tenderia a ocasionar o decréscimo de velocidade quando transferimos a reação para a mistura. Entretanto, a solvatação relativamente pequena dos ânions reagentes N₃⁻, SCN⁻ e CN⁻ na mistura é o fator dominante e as reações são muito mais rápidas do que em água⁽¹¹¹⁾.

As velocidades de reações bimoleculares do tipo ânion-molécula aumentam continuamente com o aumento do componente dipolar aprótico.

Uma característica interessante é que o aumento na velocidade é acentuado já para pequenas quantidades do componente dipolar aprótico. Um ânion em uma mistura DMSO-água deve competir com o DMSO e com a água pelas pontes de hidrogênio doadas pela água. As interações por pontes de hidrogênio entre água-água e água - DMSO são específicas, enquanto as interações por pontes de hidrogênio

entre solventes próticos e ânions parecem ser uma interação geral, envolvendo todas as moléculas próticas em extensão variável.

Em alguns sistemas ocorrem interações específicas do tipo 1:1 ou 1:2 entre íons e água. Qualquer que seja a situação verdadeira, parece que o efeito do aumento da concentração do componente prótico sobre as velocidades de reação em misturas de solventes próticos-dipolares apróticos não pode ser explicado apenas como um equilíbrio entre a presença do ânion "ativo" Y^- e do ânion solvatado, este último com um número específico de moléculas do componente prótico em sua camada de solvente mais interna. Na verdade um conjunto de interações competitivas deve ser considerado para explicar as variações na velocidade de reação⁽¹¹¹⁾.

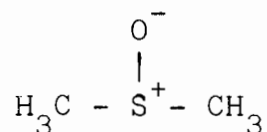
2.4.4. Dimetilsulfóxido, dimetilformamida e dimetilacetamida.

Estes solventes são completamente miscíveis com a água em todas as proporções, cobrindo um largo espectro de propriedades de solventes tais como constantes dielétricas, volume intrínscico, momento dipolar e outras.

Algumas propriedades destes solventes encontram-se listadas na Tabela V.

O dimetilsulfóxido (DMSO) é um líquido incolor e não tóxico que ferve a 189 e congela a 18,5°C. É altamente higroscópico e completamente miscível com a água em todas as proporções.

O DMSO é o mais simples dos sulfóxidos orgânicos, a ligação S-O é muito polar e a fórmula que melhor representaria este caráter seria:



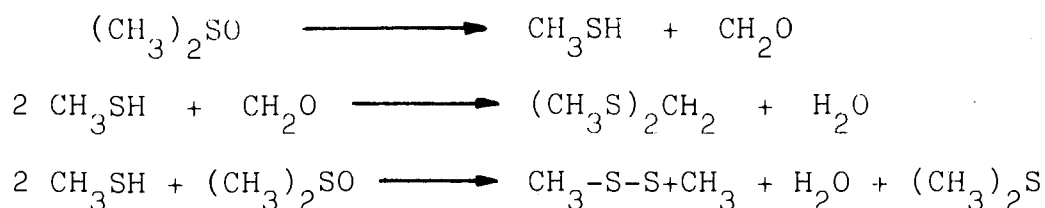
(XI)

A espectroscopia de infravermelho permite observar modificações na natureza desta ligação quando o DMSO forma pontes de hidr

drogênio com o metanol ou o clorofórmio, por exemplo.

A estrutura do DMSO é piramidal, ao contrário da estrutura da acetona que é plana^(110,119,120).

O DMSO é bastante estável termicamente, quando aquecido sob refluxo por 72 horas a sua decomposição produz apenas 3,7% de compostos voláteis. A decomposição é favorecida por ácidos e pode ser representada pelas seguintes reações, formando-se principalmente para-formaldeído, sulfeto de metila, dissulfeto de metila e ditiometóximetano^(110,119).



ESQUEMA 4. REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DO DMSO.

O DMSO é um solvente de largo uso, dissolvendo a maior parte dos hidrocarbonetos aromáticos e insaturados, compostos orgânicos com nitrogênio e enxôfre e muitos sais inorgânicos. É miscível com a maioria dos solventes orgânicos comuns, tais como éteres, álcoois, cetonas, solventes clorados e aromáticos. Apenas os hidrocarbonetos alifáticos saturados são virtualmente insolúveis em DMSO^(110,119).

Sua aparente dificuldade em solvatar solutos não-polares pode ser reflexo da quebra da estrutura do solvente. Existem evidências de que o DMSO é um solvente altamente estruturado, como é mostrado, por exemplo, pela sua constante de Trouton anormalmente alta, $29,6 \text{ cal.grau}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ comparada com o valor já elevado de $26,0 \text{ cal.grau}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ apresentado pela água.

Uma das características mais importantes do DMSO, no seu uso como um solvente para reações, é a sua alta polaridade aliada à sua natureza essencialmente aprótica. O DMSO não é um doador de prótons em pontes de hidrogênio, solvatando os ânions em pequena extensão, exceto no caso de ânions polarisáveis, com os quais po

de formar associações dipolares. Entretanto, em função de sua alta basicidade, o DMSO participa da formação de pontes de hidrogênio com moléculas que possuam caráter doador forte, como a água e o metanol^(119,120).

As misturas DMSO-água tem despertado um grande interesse. As funções termodinâmicas de excesso são negativas para a mistura como pode ser visto na Figura 15.

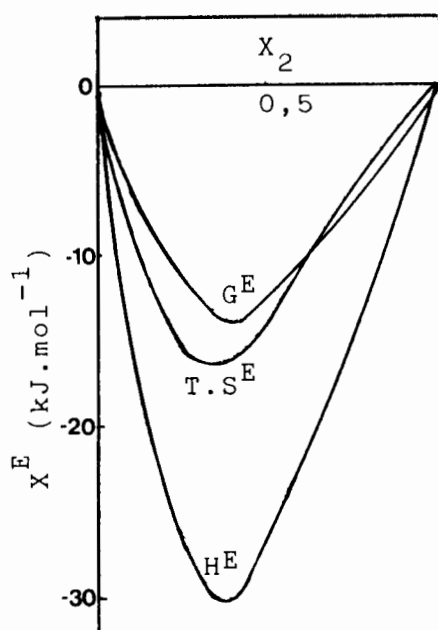


FIGURA 15. FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE EXCESSO PARA A MISTURA DMSO-ÁGUA VERSUS FRAÇÃO MOLAR DO SOLVENTE A 25°C^(121,122).

Estudos dos coeficientes de viscosidade, da densidade, do índice de refração e da constante dielétrica de misturas DMSO-água indicam que há um grau de associação maior nas misturas do que na água pura. Esta associação extensiva é consistente com os dados dos espectros de RMN, com a contração de volume considerável da mistura, com o fato de ser um processo exotérmico e de que as isotermas de viscosidade apresentam um máximo.

O sistema DMSO-água pertence a uma classe de soluções em que as ligações numerosas entre solvente e água são mais fortes do que as pontes de hidrogênio entre moléculas de água. Na reali

dade há quebra da estrutura da água, o que pode ser explicado pela formação de hidratos de composição $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, junto a $\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, na faixa de fração molar de cossolvente entre 0,25 e 0,40^(121,123 125).

Existem várias opiniões a respeito da estrutura e tipo de ligações estabelecidas entre a água e o DMSO. Alguns autores defendem a presença de pontes de hidrogênio em conjunto com interações dipolo-dipolo não-específicas, enquanto outros preferem um modelo estrutural no qual existem moléculas de água unidas por pontes de hidrogênio simétricas e não-simétricas às moléculas de DMSO.

A espectroscopia de infravermelho indica pouca evidência da formação da estrutura característica da água nestas misturas. Estudos de RMN mostram um mínimo de mobilidade molecular para os dois componentes na fração molar de 0,35 de cossolvente. Estudos de "spin-probe" também sugerem a formação do hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aceita pela maioria dos autores, seu momento dipolar foi calculado em 6,58 Debye^(123,124,126-129).

O estudo da solubilidade do NaCl em misturas DMSO-água indica que há uma mudança abrupta na solvatação do ânion nas misturas com mais de 0,67 de fração molar de água. Este aumento de solubilidade parece ser devido a uma transição de estrutura de DMSO modificada por água, para uma estrutura de água modificada pelo solvente⁽¹³⁰⁾.

Estudos da formação de micelas de CTAB, feitos por Ionescu e colaboradores^(19,28,30,31,77,79), com técnicas de tensiometria e de relaxação de próton spin-rede, indicaram que a maior estruturação do sistema perturba a formação de micelas.

O efeito hidrofóbico sobre a longa cadeia alquílica do surfatante CTAB, responsável pelo processo de agregação, é superado pela força das interações intermoleculares entre a água e o DMSO quando o cossolvente está presente em frações molares acima de 0,33. Nesta situação as moléculas de CTAB encontram-se quase completamente isoladas umas das outras pelas moléculas do solvente.

Os resultados experimentais indicam que o DMSO tem um efeito inibitório relativamente pequeno, sobre a formação de micelas de CTAB, em baixas concentrações de cossolvente.

Este efeito aumenta bastante a medida que a fração molar do DMSO na mistura se aproxima de 0,33. Em frações molares acima de 0,33 de DMSO não ocorre a formação de micelas. Vale notar que esta fração molar corresponde à formação do hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

A energia livre de micelização negativa decorre basicamente do termo entrópico, exceto para a solução contendo DMSO na fração molar de 0,275, o que está de acordo com a idéia geral do processo de micelização ser dirigido pela entropia quando ocorre quebra das estruturas de Frank-Evans nas soluções aquosas.

A estruturação do meio líquido causada pela presença do DMSO tem um papel importante na inibição da formação de micelas. A força das interações intermoleculares entre a água e o DMSO reduz e eventualmente ultrapassa o efeito hidrofóbico sobre a parte apolar do surfatante, inexistindo desta forma o fator principal responsável pela agregação do CTAB.

Segundo Ionescu⁽¹⁹⁾ as micelas de CTAB em soluções de DMSO-água apresentam três regiões bem delimitadas. O centro contendo os grupos metila terminais do CTAB quase rígido, uma região fluida com a maior parte dos grupos metileno e uma superfície relativamente rígida com os grupos N-metila e os contra íons brometo.

O uso do DMSO na química orgânica tem revelado uma profunda influência do solvente no mecanismo e velocidade das reações. A descoberta, no início dos anos 60, que certos solventes dipolares apróticos como a DMF, o sulfolano, a hexametilfosforamida e o próprio DMSO, podiam aumentar a velocidade de algumas reações em até 10^{10} vezes em relação às velocidades em solventes hidroxílicos levou a um extensivo estudo sobre estes meios reacionais.

Devem ser mencionados os trabalhos de Agami⁽¹¹⁰⁾ e de Parker⁽¹¹¹⁾, assim como o de Buncl⁽¹²⁰⁾, tratando os diversos fatores responsáveis pelo aumento da velocidade de reações e fornecen

do um panorama bastante abrangente das diferentes reações estudadas nestes solventes.

Uma empresa fabricante de DMSO tem em seu catálogo⁽¹¹⁹⁾ cerca de 10.000 referências de artigos sobre reações estudadas neste solvente.

Entre todas as informações disponíveis selecionamos as mais pertinentes ao nosso trabalho.

Tommila, Murto e colaboradores⁽¹³¹⁻¹³³⁾ estudaram a hidrólise alcalina do acetato de etila e dos ésteres do ácido benzóico com vários substituintes em misturas DMSO-água. Os autores observaram que ocorre um aumento da velocidade de reação com a adição do DMSO, gradual no início e bastante acentuado em frações molares de DMSO acima de 0,28. Os valores de variação de energia livre, entalpia e entropia de ativação são discutidos em termos da estruturação do meio reacional e da diferente solvatação de reagentes e estado de transição. Ao estudar a hidrólise ácida do acetato de etila⁽¹³⁴⁾ observaram que a adição do DMSO aumenta a velocidade de reação apenas em frações molares inferiores a 0,15. Acima deste valor o processo é dificultado.

Roberts^(135,136) estudou a hidrólise alcalina do benzoato de etila em soluções aquosas de DMSO, comparando os resultados com os de uma solução aquosa de etanol. Trabalhando com 85% em volume de DMSO ele obteve uma velocidade de reação 320 vezes mais alta do que em etanol.

Além disto ele concluiu que a substituição do solvente faz com que a variação de entalpia de ativação seja o fator determinante na variação de energia livre de ativação, de acordo com a teoria de Hughes-Ingold.

Ao comparar as constantes de velocidade de segunda ordem para a saponificação de nove ésteres de etila, Roberts obteve fatores de aumento de até 1360 vezes ao passar do sistema etanol-água para o sistema DMSO-água.

Mais recentemente Sinha e seus colaboradores⁽¹³⁷⁾ estudaram

a hidrólise alcalina do metil-nicotinato por meio de medidas de condutância. Foi observado um aumento mais acentuado de velocidade com o aumento da quantidade de DMSO até 8,8% molar de solvente, atribuído ao efeito de quebra da estrutura da água. Após esta proporção entra em jogo a redução da constante dielétrica do meio reacional, desfavorecendo a formação do estado de transição polar e fazendo com que o aumento de velocidade da reação seja menos acentuado.

Yuan e outros⁽¹³⁸⁾ apresentaram um trabalho sobre o efeito de substituintes na hidrólise alcalina de alquilfosfonatos e de alquilfosfinatos, realizado em soluções aquosas de DMSO.

Segundo estes autores o estado de transição durante a hidrólise dos fosfonatos e fosfinatos, obtido a partir do substrato tetracoordenado, é uma estrutura trigonal bipiramidal pentacoordenada. Na saponificação dos carboxilatos, entretanto, o substrato planar tricoordenado passa a um estado de transição tetracoordenado. Assim a contribuição da variação da estrutura dos grupos substituintes alquila sobre a velocidade de reação é superior no primeiro caso. A velocidade de reação diminui quando o volume do substituinte aumenta, na ordem metil > etil > n-propil > n-butil > n-octil > n-dodecil > iso-butil > iso-propil > sec-butil.

Finalmente, Bunzel⁽¹²⁰⁾ menciona a correspondência interessante entre os resultados da hidrólise alcalina de acetatos de fenila para-substituídos e de N-metilacetanilidas na presença de DMSO e em soluções micelares de CTAB, no trabalho realizado por Gani e Lapinte⁽⁸¹⁾. Lembrando o objetivo de investigar a especificidade do substrato e os fatores que determinam a velocidade de reação e, conseqüentemente, a magnitude da catálise micelar observada por aqueles dois autores.

A N,N-dimetilformamida é um solvente orgânico, aprótico, dipolar simples.

Largamente empregada na indústria química, com boas propriedades solventes para um grande número de compostos, por seu cará-

ter doador e receptor. Permanece líquida em uma ampla faixa de temperaturas e possui uma constante dielétrica relativamente alta.

Algumas de suas propriedades podem ser vistas na Tabela V.

Estudos de difração de raios X, sobre a DMF líquida, revelam a sua estrutura intra-molecular plana, mas não fornecem evidências sobre a ordenação das moléculas.

De estudos de difração é possível inferir que as interações entre moléculas são do tipo dipolo-dipolo fracas, que podem ser negligenciadas se comparadas a interações soluto-solvente.

Alguns cálculos sugerem uma leve tendência para a formação de dímeros. Sem apresentar a formação de pontes de hidrogênio a DMF é um líquido não-associado^(139,140).

O estudo das constantes dielétricas do sistema DMF-água mostra um desvio negativo em relação ao comportamento ideal. Os autores concluíram que com a adição da amina di-alkilada obtemos uma estrutura líquida mais densa.

Quando a DMF é adicionada à água, a interação entre as moléculas de água é realçada, ocorre um aumento nas ligações por pontes de hidrogênio, observando-se um calor de mistura exotérmico.

Devido ao aumento das interações água-água ocorre um decréscimo no volume molar aparente da mistura. A medida que a proporção de DMF é aumentada o espaço vazio entre as moléculas de água é preenchido e o volume molar aparente aumenta até o volume da DMF pura^(139,140).

Medidas de calor de vaporização, pressão osmótica, constante dielétrica, entalpia de mistura, densidade, tensão superficial, calorimétricas, crioscópicas e outras, em soluções de DMF-água indicam a formação de compostos lábeis do tipo $\text{DMF-nH}_2\text{O}$, com "n" variando entre 2 e 4.

As medidas de viscosidade das soluções de DMF-água mostram um máximo para X_{dmf} igual a 0,33, indicando uma forte interação entre as moléculas do sistema nesta proporção, sugerindo a estrutura $\text{DMF-2H}_2\text{O}$. O aumento da temperatura, influenciando bastante na es

estrutura da água e modificando a interação C=O...H-OH, desloca o comportamento do sistema em direção ao comportamento ideal.

Medidas de entalpia de mistura também apontam para a formação do hidrato.

Na verdade as pontes de hidrogênio entre a água e o oxigênio da carbonila são mais fortes do que as que ocorrem entre as moléculas de água. No caso da DMF este efeito pode ser realçado pela presença do átomo de nitrogênio, responsável pela existência das formas de ressonância abaixo⁽¹⁴²⁻¹⁴⁵⁾.



(XII)

Ionescu e colaboradores⁽³¹⁾ estudaram a formação de micelas de CTAB em soluções aquosas de DMF. Seus resultados mostram que o efeito da DMF sobre a formação das micelas é relativamente pequeno em baixas concentrações de DMF, aumentando drasticamente quando a fração molar de DMF se aproxima de 0,33.

Na fração molar de 0,33, que corresponde à formação do hidrato DMF.2H₂O, a formação das micelas é completamente impedida.

O fenômeno de agregação do CTAB em DMF pura foi estudada por Gopal e Singh^(146,147) por meio de medidas de condutância e de índice de refração, não sendo possível detectar a formação das micelas no solvente puro.

O efeito de dificultar a formação de micelas é mais pronunciado para a DMF do que, por exemplo, para o DMSO.

Em baixas concentrações de DMF a maior contribuição para a energia livre de micelização corresponde ao termo entrópico, pela quebra da estrutura da água pelo surfatante. A redução dos valores de entropia de micelização com a adição de DMF é atribuída à maior ordenação do sistema, pela formação de pontes de hidrogênio entre a água e a DMF. Em altas concentrações o processo é dirigi

do pela contribuição de entalpia.

Finalmente, o efeito inibitório da DMF sobre a micelização, é atribuído a uma redução das forças hidrofóbicas no sistema ternário, devida às interações entre a água e o cossolvente.

Parker⁽¹¹¹⁾ em seu artigo sobre o efeito da substituição de solventes próticos por dipolares apróticos, ou misturas próticas-dipolares apróticas, apresenta numerosos efeitos de aumento de velocidade de reação com o uso de DMF, valendo para este caso as mesmas considerações já feitas para o DMSO.

A N,N-dimetilacetamida é um dos solventes dipolares apróticos mais comuns, juntamente com o DMSO e a DMF.

Algumas de suas propriedades podem ser vistas na Tabela V.

As interações entre as moléculas de DMA pura são do tipo dipolo-dipolo, de intensidade inferior às interações encontradas na água e no DMSO.

Para íons pequenos como Li^+ , Na^+ , K^+ as interações íon-dipolo são de 8 a 12 vezes maiores do que as encontradas entre duas moléculas de DMA. Já para íons maiores como o Rb^+ , Cs^- , F^- e Cl^- são de 6 a 8 vezes maiores⁽¹⁴⁸⁾.

Os dados de viscosidade para o sistema DMA-água a 25°C mostram um máximo da viscosidade para fração molar de água em torno de 0,75. O máximo de contração de volume da mistura ocorre para a fração molar de água de 0,60.

Estudos de RMN mostram que, quando em quantidade suficiente, três moléculas de DMA se ligam a uma molécula de água na solução.

A DMA interage também com outras aminas monossubstituídas formando compostos lábeis.

Valores da entalpia parcial molar de DMA indicam que uma molécula de DMA à diluição infinita está mais fortemente associada às moléculas de água do que a moléculas de DMA quando no estado puro.

Sabe-se que as aminas podem estar parcialmente associadas entre si, formando dímeros. O sistema DMA-água foi estudado por meio

de espectroscopia Raman. As interações água-carbonila ($C=O...H_2O$) ocorrem às custas das ligações água-água, sugerindo que a amida atue como destruidora da estrutura da água.

As entalpias negativas de mistura e as variações de volume para o sistema DMA-água podem ser associadas à forte ligação do grupo carbonila, básico e polar, com a água e à interação hidrofóbica repulsiva entre a água e os grupos CH_3 .

Os estudos das misturas de água com substâncias orgânicas contendo grupos $C=O$, $S=O$ e OH descritos na literatura, mostram que as pontes de hidrogênio se constituem na principal interação intermolecular.

Vários pesquisadores^(33,121,125,149,150) atribuem a presença de extremos na entalpia de mistura, na viscosidade, no tempo de relaxação spin-rede e a inibição da formação de micelas à formação de hidratos estequiométricos. Os dados obtidos para o sistema DMA-água sugerem a formação do hidrato $DMA.2H_2O$.

DMSO, DMF e DMA formam hidratos estequiométricos com a água, do tipo $COSSOLVENTE.2H_2O$, com a presença de pontes de hidrogênio confirmada por várias técnicas. A presença do arranjo altamente ordenado dos hidratos restringe substancialmente o movimento das moléculas de surfatante no meio e elimina as interações hidrofóbicas, impedindo o fenômeno de agregação em soluções com frações molares de cossolvente maiores do que 0,33.

O efeito inibitório sobre a formação de micelas segue a ordem $DMA > DMF > DMSO$ ^(28,29).

A inexistência de micelas em soluções de DMA pura foi confirmada por medidas de condutância e de índice de refração^(146,147).

2.5. Hidrólise de ésteres de fosfato

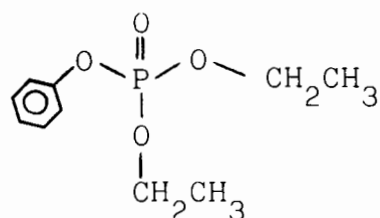
2.5.1. p-Nitrofenil difenilfosfato como modelo

Os mecanismos de reação de ésteres organofosforados tem atraído considerável atenção pelo fato de muitas destas reações possuírem um papel importante na química biológica.

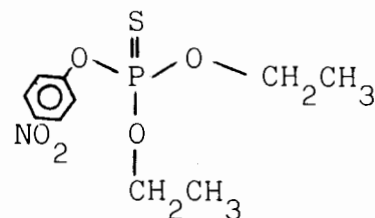
Alguns ésteres de fosfato são intermediários metabólicos , contendo ligações facilmente hidrolisáveis, liberando quantidades apreciáveis de energia ao sofrerem reação. Exemplos de ésteres de fosfato com ligações de "alta energia" são a adenosina trifosfato (ATP), o fosfoenolpiruvato, o fosfato de carbamila, o fosfato de creatina e o fosfato de acetila (151,152).

Em um contexto mais prático, os ésteres organofosforados tem larga aplicação na agricultura como pesticidas potentes e como gases de guerra (153).

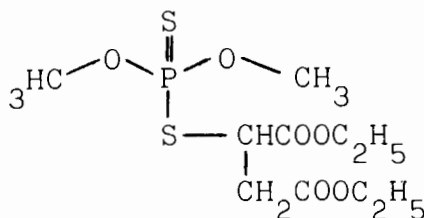
Compostos da família do Paroxon (XIII) e do Parathion (XIV) são altamente tóxicos produzindo inativação irreversível da acetilcolinesterase, mas continuam a ser usados em escala comercial como inseticidas no país. Outros são o Malathion (XV) e o EPN(XVI).



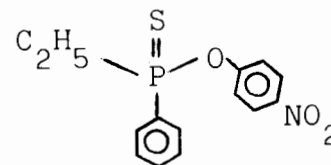
(XIII)



(XIV)



(XV)



(XVI)

A transmissão de impulsos ao longo de uma fibra nervosa é feita pela propagação de uma onda de despolarização, com transmissão química entre o nervo e as células glandulares ou musculares. A acetilcolina é o mediador de todas as sinapses dos glânglios do sistema nervoso autônomo, nas terminações dos nervos parasimpáti

ticos e nas junções dos músculos voluntários com os nervos.

Na transmissão do impulso nervoso através da junção ocorrem os seguintes passos: (1) síntese do mediador, (2) ligação do mediador em uma forma potencialmente ativa, (3) liberação de mediador, (4) despolarização da membrana pós-sináptica, (5) destruição do mediador e (6) re-polarização da membrana pós-sináptica deixando-a pronta para receber novos impulsos nervosos.

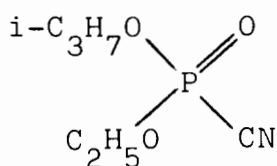
A acetilcolinesterase é responsável pela destruição do mediador, a inibição de sua atividade permite a acumulação da acetilcolina em todos os sítios onde ela é liberada, impedindo a repolarização da membrana pós-sináptica e, conseqüentemente, a transmissão dos impulsos nervosos.

Os compostos organofosforados combinam-se com a acetilcolinesterase, que torna-se fosforilada, mais estável e não hidrolisável a enzima é inativada.

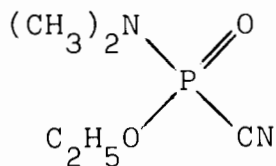
O quadro clínico que se desenvolve por intoxicação é uma combinação do efeito colinérgico e de envolvimento do sistema nervoso central. As conseqüências da inativação da acetilcolinesterase na periferia incluem tremores nos músculos, pupilas contraídas, salivação, suor, câibras abdominais e dificuldades respiratórias. Ansiedade, inquietude, alterações eletroencefalográficas e, talvez, algumas convulsões terminais, podem ser relacionadas às ações do inibidor sobre o sistema nervoso central. Geralmente a causa da morte por envenenamento agudo com organofosforados é uma parada respiratória⁽¹⁵⁴⁻¹⁵⁶⁾.

Entre as armas químicas, também conhecidas como gases de nervos, estão ésteres de fosfato e compostos relacionados de fóforo V. Compostos empregados com este fim são o gás mostarda(XVII), Tabum (XVIII) e o Somam (XIX).

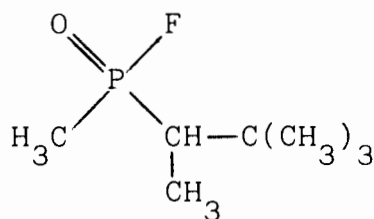
A potência destruidora destes compostos está relacionada a sua alta reatividade com nucleófilos presentes nos tecidos do corpo.



(XVII)



(XVIII)



(XIX)

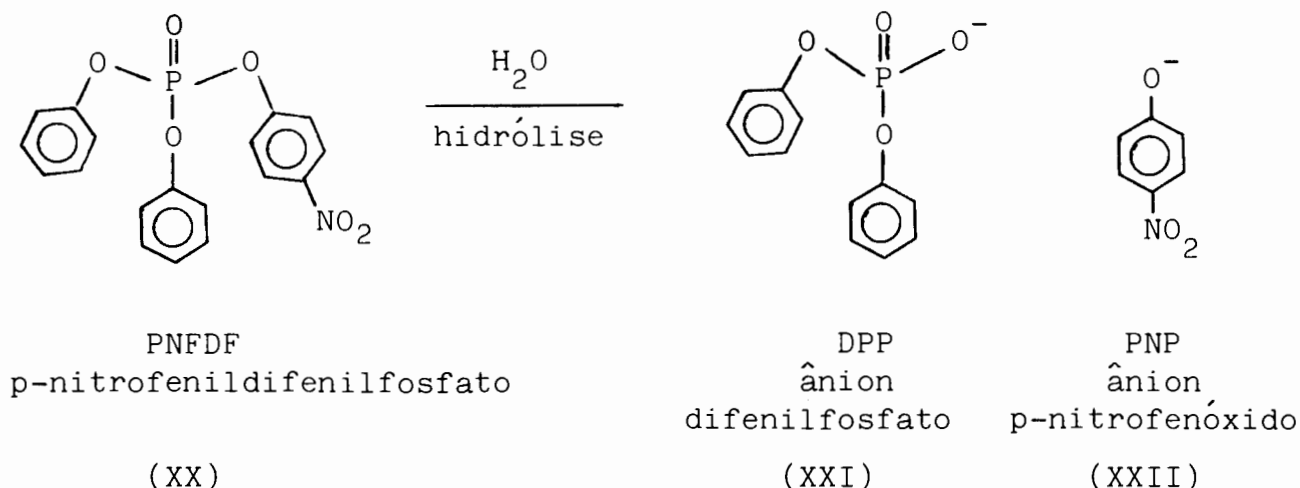
A pesquisa para detoxificação ou descontaminação efetivos, para o desenvolvimento de novos e melhores métodos de destruição de resíduos de ésteres organofosforados perigosos, tanto para a descontaminação do ambiente, como dos equipamentos expostos a estes agentes, permanece de alto interesse.

O p-nitrofenildifenilfosfato (PNFDF) tem sido considerado um substrato modelo para estes estudos por vários motivos:

- (a) por "simular" um dos compostos mais importantes e também mais perigosos de fósforo V, o Soman (XIX), ao mesmo tempo em que pode ser mais facilmente manipulado;
- (b) por ser menos reativo do que outros substratos tóxicos, podemos considerar que qualquer catalisador que hidrolise o PNFDF deve rá ser igualmente ativo sobre os demais;
- (c) existem um bom conjunto de dados sobre o PNFDF, o que permite julgar a eficiência do catalisador;
- (d) a hidrólise do PNFDF pode ser monitorada espectrofotometricamente (155-156).

2.5.2. Produtos de reação e mecanismo de hidrólise

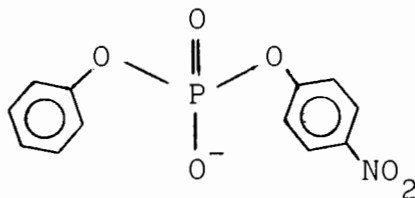
Muitos estudos envolvendo a hidrólise do substrato modelo p-nitrofenildifenilfosfato (PNFDF) são realizados assumindo implicitamente a formação de apenas dois produtos orgânicos, os ânions difenilfosfato e p-nitrofenóxido, segundo o Esquema 5.



ESQUEMA 5. HIDRÓLISE DO P-NITROFENILDIFENILFOSFATO.

Burnside e outros⁽¹⁵⁸⁾ estudaram a hidrólise do PNFDF em três microemulsões diferentes, contendo CTAB, hexadecano, n-butanol e o catalisador 2-iodosobenzoato, valência tautômera do 1-óxido-1,2-benziodoxolol-3(1H)-one (XLIII), identificado como IBA.

Segundo estes autores o PNFDF está sujeito ao ataque dos três nucleófilos disponíveis, OH^- , OBu^- e IBA. São formados vários intermediários, dependendo de qual deles está reagindo com o éster. O produto formado em maior quantidade, em todos os casos é o DPP (XXI), que juntamente como ânion p-nitrofenilfenilfosfato (XXIII) o segundo mais formado, são estáveis a ataques posteriores.



PNPP
 ânion p-nitrofenilfenilfosfato
 (XXIII)

Desta forma a taxa de hidrólise do PNFDF não é exatamente

igual a taxa de formação do grupo cromóforo, ânion p-nitrofenóxido, mas de 10 a 15% superior. Porém a velocidade de aparecimento do íon p-nitrofenóxido permanece como uma boa estimativa para a velocidade de hidrólise do éster.

É bem conhecido o fato de que os triésteres de fosfato são hidrolisados em solução alcalina bem mais rapidamente do que os diésteres correspondentes e, além disto, que os estágios subseqüentes da hidrólise são relativamente lentos.

O comportamento do trimetilfosfato e do trifenilfosfato pode, provavelmente, ser tomado como característico das reações de triésteres de álcoois primários, de fenóis e de tióis com o íon hidróxido.

A hidrólise do trimetilfosfato em solução básica aquosa é uma reação de primeira ordem tanto em relação ao íon hidróxido, quanto em relação ao éster.

Experimentos com traçadores isotópicos mostram que a ligação fósforo-oxigênio é quebrada e que não ocorre troca isotópica entre o oxigênio do grupo fosforila e o átomo de oxigênio do solvente.

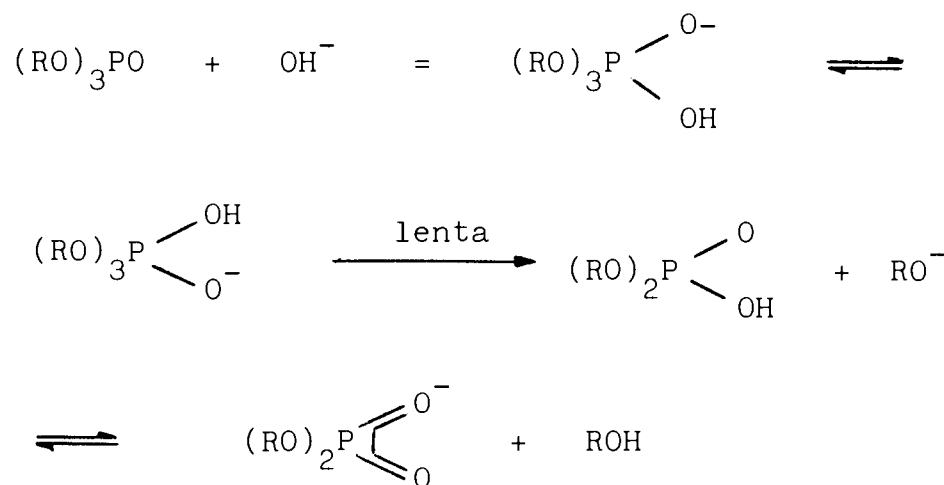
A hidrólise do trifenilfosfato, em 75% dioxano - 25% água, também é uma reação de primeira ordem em relação ao íon hidróxido e em relação ao éster⁽¹⁵⁹⁾.

A ordem cinética destas hidrólises, aliada a posição da ruptura da ligação, estabelece que o ataque do íon hidróxido sobre o átomo de fósforo é a etapa determinante da velocidade da reação.

O fato do grupo fosforila não trocar o átomo de oxigênio com o solvente antes da hidrólise indica que a formação de produto intermediário de adição entre o hidróxido e o éster, numa reação de equilíbrio com os reatantes, se decompondo para originar os produtos, conforme o Esquema 6, está excluída^(159,160).

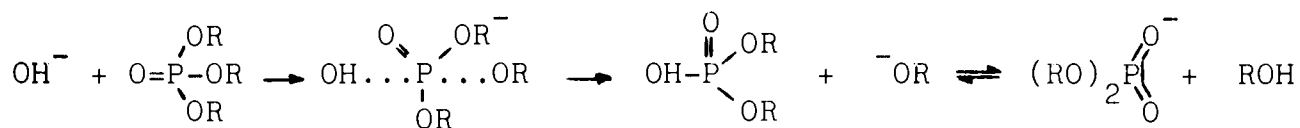
Assim, a reação não pode ser descrita por uma seqüência de adição e eliminação análoga àquela que representa o caminho de reação de hidrólise dos ésteres de ácidos carboxílicos, ainda que os pentaalquilfosforanos, do tipo $(RO)_5P$, tenham sido caracterizados.

ESQUEMA 6. MECANISMO DE HIDRÓLISE COM FORMAÇÃO DE PRODUTO INTERMEDIÁRIO DE ADIÇÃO.



A soma de todas as evidências indica que a reação pode se constituir tanto em processo de apenas uma etapa, com o grupo que está saindo sendo expelido ao mesmo tempo em que o grupo substituinte está entrando, como no Esquema 7, quanto em um processo de duas etapas no qual o intermediário se decompõe tão rapidamente que não chega a entrar em equilíbrio com o solvente. Esta última descrição é, entretanto, indistinguível do processo em uma única etapa pelos critérios experimentais atuais (159-160).

ESQUEMA 7. MECANISMO DE HIDRÓLISE EM UMA ETAPA.



Pouco é conhecido sobre a dinâmica deste tipo de processo, diferenças substanciais nas velocidades relativas de reações podem ser esperadas nos diversos casos. Alguns dados de constantes de velocidade e energia de ativação para a hidrólise básica de alguns triésteres de fosfato podem ser vistas na Tabela X.

TABELA X. CONSTANTES DE SEGUNDA ORDEM E ENERGIAS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DE ALGUNS ÉSTERES DE FOSFATO.

Composto	Meio	k_2 ($l \cdot mol^{-1} s^{-1}$)	E_a (kcal/mol)	T (°C)
$(CH_3O)_3PO$	água	$3,36 \times 10^{-4}$	16,2	35
$(C_2H_5O)_3PO$	água	$3,73 \times 10^{-5}$	15,0	37,5
$(C_2H_5O)PO$	50%dioxano/água	$1,75 \times 10^{-5}$	14,9	35
$(C_6H_5O)_3PO$	60%dioxano/água	$2,32 \times 10^{-2}$	10,2	35
$(C_6H_5O)_3PO$	75%etanol/água	$2,67 \times 10^{-4}$	16,1	37,5
$(C_2H_5O)_2(p-NO_2C_6H_4O)PO$	água	$2,67 \times 10^{-2}$	13,5	37
$(C_2H_5O)_2(p-NO_2C_6H_4O)PO$	50%etanol/água	$1,58 \times 10^{-2}$	12,4	37,5
$(C_2H_5O)(p-NO_2C_6H_4O)_2PO$	50%acetona/água	1,37	14,3	37
$(p-NO_2C_6H_4O)_3PO$	50%acetona/água	33,4	4,1	25

Todas as evidências indicam um mecanismo no qual o estado de transição ou intermediário oxifosforano é formado a partir do precursor tetracoordenado pelo ataque do nucleofílico sobre uma das faces do tetraedro o que, em relação ao esqueleto do intermediário, corresponde a uma entrada apical.

Da mesma forma, a decomposição do intermediário oxifosforano para formar o composto tetracoordenado ocorre pela saída de um grupo apical.

A entrada e saída dos grupos postulada pode ser explicada por argumentos similares aos usados para as reações SN_2 em sistemas com carbono tetraédrico. Além disto, esta hipótese é consistente com a observação de que as ligações apicais dos derivados fosforanos são mais fracas e mais longas quando comparadas a ligações equatoriais (160).

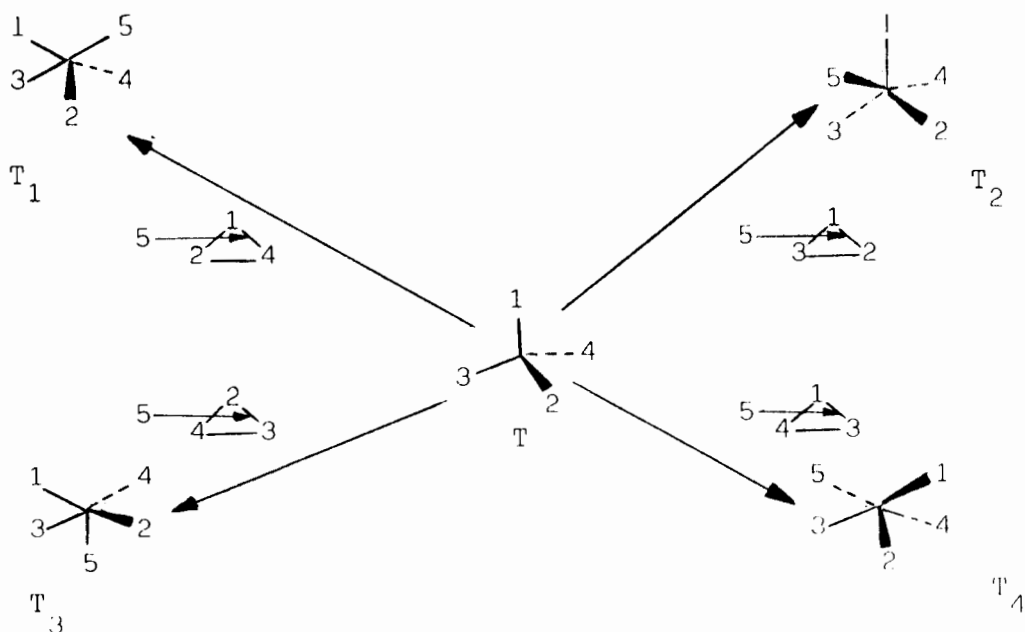
Entradas e saídas equatoriais são consideradas como uma alternativa do caso apical para processos análogos envolvendo compostos de enxôfre. Um grupo que está entrando em uma molécula com esquele

to tetraédrico por uma das bordas do tetraedro resulta em uma entrada equatorial. Desta forma o grupo que entra e dois dos ligantes da espécie tetracoordenada tornam-se muito próximos antes da aproximação suficiente do átomo central para que possa ocorrer alguma interação entre eles. Isto leva a uma situação em que fortes interações estéricas levam a movimentos de curvatura nos ligantes laterais que não são compensados por uma formação de ligação simultânea.

No caso do ataque em uma face do tetraédro, ainda que o grupo que entra interaja agora com três ligantes, esta interação estérica é mais fraca na medida em que o caminho para o átomo central é mais aberto, permitindo que a ligação ocorra com menor curvatura. Este padrão permite uma rehibridização mais eficiente, isto é, é necessária uma curvatura menor permitindo uma superposição, "overlap", mais positiva⁽¹⁶⁰⁾.

Uma molécula tetracoordenada (T) pode ser transformada em quatro isômeros de permutação diferentes (T_1 a T_4) do intermediário pentacoordenado, pela adição apical de um nucleofílico, conforme o Esquema 8.

ESQUEMA 8. ISÔMEROS DE PERMUTAÇÃO DO INTERMEDIÁRIO PENTACOORDENADO.



A decomposição da molécula pentacoordenada pela saída de um ligante apical pode levar a duas espécies diferentes com o esqueleto tetraédrico, não necessariamente isômeras entre si. Nesta composição o grupo com melhores propriedades de saída é eliminado preferencialmente⁽¹⁶⁰⁾.

Assumindo que uma molécula, como o tricloreto de fosforila, por exemplo, seja formada por um conjunto de ligações do átomo de fósforo em um estado de hibridização tetraédrica sp^3 , os orbitais vagos 3d do fósforo podem formar ligações múltiplas com o oxigênio para remover a carga negativa. Estes orbitais 3d também podem se superpor aos elétrons não compartilhados dos átomos de cloro, simultaneamente ou não.

Na Figura 16 podemos observar a superposição dos orbitais na ligação P-O do grupo fosforila.

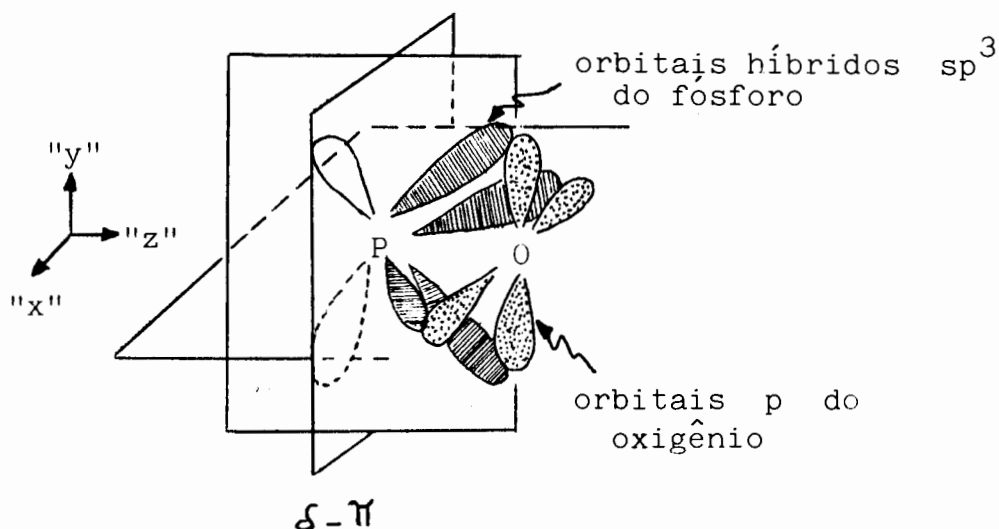


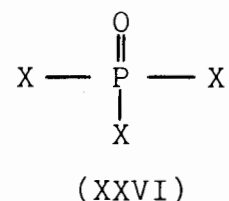
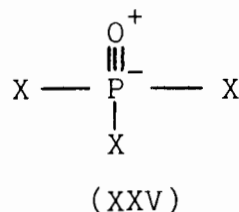
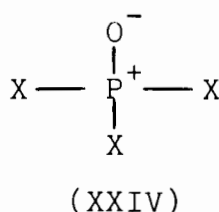
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO DA SUPERPOSIÇÃO DOS ORBIATIS NA LIGAÇÃO P-O DO GRUPO FOSFORILA.

O eixo "z" está situado ao longo da ligação P-O, os dois orbitais p ocupados do oxigênio encontram-se no plano "x"- "y".

A partir de considerações sobre as propriedades de transformação dos dois orbitais do oxigênio e dos cinco orbitais do fósforo é possível concluir que os orbitais p_x e p_y podem interagir

para formar ligações múltiplas com o par d_{xy} e d_{yz} .

Uma vez que os dois pares de orbitais são igualmente capazes de se superpor, a ligação P-O tem características de uma ligação tripla mais do que de uma ligação dupla. Em outras palavras, a ligação P-O é melhor representada como um híbrido das formas (XXIV) e (XXV), com a forma (XXVI) tendo pouca ou nenhuma contribuição.



Enquanto os três substituintes dos derivados de fosforila completamente substituídos podem conjugar-se fracamente com o átomo de fósforo, e portanto entre si, não há conjugação direta dos substituintes com a ligação P-O.

O valor da integral de superposição dos orbitais d do fósforo com os orbitais p do oxigênio é bastante sensível à carga efetiva sobre o átomo de fósforo, deste modo substituintes indutivos podem exercer um efeito indireto sobre esta propriedade, modificando a densidade eletrônica no átomo de oxigênio⁽¹⁵⁹⁾.

Cálculos quanto-mecânicos, que levam em conta efeitos sobre os orbitais d, permitem classificar os ligantes de um dado conjunto ligado ao fósforo pentacoordenado em "apicofílicos" e "apicofóbicos".

Dados de energia de ligação, "binding energy", de compostos de fósforo pentacoordenados, calculados com o uso de aproximações quanto-mecânicas, sugerem que com a ajuda de apenas uma propriedade do ligante, por exemplo a eletronegatividade, pode se estimar apenas de forma grosseira a estabilidade relativa dos vários isômeros de permutação.

Quando é possível conceber mais do que dois isômeros de permutação, a seqüência de suas estabilidades relativas não pode ser estimada de forma segura pela regra da polaridade.

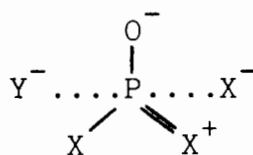
O oxigênio da fosforila pode ser transformado em um ligante equatorial ou apical no derivado oxifosforano do fosfato. Dependendo da ocorrência ou não de protonação durante a etapa de adição, esta transformação pode resultar em um grupo ligante hidroxila ou oxigênio aniônico.

Os cálculos de energia de ligação, "binding energy", de mono e di-ânions de vários modelos de poli-hidróxifosforanos indicam claramente que ligantes O^- possuem uma tendência pronunciada a ocupar posições equatoriais.

Os grupos hidroxila equatoriais dos poli-hidróxifosforanos são mais ácidos que os grupos apicais várias ordens de grandeza. Portanto podemos esperar que os oxifosforanos derivados de fosfatos tetracoordenados sejam obtidos por meio de dois mecanismos diferentes:

- (a) Se o meio de reação possui prótons em quantidade suficiente e se a molécula é livre de qualquer restrição que oriente o posicionamento apical de um ligante particular, então o oxigênio da fosforila deverá aparecer como um OH apical no pentacoordenado trigonal bipiramidal. Por que neste processo todos os participantes componentes do incipiente oxifosforano, isto é, o nucleofílico que está entrando, assim como o P e o O da fosforila, são colineares. Além disto, um grupo hidroxila é mais apicofílico do que um grupo alcoxila.
- (b) Se a disponibilidade de prótons é insuficiente ou se alguma restrição na molécula, como a presença de um anel de 5 membros, força um dos ligantes para a posição apical, então podemos esperar que o oxigênio da fosforila apareça como um ligante O^- em uma posição equatorial do esqueleto trigonal bipiramidal.

Vamos assumir que a substituição nucleofílica sobre o fósforo dos ésteres de fosfato seja um processo de apenas uma etapa. Uma forma contribuinte para o estado de transição neste processo será (XXVII).



(XXVII)

É possível ver que aumentar a polaridade da ligação P-O de veria reduzir a energia de ativação da substituição, pelo au-mento da interação eletrostática entre os centros nucleofilicos e eletrofílicos.

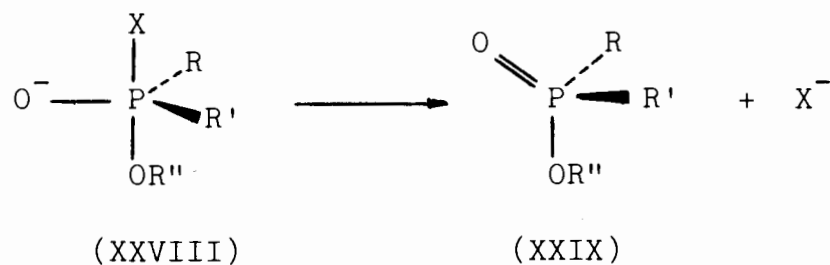
Entretanto, se o estado de transição é mais polar do que os reatantes, quanto mais polares são os reatantes mais polar é o estado de transição. Mas quanto mais polar é o estado de transição, maior é a ordenação do solvente ao seu redor. Por isto existe uma tendência, pelo menos entre grupos de compostos em que o grupo que sai permanece constante, que um composto que apresenta uma energia de ativação favorável por esta ângulo tenha uma entropia de ativação desfavorável ⁽¹⁵⁹⁾.

Qualquer conjunto de condições que permita a saída de um ligante apical do fosforano trigonal bipyramidal sem a separação de carga deve facilitar a decomposição do fosforano. Esta condição pode ser atingida tanto em solventes que são capazes de suportar a carga na molécula, como nos que não possuem esta propriedade.

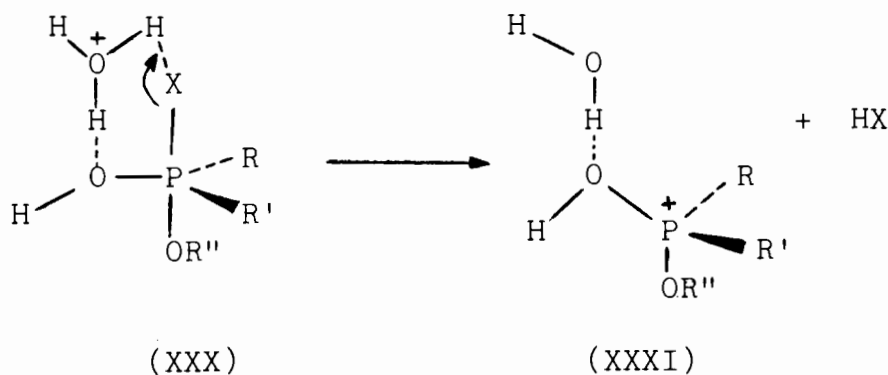
Os meios usuais que podem suportar a carga em uma molécula são os solventes próticos de polaridade variável, tais como a água e os álcoois.

Nos solventes próticos podemos encontrar três situações extremas:

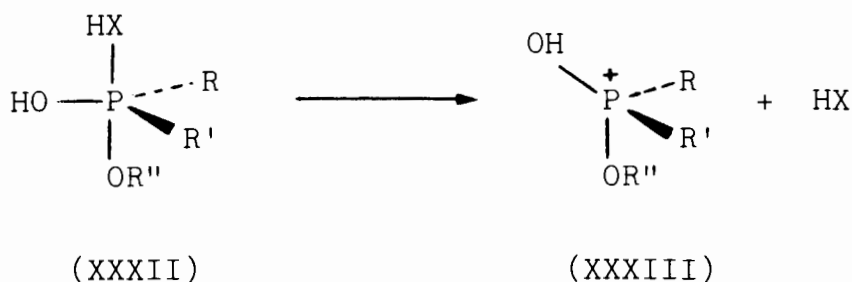
- (a) quando há deficiência de prótons, a carga negativa do ligante O^- equatorial do pentacoordenado trigonal bipyramidal é transferida para o ligante apical X que está saindo, correspondendo a (XXVII) \longrightarrow (XXIX).



(b) quando os prótons estão disponíveis, um próton do solvente é transferido para o oxifosforano, isto é, a carga positiva é transferida do oxigênio para o fósforo, (XXX) \longrightarrow (XXXI).

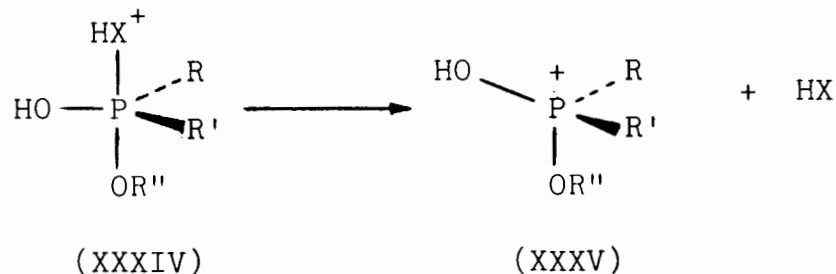


(c) quando os prótons estão em excesso e quando a natureza do ligante X no fosforano favorece a sua protonação, obtemos o caso abaixo, em que a carga positiva é transferida do ligante X para o fósforo (XXXII) \longrightarrow (XXXIII).



Os solventes apróticos de polaridade relativamente baixa não podem suportar a carga em uma molécula. Nesta situação pequenas quantidades de água podem produzir estruturas em que o oxifosforano é ligado por pontes de hidrogênio a uma ou mais moléculas de água

(XXXIV). A transferência de prótons, para evitar a separação de cargas, pode ocorrer dentro da estrutura, (XXXIV) \longrightarrow (XXXV).



Nas reações em solventes próticos com deficiência de prótons ou em um solvente aprótico pouco polar, o oxigênio da fosforila encontrada no produto origina-se de um grupo OH ou O⁻ equatorial. Nas reações em presença de grande disponibilidade de prótons o grupo OH original pode ser apical⁽¹⁶⁰⁾.

Finalmente, o intermediário fosforano trigonal bipyramidal pode sofrer isomerizações permutacionais regulares ou irregulares.

Os processos regulares ocorrem sem a quebra e formação de ligações, com a preservação de todas as relações de proximidade definidas pelo conjunto de ligações, mantido o número de coordenação, apenas em esqueletos moleculares flexíveis.

Os processos de reorganização irregulares, ao contrário dos regulares, ocorrem por quebra e formação de ligações covalentes, via intermediários que diferem dos compostos inicial e final quanto ao número de coordenação. Os processos de rearranjo irregulares dos derivados de fosforano ocorrem via espécies tetracoordenadas ou hexacoordenadas.

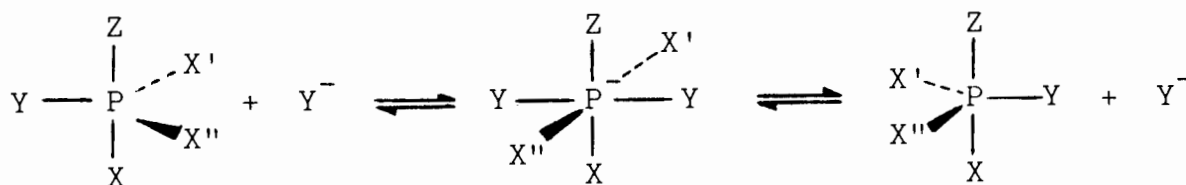
A possibilidade de isomerias de permutação irregular de intermediários oxifosforanos na hidrólise de ésteres de fosfato não deve ser omitida. Existem muitas observações experimentais que podem ser interpretadas apenas com base na isomerização irregular dos intermediários.

A catálise básica favorece processos irregulares com intermediários de número de coordenação mais altos, como no Esquema 9.

Parece que sob certas condições na hidrólise dos ésteres de

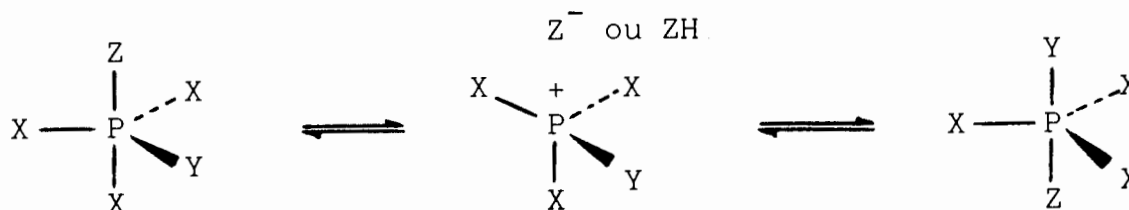
fosfato os intermediários oxifosforanos são capazes de formar intermediários hexacoordenados por adição de íons hidróxido.

ESQUEMA 9. FORMAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS HEXACOORDENADOS.



Reações com catálise térmica ou ácida são mais compatíveis com o desenvolvimento de processos irregulares via intermediários com número de coordenação mais baixos, como no Esquema 10.

ESQUEMA 10. FORMAÇÃO DE INTERMEDIÁRIOS TETRACOORDENADOS.



O envolvimento de espécies hexacoordenadas nas reações de hidrólise de ésteres de fosfato introduz uma grande complexidade na análise cinética da reação. Mesmo negligenciando a presença destas espécies os sistemas cinéticos são bastante complexos e apenas estas observações são insuficientes para justificar as regras de seleção propostas (160).

A interpretação dos dados disponíveis sobre a hidrólise dos ésteres de fosfato e compostos relacionados pode ser obtida pela aplicação das regras de seleção. Estas regras relacionam a estabilidade relativa do intermediário fosforano, o posicionamento dos ligantes na estrutura trigonal bipiramidal, a habilidade dos ligantes em agir como grupos de saída e as barreiras para as isomerizações permutacionais nas moléculas.

As regras de seleção podem ser resumidas no seguinte conjunto:

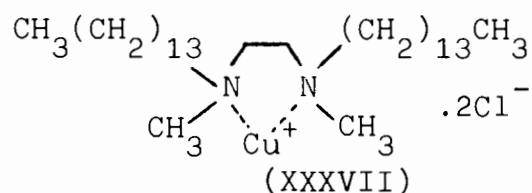
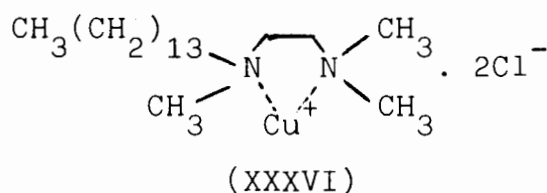
- (1) Ocorrem intermediários oxifosforados, durante o processo si multâneo de entrada e saída dos ligantes.
- (2) Vale a regra para a entrada e saída apical.
- (3) A regra de polaridade é modificada levando em conta os efeitos sobre os orbitais d e as interações ligante-ligante.
- (4) Ocorre o posicionamento equatorial dos oxo-ligantes aniônicos e o posicionamento apical ou equatorial dos grupos hidroxila no oxifosforano.
- (5) A decomposição dos oxifosforanos ocorre evitando-se a separação de cargas.
- (6) A isomerização permutacional dos oxifosforanos ocorre por processos regulares e irregulares. Os processos regulares são a pseudo-rotação de Berry (BPR) e rotações de um ou mais angulos (TR). As isomerizações permutacionais irregulares ocorrem via intermediários, ou estados de transição, com número de coordenação 6, na catálise básica, ou com número de coordenação 4, na catálise ácida ou térmica⁽¹⁶⁰⁾.

2.5.3. Estudos realizados com o PNFDF

Várias linhas de trabalho tem sido seguidas no estudo da hidrólise do para-nitrofenildifenilfosfato (PNFDF).

Menger e Tonellato, junto com seus colaboradores^(157,162,163) tem trabalhado recentemente com este substrato usando metalo micelas de cobre.

Trabalhando com complexos de CuCl_2 e N,N,N'-trimetil-N'-tetradeciletilenodiamina (XXXVI) ou de CuCl_2 e de N,N'-dimetil-N,N' ditetradeciletilenodiamina (XXXVII)

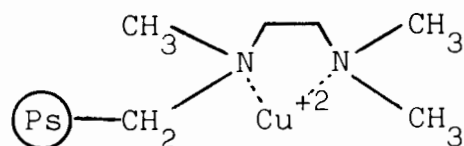
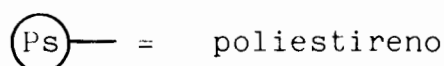


obtiveram resultados como uma velocidade de reação 8000 vezes maior em pH 6,0 do que em pH 8,0 na ausência de catalisador. Os autores consideraram uma elevação de 10^5 vezes sobre a velocidade de reação em pH 6,0, sendo ainda observado o comportamento de catalisador verdadeiro.

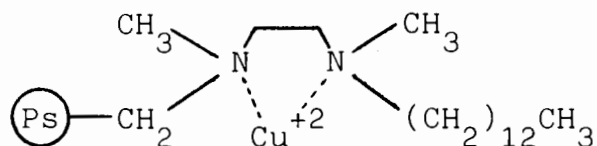
A aceleração da reação foi atribuída à soma de efeitos como a polarização do grupo P=O pelo cobre, a ligação do PNFDF na superfície micelar onde se localiza o nucleófilo OH do complexo Cu(L)(OH)^+ aproximando o ataque de uma reação intermolecular, e ao baixo pK_a da água ligada ao cobre micelar.

São apresentados, ainda, quatro tipos de polímeros construídos a partir do poliestireno (P), cobre (M) e cadeias de hidrocarbonetos com 6 (H_1) ou 14 (H_2) átomos de carbono.

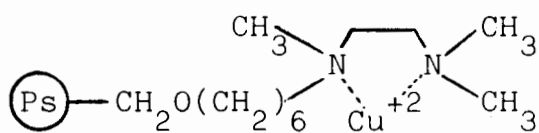
As estruturas P-M (XXXVIII), P-M- H_1 (XXXIX), P- H_2 -M (XL) e P- H_2 -M- H_1 (XLI) serviriam para unir a habilidade do cobre em catalisar reações de hidrólise dos ésteres de fosfato, com o efeito de cadeias de hidrocarboneto hidrofóbicas, que atrairiam o substrato para a superfície do polímero em uma ação similar à que ocorre nas micelas.



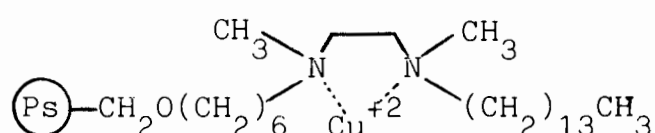
(XXXVIII)



(XXXIX)



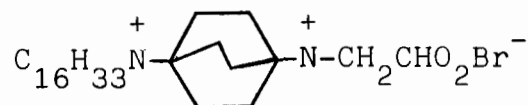
(XL)



(XLI)

Em pH 8,0, a 25°C, os resultados foram em ordem crescente de efeito catalítico $P-M < P-H_2-M < P-H_2-M-H_1$ com elevação de até 225 vezes a velocidade de reação. Embora os catalisadores poliméricos não alterem tanto a velocidade de reação como as metalomice-las, possuem vantagens de poderem ser removidos por filtração e permitirem o uso de reatores contínuos, o que não é possível com catalisadores solúveis.

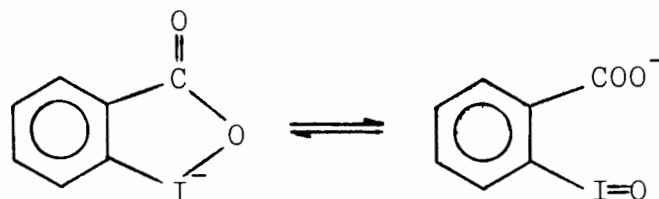
Menger⁽¹⁶³⁾ trabalhou também com um surfatante funcionalisa-do (XLII) que em pH 9,0 decompõe o éster 750 vezes mais rápido do que a reação normal.



(XLII)

Moss, Durst e outros⁽¹⁶⁴⁻¹⁷³⁾ tem trabalhado com derivados dos ácidos o-iodoso e o-iodoxibenzóicos, tanto em soluções com micelas como em sistemas com vesículas, microemulsões ou, ainda, sobre suportes.

Nestes estudos encontram-se testes em vários derivados do 1-óxido-1,2-benziodoxolol-3(1H)-one (XLIII), valência tautômera do o-iodosobenzoato, potente o-nucleofílico com efeito na presença de micelas, principalmente do cloreto de cetiltrimetilamônio em pH 8.

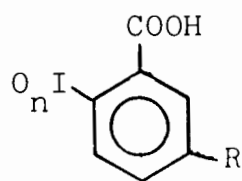


(XLIII)

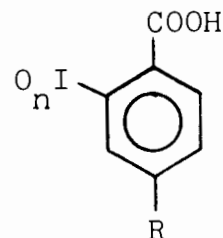
Uma série de análogos do ácido 2-iodosobenzóico (IBA) e do ácido 2-iodoxibenzóico (IBX), substituídos nas posições 4 e 5, res-pectivamente correspondentes às estruturas (XLIV) e (XLV), confor-

me o Esquema 11, foram testados em pH 8,5 na presença de CTACl.

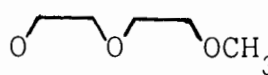
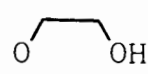
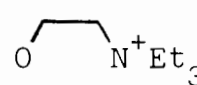
ESQUEMA 11. SÉRIE DE DERIVADOS DO IBA E IBX.



(XLIV)



(XLV)

R	n=1	n=2	R	n=1	n=2
OC_8H_{17}	2	2x	COOH	12	-
OC_4H_9	5	5x	NO_2	13	13x
$\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$	6	6x			
	7	-			
	-	8x			
	-	9x			
CH_3	10	10x			
NO_2	11	11x			

Os melhores resultados foram obtidos com os compostos 6, 5, 5x e 11. Indicando que substituintes lipofílicos na posição 5 favorecem a hidrólise do éster.

Outra série de análogos ao IBA foi preparada por substituição de grupos alquil (metil, etil, n-propil, n-pentil e n-octil) na posição 4.

As constantes de velocidade de hidrólise foram medidas em uma microemulsão com 8% de CTAB, 8% de cossurfatante 1-metil-2-pirrolidona, 4% de tolueno e 80% de tampão.

Os derivados substituídos com os grupos metil e etil apresentaram resultados de 1,5 a 1,9 vezes superiores aos do IBA não substitu

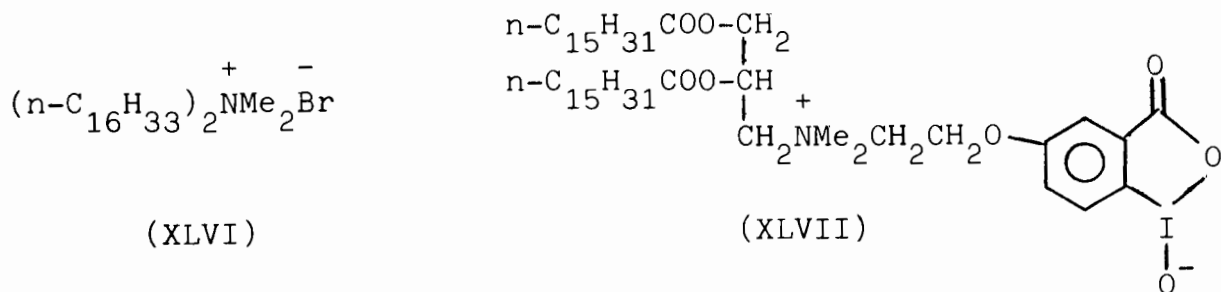
tituído.

Os derivados substituídos com grupos n-propil e n-pentil a apresentaram velocidades de reação muito reduzidas, por sua incorporação na fase oleosa dos agregados provavelmente. O derivado com o grupo n-octil não pode ser solubilizado.

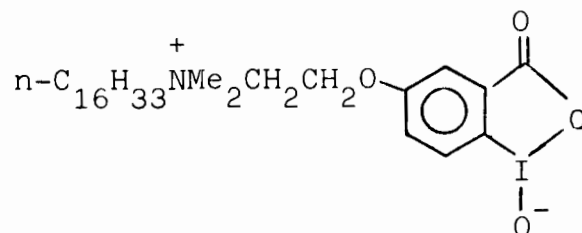
O 5-(n-octiloxi)-2-iodosobenzoato em pH 8,5, na presença de micelas de CTACl apresentou um aumento de velocidade de 1800 vezes em relação à hidrólise na solução sem catalisador.

Vesículas formadas por brometo de dihexadecildimetilamônio (XLVI) e por um surfatante iodosobenzoato funcionalizado (XLVII) comportam-se como catalisadores verdadeiros, aumentando a velocidade da reação de hidrólise em pH 8,0 cerca de 180 vezes.

As vesículas formadas por estes dois surfatantes apresentam uma maior fluidez e permeabilidade, além de uma orientação apropriada para o surfatante funcionalizado interagir com o éster.

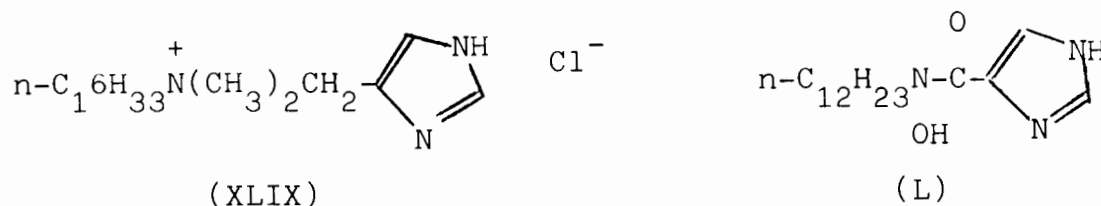


Outro tensoativo funcionalizado, o 5-(N-(n-hexadecil)-N,N-dimetil-N-(β-etiloxi)amônio)-2-iodosobenzoato (XLVIII) em micelas com o CTACl, em pH 8,0 a 25°C, aumentou a velocidade da reação em 14700 vezes em relação a velocidade da reação em micelas de CTACl.



(XLVIII)

Em seu trabalho⁽¹⁶⁶⁾ Moss menciona o efeito catalítico de surfatantes funcionalizados contendo na molécula o grupo imidazolil, correspondentes às estruturas (XLIX) e (L), que catalisam a hidrólise do PNFDF em pH moderado com parâmetros semelhantes aos obtidos com o sistema IBA/CTACl.



Outras tentativas, com o grupo o-iodosobenzoato e seus derivados ligados à superfície de compostos como a sílica, polímeros, dióxido de titânio e nylon, foram realizadas por Moss e seus colaboradores⁽¹⁷¹⁻¹⁷³⁾.

Kenley, Cristau e sua equipe^(153,174) desenvolveram estudos usando o ânion perborato (PB) do perborato de sódio, $\text{Na}^+\text{HO}_2\text{B}(\text{OH})_3^-$. Segundo os autores, o ataque nucleofílico sobre o fósforo é realizado pelo ânion perhidroxil, HO_2^- , presente em equilíbrio com o perborato.

Seus melhores resultados foram obtidos na presença de sais quaternários de amônio e de fosfônio. Aumentos de 50 a 100 vezes a velocidade de reação foram encontrados.

Burnside e Mackay^(158,175,176), juntamente com seus colaboradores, estudaram o uso de microemulsões como catalisadores na de composição do PNFDF.

Um sistema estudado era composto de n-hexano, água, CTACl como surfatante e diferentes cossurfatantes como 1-butanol, N,N-dibutilformamida e Adogen 464. Microemulsões de n-hexano, água, CTAB e 1-butanol também foram estudadas, sempre na presença de IBA como catalisador.

Microemulsões de hexadecano, água, 1-butanol como cossurfatante e diferentes surfatantes como o Brij 96 (não-iônico) e CTAB (catiônico), com a presença dos ânions hidróxido e fluoreto como nucleofílicos foram testadas.

O efeito predominante do meio organizado sobre a hidrólise dos ésteres de fosfato é eletrostático, pois apenas as microemulsões catiônicas apresentam um efeito catalítico apreciável, maior ainda quando mesmo o cossurfatante é catiônico.

É provável que o substrato seja encontrado predominantemente no interior oleoso da microgota, enquanto o reagente nucleofílico fica distribuído na camada de Stern e na região aquosa.

Quando o surfatante e o cossurfatante são catiônicos o ânion nucleofílico é atraído pelos grupos cabeça da superfície da microgota, aproximando-se mais do substrato.

Na verdade os dados obtidos para as constantes de velocidade de reação em microemulsões são inferiores aos encontrados em micelas. Como o sítio de reação em uma microemulsão corresponde à camada de Stern, a velocidade de reação é proporcional à concentração real dos reagentes nesta região. Trabalhando com um "volume de fase" efetivo, que é a fração de volume ocupada pelo surfatante, cossurfatante e óleo, foram obtidas concentrações corrigidas mais próximas das concentrações na camada de Stern. Os resultados corrigidos são comparáveis aos encontrados em soluções micelares.

Bunton e uma série de colaboradores⁽¹⁷⁷⁻¹⁸⁵⁾ vem trabalhando com a hidrólise de ésteres de fosfato desde 1969.

Um de seus trabalhos mais recentes⁽¹⁷⁷⁾ estuda a defosforilação por peróxiânions em micelas e microemulsões.

Segundo os autores a hidrólise pelo ânion hidroxila em micelas de hidróxido de cetiltrimetilamônio é inibida pela adição do ter-butilhidroperóxido, cujo ânion é um nucleofílico não eficaz e concorrente com o OH^- .

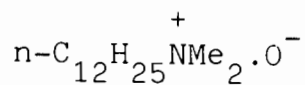
Em microemulsões de n-octano, água e cloreto de cetiltrimetilamônio os resultados são melhores com o $\text{t-BuO}_2\text{H}$ como cossurfatante do que com álcool ter-butílico.

Usando o m-cloroperóxi benzoato em microemulsões com o n-octano, água, mesilato ou benzenosulfonato de cetiltrimetilamônio e com álcool ter-butílico como cossurfatante, os resultados foram

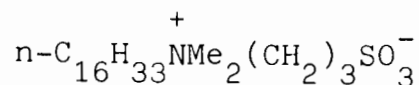
inferiores aos obtidos em soluções micelares.

Micelas de surfatantes zwitteriônicos^(178,179), como betainas, sulfobetainas e óxidos de amins, foram usados para testar os efeitos da ligação dos íons às micelas sobre a velocidade da reação.

Reações conduzidas em micelas de óxido de dodecildimetilamina (LI) e de N-hexadecil-N,N-dimetil-3-amônio-1-propanosulfonato, hexadecilsulfobetaina ou SB-16 (LII), com nucleófilos como o OH⁻, F⁻, IBA e seu 5-octiloxi derivado, indicam que o efeito micelar é relacionado ao caráter hidrofílico do ânion.



(LI)



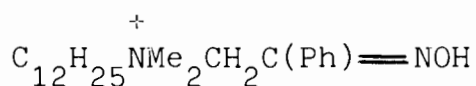
(LII)

A reatividade do íon iodosobenzoato na superfície micelar é bastante similar em micelas catiônicas e zwitteriônicas.

A situação da reação com o hidróxido é complicada pela reação entre o óxido de amina (DDMAO) e o PNFDF. Ocorre um decréscimo inicial na velocidade da reação atribuída à ligação do substrato a agregados sub-micelares, o OH⁻ liga-se fracamente às micelas zwitteriônicas completamente formadas, ocorrendo então a reação entre a fração óxido do surfatante e o substrato.

Os surfatantes que apresentam um grupo nucleofílico quimicamente ligado podem reagir diretamente com o substrato, formando os sistemas com micelas funcionais. Exemplos destes grupos reativos são o oxima, hidroxima, hidróxi, hidroperóxi, imidazol entre outros.

Comicelas de brometo de 2-hidróximino-2-feniletildimetildodecilamônio (LIII) e ácido N-fenilmiristihidroximico (LIV) com CTAB, funcionam como catalisadores eficientes na hidrólise do PNFDF^(183, 184).



(LIII)

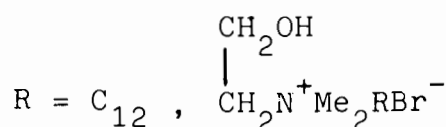


(LIV)

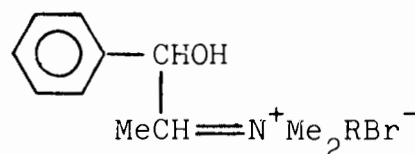
Micelas de brometo de 1-hidróxi-2-dimetilalquilamônio, com o radical alquil $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ e $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (LV), na presença do íon hidróxido, aumentam a velocidade de reação em cerca de 300 vezes em comparação com a solução sem surfatante.

A catálise e a variação de velocidade de reação com a concentração do íon hidróxido podem ser explicadas em termos da participação do íon alcóxido, nucleófilo reativo, formado em pH elevado ($\text{pK}_a \approx 12,9$ e $12,4$ respectivamente)⁽¹⁸¹⁾.

O mesmo efeito é observado em micelas de 1,1-fenilhidróxi-2-dimetilalquilamônio, com o radical alquil $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ ou $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$ (LVI)⁽¹⁸⁵⁾.



(LV)

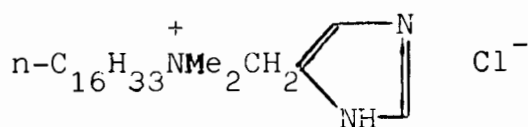


(LVI)

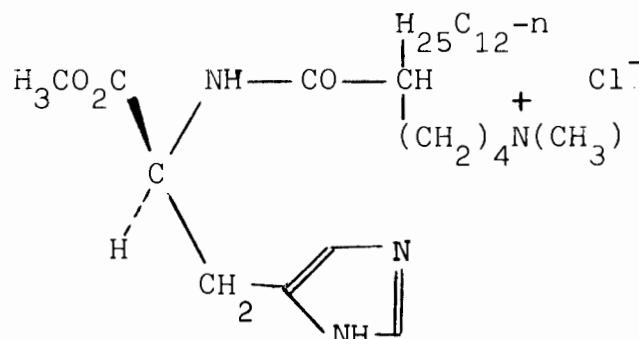
Os grupos funcionais oxima e hidroxima são ionizados em pH elevado, originando os grupos oximato e hidroximato reativos⁽¹⁸³⁾.

Micelas de 4-imidazolilmetildimetilhexadecilamônio (LVII) em pH 8,0 decompõem o éster cerca de 400 vezes mais rápido do que micelas de CTACl⁽¹⁸⁶⁾.

O surfatante cloreto de [5-[(α -N+L-histidinil metil éster) carbonil] n-heptadecil]trimetilamônio (LVIII) elevou a velocidade da reação em 95 vezes.

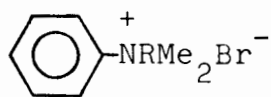


(LVII)

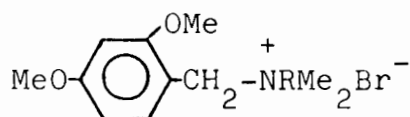


(LVIII)

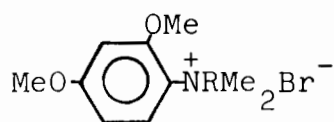
Micelas de tensoativos que apresentam a concentração micelar crítica mais baixa, assim como uma interação mais favorável com o substrato, como o brometo de fenilcetildimetilamônio (LVIX), o brometo de 2,4-dimetóxi benziletilcetildimetilamônio (LX) e o brometo de 2,4-dimetóxi fenilcetildimetilamônio (LXI), são mais efetivos do que o CTAB como catalisadores da reação de hidrólise do éster PNFDF⁽¹⁸⁸⁾.



(LIX)



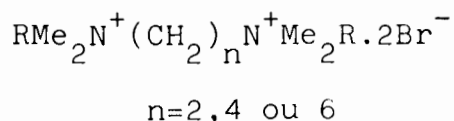
(LX)



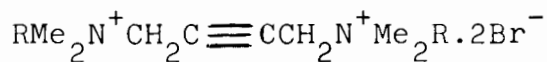
(LXI)

R=hexadecil

O mesmo efeito ocorre em micelas de tensoativos dicatiônicos derivados de etano-, butano- ou hexanoaminas (LXII) ou de butinoaminas (LXIII)



(LXII)



(LXIII)

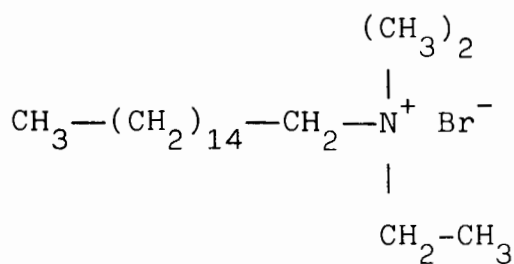
Os primeiros estudos do efeito de micelas sobre a reação dos íons hidróxido e fluoreto com o PNFDF foram realizados por Bunton (182), testando tensoativos aniônicos como o sódio lauril sulfato (NaLS), não-iônicos como o dinonilfenol etoxilado (Igepal) e catiônicas como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).

As micelas catiônicas apresentaram um forte efeito catalítico enquanto as micelas aniônicas inibiram a reação. Evidenciando, nes

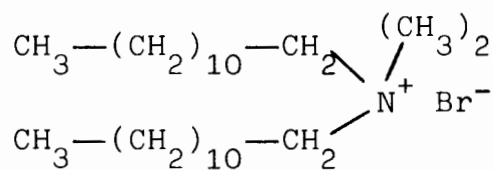
te último caso, a repulsão eletrostática entre os ânions reativos e a superfície aniônica da micela que contém o substrato.

Em outro trabalho⁽¹⁸⁰⁾ foram estudados também o mesilato, o sulfato e o cloreto de hexadeciltrimetilamônio.

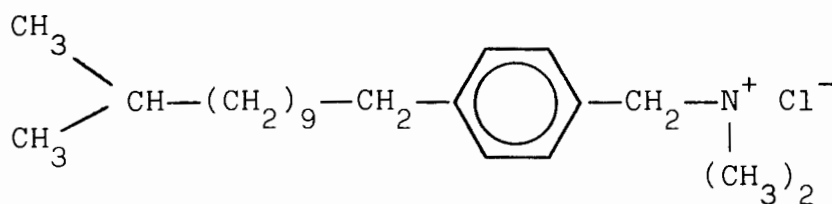
Dani⁽¹⁸⁸⁾ estudou surfatantes como o brometo de hexadeciltrimetilamônio (LXIV), o brometo de dilaurildimetilamônio (LXV) e o cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (LXVI).



(LXIV)



(LXV)



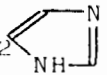
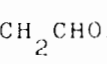
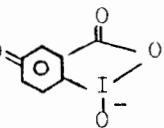
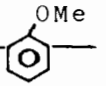
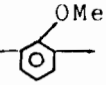
(LXVI)

O brometo de dilaurildimetilamônio tem maior efeito catalítico, pois as duas cadeias de hidrocarboneto fazem com que a agregação ocorra a concentrações mais baixas, favorecendo a incorporação do substrato.


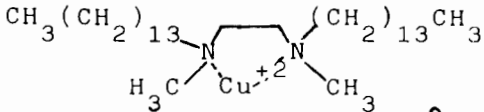
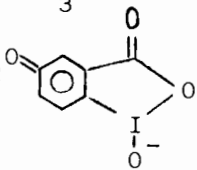
No caso do cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio ocorre uma competição maior entre os íons cloreto e hidróxido pela superfície da micela, do que entre os íons brometo e hidróxido, diminuindo a sua eficiência como catalisador.

A Tabela XI resume alguns resultados de constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a reação de hidrólise do éster p-nitrofenildifenilfosfato, obtidas em sistemas com micelas, micelas funcionais, vesículas e microemulsões.

TABELA XI. RESULTADOS DE CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF EM VÁRIAS CONDIÇÕES.

Condição	Surfatante (M.10 ⁴)	k _p (s ⁻¹ .10 ²)	Ref.
água pH 8,0	-	0,000925	185
água pH 9,0	-	0,00109	163
CTACl, NaOH 0,01M	20	0,018	168
n-C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ Me ₂ CH ₂  Cl ⁻ , NaOH 0,01M	20	0,37	186
CTAB/1-BuOH/hexadecano/60%H ₂ O, NaOH 0,03M		0,38	176
C ₁₀ H ₂₁ Me ₃ N ⁺ Br ⁻ , NaOH 0,01M	750	0,52	186
CTACl/t-BuO ₂ H/n-octano/80%H ₂ O, KOH 0,01M		0,77	177
C ₁₆ H ₃₃ N ⁺  N ⁺ CH ₂ CHOBr, pH 9,0	30	0,82	163
C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ Me ₂ (CH ₂) ₃ SO ₃ ⁻ , NaOH 0,01M	100	0,9	179
C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Me ₂ O ⁻ , NaOH 0,01M	100	1,2	179
CTAB/ n-C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₂ CH n-C ₁₅ H ₃₁ COOCH ₂ N ⁺ MeCH ₂ CH ₂ O 		1,43	167
C ₁₅ H ₂₅ Me ₃ N ⁺ Br ⁻ , NaOH 0,01M	150	1,65	181
Poliestireno-metalomicela Cu ⁺²	100Cu ⁺²	4,2	157
C ₁₀ H ₂₁ Me ₂ N ⁺ CH(Me)CH(Ph)OHBr ⁻	180	4,8	185
MeO  CH ₂ N ⁺ C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ Br ⁻ , NaOH 0,01M	5	5,6	62
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ (CH ₂) ₂ N ⁺ Me ₂ C ₁₆ H ₃₃ 2Br ⁻	0,5	7,2	62
CTA(SO ₄) _{1/2} , NaOH 0,01M	10	8,0	180
CH ₃ CH ₃ (CH ₂) ₁₁ (Ph)CH ₂ Me ₃ N ⁺ , NaOH 0,01M		8,71	188
MeO  N ⁺ C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ Br ⁻ , NaOH 0,01M	12	11,4	183

continuação

	(M.10 ⁴)	(s ⁻¹ .10 ²)	Ref.
 -N ⁺ C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ Br ⁻ , NaOH 0,01 M	10,0	11,7	183
C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ N ⁺ Br ⁻ , NaOH 0,01 M	15,0	12,4	62
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ EtN ⁺ Br ⁻ , NaOH 0,01 M		12,2	188
C ₁₂ H ₂₅ Me ₂ N ⁺ CH(Me)CH(Ph)OHBr ⁻ , NaOH 0,01M 50		12,8	185
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ (CH ₂) ₆ N ⁺ Me ₂ C ₁₆ H ₃₃ 2Br ⁻ , 0,01M 3		13,5	62
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ (CH ₂) ₄ N ⁺ Me ₂ C ₁₆ H ₃₃ 2Br ⁻ , 0,01M 2		14,5	62
C ₁₃ H ₂₇ CON(Ph)OH 1:5 CTAB, NaOH 0,01 M		16	187
CTAOH, pH 12	90	23	55
Poliestireno/H ₂ /M/H ₁	10Cu ⁺²	27	157
C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Me ₂ CH ₂ C(Ph)=NOH/CTAB, NaOH 0,01M		37	183
C ₁₂ H ₂₅ Me ₂ N ⁺ CH ₂ CH ₂ OHBr ⁻ , NaOH 0,01M	120	40,1	181
Poliestireno/H ₂ /M	10Cu ⁺²	43	157
 CH ₃ (CH ₂) ₁₃ N(CH ₃)(CH ₂) ₁₃ CH ₃ .2Cl ⁻ (M)	84,5	68,2	157
C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ Me ₂ CH ₂ CH ₂ O-  /CTACl	40	114	170
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ CH ₂ CH ₂ OHBr ⁻ , NaOH 0,01M	20	150	181

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Metodologia utilizada

3.1.1. Materiais

O substrato p-nitrofenildifenilfosfato foi obtido do Prof. Fred Menger, Universidade de Emory, Atlanta, Georgia, USA.

O brometo de cetiltrimetilamônio foi fornecido pela Aldrich Chemical Co, Milwaukee, Wisconsin, USA. O produto comercial foi re cristalizado duas vezes a partir do etanol e secado a vácuo na pre sença de P_2O_5 .

O dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolinio foi obtido da Chem Service Ind., West Chester, Pensilvânia, USA.

Os solventes dimetilsulfóxido e dimetilformamida foram fornecidos pela E. Merck, Darmstadt, Alemanha, e usados sem purificação adicional.

O hidróxido de sódio foi fornecido pela Merck do Brasil, Rio do Janeiro, Brasil, em grau puríssimo para análise, sob a forma de pastilhas e empregado como recebido.

A água usada nas soluções foi deionizada e bidestilada.

3.1.2. Preparação das soluções

As soluções aquosas de tensoativos para medidas de tensão su perficial foram preparadas a partir da solução estoque recente de DEHIES 0,1 ou 0,01 M, em balões volumétricos de 10 ml, usando téc nicas de volumetria.

As soluções com cossolvente foram preparadas a partir do sol vente puro e das soluções estoque de CTAB ou DEHIES 0,1 ou 0,01 M, transferindo para balões volumétricos de 10 ml, os volumes adequados de solvente, solução de tensoativo e água para a composição.

Para as medidas cinéticas as soluções aquosas foram preparadas a partir das soluções estoque de CTAB 0,1 ou 0,01 M ou de DEHIES

0,1 ou 0,01M e de hidróxido de sódio 0,1M. Assim como nos outros ensaios, cada solução é preparada em um balão volumétrico de 10 ml por meio das técnicas usuais de volumetria.

As soluções de cossolvente foram preparadas a partir do solvente puro e das soluções estoque de CTAB 0,1 ou 0,01M ou de DEHIES 0,1 ou 0,01M e de hidróxido de sódio 0,1M, transferindo para o balão volumétrico de 10 ml os volumes adequados de solvente, solução de tensoativo, hidróxido de sódio e água para obter a composição desejada.

No caso particular das soluções com 90% de cossolvente foi necessário utilizar soluções estoque mais concentradas, partindo-se de soluções de CTAB e DEHIES 0,5M e de hidróxido de sódio 1M.

A solução padrão de hidróxido de sódio 1,0M, a partir da qual foram obtidas as soluções estoque da base, foi preparada a partir de pastilhas da base e água deionizada e bidestilada, tendo sido armazenada em frasco de polietileno vedado para prevenir a contaminação e a formação de carbonatos.

3.1.3. Determinação da concentração micelar crítica (CMC) e dos parâmetros termodinâmicos de micelização

As medidas de tensão superficial das soluções foram executadas com um tensiômetro semi-automático Fisher Modelo 21, com um recipiente termostatizado para colocação de amostra, usando um anel de platina-irídio com 5,980 cm de circunferência média.

Após a preparação das soluções, a partir de soluções de estoque recentes, as mesmas foram mantidas em um banho termostatizado, com controle automático de temperatura com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, por 30 minutos na temperatura desejada, antes do início das leituras.

Com uma bomba recirculava-se água entre o banho termostático e o compartimento em que a placa de Petri com a amostra era colocada para a medida da tensão superficial.

Para cada conjunto de soluções foram realizadas medidas a 25 e 40°C , sempre iniciadas com a calibração do aparelho com água deio

nizada e bidestilada. Cada solução foi transferida para a placa de Petri, com cerca de 5 cm de diâmetro, colocada no recipiente termostaticado do aparelho e então realizadas três leituras da tensão superficial da solução. As medidas foram realizadas em ordem crescente de concentração do surfatante em cada temperatura. Para reduzir erros por evaporação da solução a 40°C, cada solução foi empregada uma única vez.

A média aritmética dos valores de tensão superficial obtidos foi utilizada para a obtenção dos gráficos. Para a determinação da concentração micelar crítica trabalhamos com gráficos do logaritmo da tensão superficial versus concentração, que forneciam o ponto de inflexão mais nítido. A CMC assim obtida está indicada nos gráficos das Figuras 37 a 44.

Para uma dada temperatura, a variação da energia livre de micelização, ΔG_m° , e a concentração micelar crítica, CMC, estão relacionadas pela seguinte equação:

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln CMC \quad (\text{LIV})$$

A relação de Van't Hoff permite obter, a partir dos valores de CMC em diferentes temperaturas, a variação de entalpia de micelização, ΔH_m° , em torno de uma dada temperatura T:

$$\Delta H_m^\circ = \frac{R d(\ln CMC)}{d(1/T)} \quad (\text{LV})$$

Colocando-se em um gráfico o logaritmo da CMC versus o inverso da temperatura correspondente, obtemos a variação da entalpia de micelização multiplicando o coeficiente angular da reta obtida pela constante dos gases R.

A variação de entropia de micelização, ΔS_m° , para uma temperatura, foi obtida a partir dos valores de variação de energia livre e de entalpia de micelização, usando-se a relação:

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T \Delta S_m^\circ \quad (\text{LVI})$$

Os valores experimentais de CMC contém um erro médio de $\pm 1,0 \times 10^{-5}$ M. Portanto, os valores de ΔG_m° , calculados a partir destes valores de CMC, contém um erro de aproximadamente $\pm 0,02$ kcal/mol. Conseqüentemente, o erro nos valores obtidos para ΔS_m° é de cerca de $\pm 0,30$ u.e.

3.1.4. Determinação das constantes de velocidade e dos parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação

A hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato foi estudada espectrofotometricamente, medindo-se a velocidade de formação do íon p-nitrofenóxido a 4030 Å. Foi usado um espectrofotômetro de feixe duplo Varian Modelo DMS-80, com o compartimento de porta-cubetas termostatizado.

Após a preparação das soluções, as mesmas foram mantidas em um banho termostatizado, com controle automático de temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$, por 20 minutos na temperatura desejada, antes do início das leituras. Com uma bomba recirculava-se água entre o banho termostático e o compartimento porta-cubetas do espectrofotômetro, de modo a manter a mesma temperatura constante também neste último.

Um volume de 3 ml da solução em estudo foi colocado na cubeta de reação e na de referência. Após atingido o equilíbrio térmico introduzia-se 20 μl da solução do substrato na cubeta de reação com o auxílio de uma micro-seringa. Durante a adição do substrato foi usado um bastão plástico para agitar e homogeneizar a solução. O aparecimento do íon p-nitrofenóxido corresponde ao desenvolvimento de uma cor amarela na solução, portanto a um incremento na absorvância com o tempo.

Foi registrada a variação de absorvância (A_t) com o tempo até ser atingido um valor máximo e constante (A_∞). A reação foi acompanhada por no mínimo três meias-vidas do substrato e as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) foram calculadas a partir de gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus o tempo de reação.

As constantes de velocidade de segunda ordem (k_2) foram calculadas dividindo-se o valor da constante de pseudo-primeira ordem pela concentração do íon hidróxido presente na solução:

$$k_2 = \frac{k_Y}{[\text{OH}^-]} \quad (\text{LVII})$$

As constantes de velocidade obtidas a partir do gráfico de $\ln (A_\infty - A_t)$ versus tempo são denominadas de pseudo-primeira ordem pelo fato de terem sido determinadas em soluções com um largo excesso do íon hidróxido.

Para uma reação bimolecular do tipo



a velocidade de reação depende da concentração de dois reagentes:

$$\frac{d(\text{Produto})}{dt} = k [A] [B] \quad (\text{LVIII})$$

quando $[B] \gg [A]$, podemos considerar $[B]$ aproximadamente constante, ficando a expressão (LVIII) reduzida para:

$$\frac{d(\text{Produto})}{dt} = k_Y [A] \quad (\text{LIX})$$

onde k_Y é a chamada constante de pseudo-primeira ordem.

Os parâmetros de ativação foram determinados a partir de constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem medidas a 15, 25 e 35°C.

A energia de ativação de Arrhenius pode ser obtida a partir do gráfico do logaritmo da constante de pseudo-primeira ordem versus o inverso da temperatura absoluta, que origina uma reta cujo coeficiente angular tem o valor de $-(E_a/R)$ (189).

$$\ln k_Y = \ln A - (E_a/R)(1/T) \quad (\text{LX})$$

A entalpia de ativação foi determinada usando-se a equação:

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (\text{LXI})$$

A entropia de ativação foi obtida, em uma dada temperatura, com a relação:

$$\Delta S^\ddagger = 2,303R [\log k_Y - \log (k'/h) - \log T + E_a/(2,303 RT)] \quad (\text{LXII})$$

onde:

k_Y é a constante experimental na temperatura T,
 k' é a constante de Boltzmann = $1,38 \times 10^{-16}$ erg/grau,
 h é a constante de Planck = $6,625 \times 10^{-27}$ erg.s ,
 R é 1,987 cal/mol.K .

Esta equação é empregada usualmente sob a forma⁽¹⁹⁰⁾:

$$\Delta S^\ddagger = 4,576 (\log k_Y - 10,753 - \log T + E_a/4,576 T) \quad (\text{LXIII})$$

A energia livre de ativação foi calculada a partir da equação:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (\text{LXIV})$$

A avaliação da influência dos erros experimentais sobre os parâmetros de Arrhenius pode ser feita considerando o estudo em duas temperaturas para maior simplicidade⁽¹¹⁷⁾.

Neste caso a energia de ativação será dada por:

$$E_a = \frac{R T_1 T_2 \ln (k_2/k_1)}{T_2 - T_1} \quad (\text{LXV})$$

Assumindo que as temperaturas e especialmente as diferenças de temperaturas sejam conhecidas com boa precisão e indicando a precisão

das medidas, ou os erros, das constantes de velocidades k_2 e k_1 como $\pm r_2$ e r_1 , respectivamente. Lembrando que r_2/k_2 e r_1/k_1 são pequenos se comparados com a unidade, podemos escrever a energia de ativação como:

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln(k_2/k_1)}{T_2 - T_1} \pm \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} [(r_2/k_1)^2 \pm (r_1/k_2)^2]^{1/2} \quad (\text{LXVI})$$

onde o segundo termo é o erro estatístico em E_a .

Para o intervalo de temperatura entre 15 e 35°C e erros em k_1 e k_2 da ordem de 5%, o erro estatístico resultante em E_a é da ordem de $\pm 885 \text{ cal.mol}^{-1}$.

A mesma análise aplica-se diretamente à entropia de ativação, neste caso o erro corresponde ao último termo da equação:

$$\Delta S^\ddagger = \frac{RT_2 \ln k_2 - RT_1 \ln k_1}{T_2 - T_1} - R \left(\ln \frac{kT}{h} + 1 \right) \pm \frac{R}{T_2 - T_1} (T_2 r_2/k_2)^2 + (T_1 r_1/k_1)^2 \quad (\text{LXVII})$$

Desta forma, para um erro de 5% em k_1 e k_2 e para o intervalo de temperatura entre 15 e 35°C, o erro estatístico em ΔS^\ddagger será da ordem de $\pm 2,3$ u.e.

3.2. Execução das experiências

Na primeira série de experiências foram determinados os perfis de velocidade de hidrólise em função da concentração de CTAB, em diferentes concentrações de hidróxido de sódio e em diferentes porcentagens em volume de dimetilsulfóxido.

Nos experimentos com hidróxido de sódio 0,010M aquoso e em diferentes concentrações de cossolvente, realizados a 25°C, na concentração de tensoativo correspondente ao máximo do perfil de velocidades, foi determinado o espectro do íon p-nitrofenóxido naquelas condições.

Para a obtenção do perfil de velocidade, em cada concentração de hidróxido de sódio e em cada porcentagem em volume de DMSO foi variada a concentração de CTAB.

Nos experimentos realizados em três temperaturas foram realizadas medidas da constante de velocidade em duplicata, na concentração de surfatante que corresponde ao máximo de velocidade no perfil determinado a 25°C. Os dados obtidos serviram para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos de ativação.

A Tabela XII contém a listagem dos experimentos da primeira série.

TABELA XII. EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE DO PNFDF EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CTAB, NaOH E DMSO, EM VÁRIAS TEMPERATURAS.

Experimento	Concentração de NaOH (M)	Porcentagem em volume de DMSO	Temperaturas (°C)
1.1	0,002	0	25
1.2	0,005	0	25
1.3	0,010	0	15, 25 e 35
1.4	0,020	0	25
1.5	0,010	10	15, 25 e 35
1.6	0,010	20	25
1.7	0,010	30	25
1.8	0,010	40	25
1.9	0,010	50	25
1.10	0,010	60	25
1.11	0,010	70	25
1.12	0,010	80	25
1.13	0,010	90	15, 25 e 35

Na segunda série de experimentos foram determinados a CMC e os parâmetros termodinâmicos de micelização para o DEHIES em solução aquosa e em soluções com diferentes porcentagens em volume de DMSO como cossolvente.

A segunda série de experimentos pode ser vista na Tabela número XIII.

TABELA XIII. MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM MEIO AQUOSO E ÁGUA/DMSO A 25 E 40°C.

Experimento	Porcentagem em volume de DMSO	Temperaturas (°C)
2.1	0	25 e 40
2.2	10	25 e 40
2.3	20	25 e 40
2.4	30	25 e 40
2.5	40	25 e 40
2.6	50	25 e 40
2.7	60	25 e 40
2.8	70	25 e 40

Na terceira série de experimentos foram determinados os perfis de velocidade para o DEHIES em diferentes concentrações de NaOH e porcentagens em volume de DMSO. Para cada concentração de NaOH e cada porcentagem em volume de DMSO fixadas, foi variada a concentração de DEHIES.

Nos experimentos realizados em três temperaturas foram realizadas medidas da constante de velocidade em duplicata, na concentração que corresponde ao máximo no perfil de velocidades determinado a 25°C, para o cálculo dos parâmetros termodinâmicos de ativação.

Os experimentos da terceira série encontram-se na Tabela XIV.

TABELA XIV. EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE DO PNFDF EM FUNÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE DEHIES, NaOH E DMSO, EM VÁRIAS TEMPERATURAS.

Experimento	Concentração de NaOH (M)	Porcentagem em volume de DMSO	Temperaturas (°C)
3.1	0,002	0	25
3.2	0,005	0	25
3.3	0,010	0	15, 25 e 35
3.4	0,020	0	25
3.5	0,030	0	25
3.6	0,010	10	15, 25 e 35
3.7	0,010	30	25
3.8	0,010	60	25
3.9	0,010	90	15, 25 e 35

Na série IV foram realizados experimentos de determinação do perfil de velocidade de hidrólise, em uma concentração fixa de hidróxido de sódio, sem a presença de tensoativos, variando apenas a porcentagem em volume de DMSO no meio reacional. Também foram realizados perfis de velocidade versus porcentagem em volume de DMSO, na presença de uma concentração fixa de cada um dos tensoativos, CTAB e DEHIES, correspondente ao máximo do perfil de velocidades para a hidrólise realizada em meio aquoso.

A Tabela XV apresenta os experimentos da quarta série.

TABELA XV. EXPERIMENTOS DE HIDRÓLISE DO PNFDF EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM EM VOLUME DE DMSO NO MEIO, SEM TENSOATIVO E NA PRESENÇA DE CONCENTRAÇÕES FIXAS DE CTAB OU DEHIES.

Experimento	NaOH (M)	DMSO (%V)	CTAB (M x 10 ⁴)	DEHIES (M x 10 ⁴)	Temperaturas (°C)
4.1	0,010	10 a 90	0	0	25
4.2	0,010	10 a 90	20	0	25
4.3	0,010	10 a 90	0	15	25

Na série de experimentos número V foram realizadas determinações de perfis de velocidade com o cossolvente DMF, em uma concentração fixa de hidróxido de sódio e para diferentes frações molares de DMF, na presença de CTAB.

Na série V foram usadas as mesmas condições propostas para a série III, de modo que os resultados obtidos pudessem ser comparados aos obtidos com o cossolvente DMSO.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Constantes e perfis de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise alcalina do PNFDF, com e sem CTAB, em meio aquoso

Na Figura 17 encontra-se o gráfico de absorvância versus tempo para a hidrólise alcalina do PNFDF a 25°C, na presença de CTAB em meio aquoso. Na Figura 18 encontra-se o gráfico com os valores de $\ln(A_{\infty} - A_t)$ versus tempo, obtido a partir dos dados retirados do gráfico da Figura 17.

O gráfico da Figura 18 foi utilizado para o cálculo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) de acordo com o método proposto por Guggenheim. O valor da constante de velocidade de primeira ou pseudo-primeira ordem é obtido diretamente do coeficiente angular da reta obtida com a representação do logaritmo da variação da absorvância, $\ln(A_{\infty} - A_t)$, em função do tempo.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_p) e de segunda ordem (k_2) para a hidrólise alcalina do PNFDF a 25°C, em diferentes concentrações de NaOH, encontram-se na Tabela XVI e correspondem ao gráfico da Figura 19.

Verifica-se uma relação linear entre a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e a concentração de íon hidróxido, para uma dada concentração de tensoativo. Considerados o PNFDF e o íon hidróxido a reação é praticamente de segunda ordem, como pode ser visto nos valores da constante de segunda ordem na Tabela XVI.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_p) e de segunda ordem (k_2) para a hidrólise do éster de fosfato em meio aquoso, na presença de hidróxido de sódio, em diferentes concentrações de CTAB, encontram-se nas Tabelas XVII a XX. Os perfis de velocidade em função da concentração de tensoativo, para cada concentração de NaOH testada, podem ser vistos na Figura 20.

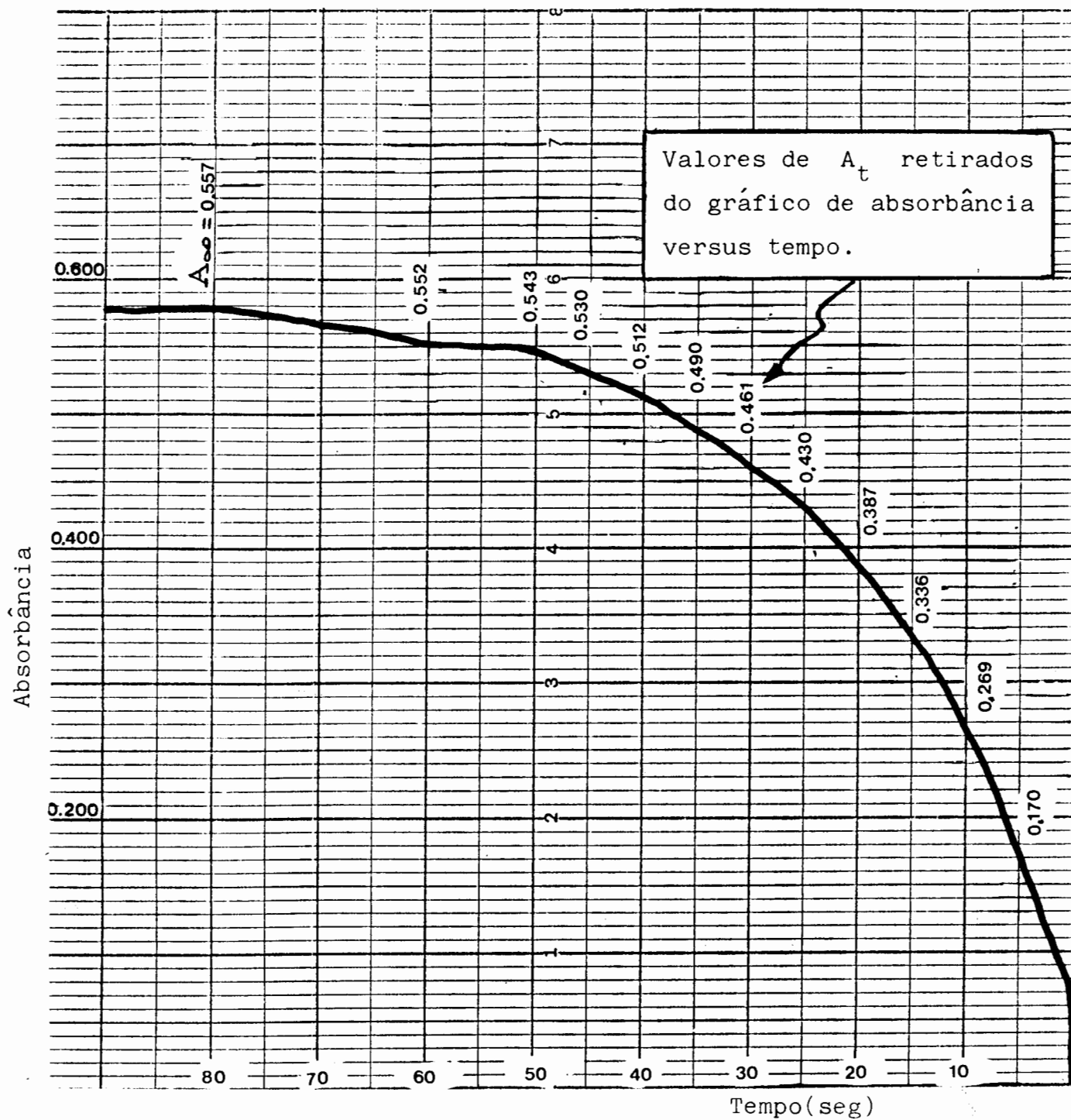


FIGURA 17. GRÁFICO DE ABSORBÂNCIA VERSUS TEMPO PARA A HIDRÓLISE DO PNDF A 25°C EM NaOH 0,005 M E 25×10^{-4} M CTAB.

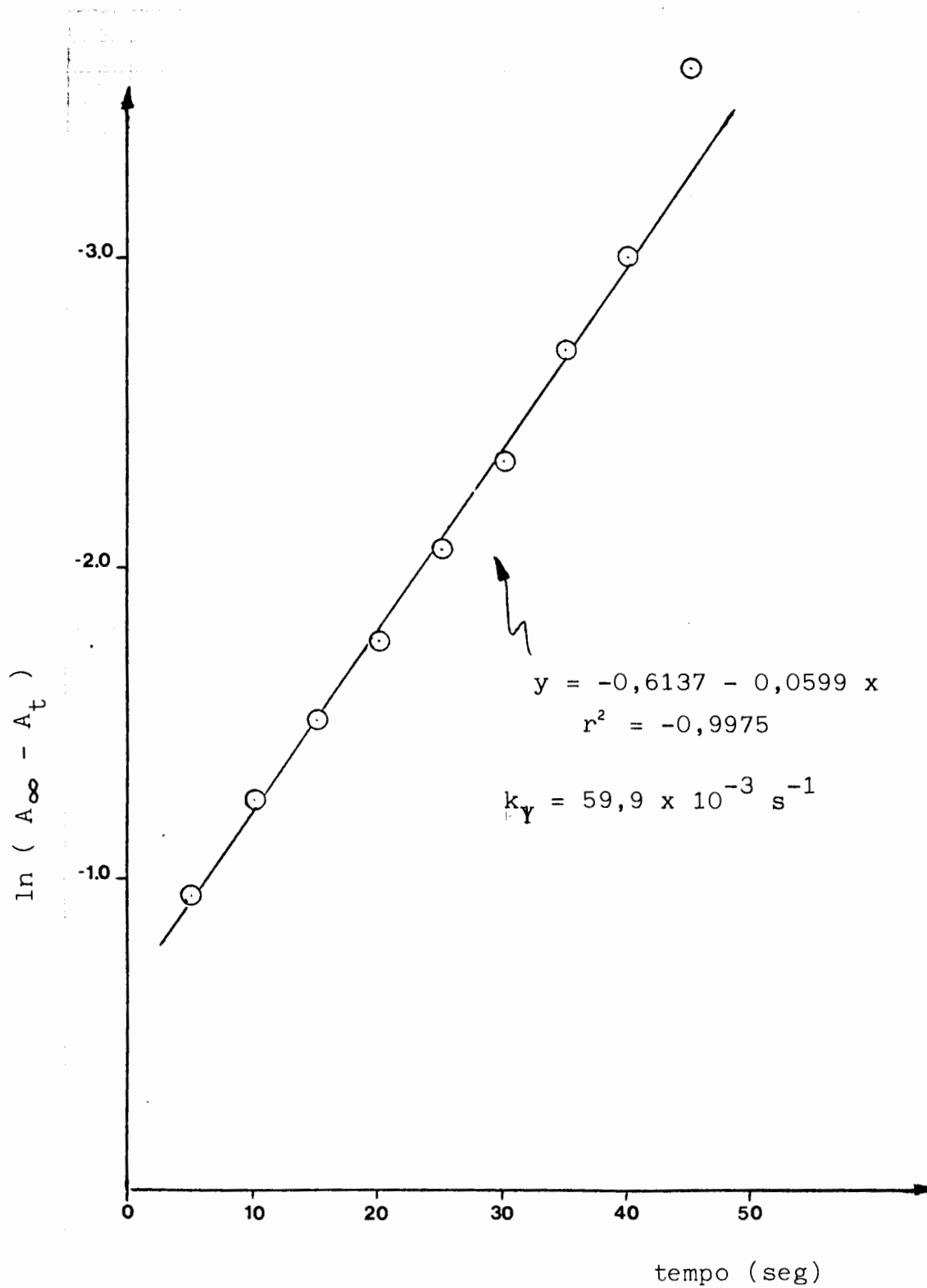


FIGURA 18 . DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (k_Y) PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF EM NaOH 0,005 M E CTAB 25×10^{-4} M A 25°C.

TABELA XVI . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO.

Concentração de NaOH (M)	k_1 ($\text{seg}^{-1} \times 10^3$)	k_2 ($\text{seg}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
0,002	0,60	0,30
0,005	0,80	0,16
0,010	1,60	0,16
0,020	2,60	0,13

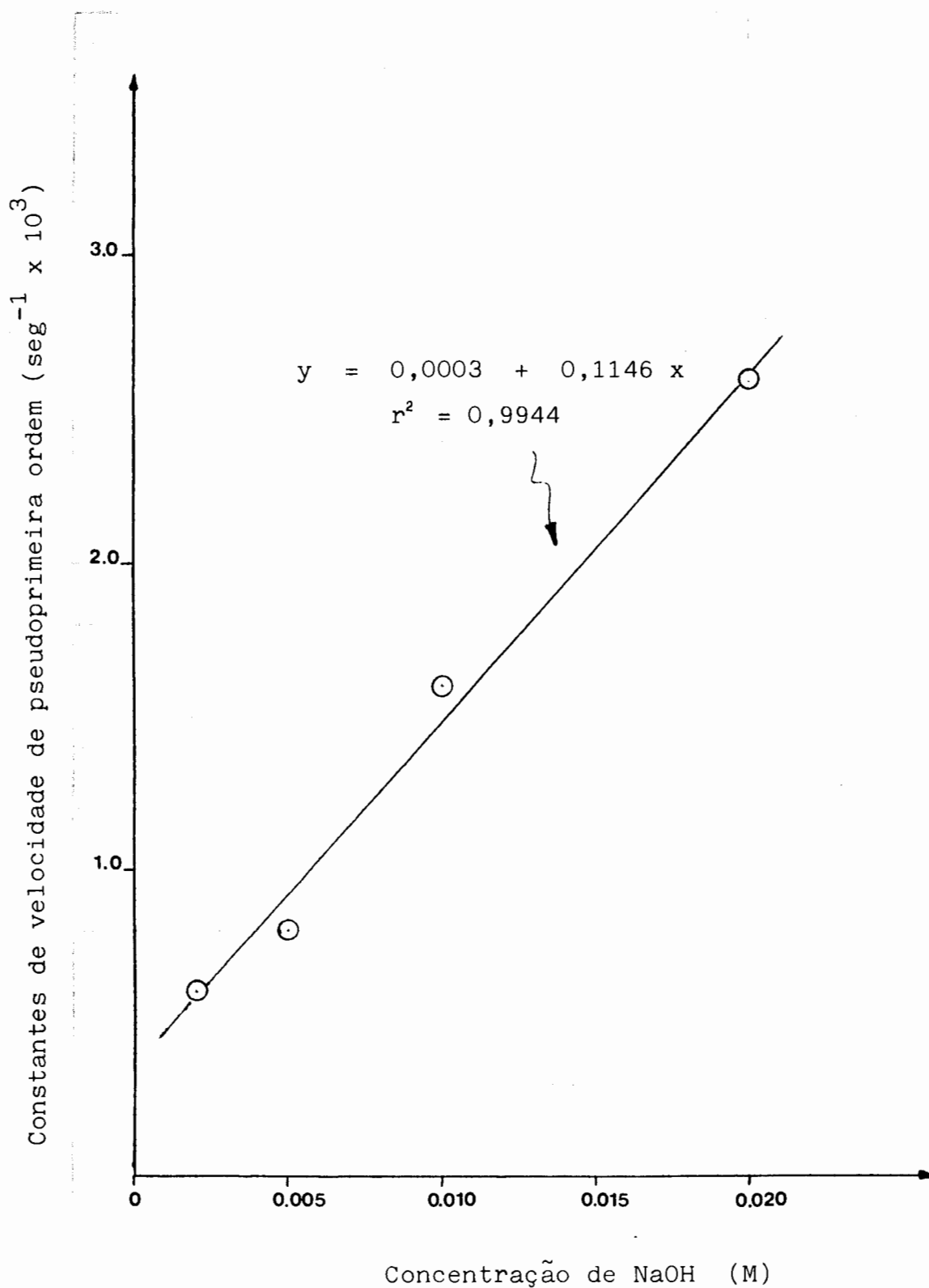


FIGURA 19 . GRÁFICO DE CONSTANTES DE VELOCIDADE VERSUS CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM MEIO AQUOSO.

TABELA XVII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,002 M NA PRESENÇA DE CTAB.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k ₁ (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	10,3	5,15
10	24,8	12,40
15	22,4	11,20
18	25,5	12,75
20	26,4	13,20
25	22,2	11,10
30	22,2	11,10
40	20,4	10,20
50	17,9	8,95
60	16,0	8,00
80	12,3	6,15
100	9,8	4,90

TABELA XVIII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,005 M NA PRESENÇA DE CTAB.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k ₁ (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
1	0,9	0,18
5	14,0	0,28
10	53,9	10,78
15	71,0	14,20
18	55,1	11,02
20	70,4	14,08
25	59,9	11,98
30	48,4	9,68
40	46,5	9,30
50	34,5	6,90
60	31,1	6,22
80	21,9	4,38
100	21,5	4,30

TABELA XIX . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_1 (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
1	2,2	0,22
5	61,1	6,11
10	116,3	11,63
15	101,8	10,18
18	120,9	12,09
20	102,1	10,21
25	105,5	10,55
30	89,5	8,95
40	76,6	7,66
50	62,8	6,28
60	59,0	5,90
80	51,1	5,11
100	46,9	4,69
150	40,3	4,03
200	34,1	3,41
300	23,0	2,30

TABELA XX . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,020 M NA PRESENÇA DE CTAB.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_1 (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
1	6,1	0,31
5	116,8	5,84
10	175,6	8,78
15	190,0	9,50
18	195,8	9,79
20	199,0	9,96
25	189,0	9,45
30	162,2	8,11
40	162,9	8,15
50	131,6	6,58
60	145,6	7,28
80	121,1	6,08
100	86,4	4,32

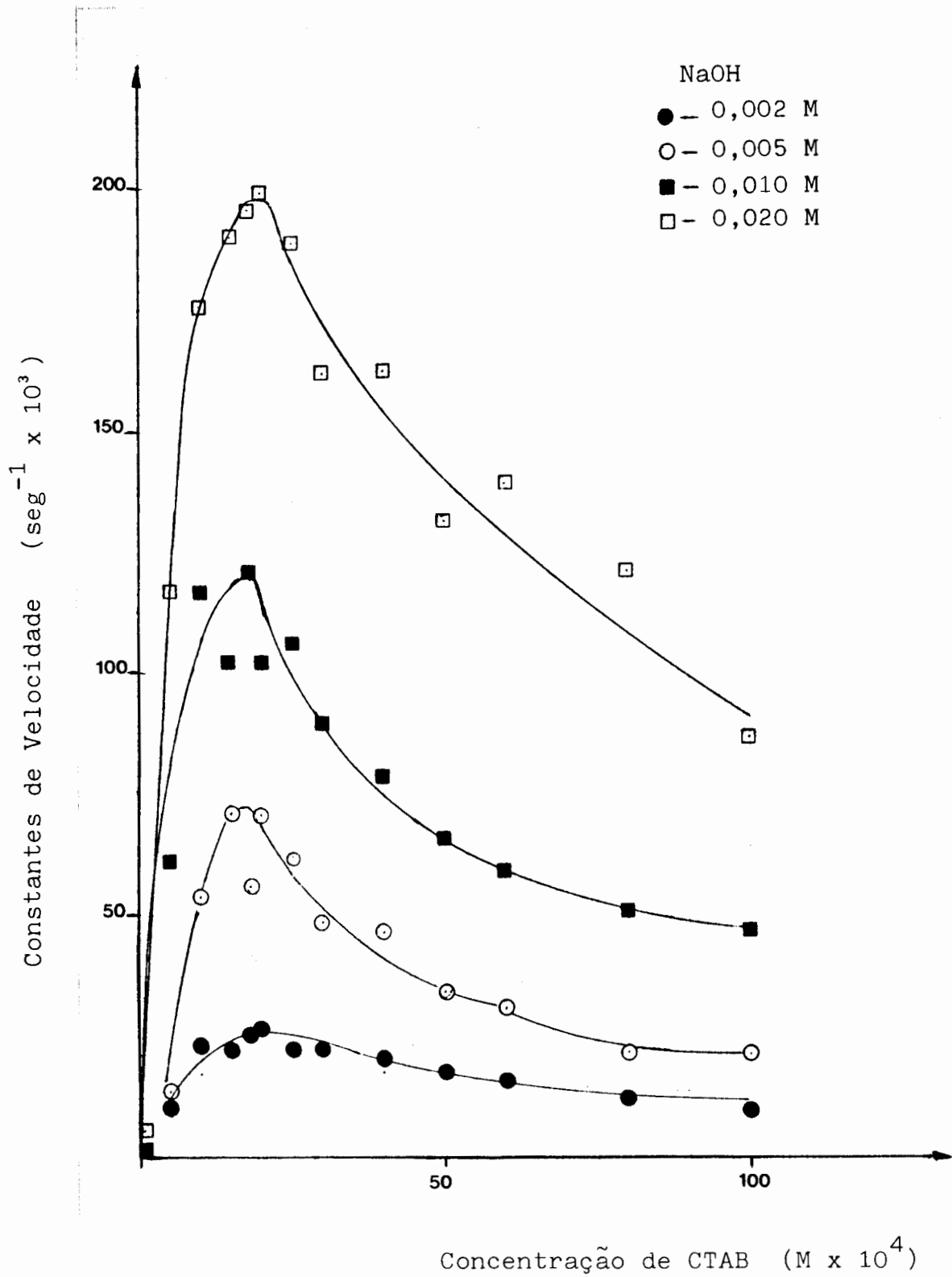


FIGURA 20 . GRÁFICO DOS PERFIS DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA PRESENÇA DE CTAB.

Verifica-se que a adição do surfatante ao meio reacional aumenta a velocidade de decomposição do éster de fosfato. Basicamente este efeito sobre a velocidade de reação pode ser atribuído a interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o substrato e o agregado micelar, a interações entre a superfície das micelas e as espécies iônicas envolvidas na reação e a alterações na estrutura do solvente que cerca a micela.

Usando simplesmente considerações eletrostáticas é possível entender que a presença das micelas catiônicas no meio reacional aumente a velocidade de reação entre o ânion hidróxido e o substrato neutro incorporado na micela.

A medida em que são formadas micelas no meio de reação ocorre a incorporação do substrato à fase micelar, como indica a sua constante de solubilidade ($K_s = 2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$), conforme o diagrama proposto na Figura 21. A velocidade de hidrólise aumenta com a concentração do surfatante até a incorporação quase completa do substrato ao interior das micelas. Qualitativamente pode-se assumir que este aumento de velocidade é o resultado da aproximação dos reagentes causada pela presença da micela.

A partir da concentração de surfatante em que o substrato é incorporado quase completamente pelas micelas, um aumento na concentração do surfatante, com a conseqüente formação de um maior número de micelas, teria um efeito diluidor sobre a concentração de contraíons reativos na camada de Stern da pseudo-fase micelar. Desta forma, para concentrações mais elevadas de tensoativo observa-se uma redução na velocidade de reação.

Em baixas concentrações de NaOH o efeito das micelas adicionais é menos acentuado, pois neste caso a distribuição dos contraíons hidróxido reativos e brometo não-reativos na camada de Stern é regulada principalmente pela concentração de base.

Podemos observar os parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação de hidrólise em meio aquoso, com e sem a presença de surfatante, na Tabela XXI.

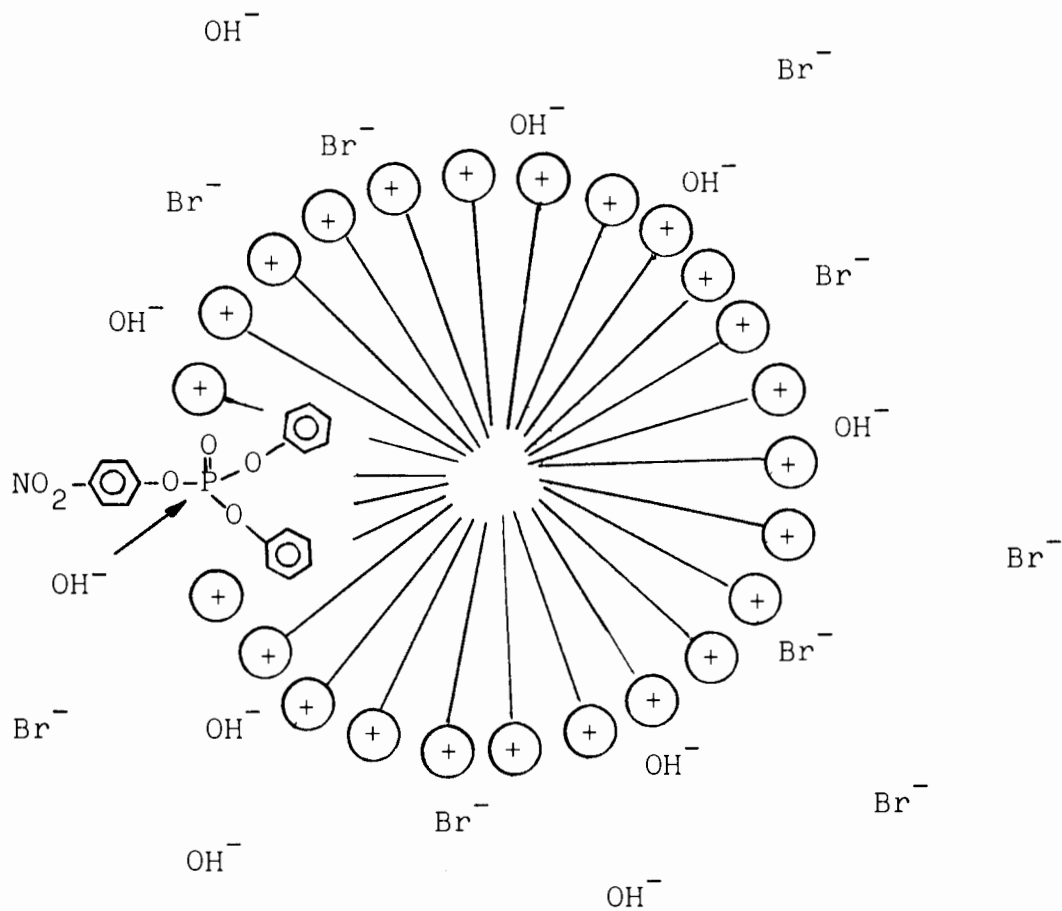


FIGURA 21. POSSÍVEL DISTRIBUIÇÃO DO SUBSTRATO NA INTERFACE MICELA - ÁGUA E MECANISMO DE ATAQUE DO GRUPO HIDROXÍLA.

TABELA XXI . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO PARA A
 HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM
 HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M EM MEIO AQUOSO E
 EM MEIO AQUOSO NA PRESENÇA DE CTAB A 25°C.

Concentrações CTAB (M x 10 ⁴)	E _a (kcal/mol)	$\Delta H^{\circ \ddagger}$ (kcal/mol)	$\Delta S^{\circ \ddagger}$ (u. e.)	$\Delta G^{\circ \ddagger}$ (kcal/mol)
-	+15,23	+14,64	-22,24	+21,27
15	+11,39	+10,80	-26,62	+18,74
20	+10,46	+ 9,87	-29,90	+18,78

Considerando a solução aquosa observa-se uma redução de 4 a 5 kcal/mol na energia de ativação da reação com a adição do surfatante ao meio reacional. A redução observada na energia de ativação para a passagem ao estado de transição da reação reflete a interação eletrostática entre os ânions nucleofílicos e as micelas catiônicas, bem como uma maior polaridade da ligação P-O do substrato inserido na micela em relação ao substrato em meio aquoso, com o favorecimento da interação eletrostática entre os centros nucleofílicos e eletrofílicos reativos.

A variação de entropia de ativação mais negativa observada corresponde a um estado de transição mais polar. A maior estruturação pode ser atribuída a soma dos efeitos de ordenação do solvente em torno de um estado de transição mais polar, de uma menor mobilidade do estado de transição no interior da micela e da redução da possibilidade de ocorrência de isomerizações permutacionais regulares ou não para o intermediário formado.

Na comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e os existentes na literatura para o sistema CTAB, NaOH 0,010 M em meio aquoso, verifica-se que o valor máximo obtido para a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) neste trabalho de $12,09 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ é bastante próximo ao encontrado nas referências que é de $12,4 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (191).

Da mesma forma, os valores experimentais obtidos para os parâmetros termodinâmicos de ativação, nas mesmas condições experimentais, concordam com os resultados descritos. A energia de ativação encontrada neste trabalho foi de 10,46 kcal/mol e a variação de entropia de ativação foi igual a -29,9 u.e., enquanto os valores publicados (191) são de 10,5 kcal/mol e -28,0 u. e., respectivamente.

4.2. Espectros de absorção UV-Visível do íon p-nitrofenóxido nos diferentes meios reacionais

Na Figura 22 pode ser visto o espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF em meio aquoso, na presença de 20×10^{-4} M de CTAB.

Nas Figuras 23 a 31 encontram-se os espectros de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido, obtidos na presença de 20×10^{-4} M de CTAB, para várias porcentagens em volume de DMSO.

Na Figura 32 encontra-se o espectros de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido, obtido na presença de 20×10^{-4} M de CTAB, no meio reacional com 10% em volume de DMF.

O pico característico do íon p-nitrofenóxido, presente em torno de 4030 \AA , mesmo com a introdução dos cossolventes, confirma ser este o principal produto de reação em todos os casos.

Nota-se um pequeno deslocamento ($\sim 25 \text{ nm}$) da banda de absorção máxima do íon p-nitrofenóxido, para valores mais baixos de energia devido a influência do DMSO sobre a polaridade do meio, a medida em que a fração molar do cossolvente é aumentada.

Vale a pena observar que as diferenças nas alturas dos picos do íon p-nitrofenóxido nos vários meios reacionais estudados ocorrem em função do método empregado no estudo cinético. Pelo método de Guggenheim trabalhamos com um grande excesso de base e adicionamos um volume constante, $20 \mu\text{l}$, de solução do substrato. As diferenças no volume injetado causam a modificação na alturas dos picos.

A medida em que a porcentagem em volume de DMSO no meio de reação aumenta observamos ainda o aparecimento de um pico na região de 3500 \AA , atribuído a reação de condensação do íon p-nitrofenóxido observada após o término da reação de hidrólise, uma vez que o valor de absorbância máximo (A_{∞}) vai decrescendo lentamente depois do final da reação nos meios com altas porcentagens em volume de DMSO.

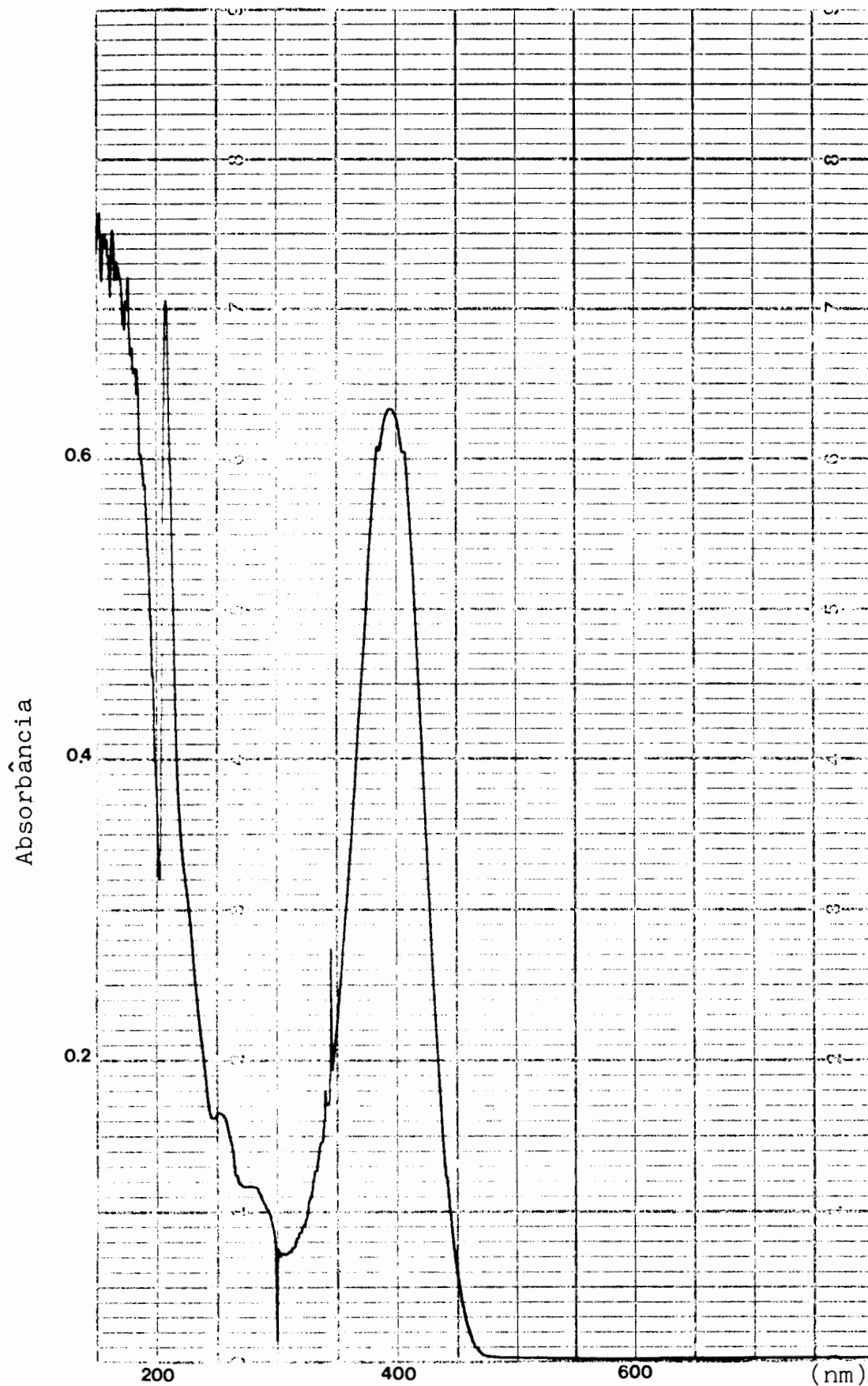


FIGURA 22 . ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 20×10^{-4} M CTAB AQUOSO.

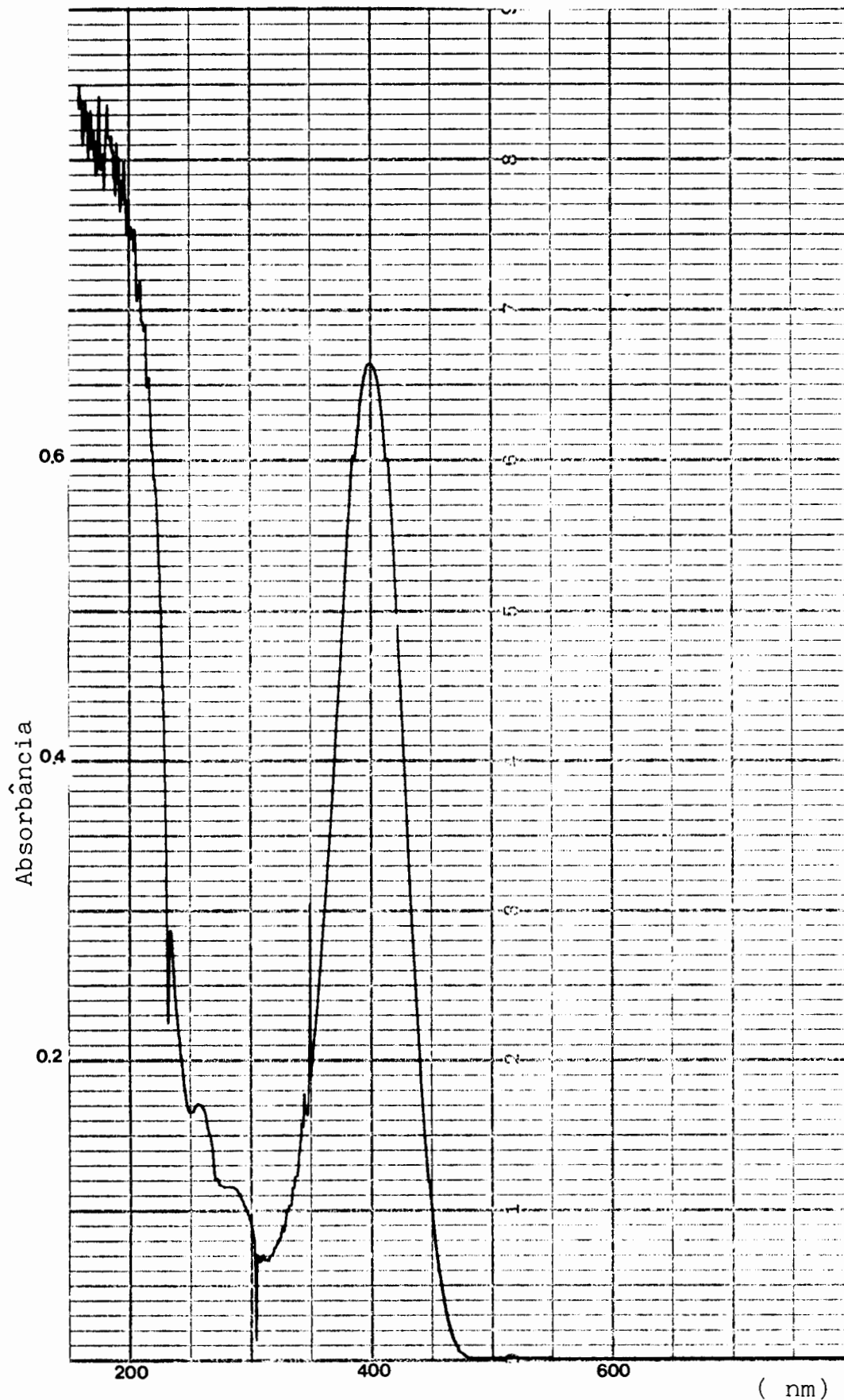


FIGURA 23. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 20×10^{-4} M CTAB e 10% EM VOLUME DE DMSO.

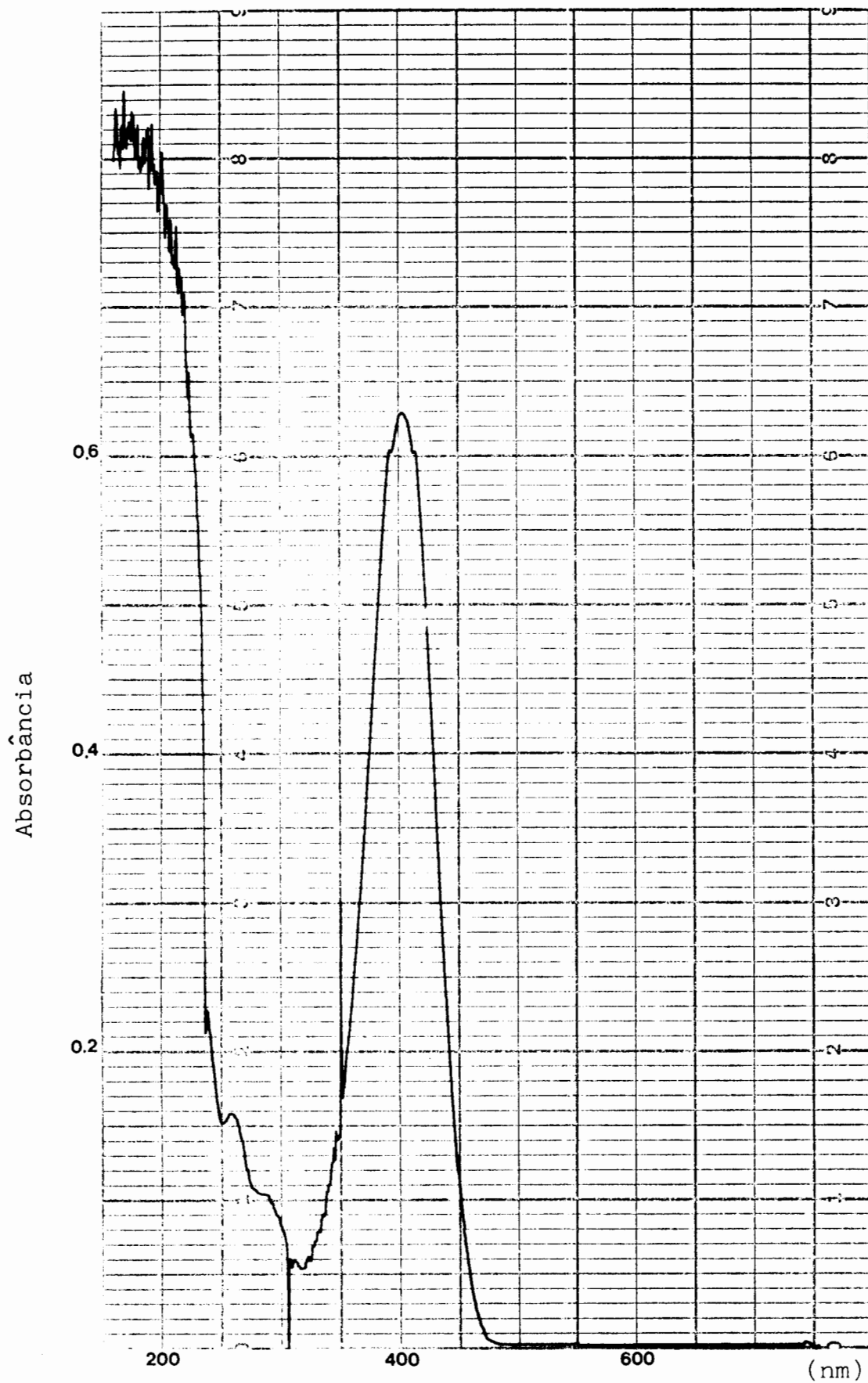


FIGURA 24. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 20% EM VOLUME DE DMSO.

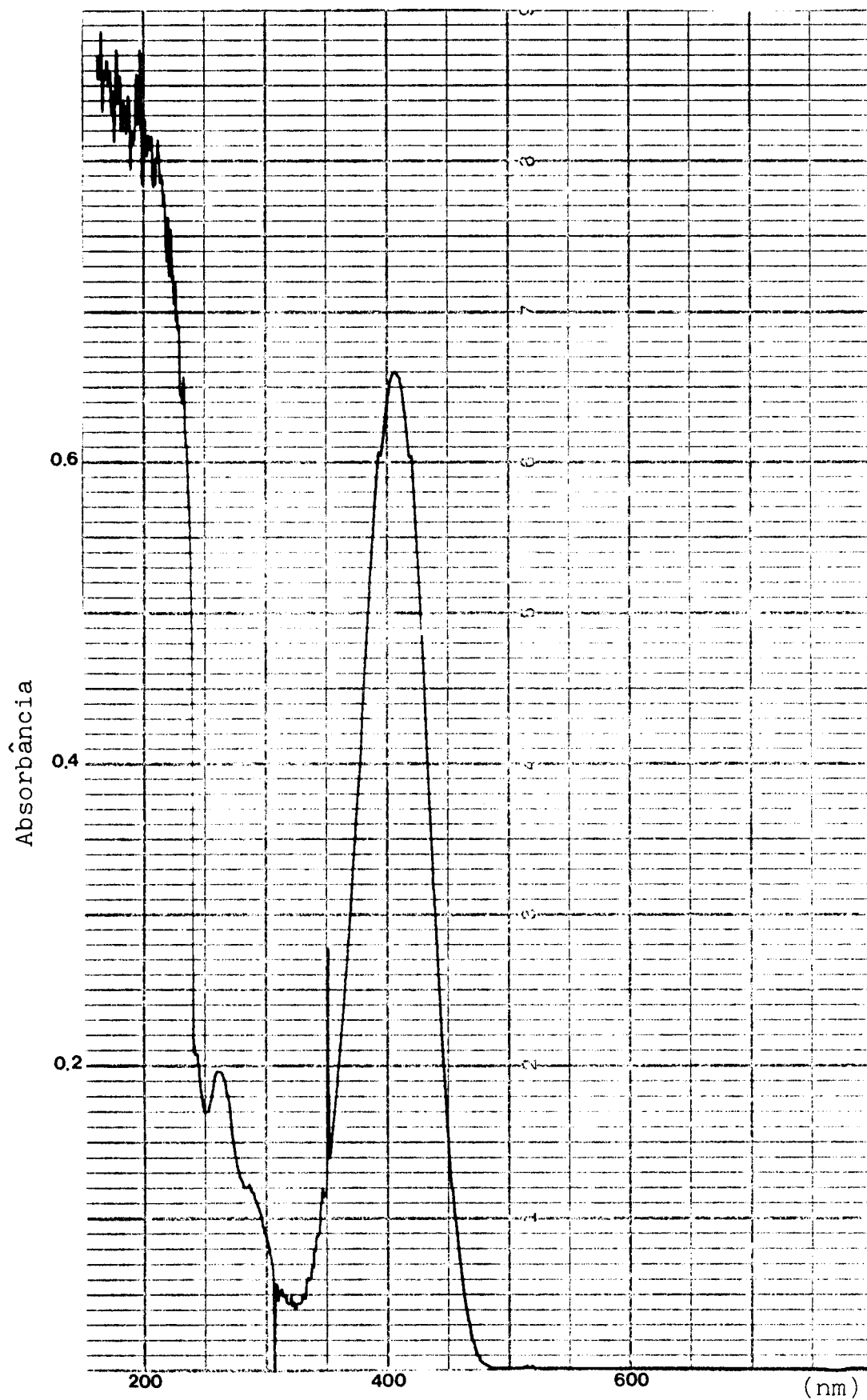


FIGURA 25. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNDF A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 30% EM VOLUME DE DMSO E 20×10^{-4} M CTAB.

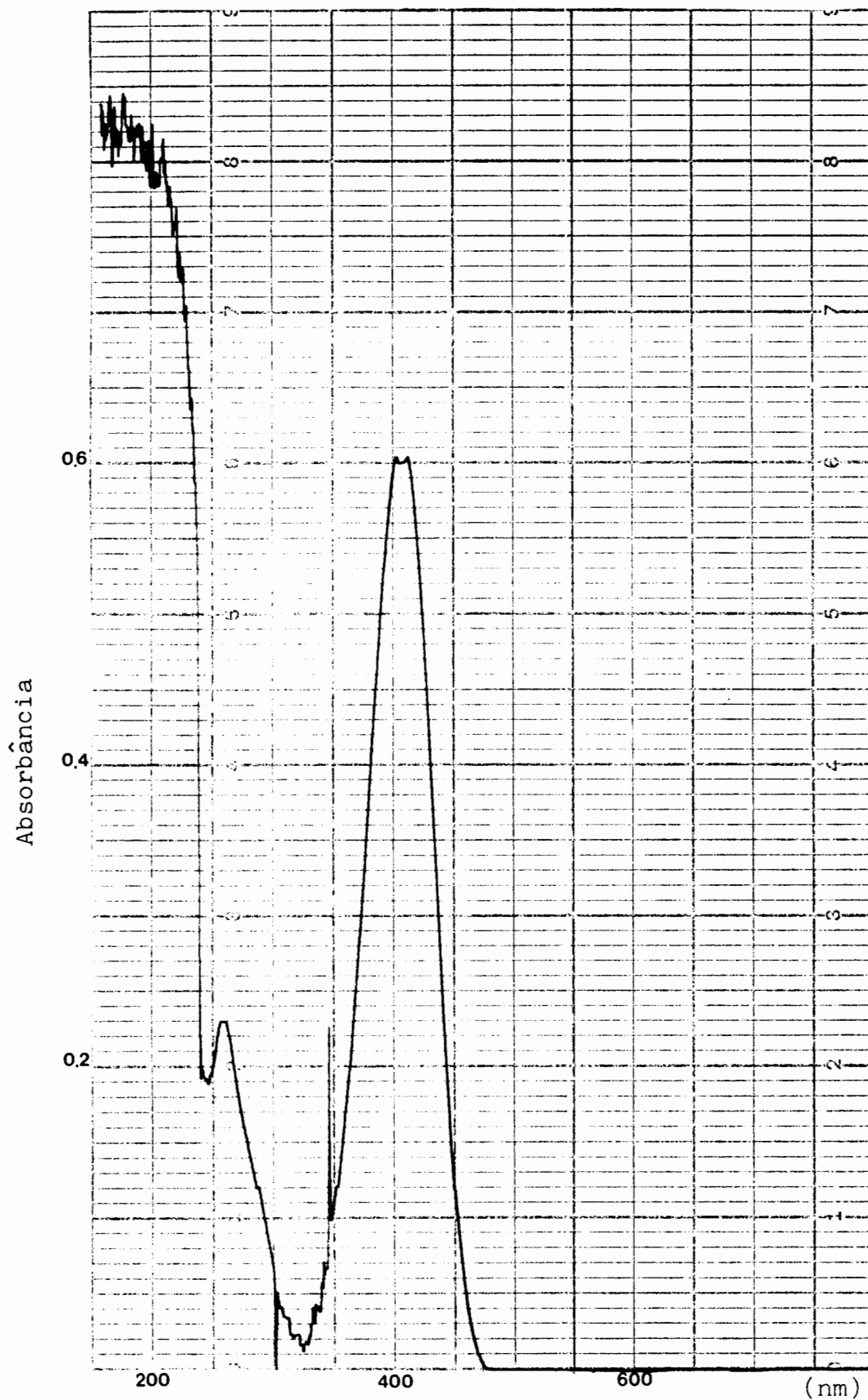


FIGURA 26. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 40% EM VOLUME DE DMSO.

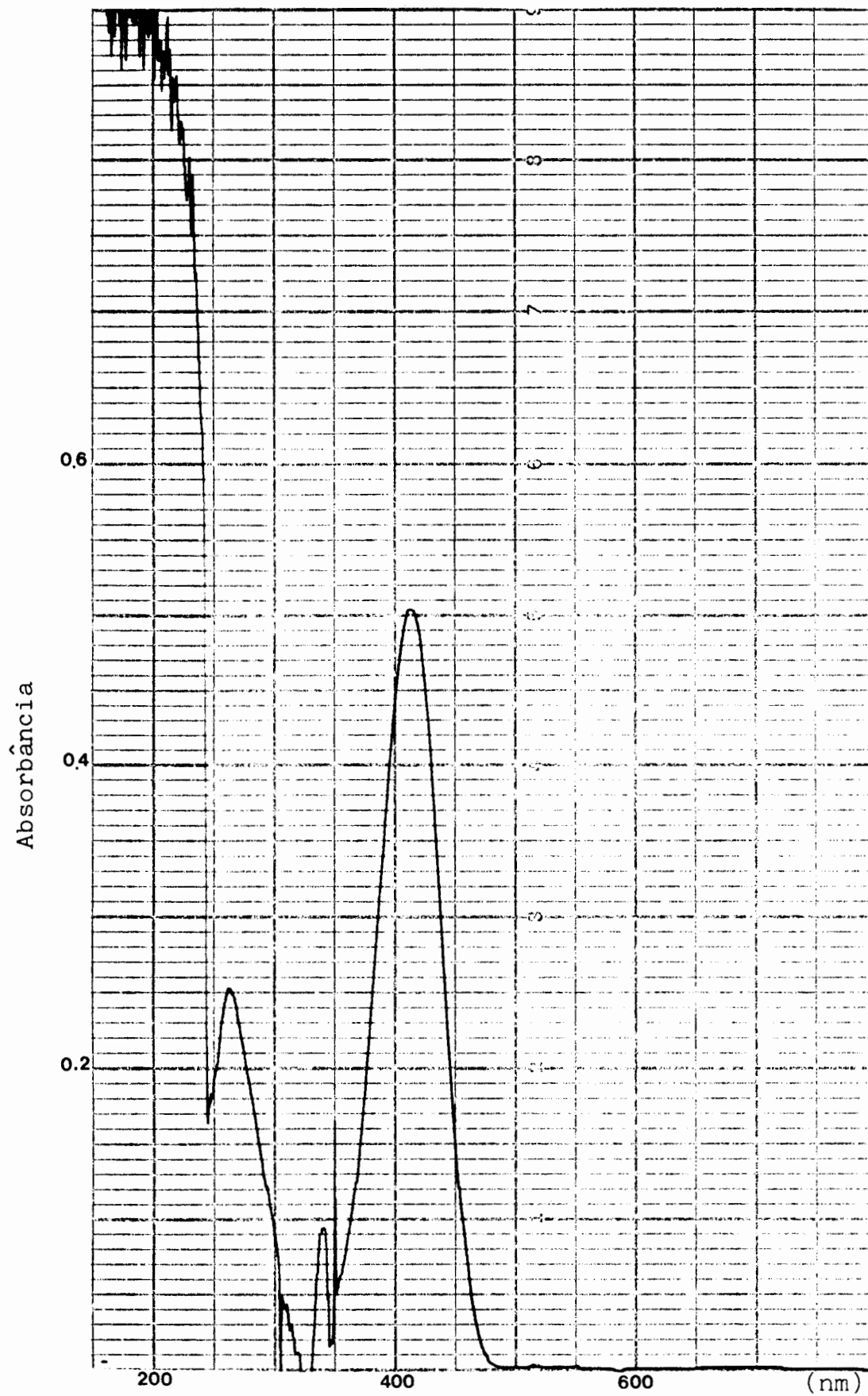


FIGURA 27. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDf A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 50% EM VOLUME DE DMSO.

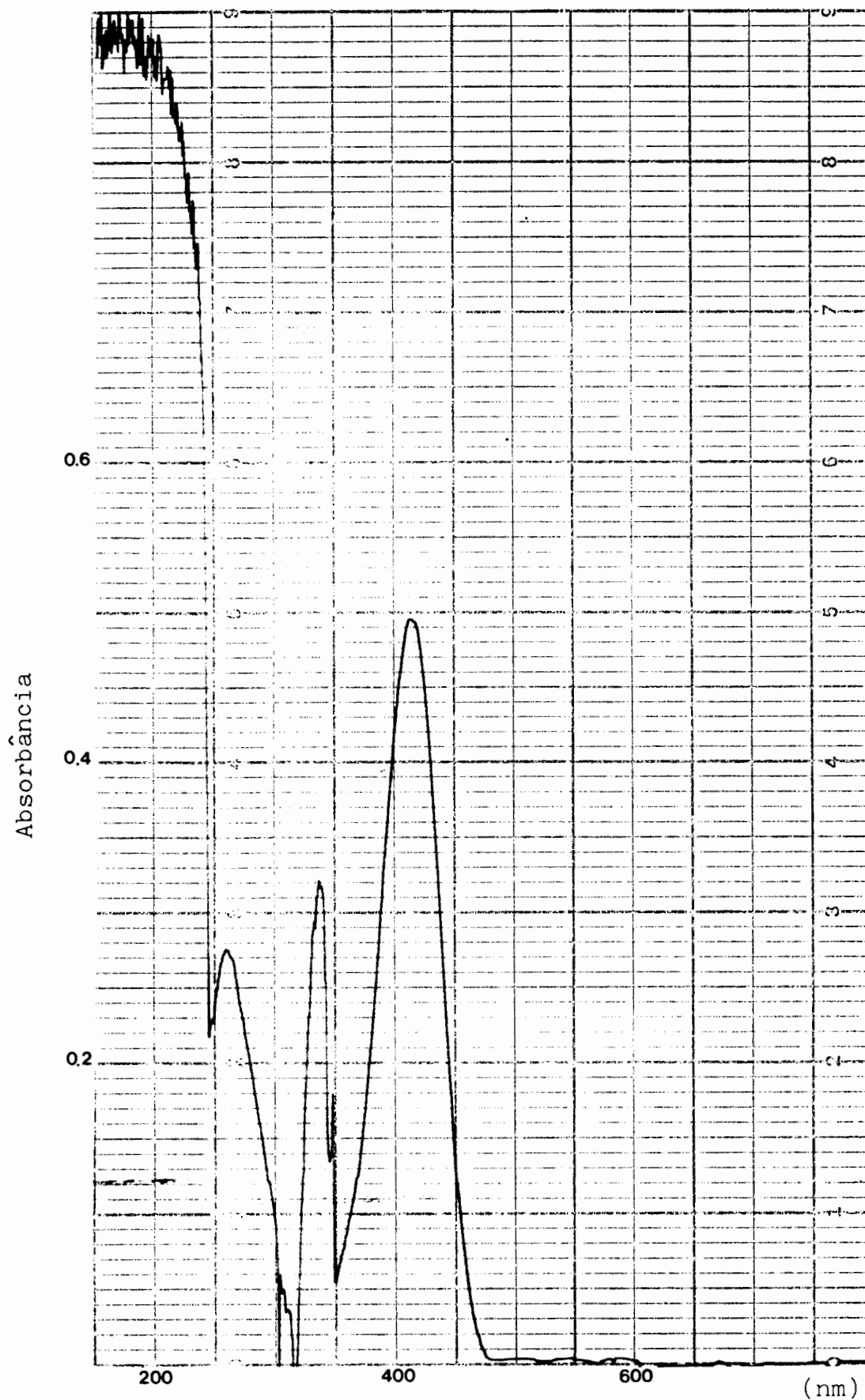


FIGURA 28. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,01 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 60% EM VOLUME DE DMSO.

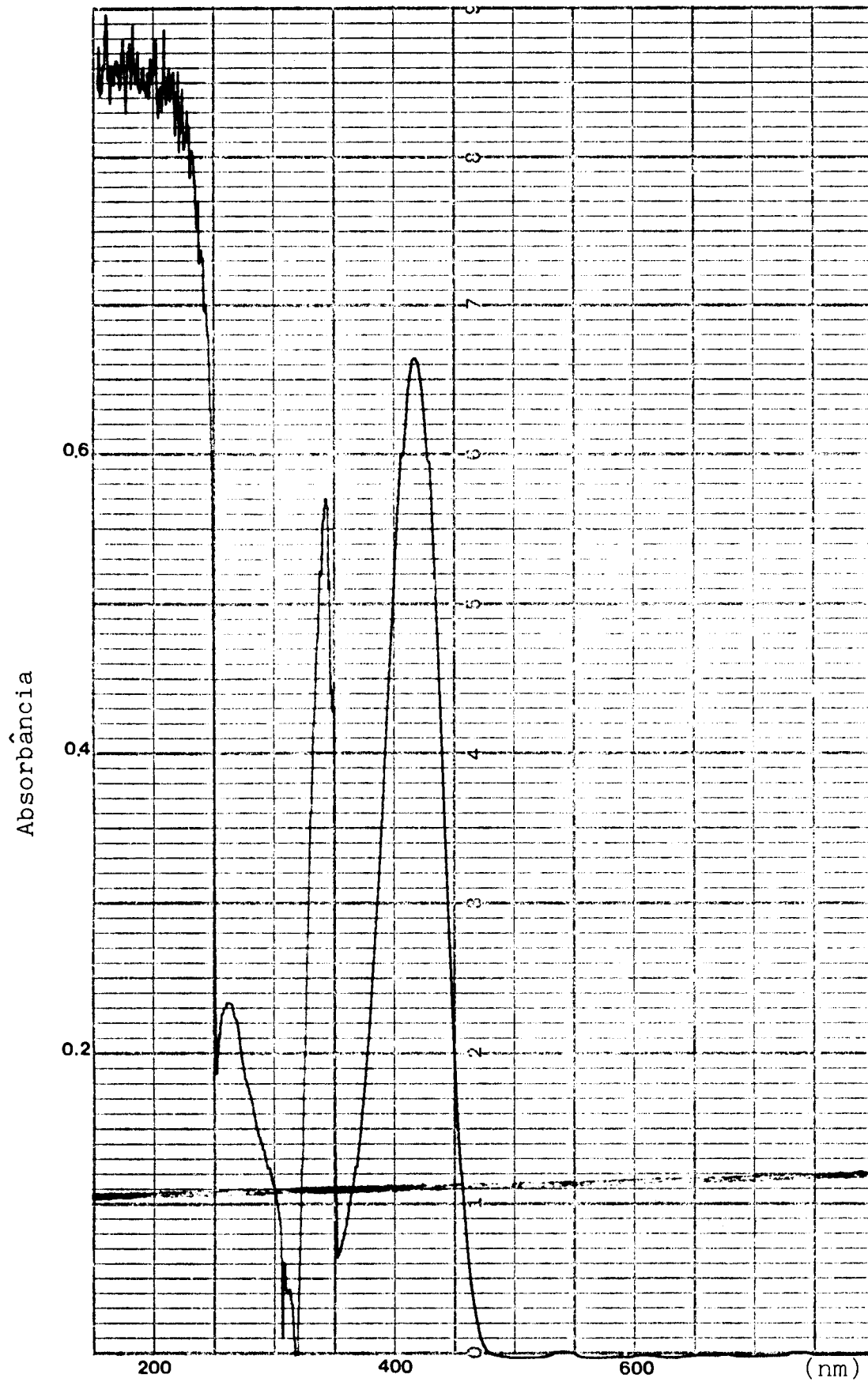


FIGURA 29. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,010 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 70% EM VOLUME DE DMSO.

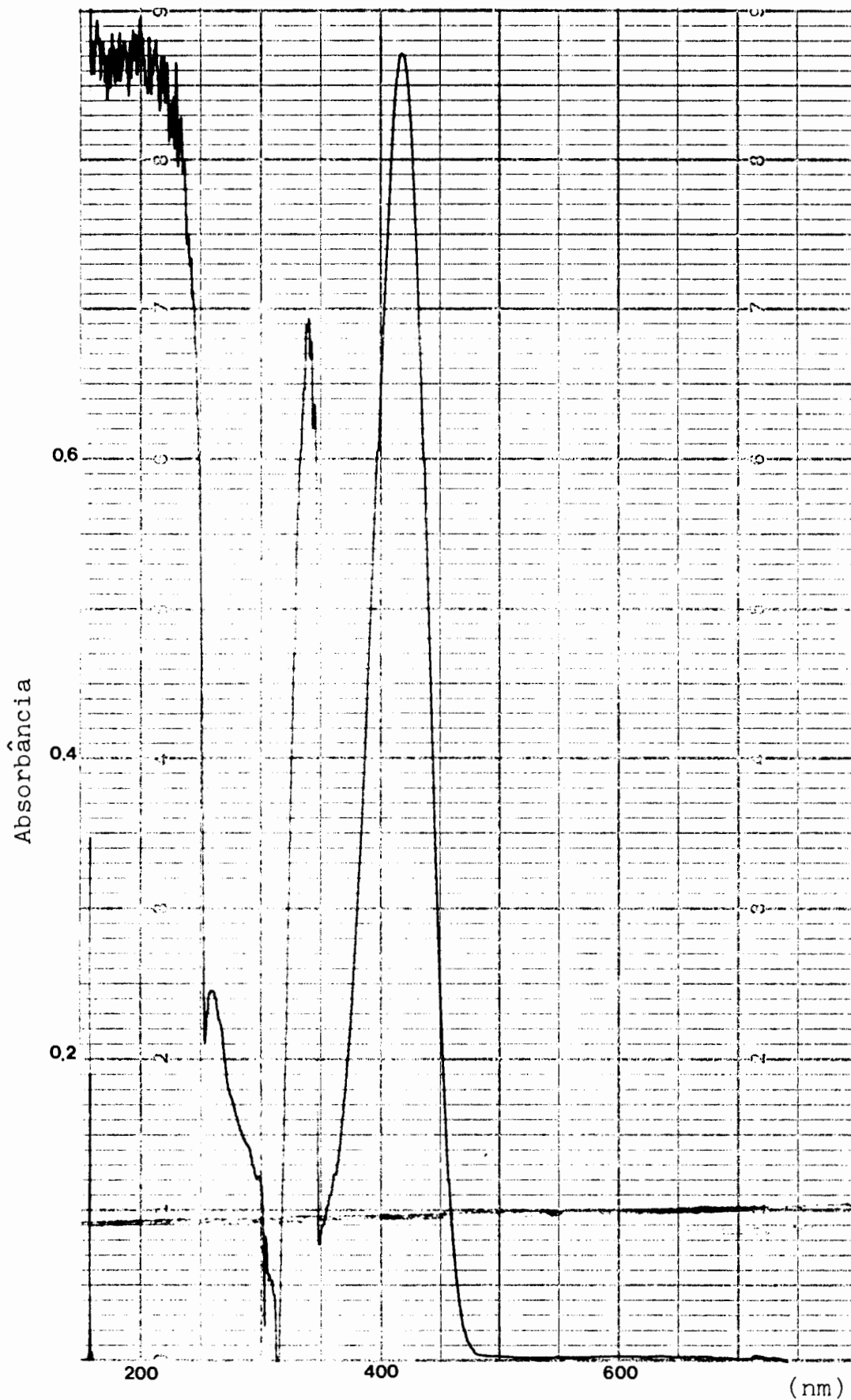


FIGURA 30. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,010 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 80% EM VOLUME DE DMSO.

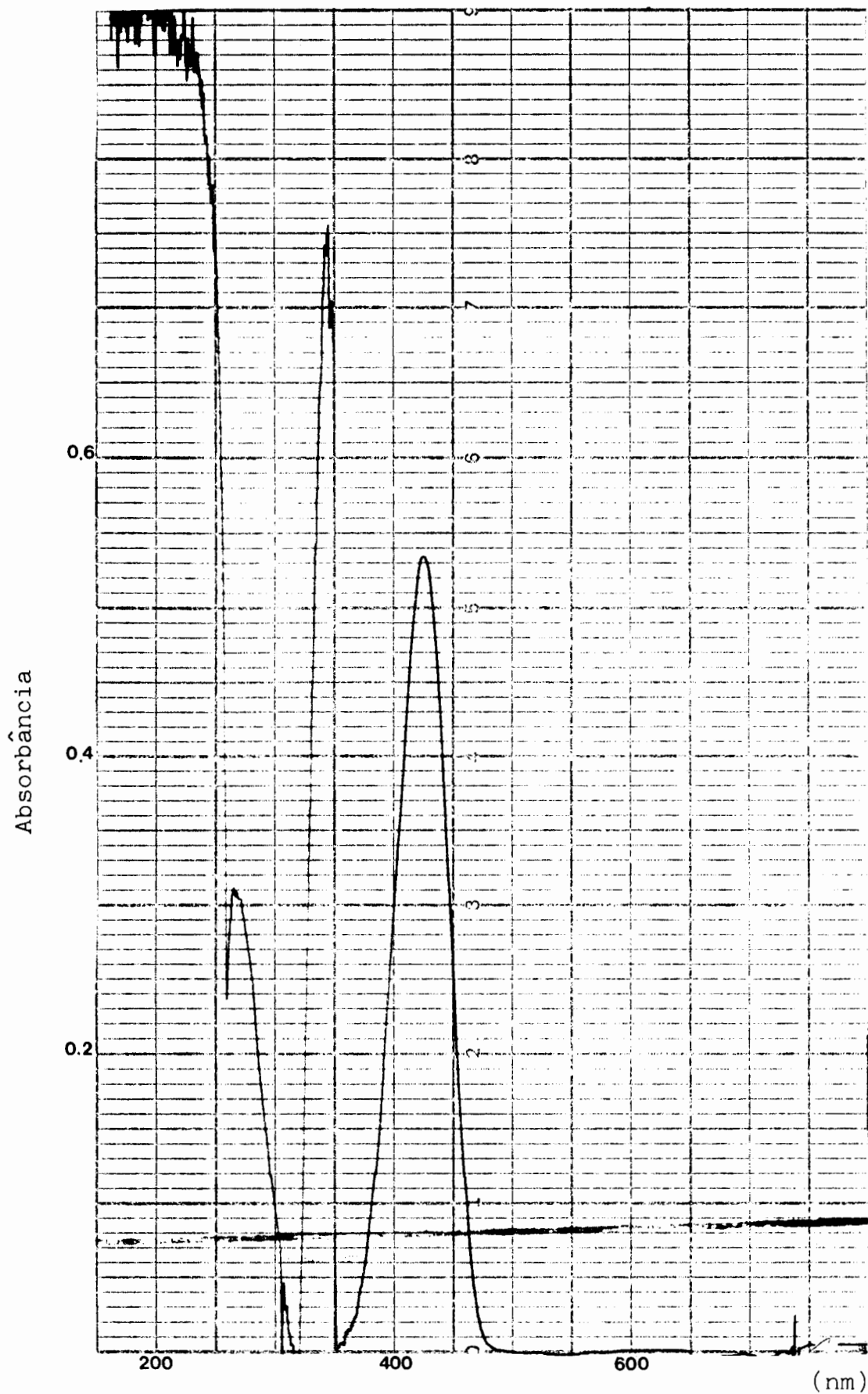


FIGURA 31. ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON p-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C EM NaOH 0,010 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 90% EM VOLUME DE DMSO.

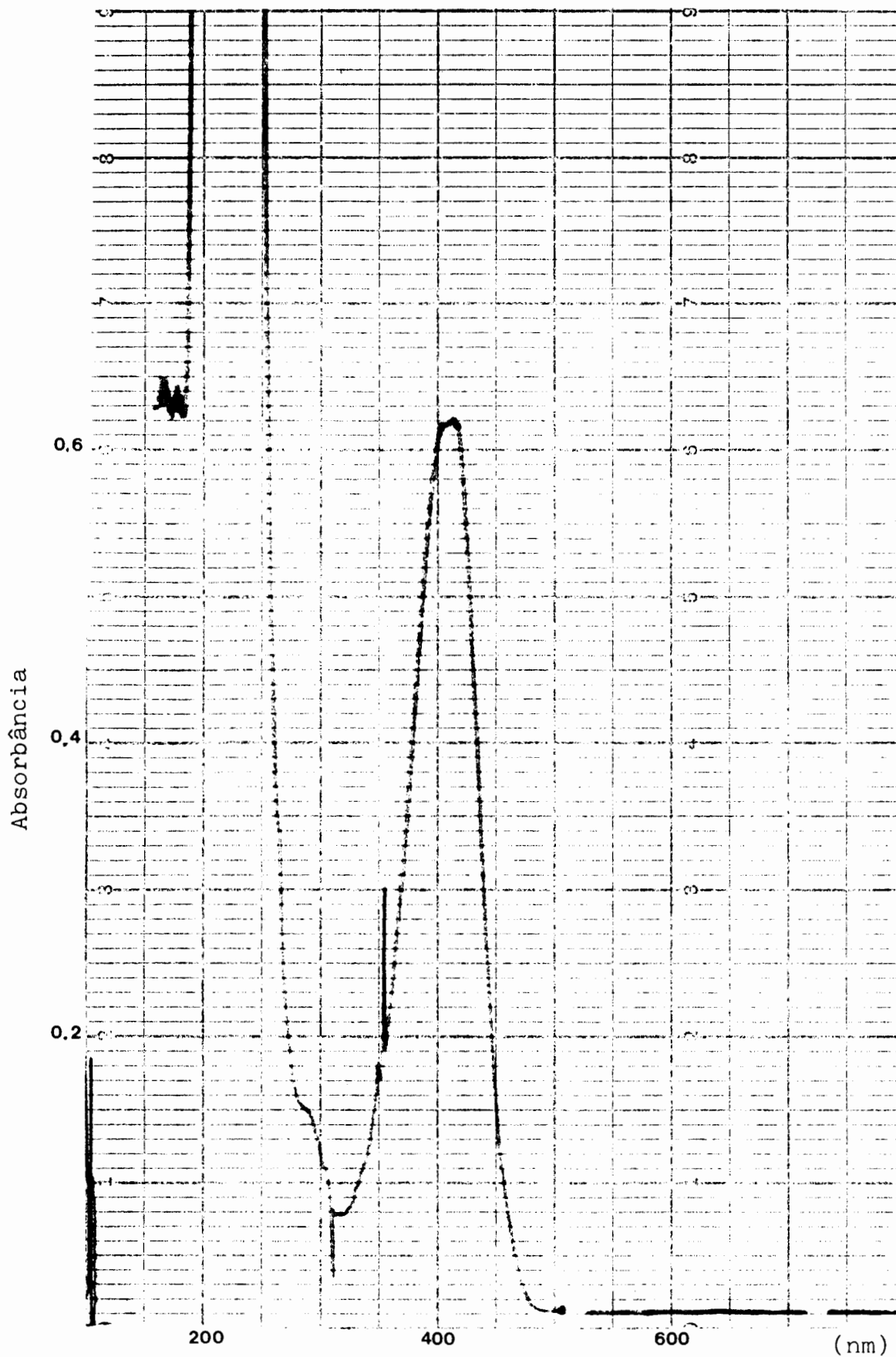


FIGURA 32: ESPECTRO DE ABSORÇÃO UV-VISÍVEL DO ÍON *p*-NITROFENÓXIDO OBTIDO PELA HIDRÓLISE DO PNFD F A 25°C EM NaOH 0,010 M COM 20×10^{-4} M CTAB E 10% EM VOLUME DE DMF.

4.3. Constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_y) e de segunda ordem (k_2), perfis de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise alcalina do PNFDF em meio água/DMSO, na presença de CTAB

As constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_y) e de segunda ordem (k_2) para a hidrólise do PNFDF, na presença de NaOH 0,010 M, em diferentes concentrações de CTAB e várias porcentagens em volume de DMSO na solução, encontram-se nas Tabelas XXII até XXX. Os perfis de velocidade de reação em função da concentração de surfatante correspondentes estão na Figura 33.

Para porcentagens em volume de 10 a 50% de DMSO observa-se a presença de um máximo no perfil de velocidades, comportamento similar ao observado na solução aquosa. Porém a medida em que a porcentagem de cossolvente na solução aumenta ocorre um deslocamento na concentração de surfatante correspondente ao máximo de velocidade em relação ao máximo verificado no meio aquoso. Entre 60 e 80% em volume de DMSO, ainda que a velocidade de reação de hidrólise seja maior do que em meio aquoso sem surfatante, ocorre uma relativa inibição da reação. Para estas porcentagens em volume de DMSO no meio de reação não há a presença de um máximo bem definido nos perfis de velocidade. Para uma concentração de 90% em volume de DMSO na solução os valores de velocidades obtidos são bastante superiores aos demais.

Na Tabela XXXI é possível ver as constantes de velocidade de pseudo-primeira e de segunda ordem, determinadas em experimentos independentes dos anteriores, em solução com 0,010 M de NaOH e várias porcentagens em volume de DMSO, sem surfatante. Da mesma forma, na Tabela XXXII encontram-se os valores das constantes de velocidade para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em solução com 0,010 M de NaOH e várias porcentagens em volume de DMSO, na presença de 20×10^{-4} M de CTAB, que é a concentração do máximo de velocidade verificado em meio aquoso. Os perfis de velocidade versus fração molar de cossolvente correspondentes às Tabelas XXXII e XXXII

TABELA XXII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 10% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_1 (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	35,9	3,59
10	64,5	6,45
20	99,2	9,92
30	88,3	8,83
40	89,8	8,98
50	72,9	7,29
60	65,0	6,50
80	66,2	6,62
100	51,1	5,11
150	45,3	4,53
200	35,2	3,52
300	29,8	2,98

TABELA XXIII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 20% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_1 (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	10,9	1,09
10	32,6	3,26
20	107,5	10,75
30	101,5	10,15
40	120,9	12,09
50	95,6	9,56
60	86,7	8,67
80	95,6	9,56
100	64,8	6,48
150	53,5	5,35
200	41,8	4,18
300	48,9	4,89

TABELA XXIV . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 30% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k ₁ (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	5,5	0,55
10	9,4	0,94
15	20,0	2,00
20	52,8	5,28
30	73,4	7,34
40	85,3	8,53
50	100,2	10,02
60	103,4	10,34
80	83,1	8,31
100	87,6	8,76
150	88,3	8,83
200	69,5	6,95
300	64,8	6,48

TABELA XXV . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 40% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k ₁ (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	6,2	0,62
10	6,3	0,63
20	12,1	1,21
30	27,1	2,71
40	39,2	3,92
50	66,7	6,67
60	74,6	7,46
80	95,6	9,56
100	112,1	11,21
150	85,8	8,58
200	62,9	6,29
300	49,0	4,90

TABELA XXVI . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 50% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	8,4	0,84
10	10,6	1,06
20	9,3	0,93
30	8,9	0,89
40	13,9	1,39
50	19,5	1,95
60	23,6	2,36
80	42,5	4,25
100	48,7	4,87
150	53,4	5,34
200	106,7	10,67
300	100,6	10,06

TABELA XXVII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 60% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	10,6	1,06
10	10,1	1,01
20	11,3	1,13
30	11,5	1,15
40	14,8	1,48
60	13,5	1,35
80	15,0	1,50
100	14,1	1,41
150	23,0	2,30
200	29,9	2,99

TABELA XXVIII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 70% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k _Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	22,3	2,23
10	23,1	2,31
20	22,0	2,20
30	20,7	2,07
40	25,9	2,59
50	22,2	2,22
60	23,8	2,38
80	24,9	2,49
100	21,3	2,13
150	21,7	2,17
200	25,7	2,57

TABELA XXIX . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 80% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k _Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	43,8	4,38
10	43,9	4,39
20	42,6	4,26
30	46,1	4,61
40	48,7	4,87
50	51,0	5,10
60	49,1	4,91
80	51,0	5,10
100	53,4	5,34
150	54,5	5,45
200	45,1	4,51

TABELA XXX . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 90% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_1 (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	238,3	23,83
10	220,7	22,07
20	250,0	25,00
30	241,8	24,18
40	261,0	26,10
50	253,0	25,30
60	261,5	26,15
80	268,7	26,87
100	264,0	26,40
150	244,1	24,41

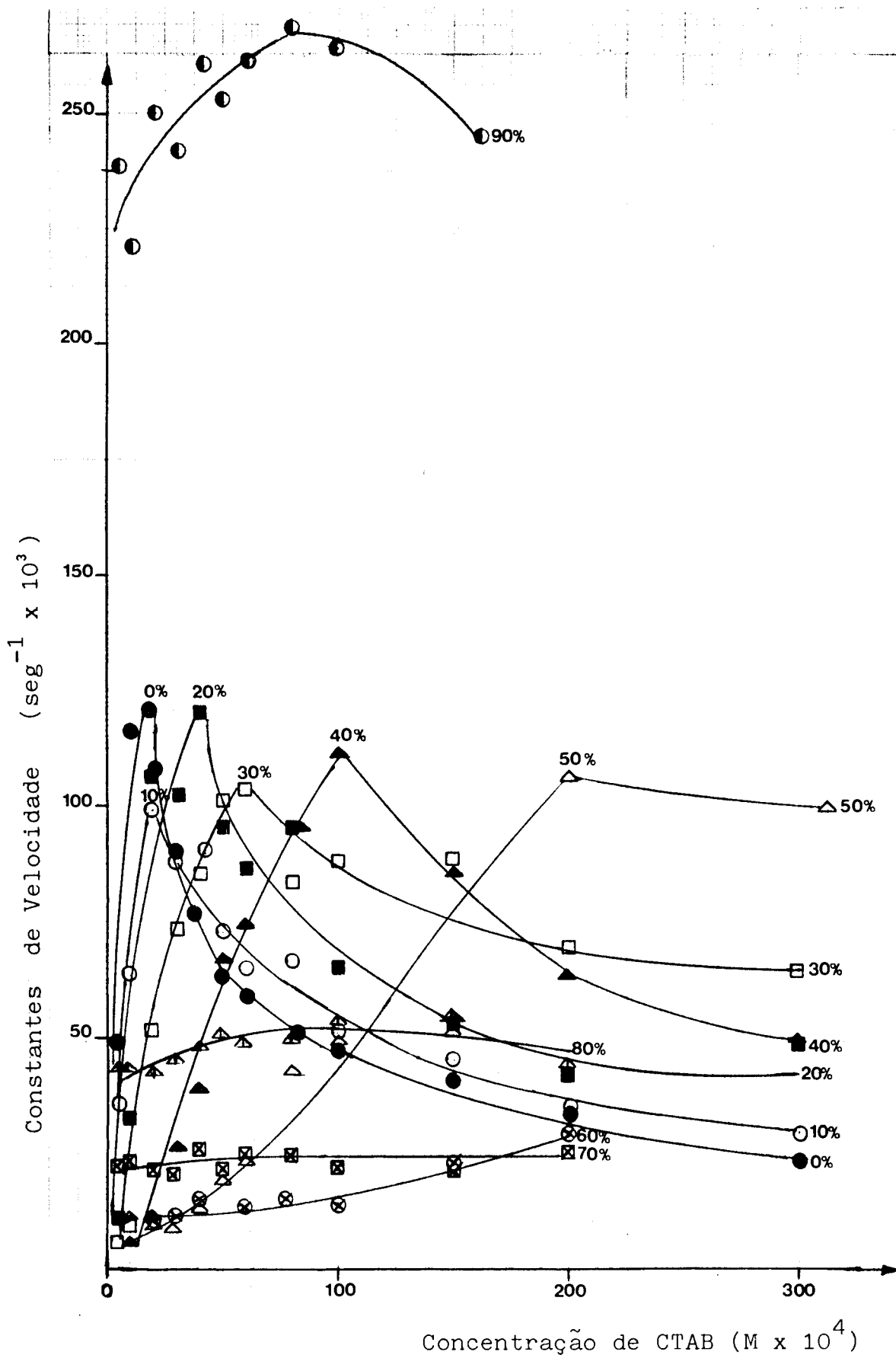


FIGURA 33. GRÁFICO DOS PERFIS DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M PARA VÁRIAS PORCENTAGENS DE DIME TILSULFÓXIDO NA PRESENÇA DE CTAB.

encontram-se nas Figuras 34 e 35, respectivamente. A Figura 36 condensa os gráficos apresentados nas duas figuras anteriores para fins de comparação.

Ao observarmos a Figura 36 verifica-se que na ausência de surfatante o acréscimo do cossolvente ao meio reacional causa um aumento na velocidade de reação. Este comportamento é mantido em toda a faixa de misturas, notando-se apenas para 90% em volume de DMSO uma grande elevação na velocidade de reação ocasionada pelo fato de o meio reacional constituir-se quase completamente do solvente dipolar aprótico.

Já na curva relativa a reação conduzida nos diferentes meios em presença do surfatante é possível distinguir três comportamentos distintos na variação da velocidade com o acréscimo de cossolvente ao meio reacional. Na faixa de frações molares de DMSO em que a presença de micelas ocorre, isto é entre 10 e 60% em volume de cossolvente, a medida em que a quantidade de solvente presente no meio aumenta ocorre uma redução na velocidade de reação. Em torno de 50 a 70% em volume de cossolvente a velocidade de reação atinge seus valores mínimos e aumentos posteriores na quantidade de solvente presente voltam a causar um aumento na velocidade de reação.

Estes comportamentos distintos indicam que a já conhecida interferência da presença do DMSO sobre o processo de micelização do CTAB influencia, por conseqüência, a cinética da reação. Na região em que a quantidade de cossolvente já é suficiente para inibir completamente a formação de micelas observamos as menores velocidades de reação e estas são semelhantes as obtidas em meio com solvente sem a presença do surfatante. Finalmente, em altas porcentagens de cossolvente a velocidade de reação elevada deve-se principalmente ao comportamento do meio rico em solvente dipolar aprótico⁽¹⁹²⁾.

A Tabela XXXIII mostra os parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação de hidrólise do PNFDF em meio aquoso, em meios com 10 e 90% em volume de DMSO, com e sem a presença do surfatante.

TABELA XXXI . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Dimetilsulfóxido (% volume)	Fração molar (X_{DMSO})	k_Y ($\text{seg}^{-1} \times 10^3$)	k_2 ($\text{seg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
10	0,028	2,80	0,28
20	0,060	4,70	0,47
30	0,099	6,70	0,67
40	0,145	7,80	0,78
50	0,203	9,60	0,96
60	0,276	13,80	1,38
70	0,373	28,10	2,81
80	0,505	47,40	4,74
90	0,696	242,90	24,29

TABELA XXXII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
 p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
 DE SÓDIO 0,010 M PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM
 VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO E 20×10^{-4} M DE CTAB.

Dimetilsulfóxido (% volume)	Fração Molar (X_{DMSO})	k_{Y} ($\text{seg}^{-1} \times 10^3$)	k_2 ($\text{seg}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
10	0,028	97,9	9,79
20	0,060	70,5	7,05
30	0,099	41,1	4,11
40	0,145	12,0	1,20
50	0,203	6,7	0,67
60	0,276	10,2	1,02
70	0,373	24,1	2,41
80	0,505	39,4	3,94
90	0,696	170,1	17,01

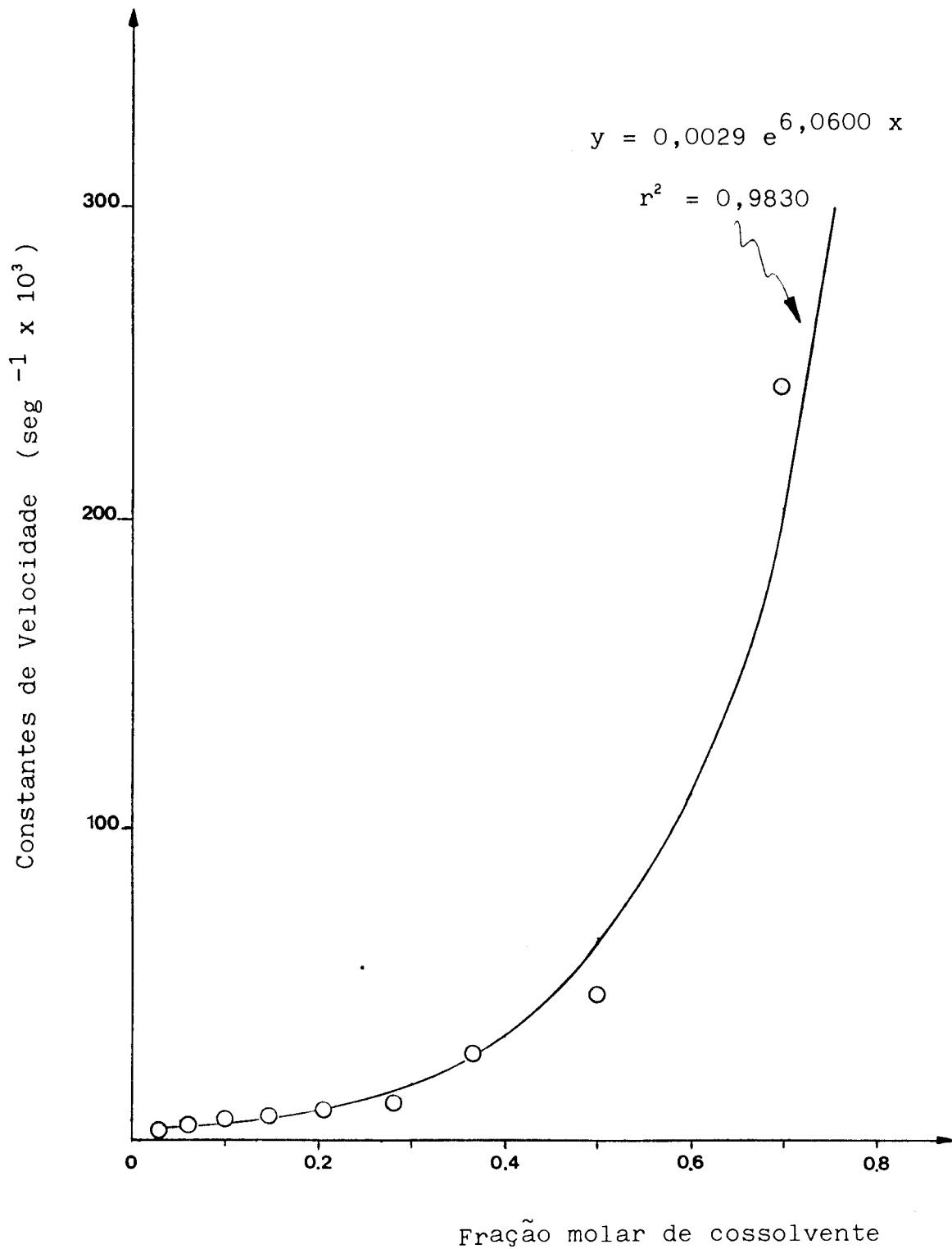


FIGURA 34 . GRÁFICO DE CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M A 25°C.

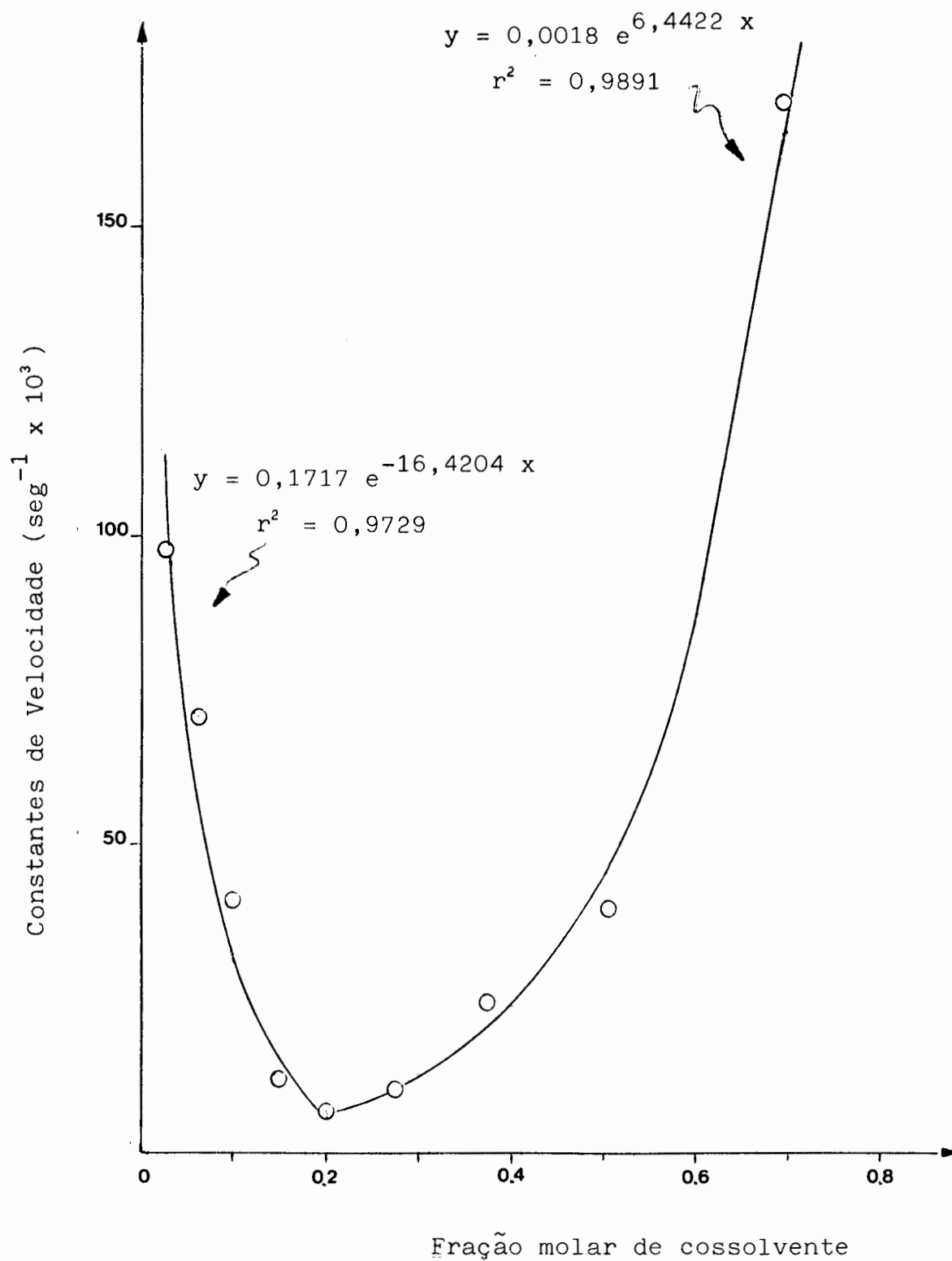


FIGURA 35 . GRÁFICO DE CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO COM 0,010 M DE NaOH E 20×10^{-4} M DE CTAB A 25°C.

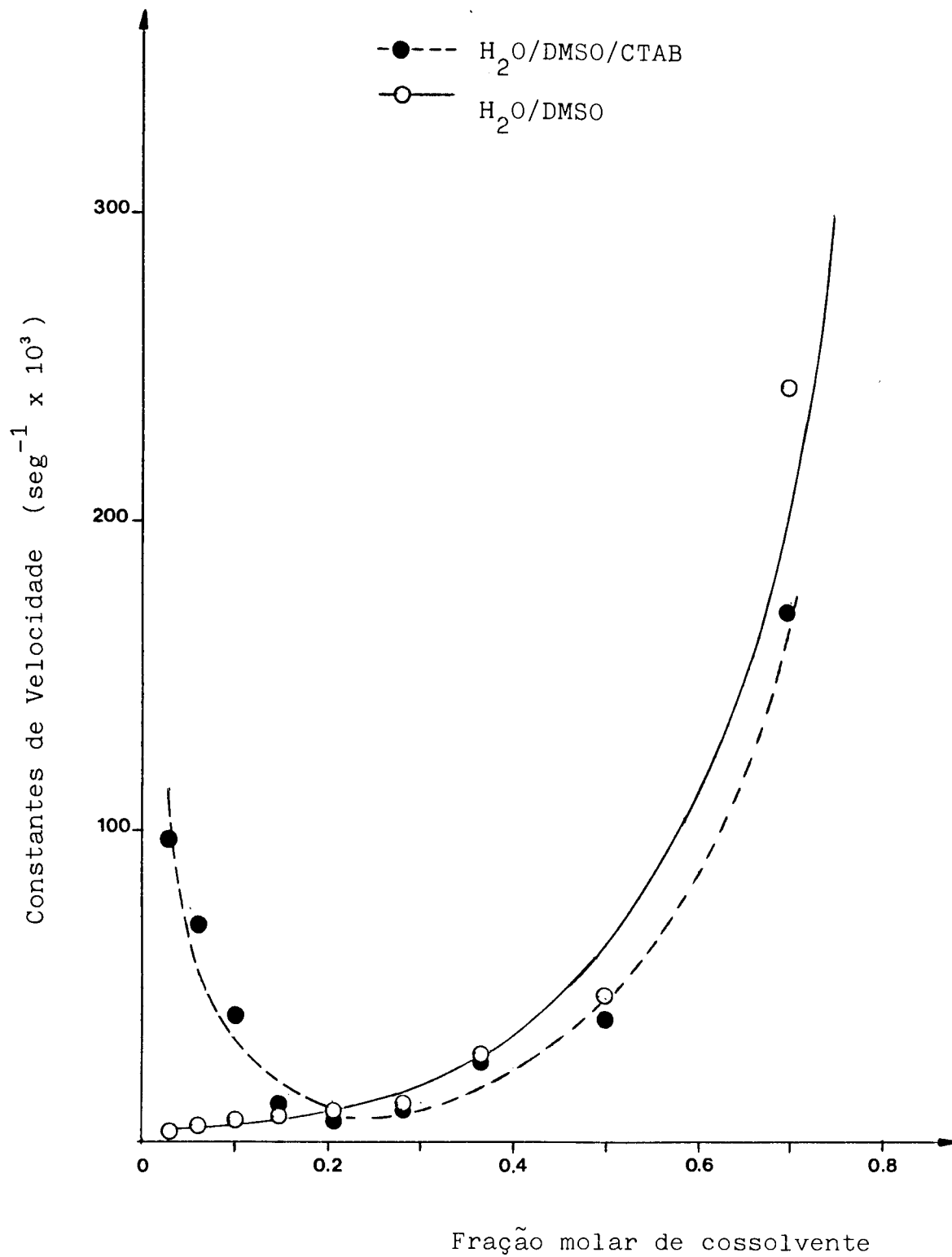


FIGURA 36 . GRÁFICO DE CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO COM 0,010 M DE NaOH SEM SURFATANTE E COM 20×10^{-4} M DE CTAB A 25°C.

TABELA XXXIII . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO PARA A
HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM
HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,01 M AQUOSO E NA PRESEN
ÇA DE CTAB E DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

Concentrações		Ea	$\Delta H^{\circ \ddagger}$	$\Delta S^{\circ \ddagger}$	$\Delta G^{\circ \ddagger}$
DMSO (% vol.)	CTAB (M x 10 ⁴)				
-	-	+15,23	+14,64	-22,24	+21,27
-	15	+11,39	+10,80	-26,62	+18,74
-	20	+10,46	+ 9,87	-29,90	+18,78
10	-	+18,74	+18,15	- 9,44	+20,96
10	20	+ 9,33	+ 8,74	-33,54	+18,74
90	-	+ 9,03	+ 8,44	-32,64	+18,17
90	20	+ 9,07	+ 8,48	-32,58	+18,20

Podemos observar que a introdução de uma pequena quantidade de DMSO no meio reacional causa uma elevação de cerca de 3 kcal/mol na energia de ativação da reação estudada, enquanto a adição de grande quantidade de solvente reduz a energia de ativação em cerca de 6 kcal/mol, comparando-se estes valores com os obtidos em meio aquoso.

No primeiro caso, meio com 10% de DMSO, verifica-se uma variação de entropia de ativação de -9,44 u. e., contra -32,64 u.e. em meio com 90% de DMSO, estes dois valores substancialmente diferentes do obtido em meio aquoso de -22,24 u.e.

Quando introduzimos uma pequena quantidade de DMSO no meio de reação, sem a presença de surfatante, observamos um aumento na energia de ativação da reação, um aumento na variação de entalpia de ativação e um valor de entropia de ativação bem menos negativo, suficiente para produzir uma energia livre de ativação mais favorável.

O aumento de entropia causado pela adição de 10% de DMSO no meio reacional sem a presença de micelas pode estar relacionado com uma perturbação na orientação dos dipolos da água em torno do estado de transição, pela quebra da estrutura da água causada pelo cossolvente. As moléculas de água ficam como "congeladas" em uma estrutura mais ordenada na primeira camada de solvatação do estado de transição, a introdução do DMSO, formando pontes de hidrogênio fortes com a água, deve causar perturbações nesta estrutura. Desta forma a variação de entropia de ativação da ordem de -9 u.e. é atribuída a alteração na solvatação do estado de transição e não a uma alteração do mecanismo de reação. O aumento na energia de ativação verificado é compatível com uma desestabilização do complexo ativado por redução na sua solvatação.

No caso da reação conduzida na presença de 10% de DMSO, a introdução do surfatante causa uma modificação acentuada no comportamento descrito acima. Neste caso ocorre uma redução de cerca de 6 kcal/mol na energia de ativação da reação em comparação

com a energia de ativação da reação em meio aquoso. A variação de entropia de ativação passa a ser de $-33,54$ u.e. Na realidade a solução com 10% de DMSO após a introdução do tensoativo, portanto com a presença de micelas, passa a comportar-se quanto aos parâmetros termodinâmicos, muito próxima da solução aquosa com micelas.

Ao trabalharmos com um meio reacional com 90% de DMSO, é possível observar uma redução na energia de ativação da reação com relação a solução aquosa sem surfatante que, na ausência de micelas, deve ser atribuída a alterações na atividade do íon hidróxido pouco solvatado pelo solvente dipolar aprótico, uma vez que a água presente no sistema encontra-se fortemente ligada por pontes de hidrogênio ao DMSO.

Verifica-se que a presença do surfatante no meio reacional com 90% de DMSO praticamente não altera os parâmetros termodinâmicos de reação obtidos, principalmente pelo fato do tensoativo encontra-se sob a forma de monômeros ou pré-agregados dispersos na solução.

A variação de entropia de ativação da ordem de -30 u.e. verificada nos meios reacionais aquoso com micelas, com 10% de DMSO e micelas, com 90% de DMSO com e sem CTAB corresponde a um estado de transição mais estruturado. Esta maior estruturação do estado de transição pode ser atribuída a efeitos de ordenação do solvente em torno do estado de transição, a menor mobilidade do complexo ativado no interior das micelas e a redução da possibilidade de ocorrência de isomerização permutacionais regulares ou não para o intermediário formado.

A correlação entalpia-entropia observada no sistema micelar é semelhante a obtida quando é feita uma mudança "moderada" de solvente em um meio de reação.

É um fato já conhecido que com mudanças no solvente de reação os valores de ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger tendem a variar de forma compensatória, isto é, que uma variação em ΔH^\ddagger é acompanhada por uma alteração em $T\Delta S^\ddagger$ na mesma direção, e o resultado em termos de

ΔG^\ddagger é menor do que o sugerido pela variação de entalpia ou de entropia de ativação isoladamente⁽¹¹⁷⁾.

Esta relação conhecida como lei de compensação ou relação isocinética, para processos em solução parece ser o resultado de interações entre o soluto e o solvente, que causam alterações na estrutura deste último modificando, por exemplo, movimentos de rotação de suas moléculas.

Embora ocorram desvios previsíveis da relação isocinética, em casos como os que apresentam impedimentos estéricos, frequentemente os grandes desvios correspondem a alterações no mecanismo de reação. Assim, observando o efeito compensatório entre a variação de entalpia e de entropia de ativação nos meios estudados, podemos supor que o mecanismo de reação não é alterado pela presença de micelas no meio reacional, a sua presença sendo comparável a uma substituição no solvente no qual a reação é conduzida.

Os valores de ΔS^\ddagger encontrados também podem servir como indicação do mecanismo da reação de hidrólise⁽¹¹⁷⁾.

Reações unimoleculares, A-1 ou S_n-1 , em que a molécula de água não participa da etapa determinante da reação, apresentam valores típicos de ΔS^\ddagger entre 0 e -10 u.e.

No caso de reações bimoleculares, A-2 ou S_n-2 , em que a molécula de água é usualmente considerada ligada ao estado de transição, a redução na liberdade translacional da molécula de água associada com o processo bimolecular leva a valores de ΔS^\ddagger entre -15 e -30 u.e.

Os resultados de ΔS^\ddagger encontrados, feita a ressalva ao valor obtido para meio com 10% de DMSO já comentado, são concordantes com um mecanismo bimolecular para a reação de hidrólise do éster de fosfato.

4.4. Concentração micelar crítica (CMC) e parâmetros termodinâmicos de micelização para o sistema ternário DEHIES-DMSO-H₂O

Os valores obtidos para a tensão superficial de soluções de DEHIES em água pura a 25 e 40°C podem ser vistos nas Tabelas números XXXIV e XXXV, o gráfico de tensão superficial versus concentração de surfatante encontra-se na Figura 37. A concentração micelar crítica foi obtida a partir do ponto de inflexão de curvas de tensão superficial versus ln CONC para melhor visualização.

Nas Tabelas XXXVI a XLIX encontram-se os resultados obtidos em soluções com diversas porcentagens em volume de cossolvente. Os gráficos de tensão superficial versus concentração de tensoativo encontram-se nas Figuras 38 a 44.

A Tabela L resume os valores de concentração micelar crítica a 25 e 40°C em água e em soluções com diferentes frações molares do DMSO, a Figura 45 apresenta estes resultados de forma gráfica.

Os parâmetros termodinâmicos de micelização, ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° encontram-se na Tabela LI. A variação de energia livre de micelização a 25°C com a fração molar de cossolvente encontra-se na Figura 46. Na Figura 47 encontra-se a variação de todos os parâmetros termodinâmicos de micelização com a fração molar de cossolvente.

É possível ver na Tabela L que ao aumentarmos a fração molar do DMSO na solução a concentração micelar crítica do tensoativo também aumenta, indicando que a adição do cossolvente dificulta o processo de agregação. Por exemplo, a CMC do DEHIES em água pura é de $0,25 \times 10^{-3}$ M e no sistema com 0,373 de fração molar do cossolvente é de $12,02 \times 10^{-3}$.

O efeito do DMSO sobre a formação das micelas do DEHIES no sistema ternário é relativamente pequeno para baixas concentrações de DMSO, aumentando consideravelmente em frações molares acima de 0,277 de cossolvente. Para a fração molar de 0,373 de DMSO já é bastante difícil a identificação da CMC, indicando que ocorre uma inibição total do processo de agregação em frações molares mais

TABELA XXXIV. TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
A 25°C.

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	72,0	0,250	45,4
0,025	58,6	0,300	45,7
0,050	56,7	0,350	44,6
0,075	55,7	0,400	44,7
0,100	53,8	0,450	44,1
0,125	50,7	0,500	43,8
0,150	49,9	0,750	43,3
0,175	48,7	1,000	42,5
0,200	47,7		

TABELA XXXV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
A 40°C.

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,000	69,7	0,250	41,6
0,025	56,4	0,300	41,6
0,050	52,4	0,350	41,3
0,075	51,6	0,400	42,0
0,100	48,8	0,450	41,7
0,125	47,0	0,500	42,0
0,150	45,1	0,750	41,8
0,175	44,8	1,000	42,4
0,200	43,3		

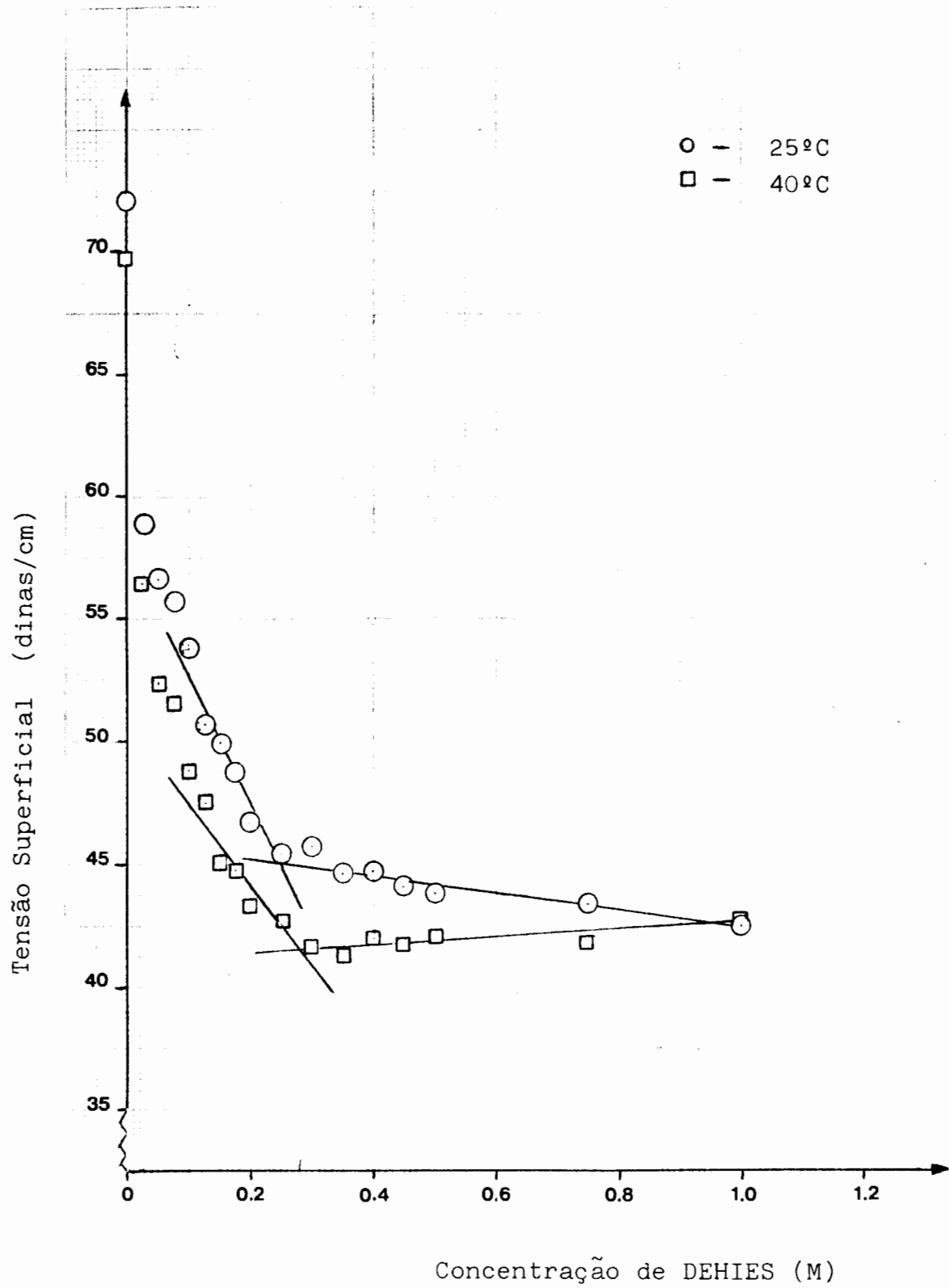


FIGURA 37 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA A 25 E 40°C.

TABELA XXXVI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=10 ; X=0,028

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	68,3	0,60	44,1
0,10	49,3	0,65	44,3
0,20	46,8	0,70	43,7
0,25	45,8	0,75	43,9
0,30	45,3	0,80	43,9
0,35	45,3	0,90	43,8
0,40	45,3	1,00	43,8
0,45	44,8	1,10	43,8
0,50	44,5	1,20	43,5
0,55	44,6		

TABELA XXXVII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=10 ; X=0,028

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	66,0	0,60	40,6
0,10	44,7	0,65	40,6
0,20	42,6	0,70	40,6
0,25	41,9	0,75	40,6
0,30	41,7	0,80	40,5
0,35	41,2	0,90	40,5
0,40	41,0	1,00	40,5
0,45	40,3	1,10	40,4
0,50	40,8	1,20	40,5
0,55	40,6		

TABELA XXXVIII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=20 ; X=0,060

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	66,3	0,55	44,6
0,05	52,8	0,60	43,7
0,10	50,2	0,65	43,0
0,15	48,3	0,70	44,0
0,20	46,7	0,75	44,3
0,25	45,8	0,80	44,1
0,30	45,5	0,90	44,0
0,35	44,9	1,00	44,1
0,40	44,3	1,20	43,9
0,45	44,4	1,40	43,9
0,50	44,3	1,60	43,6

TABELA XXXIX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=20 ; X=0,060

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	63,7	0,55	40,3
0,05	49,8	0,60	40,3
0,10	46,1	0,65	40,3
0,15	44,0	0,70	40,0
0,20	42,9	0,75	39,9
0,25	41,9	0,80	39,9
0,30	41,6	0,90	39,7
0,35	41,1	1,00	39,5
0,40	40,5	1,20	39,4
0,45	40,5	1,40	39,2
0,50	40,0	1,60	39,3

TABELA XL . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=30 ; X=0,099

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	64,7	0,55	43,0
0,05	54,1	0,60	44,3
0,10	50,5	0,65	43,8
0,15	48,4	0,70	43,5
0,20	47,6	0,75	43,7
0,25	47,2	0,80	43,4
0,30	44,7	0,90	43,3
0,35	44,5	1,00	43,3
0,40	44,6	1,20	43,1
0,45	44,4	1,40	43,0
0,50	44,0		

TABELA XLI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=30 ; X=0,099

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	62,5	0,55	39,5
0,05	50,9	0,60	39,2
0,10	47,1	0,65	38,9
0,15	45,1	0,70	38,8
0,20	43,5	0,75	39,3
0,25	42,7	0,80	39,1
0,30	42,0	0,90	39,3
0,35	41,5	1,00	38,9
0,40	41,1	1,20	38,8
0,45	40,3	1,40	38,7
0,50			

TABELA XLII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=40 ; X=0,145

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	63,1	1,10	44,4
0,10	52,5	1,20	44,2
0,20	49,0	1,50	43,8
0,30	47,0	1,75	43,7
0,40	46,7	2,00	43,6
0,50	46,1	2,20	43,3
0,60	45,3	2,40	43,3
0,70	45,2	2,50	43,3
0,80	44,5	2,75	43,2
0,90	44,9	3,00	43,0
1,00	44,8		

TABELA XLIII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=40 ; X=0,145

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	63,5	1,10	40,8
0,10	54,3	1,20	40,7
0,20	50,0	1,50	40,3
0,30	48,1	1,75	40,3
0,40	45,6	2,00	40,4
0,50	42,7	2,20	40,0
0,60	42,1	2,40	40,2
0,70	42,0	2,50	40,0
0,80	41,2	2,75	39,8
1,00	41,2	3,00	39,7

TABELA XLIV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=50 ; X=0,203

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	61,0	2,20	45,0
0,25	59,4	2,40	43,8
0,50	58,0	2,60	44,3
0,75	55,6	2,80	43,7
1,00	53,5	3,00	43,1
1,20	51,2	3,25	43,0
1,40	48,7	3,50	42,9
1,60	47,2	3,75	43,1
1,80	46,7	4,00	43,2
2,00	45,5		

TABELA XLV . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=50 ; X=0,203

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	58,7	2,20	42,4
0,25	51,8	2,40	42,2
0,50	47,7	2,60	41,9
0,75	46,5	2,80	41,1
1,00	46,3	3,00	40,4
1,20	45,1	3,25	40,1
1,40	44,7	3,50	39,7
1,60	43,9	3,75	39,8
1,80	43,6	4,00	39,7
2,00	43,4	5,00	39,6

TABELA XLVI . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=60 ; X=0,277

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	59,0	5,5	41,6
0,5	50,8	6,0	41,7
1,0	49,7	6,5	42,0
1,5	48,3	7,0	41,9
2,0	46,5	7,5	42,1
2,5	45,3	8,0	42,1
3,0	43,6	8,5	42,3
3,5	43,4	9,0	41,9
4,0	42,5	9,5	42,2
4,5	42,2	10,0	42,0
5,0	41,8		

TABELA XLVII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=60 ; X=0,277

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	56,7	5,5	39,8
0,5	47,5	6,0	39,4
1,0	45,4	6,5	38,4
1,5	44,6	7,0	39,1
2,0	43,8	7,5	39,3
2,5	43,1	8,0	39,5
3,0	42,5	8,5	39,4
3,5	42,0	9,0	39,5
4,0	40,8	9,5	39,2
4,5	40,5	10,0	39,5
5,0	40,1		

TABELA XLVIII . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=70 ; X=0,373

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	56,5	16,0	42,3
2,0	46,8	18,0	42,2
4,0	44,7	20,0	42,4
6,0	44,0	22,0	42,5
8,0	42,9	24,0	42,4
10,0	43,3	26,0	42,5
12,0	41,4	28,0	42,5
14,0	42,0	30,0	41,8

TABELA XLIX . TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES DE DEHIES EM ÁGUA
DIMETILSULFÓXIDO A 40°C.

DIMETILSULFÓXIDO: %VOL.=70 ; X=0,373

Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de DEHIES (M x 10 ³)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,0	54,6	16,0	39,5
2,0	42,2	18,0	39,5
4,0	42,3	20,0	39,2
6,0	40,8	22,0	39,1
8,0	40,2	24,0	39,4
10,0	39,8	26,0	39,4
12,0	39,8	28,0	39,3
14,0	39,4	30,0	39,5

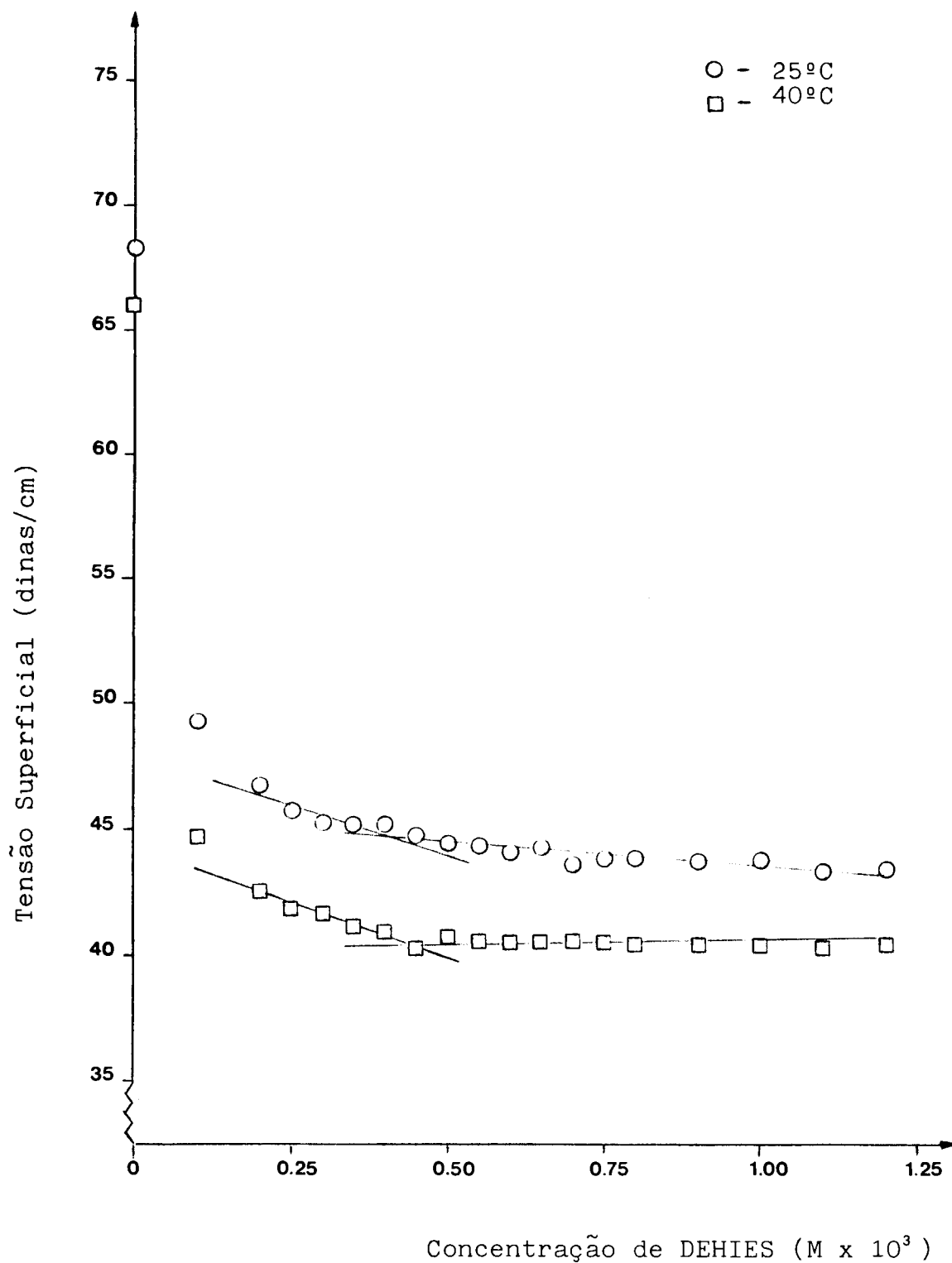


FIGURA 38 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 10% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 e 40°C.

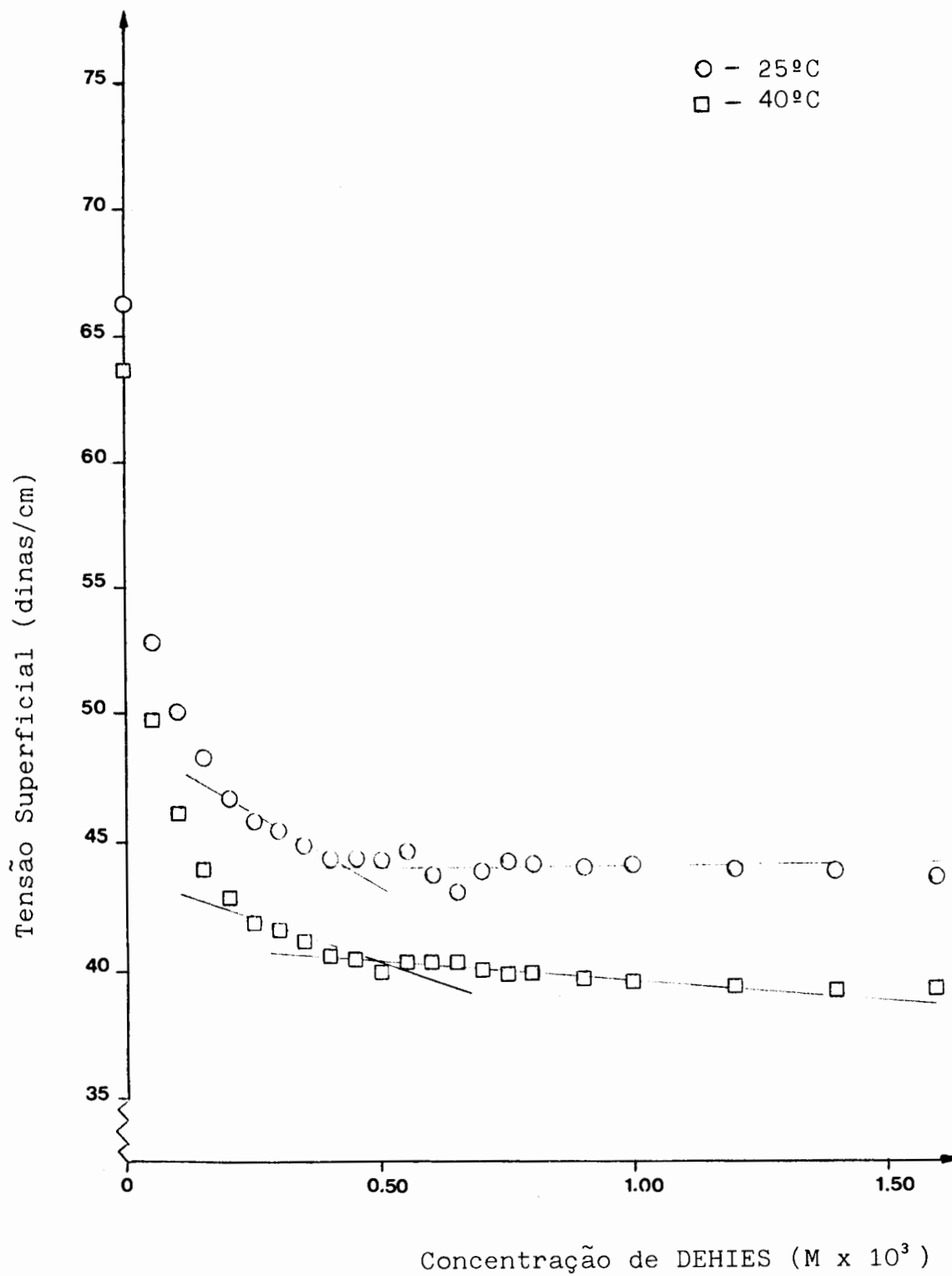


FIGURA 39. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 20% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 E 40°C.

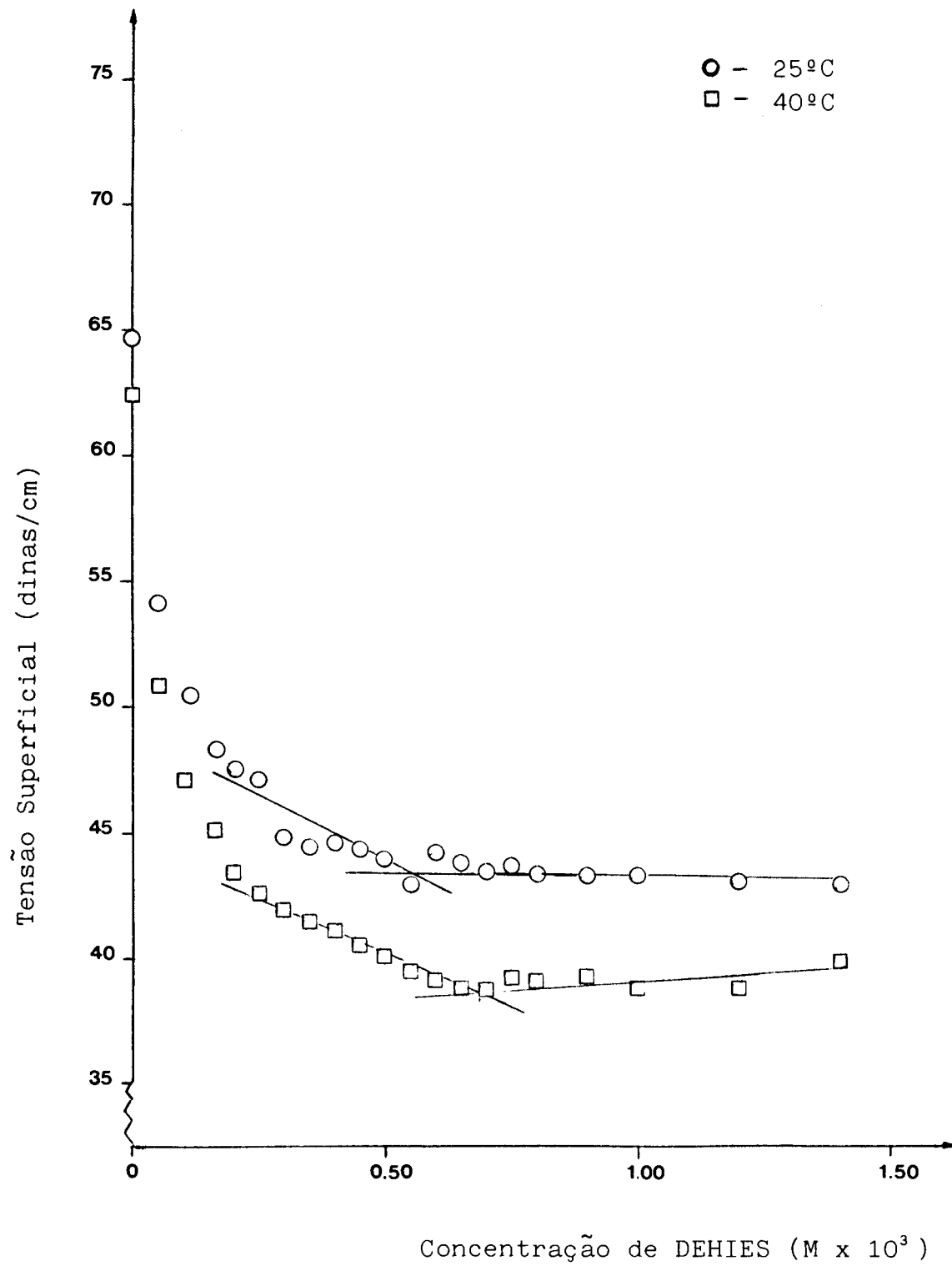


FIGURA 40 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 30% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 E 40°C.

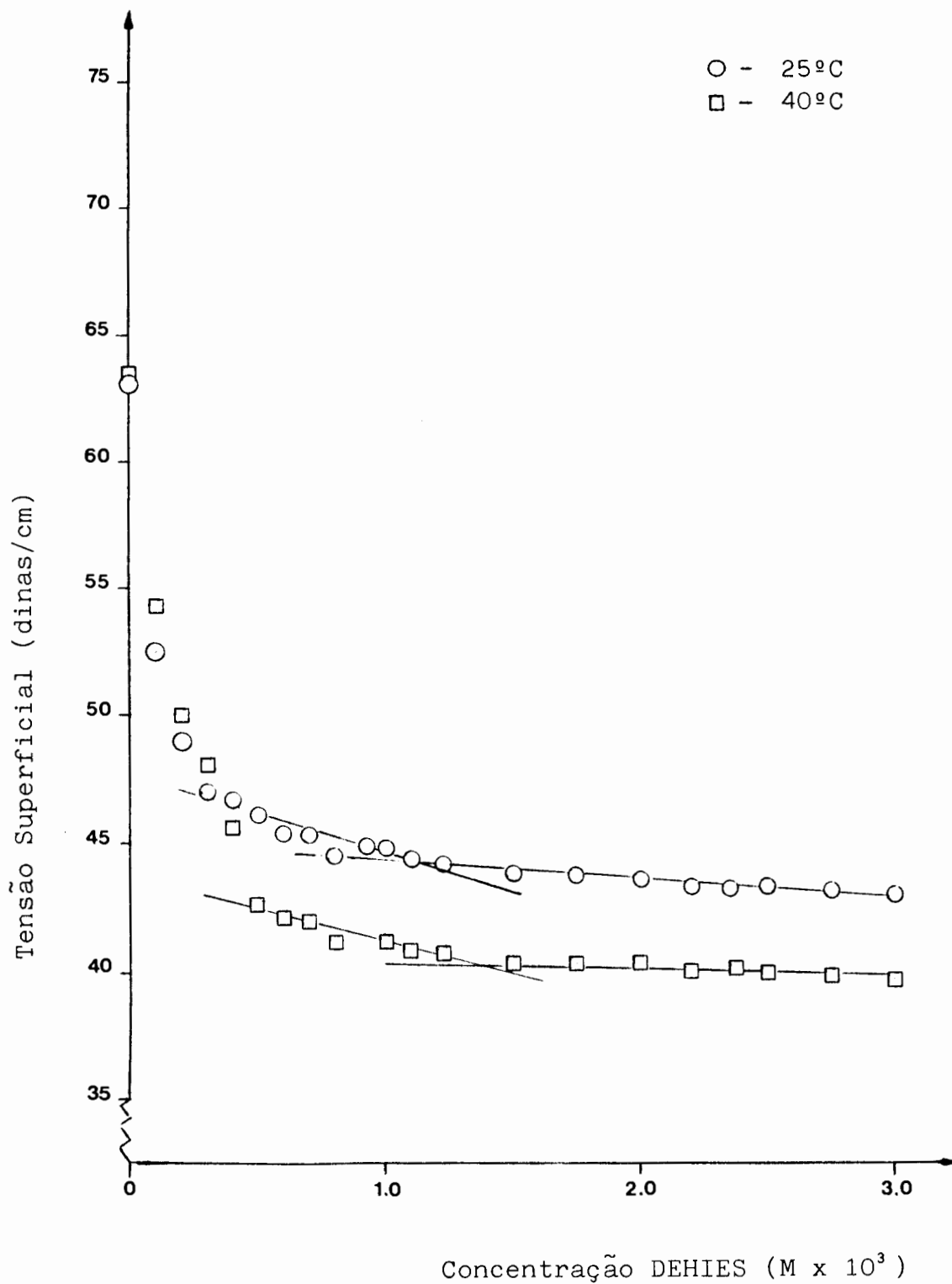


FIGURA 41. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 40% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 E 40°C.

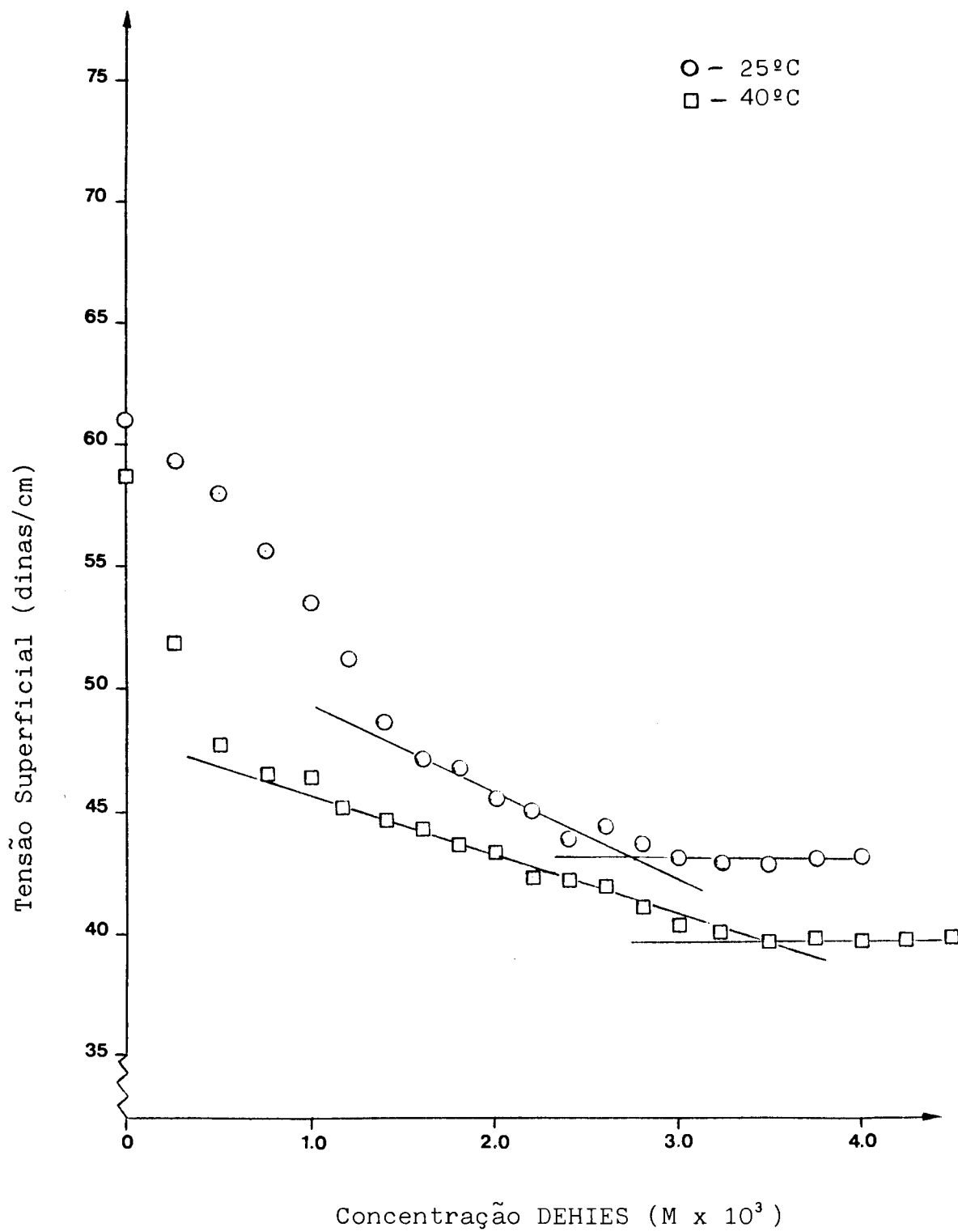


FIGURA 42. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 50% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 E 40°C.

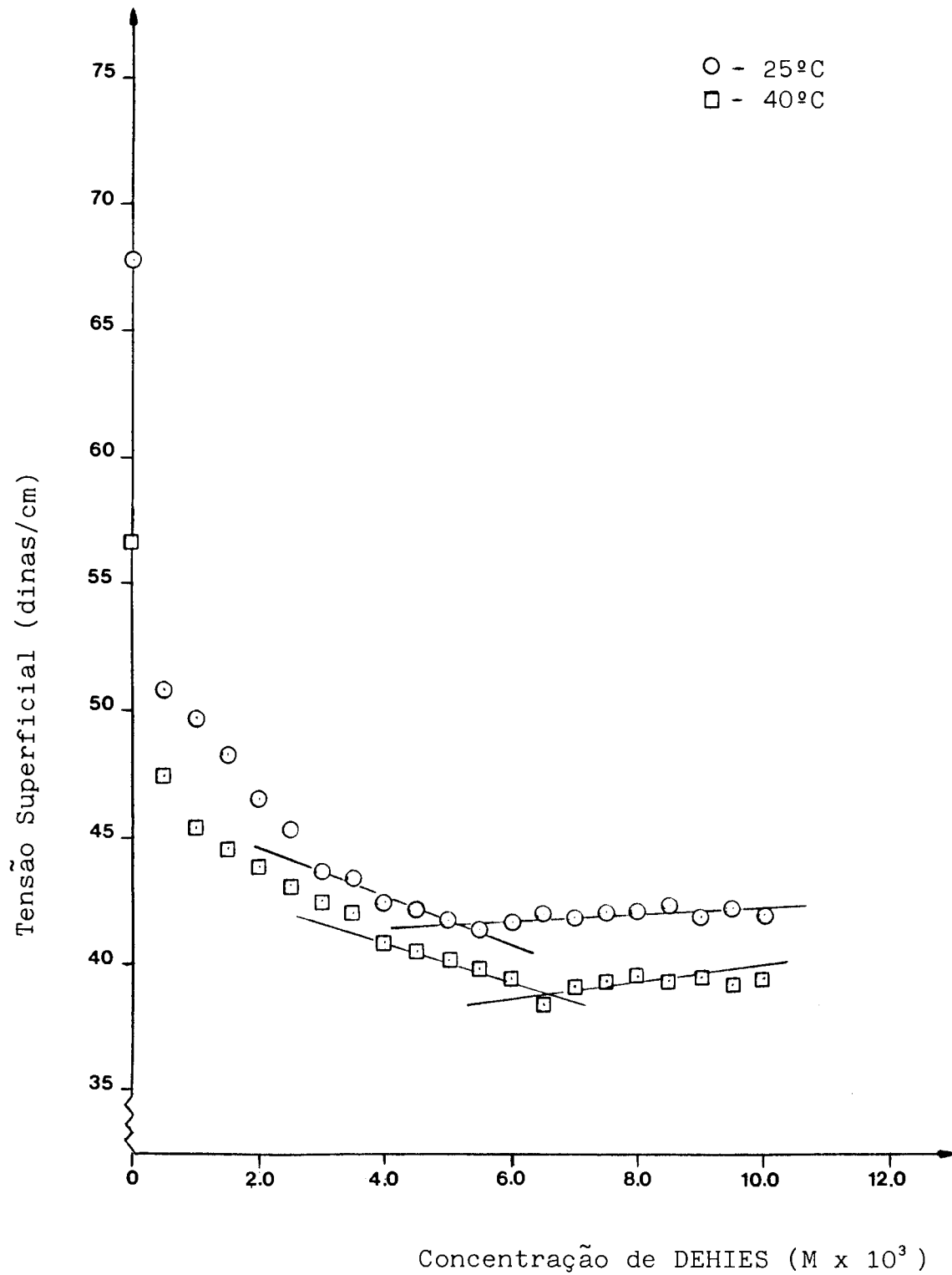


FIGURA 43. GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 60% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 E 40°C.

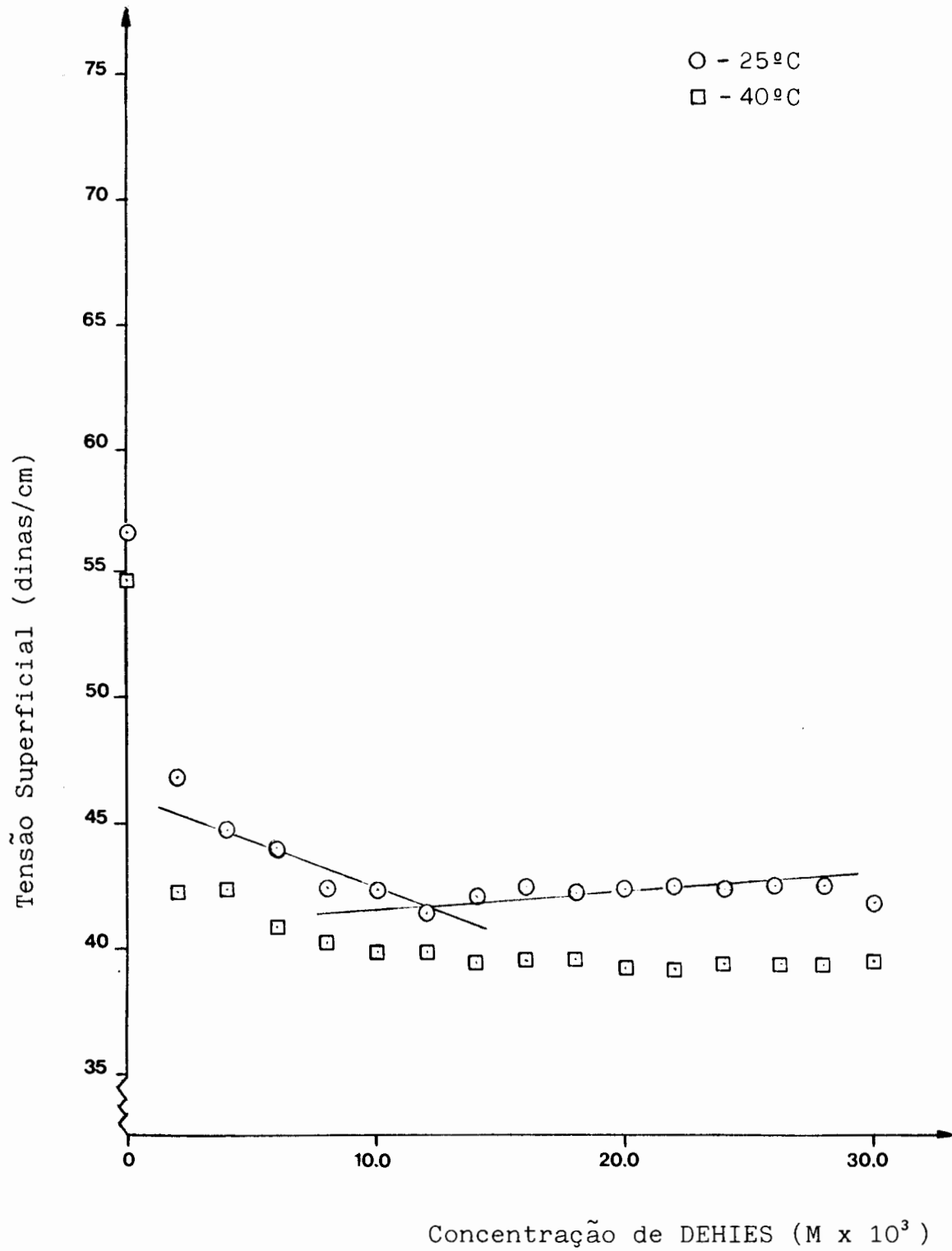


FIGURA 44 . GRÁFICO DE TENSÃO SUPERFICIAL VERSUS CONCENTRAÇÃO DE DEHIES EM SOLUÇÃO AQUOSA COM 70% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO A 25 E 40°C.

TABELA L . CMC DO DIETILHEPTADECIL-ETILSULFATO-IMIDAZOLINIO
VERSUS FRAÇÃO MOLAR DO DIMETILSULFÓXIDO A 25 E
40°C.

% Dimetilsulfóxido (volume)	Fração Molar (X_{DMSO})	CMC a 25°C ($M \times 10^3$)	CMC a 40°C ($M \times 10^3$)
0	0,000	0,25	0,28
10	0,028	0,40	0,45
20	0,060	0,44	0,50
30	0,099	0,55	0,66
40	0,145	1,10	1,32
50	0,203	2,75	3,47
60	0,277	5,13	6,61
70	0,373	12,02	-

TABELA LI . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS NA FORMAÇÃO DE MICELAS
DE DIETILHEPTADECIL-ETILSULFATO-IMIDAZOLINIO VER
SUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

% Dimetilsulfóxido (volume)	Fração Molar (X_{DMSO})	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (u.e.)
0	0,000	-4,91	-1,41	+11,8
10	0,028	-4,64	-1,47	+10,6
20	0,060	-4,58	-1,59	+10,0
30	0,099	-4,45	-2,27	+ 7,3
40	0,145	-4,04	-2,26	+ 6,0
50	0,203	-3,49	-2,28	+ 2,1
60	0,277	-3,12	-3,15	+ 0,1
70	0,373	-2,61	-	-

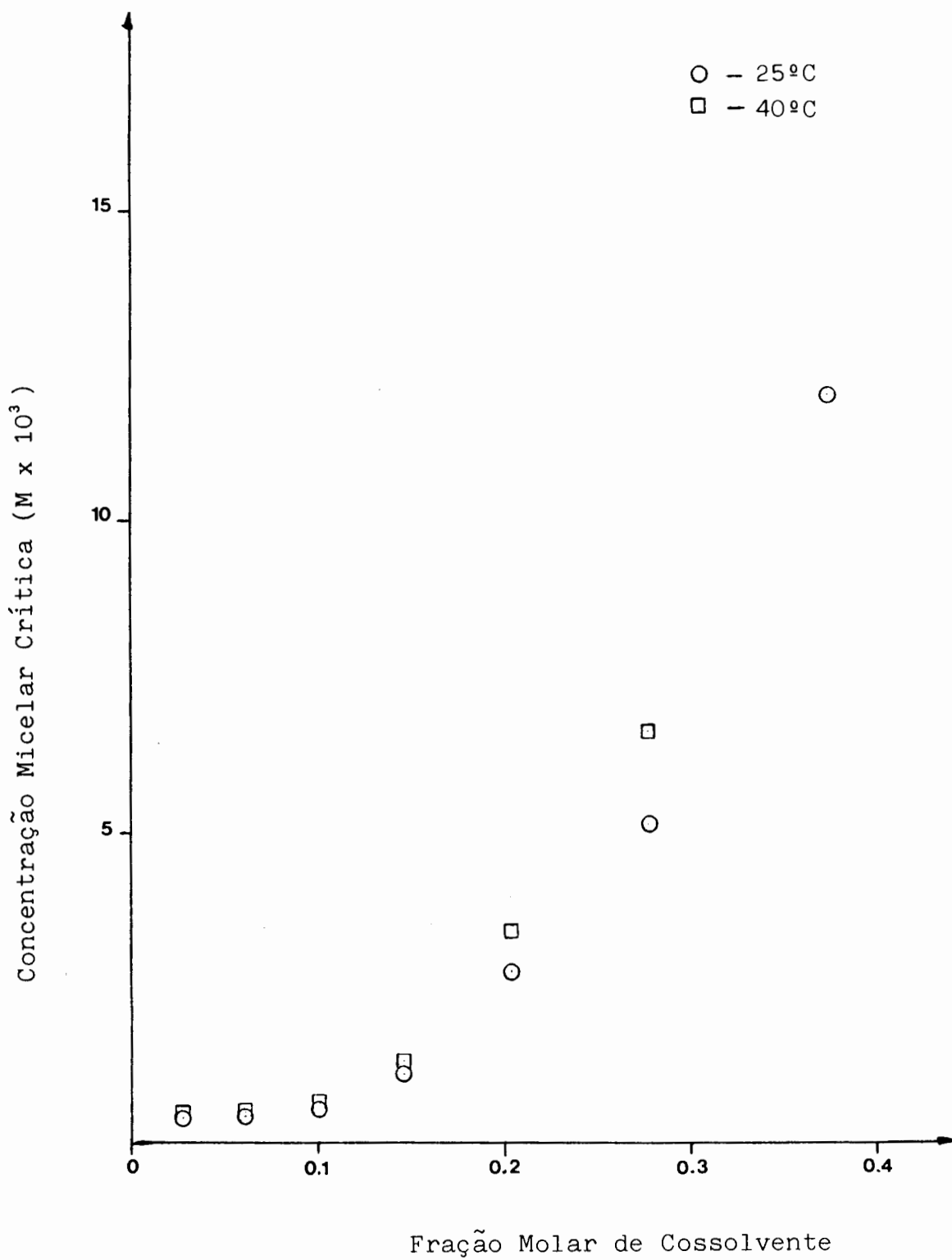


FIGURA 45 . GRÁFICO DE CMC DO DIETILHEPTADECIL-ETILSULFATO-IMIDAZOLINIO (DEHIES) VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO A 25°C E 40°C.

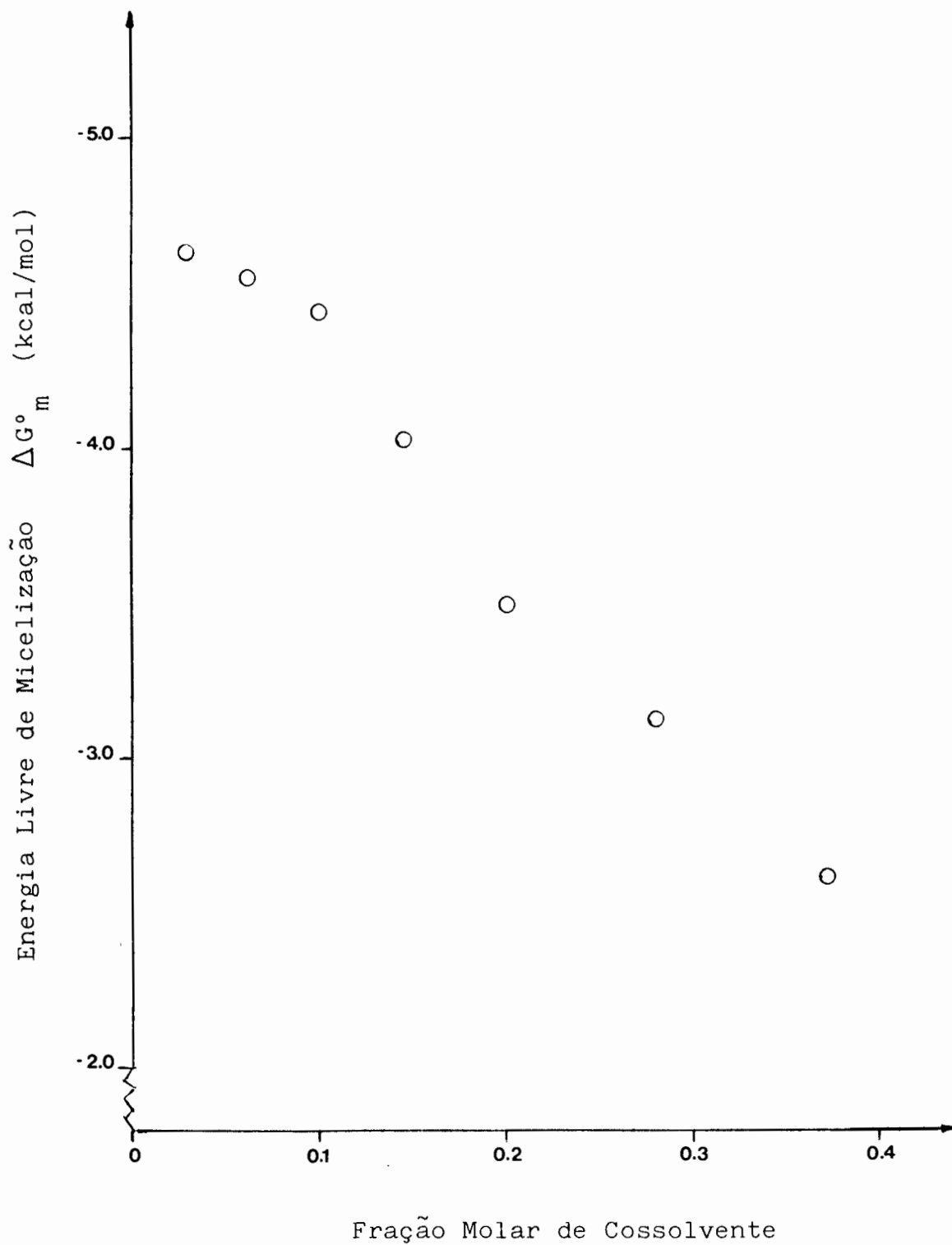


FIGURA 46. ENERGIA LIVRE DE MICELIZAÇÃO DO DIETILHEPTADECIL ETILSULFATO-IMIDAZOLINIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

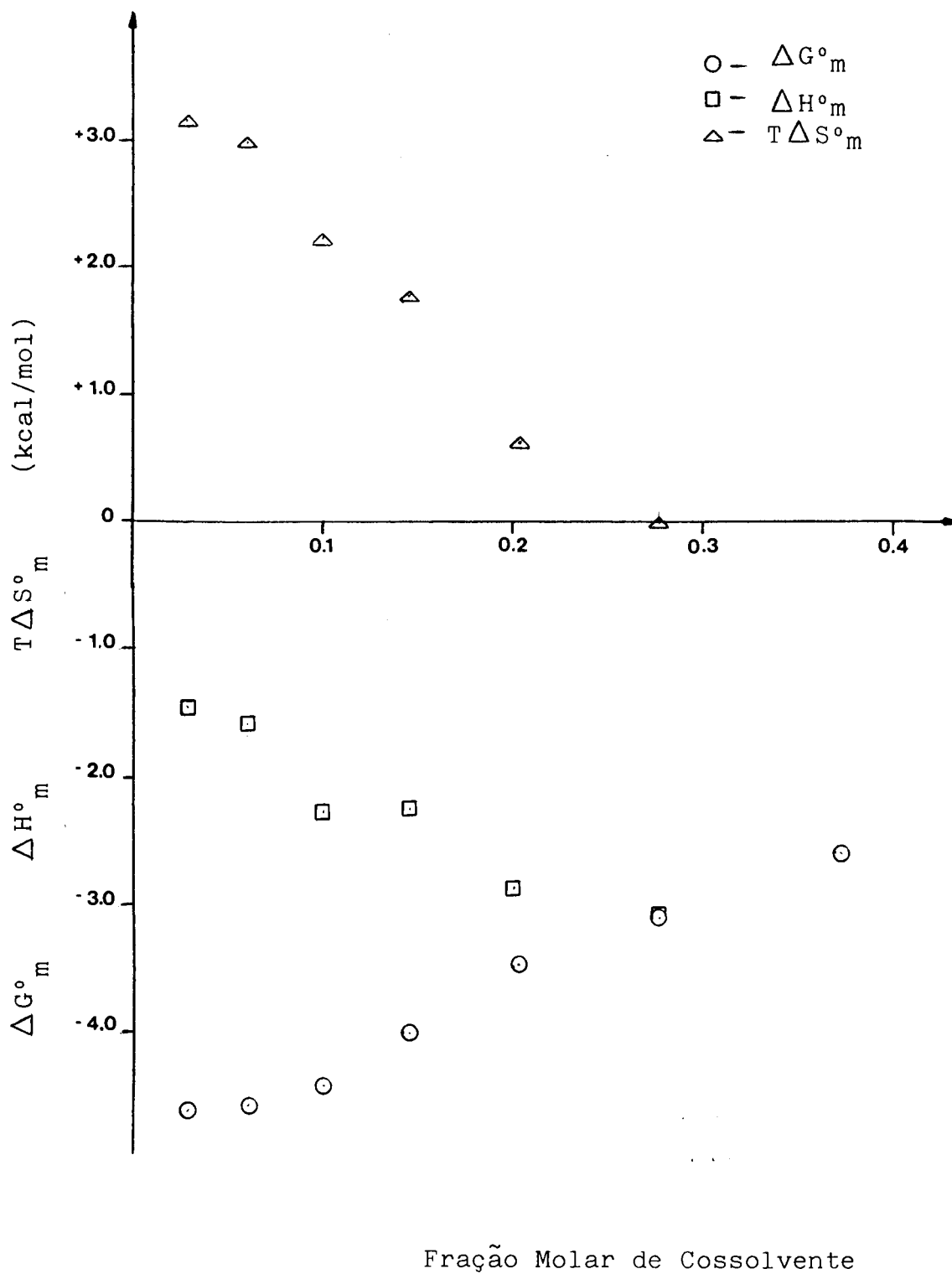


FIGURA 47. GRÁFICO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A MICELIZAÇÃO DO DIETILHEPTADECIL-ETILSULFATO-IMIDAZOLINIO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

altas de solvente. Nesta região de composições encontra-se a máxima interação entre o solvente e a água com a formação do hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. As interações fortes entre o DMSO e a água reduzem a força das interações hidrofóbicas responsáveis pelo processo de agregação de tal forma que o processo não ocorre mais espontaneamente.

A variação de energia livre de micelização é sempre menos negativa do que a variação em água pura, confirmando o fato de que a adição do cossolvente dificulta a agregação.

Até uma fração molar de 0,277 de DMSO a variação de entalpia de micelização não apresenta grandes alterações, a variação de entropia de micelização diminuindo de +11,8 até +2,1 u.e. Isto indica que a variação de entropia é responsável pela maior contribuição para a variação de energia livre de micelização, principalmente em baixas frações molares de DMSO. Neste caso o processo de agregação é resultado do aumento de entropia originado pela quebra da estrutura ordenada da água, pela destruição dos micro-cristais de Frank-Evans, ainda que o processo de agregação em si mesmo ocasione uma redução de entropia no sistema.

Para frações molares acima de 0,203 de DMSO ocorre uma alteração na contribuição relativa de variação de entalpia e de entropia de micelização para a variação de energia livre de micelização acima desta fração molar de DMSO o termo entálpico torna-se o responsável pelo processo de agregação.

O fato da variação de entropia de micelização diminuir com o aumento da fração molar de cossolvente reflete efetivamente que a desordem no sistema DEHIES-DMSO- H_2O é maior a medida em que a porcentagem do DMSO aumenta, pois as interações entre o solvente e a água por si já destroem a estrutura da água líquida, assim a formação da micela ocorre com um aumento de entropia menor no sistema por afetar menos os micro-cristais da estrutura do meio parcialmente destruídos pelo solvente.

Os resultados encontrados para o sistema DEHIES-DMSO- H_2O são similares aos descritos para o sistema CTAB-DMSO- H_2O .

4.5. Constantes de velocidade de pseudo-primeira e de segunda ordem, perfis de velocidade e parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise alcalina do PNFDF em meio aquoso e em meio água/DMSO, na presença de DEHIES

As constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_1) e de segunda ordem (k_2) para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em várias concentrações de NaOH, em meio aquoso, encontram-se na Tabelas LII a LVI. Os perfis de velocidade correspondentes, para as concentrações de NaOH testadas, estão na Figura 48.

Assim como no sistema com CTAB, é possível observar que a adição do surfatante ao meio reacional causa um aumento na velocidade de hidrólise até a completa incorporação do substrato na fase micelar. Os aumentos posteriores na concentração de tensoativo causam um decréscimo na velocidade, pela diluição dos reagentes na camada de Stern de um maior número de micelas.

Para o DEHIES aparece um máximo secundário para cerca de 8×10^{-4} M de surfatante, atribuído a formação de pré-agregados do surfatante induzidos pela presença do substrato hidrofóbico. O máximo real nas curvas de velocidade ocorre para concentrações de DEHIES (15×10^{-4} M) semelhantes as de CTAB (20×10^{-4} M), porém o efeito catalítico observado para o primeiro é menor. Para NaOH 0,020 M o efeito catalítico, que é a relação entre a constante observada e a constante de velocidade nas mesmas condições sem tensoativo, é de aproximadamente 80 vezes para o CTAB e de 40 vezes para o DEHIES. Além disto observamos que nos perfis com CTAB a redução na velocidade de reação após o máximo é bem mais acentuada do que nos perfis com DEHIES.

As diferenças no comportamento dos dois tensoativos são atribuídas a desigualdade entre os grupos cabeça dos mesmos. As micelas de DEHIES devem apresentar uma distribuição de carga na sua superfície diferente das micelas de CTAB, o que também poderia levar a possibilidade de incorporação de um maior número de monômeros na micela já formada antes da formação de novas micelas.

TABELA LII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,002 M NA PRESENÇA DE DEHIES.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k_Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	1,3	0,65
10	3,9	1,95
20	7,1	3,55
40	14,6	7,30
60	18,1	9,05
80	16,4	8,20
100	21,0	10,50
150	17,7	8,85
200	15,7	7,85
300	10,5	5,25
400	7,8	3,90
500	5,0	2,50

TABELA LIII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,005 M NA PRESENÇA DE DEHIES.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k_Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	2,4	0,48
10	6,8	1,35
20	17,0	3,40
40	27,8	5,56
60	33,4	6,68
80	31,9	6,38
100	36,7	7,34
150	35,4	7,08
200	33,9	6,78
300	27,3	5,46
400	21,7	4,34
500	16,3	3,26

TABELA LIV . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE DEHIES.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k _Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	5,0	0,50
10	10,9	1,09
20	23,6	2,36
40	42,7	4,27
60	54,5	5,45
80	66,9	6,69
100	59,8	5,98
150	65,2	6,52
200	76,0	7,60
300	54,6	5,26
400	32,9	3,29
500	29,6	2,96

TABELA LV . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
DE SÓDIO 0,020 M NA PRESENÇA DE DEHIES.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k _Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	8,1	0,41
10	10,7	0,54
20	44,7	2,24
40	69,1	3,46
60	78,3	3,92
80	94,5	4,73
100	94,0	4,70
150	105,3	5,27
200	98,2	4,91
300	84,4	4,22
400	54,3	2,72
500	43,7	2,19

TABELA LVI . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
 p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO
 DE SÓDIO 0,030 M NA PRESENÇA DE DEHIES.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k _y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	11,5	0,38
10	21,6	0,72
20	65,5	2,18
40	92,1	3,07
60	107,7	3,59
80	116,6	3,89
100	115,9	3,86
150	126,2	4,21
200	119,0	3,97
300	106,8	3,56
400	106,2	3,54
500	103,6	3,45

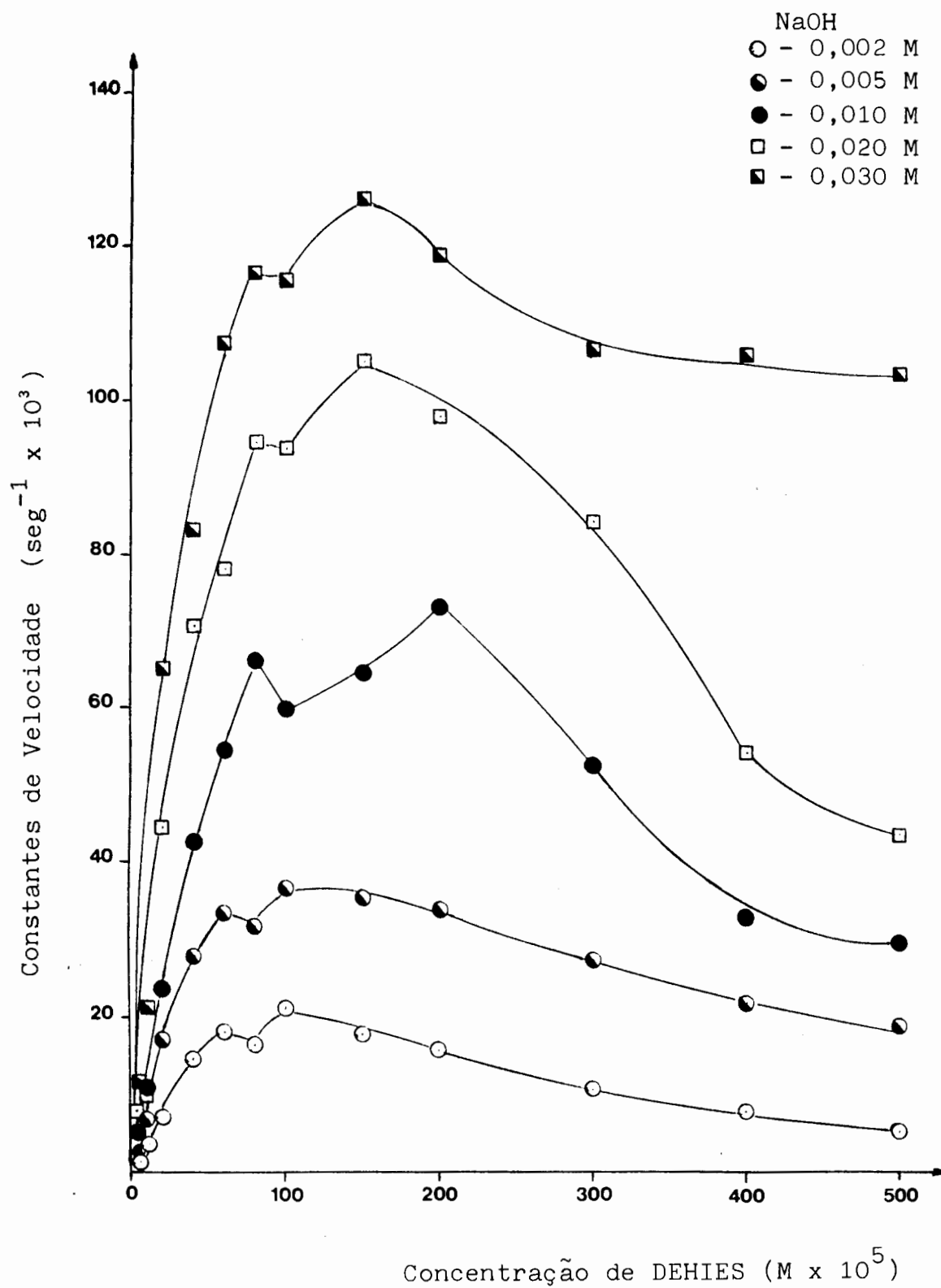


FIGURA 48 . GRÁFICO DOS PERFIS DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO NA PRESENÇA DE DEHIES.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_1) e de segunda (k_2) ordem para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato, na concentração de 0,010 M de NaOH, em diferentes concentrações de DEHIES, para várias porcentagens em volume de DMSO na solução encontram-se nas Tabelas LVII a LIX. Os perfis de velocidade de reação em função da concentração de tensoativo, para cada porcentagem em volume de DMSO testada, encontram-se na Figura 49.

Para a porcentagem em volume de 30% de DMSO observa-se a presença de um máximo no perfil de velocidade, comportamento similar ao verificado na solução aquosa, porém com um deslocamento na concentração de surfatante correspondente ao máximo do perfil em relação ao meio aquoso.

Na concentração de 60% de DMSO ocorre uma relativa inibição na reação, porém as velocidades são superiores a velocidade em meio aquoso sem surfatante. Nesta concentração de cossolvente não ocorre a presença de um máximo no perfil de velocidade.

Para a concentração de 90% de DMSO as velocidades de reação observadas são bastante mais elevadas do que nas demais condições testadas. Verifica-se uma inibição da reação em concentrações de DEHIES superiores a 20×10^{-4} M.

O comportamento do DEHIES com relação aos perfis de velocidade em diferentes frações molares de cossolvente é similar ao do CTAB nas mesmas condições.

Na Tabela LX podem ser vistos os valores de constantes de velocidade para a hidrólise do éster de fosfato a 25°C, com hidróxido de sódio 0,010 M, para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido, na presença de 15×10^{-4} M de DEHIES. O perfil de velocidade versus fração molar de cossolvente, correspondente a estes dados, pode ser visto na Figura 50.

Na Figura 51 podem ser vistos, para comparação, os perfis de velocidade versus fração molar de cossolvente para a hidrólise de PNFDF, com hidróxido de sódio 0,010 M, sem tensoativo no meio de reação, na presença de 20×10^{-4} M de CTAB e de 15×10^{-4} M de DEHIES.

TABELA LVII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE DEHIES E DE 30% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k _Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	6,5	0,65
10	6,9	0,69
20	7,8	0,78
40	11,6	1,16
60	13,6	1,36
80	17,1	1,71
100	24,6	2,46
150	33,8	3,38
200	59,3	5,93
300	51,4	6,14
400	41,5	4,15
500	34,9	3,49

TABELA LVIII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE DEHIES E DE 60% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k _Y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	14,1	1,41
10	17,9	1,79
20	17,4	1,74
40	18,8	1,88
60	17,0	1,70
80	20,7	2,07
100	18,3	1,83
150	20,3	2,03
200	16,5	1,65
300	18,7	1,87
400	14,7	1,47
500	11,3	1,13

TABELA LIX . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE DEHIES E DE 90% EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO.

Concentração de DEHIES (M x 10 ⁵)	k _γ (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
10	232,4	23,24
20	228,2	22,82
40	203,6	20,36
60	237,9	23,79
80	234,9	23,49
100	257,5	25,75
150	244,1	24,41
200	168,9	16,89
300	163,4	16,34
400	163,0	16,30
500	113,5	11,35

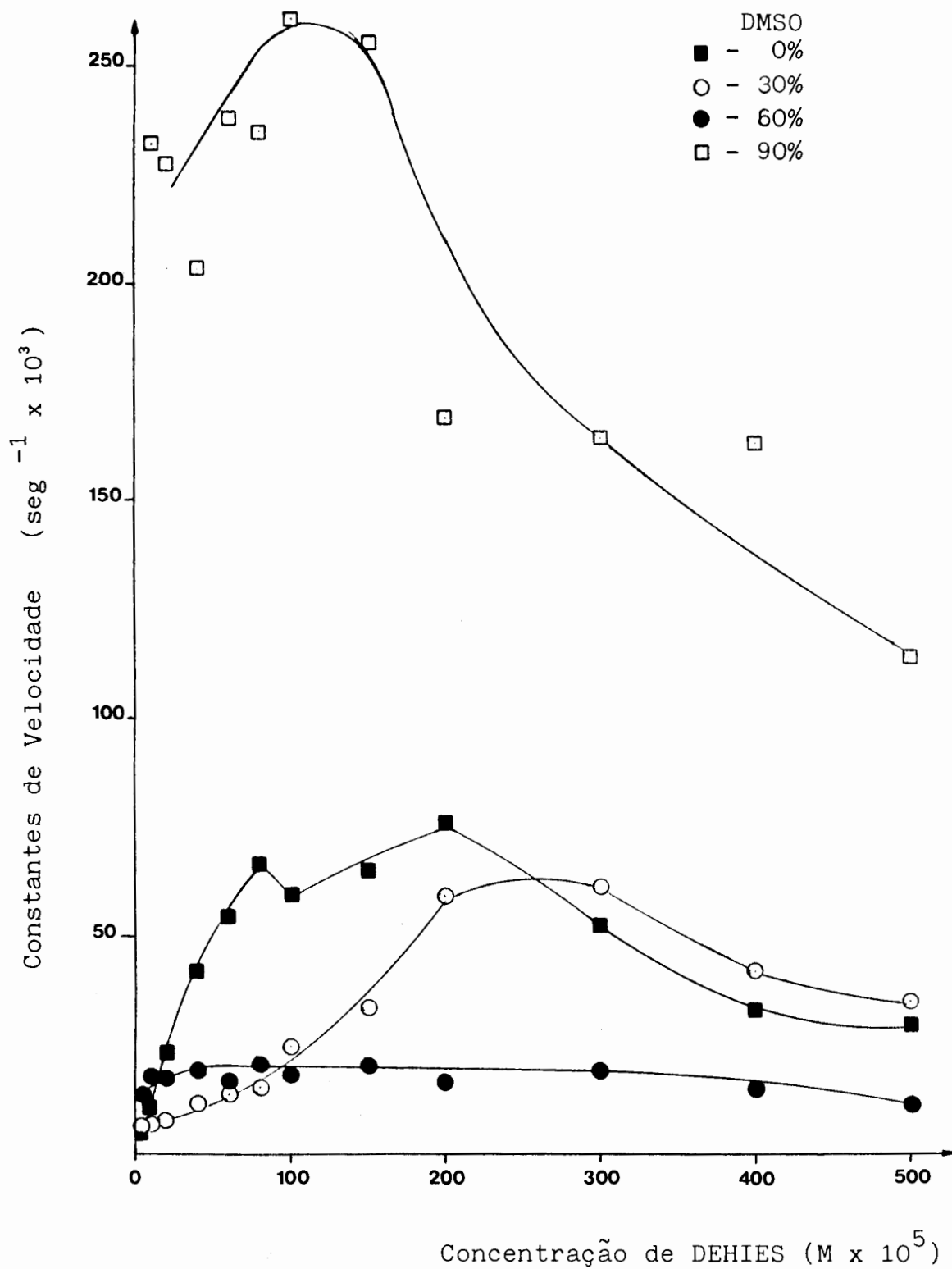


FIGURA 49 . GRÁFICO DOS PERFIS DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M PARA VÁRIAS PORCENTAGENS DE DIME TILSULFÓXISO NA PRESENÇA DE DEHIES.

TABELA LX . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO E 150×10^{-5} M DEHIES.

Dimetilsulfóxido (% volume)	Fração Molar (X_{DMSO})	k_Y ($\text{seg}^{-1} \times 10^3$)	k_2 ($\text{seg}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
10	0,028	63,9	6,39
20	0,060	35,3	3,53
30	0,099	24,0	2,40
40	0,145	12,1	1,21
50	0,203	9,6	0,96
60	0,276	7,5	0,75
70	0,373	17,7	1,77
80	0,505	41,3	4,13
90	0,696	121,5	12,15

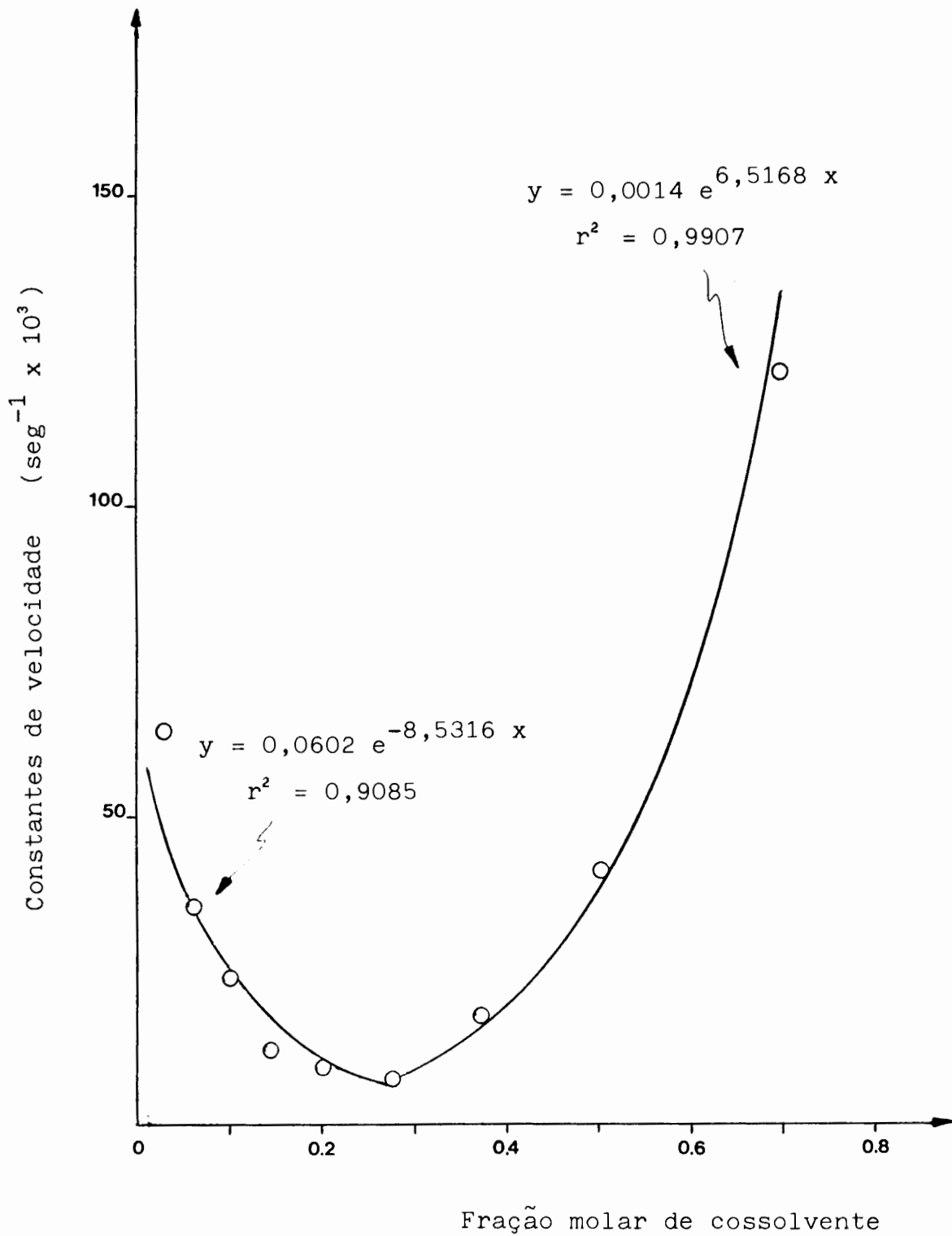


FIGURA 50 . GRÁFICO DE CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DIMETILSULFÓXIDO COM 0,010 M DE NaOH E 150×10^{-5} M DE DEHIES A 25°C.

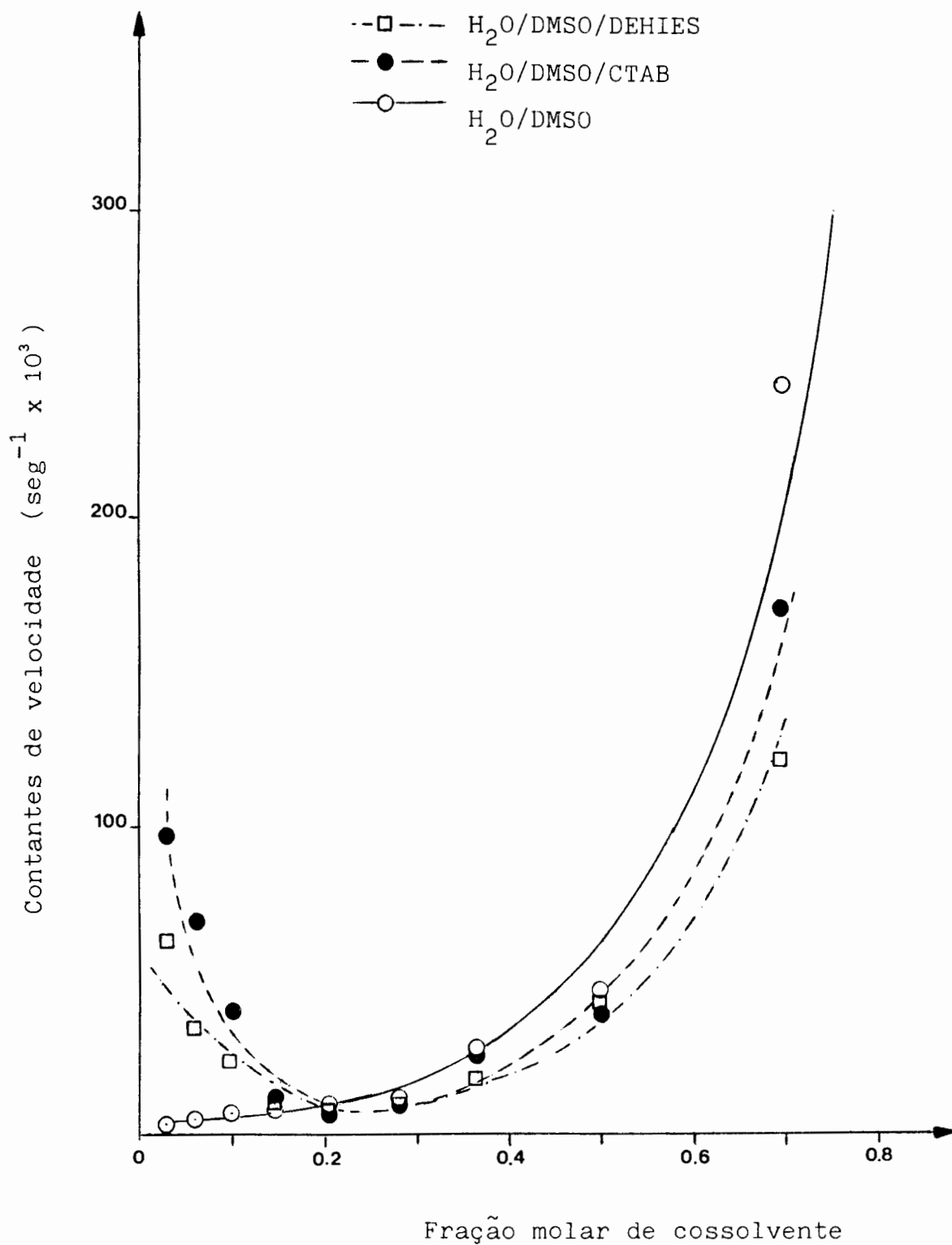


FIGURA 51 . GRÁFICO DE CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE DMSO EM NaOH 0,010 M, EM NaOH 0,010 M e 20×10^{-4} M DE CTAB, EM NaOH 0,010 M E 15×10^{-4} M DE DEHIES A 25°C.

Na Figura 51 são observadas três regiões distintas quanto ao comportamento da constante de velocidade em função da fração molar de cossolvente. Na faixa de frações molares de DMSO onde ocorre a formação de micelas dos dois tensoativos, entre 10 e 60% em volume do solvente, um aumento na quantidade do cossolvente causa um decréscimo na velocidade de reação. Para porcentagens em volume de DMSO em torno de 50 a 70% a velocidade de reação apresenta seus valores mínimos e acima de 80% de cossolvente a velocidade de reação aumenta sensivelmente.

As três regiões diferentes quanto ao comportamento da velocidade de reação estão associados com a interferência do DMSO sobre o processo de agregação dos surfatantes, ocorrendo tanto para o CTAB como para o DEHIES. Não é possível observar uma diferença significativa de comportamento entre os surfatantes, ainda que os grupos cabeça das moléculas de DEHIES sejam bastante mais volumosos do que os do CTAB.

Assim, na região de composições do meio em que a presença de micelas ocorre a velocidade de reação diminui com a adição do cossolvente. Na região de composições que apresenta o meio rico em DMSO observa-se a influência da presença do solvente dipolar aprótico. Finalmente, na região intermediária o comportamento é mais semelhante ao da solução sem surfatante, pois este encontra-se na solução sob a forma de monômeros dispersos.

A Tabela LXI mostra os parâmetros termodinâmicos de ativação para a reação de hidrólise do PNFDF em meio aquoso, em meio com 10 e 90% em volume de DMSO, com e sem a presença de surfatante.

É possível observar que a adição de DEHIES ao meio reacional na ausência do cossolvente proporciona uma redução na energia de ativação da reação estudada na ordem de 7 kcal/mol em relação ao meio aquoso.

A variação de entropia de ativação, cerca de -22 u.e. em meio aquoso, passa a ser da ordem de -37 u.e. na presença do tensoativo.

TABELA LXI . PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DE ATIVAÇÃO PARA A
HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM
HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M AQUOSO E NA PRESEN
ÇA DE DEHIES E DIMETILSULFÓXIDO A 25°C.

Concentrações		Ea	ΔH^\ddagger	ΔS^\ddagger	ΔG^\ddagger
DMSO (% vol.)	DEHIES (M x 10 ³)				
-	-	+15,23	+14,64	-22,24	+21,27
-	100	+ 8,82	+ 8,22	-36,60	+19,14
-	150	+ 8,61	+ 8,02	-37,08	+19,08
10	-	+18,74	+18,15	- 9,44	+20,96
10	100	+14,68	+14,08	-17,46	+19,29
90	-	+ 9,03	+ 8,44	-32,64	+18,17
90	100	+11,29	+10,70	-25,26	+18,23

Ao observarmos a reação conduzida em presença de 10% de DMSO verificamos que a introdução do tensoativo causa uma redução na energia de ativação da ordem de 4 kcal/mol e na variação de entropia de ativação da ordem de 8 u.e.

Para o meio reacional com 90% de DMSO observa-se que a introdução do tensoativo causa uma elevação na energia de ativação em torno de 2 kcal/mol e na variação de entropia de ativação da ordem de 7 u. e.

Em síntese, quando trabalhamos em meio aquoso a introdução do tensoativo tem como resultado uma maior estruturação do estado de transição, facilitando o desenvolvimento da reação. No meio com 10% de DMSO, bastante menos estruturado, a adição do surfactante sob a forma de micelas conduz a uma estruturação maior. Porém no meio com 90% de DMSO, altamente estruturado, a adição do tensoativo, presente sob a forma não-agregada, causa uma desestruturação no estado de transição dificultando a reação.

Ao compararmos estes resultados com os do sistema DMSO-CTAB, observamos que o comportamento em solução aquosa e em meio com 10% de DMSO é bastante semelhante, mas ocorre uma modificação para o meio com 90% de DMSO. Neste último caso não se verifica uma alteração significativa nos parâmetros termodinâmicos de ativação com a adição do CTAB ao meio reacional. Com o DEHIES é possível detectar variações na energia de ativação e na variação da entropia de ativação.

Assim, com o tensoativo presente sob a forma agregada podemos observar a influência das micelas sobre a reação, as diferenças entre as moléculas de CTAB e DEHIES ficando atenuadas. Quando o tensoativo encontra-se disperso no meio verifica-se que a presença de DEHIES é levemente desfavorável ao desenvolvimento da reação, enquanto para o CTAB praticamente não há interferência.

No sistema DEHIES-DMSO, da mesma forma que para o sistema anterior, observamos o efeito compensatório entre a variação de entropia e de entalpia de ativação da reação, o que indica que a presença de micelas de DEHIES não altera o mecanismo de reação.

4.6. Constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_1) e de segunda (k_2) ordem e perfis de velocidade para a hidrólise alcalina do PNFDF em meio água/DMF na presença de CTAB.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_1) e de segunda (k_2) ordem para a hidrólise alcalina do p-nitrofenildifenil fosfato, na concentração de 0,010 M de NaOH, em diferentes concentrações de CTAB e várias porcentagens em volume de DMF na solução encontram-se nas Tabelas LXII a LXIV. Os perfis de velocidade de reação em função da concentração de surfatante correspondentes encontram-se na Figura 52.

Para a solução com 10% em volume de DMF observa-se a presença de um máximo no perfil de velocidade para uma concentração de CTAB em torno de 20×10^{-4} M, comportamento similar ao encontrado na reação conduzida em meio aquoso. Existe uma diferença acentuada na ordem de grandeza das constantes de velocidade obtidas. Na solução aquosa a constante de pseudo-primeira ordem correspondente ao máximo de velocidade é de $120 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, enquanto para a solução com 10% em volume de DMF é de $7,96 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, apenas 5 vezes superior a constante da reação espontânea em meio aquoso com NaOH 0,010 M e sem tensoativo, que é de $1,60 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Para a solução com 20% em volume de DMF observa-se a presença de uma região de maior velocidade, com um deslocamento na concentração de surfatante em relação aos máximos da solução aquosa e com 10% de DMF. Não existe a presença de um máximo de velocidade bem definido nesta concentração de cossolvente.

Ao prepararmos as soluções alcalinas com a DMF como cossolvente foi verificado se não ocorria despreendimento de amônia após a preparação, o que indicaria uma decomposição da DMF. Nas soluções com 10 e 20% de DMF não foi detectado o despreendimento de amônia, mas na preparação das soluções com 30% de DMF ele ocorreu. Assim a DMF não poderia ser usada como cossolvente em soluções de CTAB alcalinas com mais de 20% em volume por ocorrer sua decomposição.

TABELA LXII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 10% EM VOLUME DE DIMETILFORMAMIDA.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k _y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	1,90	0,19
10	3,84	0,38
15	6,96	0,67
18	7,96	0,80
20	7,79	0,78
25	7,68	0,77
30	6,46	0,65
40	6,30	0,63
50	5,21	0,52
60	5,05	0,51
80	4,54	0,45
100	4,38	0,44
150	0,68	0,07

TABELA LXIII . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 20% EM VOLUME DE DIMETILFORMAMIDA.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k _y (seg ⁻¹ x 10 ³)	k ₂ (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	0,33	0,03
10	0,38	0,04
15	0,49	0,05
18	0,42	0,04
20	0,52	0,05
25	0,93	0,09
30	1,33	0,13
40	2,05	0,21
50	2,23	0,22
60	2,09	0,21
80	1,99	0,20
100	2,10	0,21

TABELA LXIV . CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M NA PRESENÇA DE CTAB E DE 30% EM VOLUME DE DIMETILFORMAMIDA.

Concentração de CTAB (M x 10 ⁴)	k_1 (seg ⁻¹ x 10 ³)	k_2 (seg ⁻¹ mol ⁻¹)
5	0,19	0,02
10	0,13	0,01
30	0,14	0,01
50	0,13	0,01

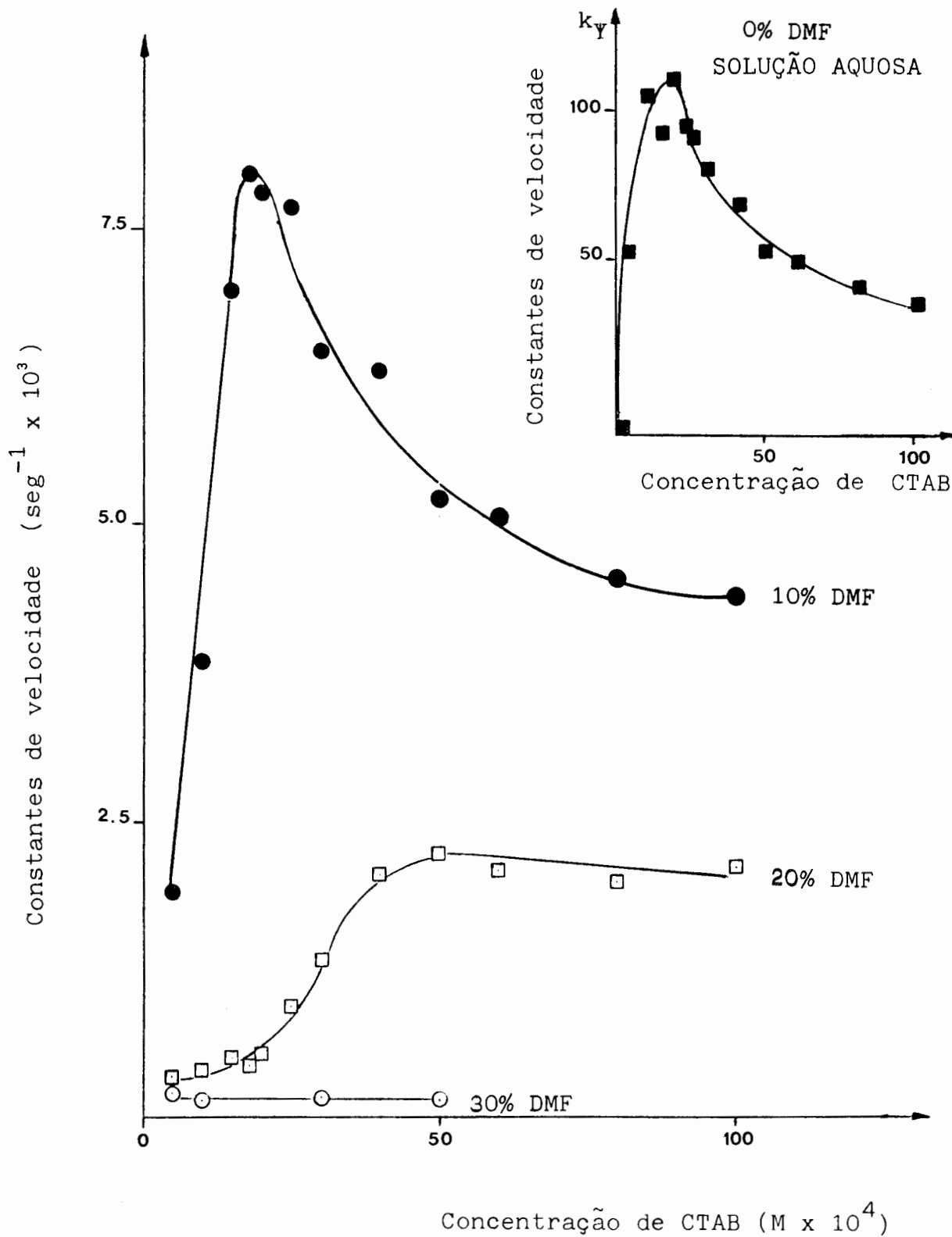


FIGURA 52 . GRÁFICO DOS PERFIS DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C EM HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME DE DIMETILFORMAMIDA NA PRESENÇA DE CTAB.

Ainda assim, a título de ilustração, foram determinadas as constantes de velocidade para a reação até uma concentração de surfatante de 50×10^{-4} M em presença de 30% em volume de DMF. Os valores obtidos para a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_y) estão em torno de $0,14 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, mostrando uma real inibição da reação, uma vez que a constante obtida em solução aquosa com concentração similar de base, sem tensoativo ou cossolvente, é de $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, cerca de 10 vezes superior.

Nos testes com o DMSO como cossolvente verificamos que os perfis de velocidade para as soluções com 10 e 20% em volume de solvente eram bastante semelhantes, apenas com um leve deslocamento na concentração de CTAB correspondente ao máximo, o que não ocorre ao utilizarmos a DMF.

Sabe-se que o efeito inibitório da DMF sobre o processo de agregação do CTAB é mais pronunciado do que o observado para o DMSO nas mesmas condições. Isto decorre tanto do fato de a DMF quebrar mais a estrutura da água pela ruptura das pontes de hidrogênio de que não pode participar, quanto por ser um composto menos polar do que o DMSO. A maior influência do solvente DMF sobre o processo de agregação do surfatante⁽¹⁹³⁻¹⁹⁵⁾ e as próprias alterações que causa na estrutura da água podem ser usadas para explicar a modificação nos perfis de velocidade obtidos com 10 e 20% de DMF.

4.7. Discussão dos resultados e análises de correlação do efeito do cossolvente sobre a reação de hidrólise alcalina do p-nitrofenildifenilfosfato

Ao estudarmos o efeito do solvente sobre a velocidade de reações verifica-se que não existe ainda uma abordagem capaz de descrever de um modo completo a influência do meio reacional sobre as reações conduzidas em solução. Esta dificuldade é resultado do fato de que as reações em solução apresentam problemas específicos decorrentes, sobretudo, da imprecisão com que o estado líquido é definido, do desconhecimento da evolução estrutural das moléculas reagentes e do envolvimento do solvente ao longo da reação.

Os métodos quantitativos de análise do efeito do solvente sobre a velocidade das reações são basicamente de dois tipos⁽¹⁹⁶⁾:

- a) estudo de uma dada reação em diferentes solventes e correlação de suas constantes de velocidade, como $\log k$ ou ΔG^\ddagger , com um parâmetro físico característico do solvente, como a constante dielétrica, a viscosidade, o índice de refração, o parâmetro de solubilidade, a pressão interna ou outros, as correlações podem ser feitas também com um parâmetro empírico característico do solvente, como o número de doador ou energias de transição molar de betáínas ou de compostos de carbonilpiridínio no solvente em estudo;
- b) cálculo das variações de uma determinada função termodinâmica de ativação quando uma reação, que ocorre em fase gasosa ou numa solução padrão ideal, passa a ser realizada em um solvente real.

Em nosso estudo vamos utilizar a correlação de $\log k$ com parâmetros físicos e empíricos do solvente.

4.7.1. Discussão dos resultados com a teoria de Hughes e Ingold

A teoria de Hughes e Ingold examina o tipo de variação de carga que ocorre durante a passagem pelo estado de transição de uma reação e indica o efeito que um solvente de determinada polaridade deverá exercer sobre a mesma.

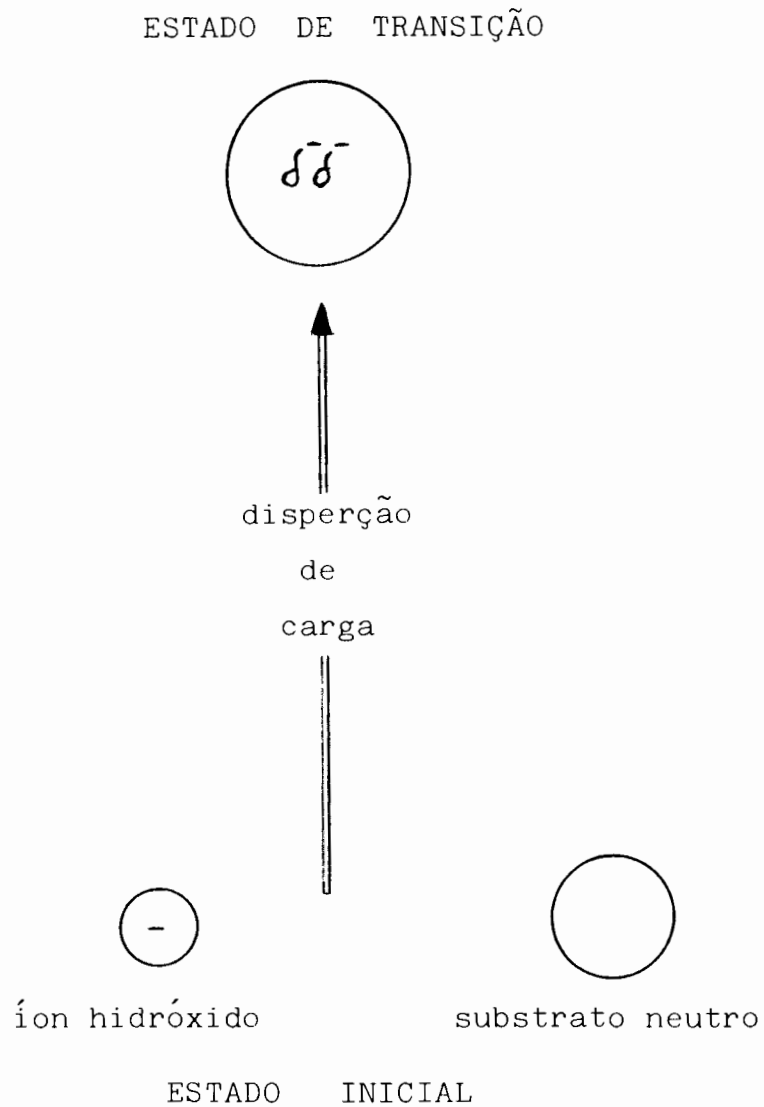
Reações com um estado de transição contendo mais carga iônica que o estado inicial são favorecidas por solventes de alta polaridade. Reações com estados de transição menos carregados, ou com carga mais dispersa, do que o estado inicial são aceleradas por solventes menos polares.

A hidrólise alcalina do p-nitrofenildifenilfosfato é uma reação bimolecular entre o ânion hidróxido e o substrato neutro. De acordo com a teoria de Hughes e Ingold uma reação deste tipo deve apresentar velocidade de reação menor ao ser conduzida em solvente mais polar, conforme o esquema da Figura 53.

Observando a polaridade dos solventes próticos, como a água, e dipolares apróticos, como o DMSO e a DMF, é possível ver que estes últimos são menos polares, em concordância com o fato de que a velocidade das reações bimoleculares entre íons e espécies neutras é maior nos solventes dipolares apróticos.

Desta forma a teoria de Hughes e Ingold pode ser usada para explicar os resultados obtidos para meios reacionais com diferentes porcentagens em volume de DMSO sem a presença de tensoativos e o aumento da velocidade de reação ao trabalharmos com um meio com 90% de DMSO, mas não pode ser utilizada para justificar os resultados de decréscimo de velocidade de reação na faixa entre 10 a 50% de cossolvente e os resultados na faixa entre 60 e 80% de dimetilsulfóxido.

Na teoria de Hughes e Ingold o solvente é considerado como um meio contínuo, uma alteração no solvente deve mostrar basicamente as influências eletrostáticas, os efeitos específicos são desconsiderados. Assim sendo devemos buscar justamente nos efeitos específicos uma explicação para os resultados encontrados.



SITUAÇÃO: maior polaridade = menor velocidade

FIGURA 53. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA REAÇÃO ENTRE O ÍON HIDRÓXIDO E O SUBSTRATO NEUTRO FORMANDO O COMPLEXO ATIVADO E A INFLUÊNCIA DO SOLVENTE SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÃO SEGUNDO A TEORIA DE HUGHES E INGOLD.

4.7.1.1. Correlações com a constante dielétrica

A polaridade de um solvente é determinada pelo seu comportamento na solvatação, o qual depende da ação de todas as forças intermoleculares possíveis, específicas e não-específicas, incluindo interações coulombicas como as dipolo-dipolo, as interações por pontes de hidrogênio, por transferência de carga e outras.

Qualitativamente, este conceito é de fácil compreensão relacionando-se com a capacidade do solvente de solvatar espécies dipolares ou iônicas. Porém, em termos quantitativos, é de difícil definição, critérios como a constante dielétrica, o índice de refração e o momento polar tem sido adotados para exprimir a polaridade.

A constante dielétrica é a propriedade física mais utilizada como critério de polaridade do solvente. A restrição ao uso da constante dielétrica com este objetivo está no fato de que se trata de uma propriedade macroscópica do meio como um contínuo, não entrando em consideração as interações específicas entre as moléculas do soluto e do solvente por pontes de hidrogênio, por interações doador-receptor, do tipo ácido-base e outras. Assim esta grandeza não representa adequadamente o volume do solvente em torno do soluto, onde as moléculas do solvente são afetadas devido às interações com a molécula do soluto.

Mesmo considerando as possíveis limitações desta abordagem os tratamentos eletrostáticos tentam explicar quantitativamente o efeito do solvente sobre a velocidade de reação, que qualitativamente é explicado pela teoria de Hughes e Ingold.

As equações propostas indicam uma relação linear entre $\log k$ e uma função da constante dielétrica, como por exemplo $(1/\epsilon)$, $(\log \epsilon)$ ou $[(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)]$. Esta linearidade tem sido observada para algumas reações em misturas binárias de solventes cuja constante dielétrica varia com a composição (196-199).

A constante dielétrica do meio, para cada porcentagem em volume de DMSO presente no meio reacional, foi calculada com a equação (LXVIII):

$$\epsilon_{\text{meio}} = x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \epsilon_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{DMSO}} \cdot \epsilon_{\text{DMSO}} \quad (\text{LXVIII})$$

a partir dos valores:

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 78,5 \quad (107)$$

$$\epsilon_{\text{DMSO}} = 48,9 \quad (107).$$

Na Tabela LXV estão colocados os valores do logaritmo da constante de velocidade para as várias composições do meio de reação, na presença de CTAB e sem surfatante, bem como os valores da função da constante dielétrica correspondentes. A partir destes dados foi montada a Figura 54.

Observando a Figura 54 é possível verificar que na ausência de tensoativo obtemos uma reta (reta 1) para $\log k$ versus $f(\epsilon)$. Para os sistemas com a presença de 20×10^{-4} M de CTAB, entretanto, são obtidas duas retas. A primeira (reta 2) descreve o comportamento de $\log k$ versus $f(\epsilon)$ para os meios reacionais com 10 a 50% em volume de DMSO. A segunda (reta 3) descreve o comportamento para meios com 50 a 90% de cossolvente. As equações das retas obtidas por regressão linear são:

$$\text{reta 1 : } y = 272,2226 - 560,0287 x \quad , \quad r^2 = 0,9929$$

$$\text{reta 2 : } y = -849,8479 + 1730,9817 x \quad , \quad r^2 = 0,9902$$

$$\text{reta 3 : } y = 265,7938 - 547,1123 x \quad , \quad r^2 = 0,9915.$$

Na Tabela LXVI encontram-se os valores do logaritmo da constante de velocidade para os diversos meios reacionais, na presença de DEHIES e sem tensoativo, junto com os valores da função da

TABELA LXV . LOGARÍTMO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HI
DRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM
HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M E FUNÇÃO DA CONSTANTE
DIELÉTRICA DO MEIO PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM
VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO, NA PRESENÇA DE CTAB
20 x 10⁻⁴ M E SEM CTAB.

Dimetilsulfóxido (% volume)	Fração molar (X _{DMSO})	log k _y sem CTAB	log k _y 20 x 10 ⁻⁴ M	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$
0	0	-2,7959	-0,9910	0,4905
10	0,028	-2,5528	-1,0092	0,4904
20	0,060	-2,3279	-1,1518	0,4903
30	0,099	-2,1739	-1,3862	0,4901
40	0,145	-2,1079	-1,9208	0,4899
50	0,203	-2,0177	-2,1739	0,4897
60	0,276	-1,8601	-1,9914	0,4894
70	0,373	-1,5513	-1,6180	0,4890
80	0,505	-1,3242	-1,4045	0,4883
90	0,696	-0,6143	-0,7670	0,4872

TABELA LXVI . LOGARÍTMO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HI
DRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM
HIDRÓXIDO DE SÓDIO 0,010 M E FUNÇÃO DA CONSTANTE
DIELÉTRICA DO MEIO PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM
VOLUME DE DIMETILSULFÓXIDO, NA PRESENÇA DE DEHIES
15 x 10⁻⁴ M E SEM DEHIES.

Dimetilsulfóxido (% volume)	Fração Molar (X _{DMSO})	log k _y sem DEHIES	log k _y 15 x 10 ⁻⁴ M	$\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$
0	0	-2,7959	-0,9910	0,4905
10	0,028	-2,5528	-1,1945	0,4904
20	0,060	-2,3279	-1,4522	0,4903
30	0,099	-2,1739	-1,6198	0,4901
40	0,145	-2,1079	-1,9172	0,4899
50	0,203	-2,0177	-2,0177	0,4897
60	0,276	-1,8601	-2,1249	0,4894
70	0,373	-1,5513	-1,7520	0,4890
80	0,505	-1,3242	-1,3840	0,4883
90	0,696	-0,6146	-0,9154	0,4872

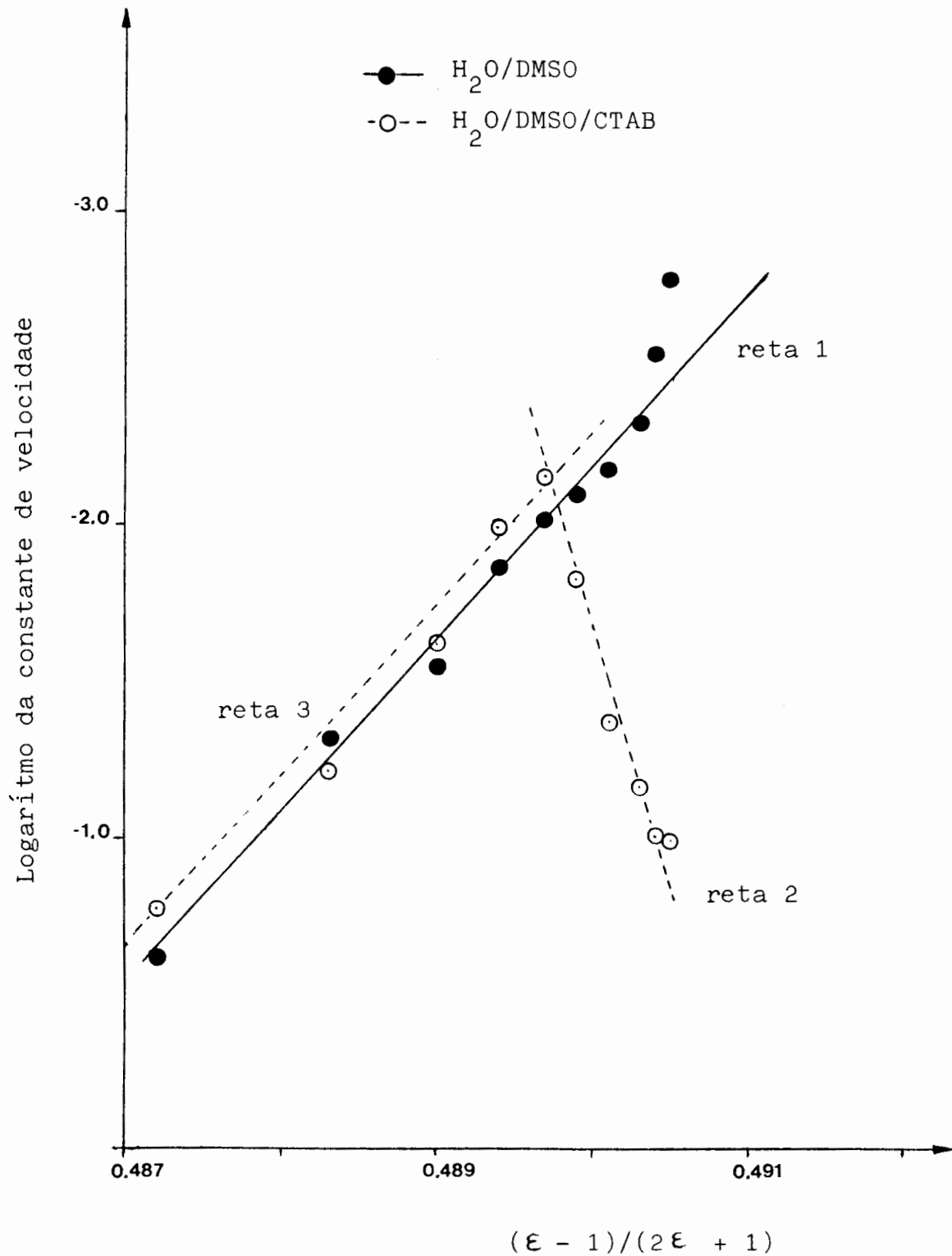


FIGURA 54 . GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO PNDF, EM PRESENÇA DE NaOH 0,010 M, DMSO E CTAB, VERSUS FUNÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA CALCULADA PARA AS DIVERSAS PORCENTAGENS DE DMSO.

função da constante dielétrica correspondentes. Na Figura 55 está a representação gráfica destes dados.

Da mesma forma que para o sistema com CTAB, na presença de DEHIES o comportamento de $\log k$ versus $f(\epsilon)$ é descrito por duas retas. A primeira (reta 2') para 10 a 60% em volume de DMSO no meio de reação e a segunda (reta 3') para 60 a 90% do cossolvente. As equações das retas, obtidas por regressão linear, são:

$$\text{reta 2'} : y = -565,9823 + 1151,5305 x , r^2 = 0,9792$$

$$\text{reta 3'} : y = 257,1063 - 529,5058 x , r^2 = 0,9875.$$

Destes resultados é possível concluir que a constante dielétrica, embora uma propriedade macroscópica do meio, pode ser usada como representação da polaridade do solvente. Isto vale para decrever quantitativamente o efeito da presença do DMSO no meio sobre a velocidade de reação na ausência de surfatante ou quando este encontra-se disperso sob a forma de monômeros (60 a 90% de DMSO). Na presença de micelas o comportamento da velocidade de reação é definido pela sua atuação, o efeito da substituição do solvente ficando mascarado.

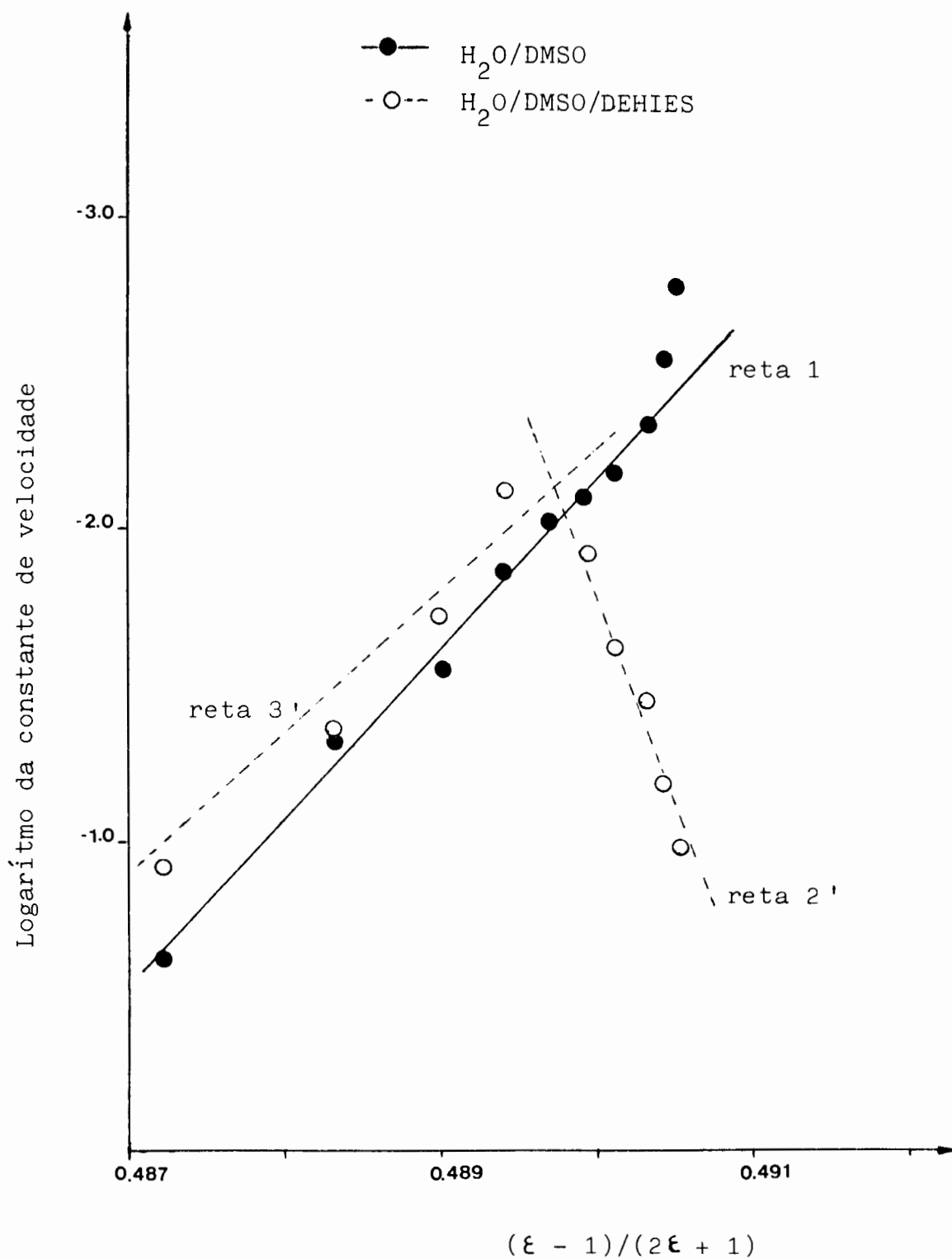


FIGURA 55 . GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM PRESENÇA DE NaOH 0,010 M, DMSO E DEHIES, VERSUS FUNÇÃO DA CONSTANTE DIELÉTRICA CALCULADA PARA AS DIVERSAS PORCENTAGENS DE DMSO.

4.7.2. Discussão dos resultados baseada em efeitos específicos

O sistema DMSO-água pertence a uma classe de soluções em que as numerosas ligações entre o solvente e a água são mais fortes do que as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água. O DMSO não é um doador de prótons em pontes de hidrogênio, solvatando os ânions em pequena extensão. Entretanto, em função de sua alta basicidade, o DMSO participa da formação de pontes de hidrogênio com a água, que possui um caráter doador forte.

Na realidade a introdução do solvente causa uma quebra de estrutura da água, ocorrendo mesmo a formação de hidratos de composição $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ou eventualmente $\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, na faixa de fração molar de cossolvente entre 0,25 e 0,40.

Há pouca evidência da formação da estrutura característica da água nas misturas DMSO-água. Um modelo estrutural para o meio misto apresentaria as moléculas de água unidas por pontes de hidrogênio simétricas e não-simétricas às moléculas de DMSO. O mínimo de mobilidade molecular para os dois componentes ocorre na fração molar de cossolvente de 0,35, correspondendo a formação do hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Desta forma os meios reacionais em estudo apresentam três zonas distintas. Inicialmente temos uma estrutura aquosa modificada pela presença de solvente, seguida por uma zona de transição entre 60 e 80% em volume de DMSO onde ocorre a formação dos hidratos $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{DMSO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e, finalmente, uma zona com a estrutura do DMSO modificada pela presença da água.

Como a maior parte do trabalho experimental foi conduzida em um sistema ternário CTAB-DMSO- H_2O é necessário que sejam feitas algumas considerações sobre as micelas de CTAB no meio misto com DMSO e água.

A maior estruturação do meio solvente-aquoso perturba a formação de micelas. O efeito hidrofóbico sobre a longa cadeia alquílica do surfatante, responsável pelo processo de agregação, é su

perado pela força das interações intermoleculares entre a água e o DMSO quando o cossolvente está presente em frações molares acima de 0,33.

Os resultados experimentais indicam que o DMSO tem um efeito inibitório relativamente pequeno, sobre a micelização do CTAB, em baixas concentrações do cossolvente. Este efeito aumenta acentuadamente a medida que a fração molar do DMSO na mistura se aproxima de 0,33, quando é formado o hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

O processo de agregação do surfatante é dirigido pela entropia, ou seja, a energia livre de micelização negativa decorre basicamente do termo entrópico, resultante da quebra das estruturas de Frank-Evans nas soluções aquosas de tensoativos. Assim a estruturação do meio líquido, com a ruptura dos micro-cristais de Frank e Evans, causada pela presença do DMSO tem um papel importante na inibição da formação das micelas no meio misto.

A força das interações intermoleculares entre a água e o cossolvente reduz o efeito hidrofóbico sobre a parte apolar do surfatante. Na região em que ocorre a formação do hidrato, em que o meio apresenta a menor mobilidade molecular, o efeito hidrofóbico é superado pela força das interações entre a água e o DMSO, não havendo mais o fator preponderante para o processo de agregação.

Em frações molares acima de 0,33 de DMSO não há a formação de micelas. Nesta situação as moléculas de CTAB encontram-se quase que completamente isoladas umas das outras pelas moléculas do solvente.

Somente levando em conta todos estes efeitos específicos presentes nos meios reacionais é possível entender os resultados encontrados.

Quando introduzimos uma pequena quantidade de DMSO, 10%, no meio de reação, sem a presença de surfatante, observamos um aumento na energia de ativação da reação, um aumento na variação de entalpia de ativação e um valor de entropia de ativação bem menos negativo, suficiente para produzir uma energia livre de ativação favorável.

No aumento de entropia de ativação causado pela adição do solvente observa-se principalmente a quebra da estrutura da água pelo DMSO. Na verdade a entropia maior pode ser relacionada a uma perturbação na orientação dos dipolos da água em torno do estado de transição. As moléculas de água ficam como "congeladas" em uma estrutura mais ordenada na primeira camada de solvatação do estado de transição, a adição do DMSO, capaz de formar pontes de hidrogênio fortes com a água, deve causar perturbações nesta estrutura.

O efeito da introdução de uma pequena quantidade de DMSO, 10%, na presença de micelas do tensoativo, praticamente não é observado. A solução comporta-se, em termos de parâmetros termodinâmicos, muito próxima da solução aquosa com micelas. Neste caso como a reação ocorre principalmente no interior das micelas, o complexo ativado inserido no interior da micela, os efeitos do DMSO sobre o meio aquoso não interferem nos parâmetros de ativação.

Ao trabalharmos com um meio reacional com 90% de DMSO é possível observar uma redução na energia de ativação que, na ausência de micelas, deve ser atribuída a alterações na atividade do íon hidróxido. O efeito observado é o de estabilização relativa do estado de transição causada pela menor solvatação dos reagentes, principalmente o íon hidróxido, uma vez que a água presente no sistema encontra-se fortemente ligada ao DMSO por pontes de hidrogênio e que este último solvata fracamente os ânions, por ser um solvente dipolar aprótico. Observa-se neste caso ainda uma elevada estruturação no estado de transição refletida nos valores de entropia de ativação bastante negativos.

A presença do surfatante no meio reacional com 90% de DMSO, como era esperado, não altera os resultados dos parâmetros termodinâmicos obtidos. Neste caso o tensoativo encontra-se sob a forma de monômeros ou pequenos pré-agregados, dispersos no meio de reação, sem interferir na reação.

As alterações no estado de transição, para a reação entre o

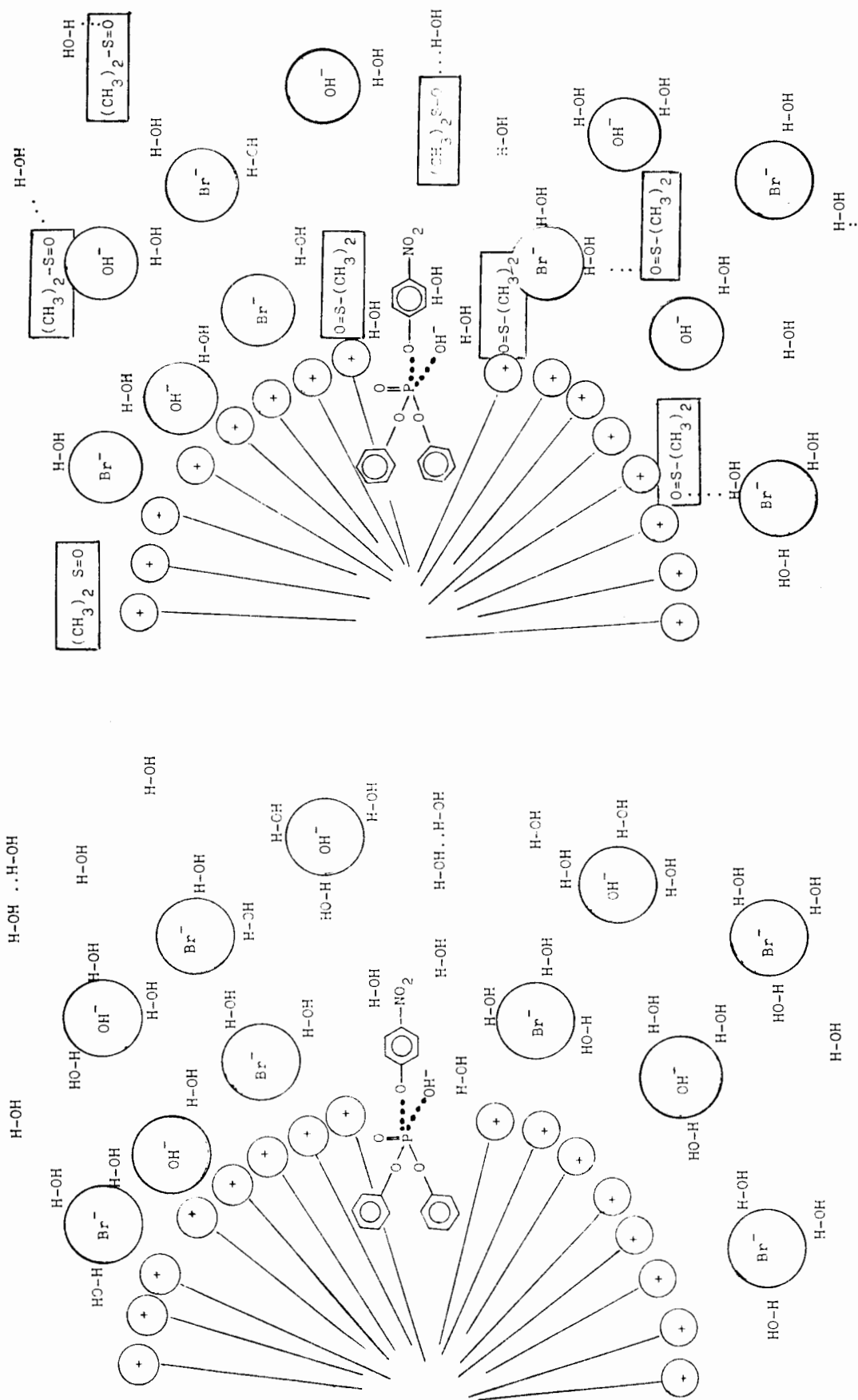
íon hidróxido e o substrato p-nitrofenildifenilfosfato, causadas pelas alterações nos meios reacionais estudados, estão indicadas na Figura 56. Nesta figura são propostos diagramas, sem a preocupação de utilização de escala entre as diferentes espécies presentes, apenas indicando a sua presença em maior ou menor quantidade, sob forma associada ou não, mostrando as alterações no meio de reação e no estado de transição causadas pela presença do surfatante e de diferentes concentrações de DMSO no sistema.

Considerando a transição entre o caráter aquoso com estrutura modificada pelo DMSO, passando pela região de formação de hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para o caráter solvente com estrutura modificada pela presença de água podemos explicar ainda os três tipos de comportamentos encontrados para a velocidade de reação nas diferentes composições do meio reacional.

Na região aquosa é possível a presença de micelas e, por consequência, a sua ação sobre a hidrólise do éster. Na faixa de composições entre 10 e 50% de DMSO obtemos perfis de velocidade apresentando um máximo, similares aos obtidos em solução aquosa. Relacionados, da mesma forma, aos efeitos de completa incorporação do substrato nas micelas e com o efeito de diluição dos contraíons reativos em concentrações mais elevadas de surfatante. O nítido deslocamento do máximo de velocidade em direção a concentrações mais altas de tensoativo, a medida em que a porcentagem de DMSO no meio reacional aumenta, é o reflexo da maior dificuldade da formação de micelas nos meios mais ricos em solvente.

Na região entre 60 e 80% de DMSO já não ocorre a formação de micelas, este fato refletindo-se nos perfis de velocidade sem máximos bem definidos obtidos.

Na região com 90% de DMSO observa-se um aumento de velocidade bastante acentuado. Nesta região com o predomínio do solvente dipolar aprótico observa-se o efeito do meio sobre a atividade do íon hidróxido, modificada pela fraca solvatação do ânion pelo solvente.



(a) Meio aquoso com micelas.

(b) Meio água/DMSO com micelas.

FIGURA 56. DIAGRAMAS COM AS ALTERAÇÕES NO MEIO DE REAÇÃO E NO ESTADO DE TRANSIÇÃO PARA A HIDRÓLISE DO PNDF OCASIONADAS PELO SURFATANTE E DMSO PRESENTES.

4.7.3. Discussão dos resultados baseada na Pressão Interna

Nas reações que ocorrem em solução é necessário criar cavidades no solvente para acomodar reatantes, complexo ativado e produtos. A facilidade com que as moléculas do solvente podem ser separadas umas das outras para formar estas cavidades é um fator crítico na solubilidade dos solutos, sejam eles reagentes, complexo ativado ou produtos.

As moléculas do solvente estão sujeitas a forças de atração e de repulsão entre sí. Para que uma cavidade seja criada é necessário que a força de atração resultante entre as moléculas do solvente, que é responsável pela coesão da massa do solvente, seja superada. As moléculas do soluto estão ligadas da mesma forma, assim a facilidade com que o soluto é dissolvido depende da intensidade das interações soluto-solvente, em comparação com as interações solvente-solvente e soluto-soluto.

Para reações onde os produtos possuam um grau de coesão mais alto do que os reagentes, a velocidade de reação é aumentada por solventes de coesão mais elevada. Como a coesão do estado de transição deve estar situada entre os valores correspondentes aos produtos e reagentes, ainda que segundo a teoria do estado de transição ela não dependa da natureza dos produtos de reação, as observações acima permanecem válidas (199).

Uma reação cuja velocidade aumenta com a pressão interna do solvente apresenta um complexo ativado que ocupa menos volume do que os reatantes. Estes volumes correspondem à formação das cavidades necessárias para acomodar os reatantes e o complexo ativado. Uma redução na velocidade corresponde à situação inversa.

O grau de coesão pode ser estimado a partir do calor de vaporização do composto em uma dada temperatura (ΔH_V) (200). A água apresenta uma pressão interna, estimada a partir do calor de vaporização a 1 atm e na temperatura de ebulição, da ordem de 22.355 atmosferas. Enquanto o DMSO apresenta, nas mesmas condições, uma

pressão interna da ordem de 5.990 atm.

Na Figura 34 é possível observar que, para o sistema com $H_2O/DMSO$ sem surfatante, a velocidade de reação aumenta de forma diretamente proporcional à quantidade de DMSO presente no meio de reação. Como o DMSO apresenta uma menor coesão interna do que a água, é possível inferir que o complexo ativado da reação ocupa um volume maior do que os reagentes envolvidos.

Na situação em que um tensoativo está presente sob a forma de micelas, como nas Figuras 35 e 50, este comportamento é alterado. Neste caso o fator determinante da velocidade de reação é o efeito eletrostático das micelas. O complexo ativado encontra-se no interior da micela, portanto o comportamento do meio quanto a sua coesão não influencia a velocidade da reação. Porém, na região de composição do meio reacional em que o tensoativo apresenta-se sob a forma não associada as velocidades de reação nos dois sistemas são similares, variando de forma inversamente proporcional à pressão interna do meio.

4.7.3.1. Correlações com a Pressão Interna do solvente

O trabalho necessário para puxar uma unidade de área de um filme de espessura " δ " da superfície líquida, δ pequeno comparado com o plano "C", é dado por $K\delta$. Para uma unidade de volume separada em filmes sucessivos é igual a K . O trabalho posterior necessário para desintegrar estes filmes em vapor é pequeno comparado com K , uma vez que a atração principal está no seio do líquido. O processo global é equivalente a evaporação de um volume de 1 cm^3 de líquido, assim K é igual ao calor latente de evaporação por unidade de volume, no caso por cm^3 .

Desta forma, a pressão interna que corresponde a resultante do balanço entre as forças de atração e repulsão no seio do líquido pode ser estimada a partir do calor de vaporização do solvente em uma dada temperatura (200).

A relação entre o calor latente de vaporização e a pressão interna do líquido pode ser escrita como:

$$PI = \frac{\Delta H_v}{M \rho} \quad (\text{LXIX})$$

onde:

PI é a pressão interna,

ΔH_v é o calor latente de evaporação na temperatura,

M é o peso molecular do solvente,

ρ é a densidade.

ΔH_v pode ser estimado a partir de equações de pressão de vapor, usando a equação reduzida de Kirchoff com a modificação de Klein-Fishtine (201). A equação assume a forma de:

$$\Delta H_{vb} = \left[(2,303 R T_b T_c k_v \log P_c) / (T_c - T_b) \right] (1 - 1/P_c T_{br}^3)^{1/2} \quad (\text{LXX})$$

sendo:

$$T_{br} = T_b / T_c \quad (\text{LXI})$$

onde:

T_c é a temperatura crítica do líquido (K),

T_b é a temperatura de ebulição (K),

P_c é a temperatura crítica (atm),

R é a constante dos gases (1,987 cal/grau.mol)

k_v é uma constante dada por

1,02 se $T_b < 200$ K,

1,04 se $200 \leq T_b \leq 300$ K e,

1,045 se $T_b > 300$ K,

ΔH_v é o calor latente de evaporação (cal/g.mol).

O erro médio dos valores de calor latente de evaporação estimados com a equação (LXX) é da ordem de 2% em relação aos valores experimentais.

Na Tabela LXVII podem ser vistos algumas propriedades de diversos líquidos, incluindo o calor latente de vaporização obtido nas referências ou calculado com a equação (LXX) e a pressão interna calculada com a equação (LXIX).

A pressão interna do meio, para cada porcentagem em volume de DMSO presente no meio reacional, foi calculada com a equação (LXII):

$$PI_{\text{meio}} = x_{H_2O} \cdot PI_{H_2O} + x_{DMSO} \cdot PI_{DMSO} \quad (\text{LXXII})$$

a partir dos valores de pressão interna da Tabela LXVII.

Na Tabela LXVIII estão colocados os valores do logaritmo da constante de velocidade para as várias composições do meio de reação e os valores de pressão interna correspondentes. A partir destes dados foi montada a Figura 57.

Observando a Figura 57 podemos ver que na ausência de surfactante obtemos uma reta (reta 1) para $\log k$ versus PI . Para os sistemas com a presença de 20×10^{-4} M de CTAB, entretanto, são obtidas duas retas. A primeira (reta 2) descreve o comportamento de $\log k$ versus PI para os meios reacionais com 10 a 60% em volume

TABELA LXVII . PRESSÃO INTERNA CALCULADA E OUTRAS PROPRIEDADES DE
DIVERSOS LÍQUIDOS^(202,203).

Líquido	Peso Molar	Densidade (g/cm ³)	T.Ebul. (°C)	ΔH vap.* (cal/mol)	P. Interna** (atm)
Água	18,00	0,9982	100,0	9717,1	22355,0
Formamida	45,04	1,1390	193,0	15556,6	16320,5
Acetamida	59,07	1,1590	222,0	14025,3	11416,2
Etilenoglicol	62,00	1,1090	197,0	14032,4	10412,7
Glicerol	92,09	1,2600	290,0	18188,9	10324,2
Metanol	32,04	0,7914	65,2	9377,2	9608,8
Etanol	46,07	0,7890	78,4	9673,9	6873,1
Acetonitrila	41,05	0,7830	81,6	8173,2	6467,5
n-Propanol	60,09	0,8040	97,8	11298,8	6271,6
DMSO	78,13	1,1014	189,0	10245,1	5991,5
Fenol	94,11	1,0710	181,4	11891,5	5614,1
i-Propanol	60,09	0,7890	82,5	10063,5	5481,7
DMF	73,09	0,9487	149,0	9389,3	5055,9
Piridina	79,10	0,9820	116,0	9649,4	4969,7
Benzeno	78,12	0,8765	80,1	10254,3	4772,9
Acetona	58,08	0,7899	56,2	7641,5	4311,4
DMA	87,12	0,9366	165,5	9636,2	4297,7
Dioxano	88,10	1,0330	101,1	8546,2	4157,1
Clorofórmio	119,38	1,4890	61,7	7500,5	3865,7
Tolueno	92,13	0,8660	110,8	9368,5	3653,3
Ac. Etila	88,10	0,9010	77,1	8301,1	3521,9
n-Heptano	100,21	0,6837	98,4	8928,8	2527,2

* Valores obtidos nas referências ou calculados com a equação (LXX).

** Valores calculados com a equação (LXIX).

TABELA LXVIII . LOGARÍTMO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HI
DRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM
NaOH 0,010 M E PRESSÃO INTERNA DO MEIO PA
RA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME DE DIMETILSULFÓ
XIDO, NA PRESENÇA DE CTAB 20×10^{-4} M E SEM CTAB.

DMSO (% volume)	Fração molar (X_{DMSO})	log k_Y sem CTAB	log k_Y 20×10^{-4} M	P. Interna (atm)
0	0	-2,7959	-0,9910	22355,0
10	0,028	-2,5528	-1,0092	21896,8
20	0,060	-2,3279	-1,1518	21373,2
30	0,099	-2,1739	-1,3862	20735,0
40	0,145	-2,1079	-1,9208	20031,4
50	0,203	-2,0177	-2,1739	19033,2
60	0,276	-1,8601	-1,9914	17822,3
70	0,373	-1,5513	-1,6180	16251,4
80	0,505	-1,3242	-1,4045	14091,4
90	0,696	-0,6146	-0,7670	10966,0

TABELA LXIX . LOGARÍTMO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HI
DRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM
NaOH 0,010 M E PRESSÃO INTERNA DO MEIO PA
RA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME DE DIMETILSULFÓ
XIDO, NA PRESENÇA DE 15×10^{-4} M DE DEHIES E SEM
DEHIES.

DMSO (% volume)	Fração molar (X_{DMSO})	log k_Y sem DEHIES	log k_Y 15×10^{-4} M	P. Interna (atm)
0	0	-2,7959	-0,9910	22355,0
10	0,028	-2,5528	-1,1945	21896,8
20	0,060	-2,3279	-1,4522	21373,2
30	0,099	-2,1739	-1,6198	20735,0
40	0,145	-2,1079	-1,9172	20031,4
50	0,203	-2,0177	-2,0177	19033,2
60	0,276	-1,8601	-2,1249	17822,3
70	0,373	-1,5513	-1,7520	16251,4
80	0,505	-1,3242	-1,3840	14091,4
90	0,696	-0,6146	-0,9154	10966,0

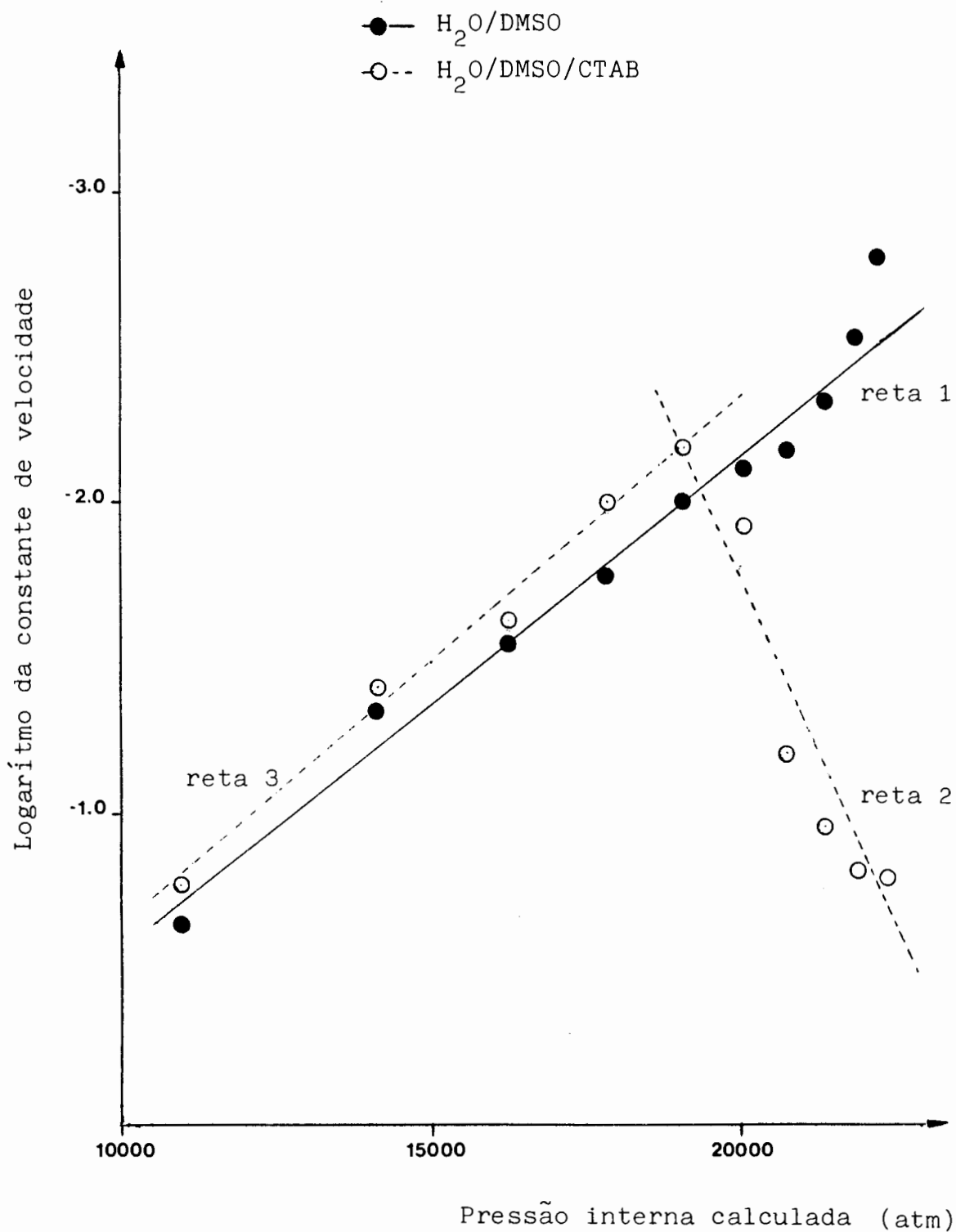


FIGURA 57 . GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM PRESENÇA DE NaOH 0,010 M, DMSO E CTAB, VERSUS PRESSÃO INTERNA DO MEIO CALCULADA PARA AS DIVERSAS PORCENTAGENS DE DMSO.

de DMSO. A segunda (reta 3) descreve o comportamento para meios com 60 a 90% de cossolvente. As equações das retas, obtidas por regressão linear, são:

$$\text{reta 1 : } y = 0,9909 - 0,0002 x \quad , \quad r^2 = 0,9917$$

$$\text{reta 2 : } y = -10,5383 + 0,0004 x \quad , \quad r^2 = 0,9835$$

$$\text{reta 3 : } y = 1,0882 - 0,0002 x \quad , \quad r^2 = 0,9944.$$

Na Tabela LXIX encontram-se os valores do logaritmo da constante de velocidade para os diversos meios reacionais, na presença de DEHIES e sem tensoativo, junto com os valores de pressão interna correspondentes. Na Figura 58 está a representação gráfica destes dados.

Da mesma forma que para o sistema com CTAB, na presença de DEHIES o comportamento de $\log k$ versus PI é descrito por duas retas. A primeira (reta 2') para 10 a 50% em volume de DMSO no meio de reação e a segunda (reta 3') para 60 a 90% de cossolvente. As equações das retas, obtidas por regressão linear, são:

$$\text{reta 2' : } y = -7,6319 + 0,0003 x \quad , \quad r^2 = 0,9722$$

$$\text{reta 3' : } y = 1,070 - 0,0002 x \quad , \quad r^2 = 0,9951.$$

Assim, a influência da pressão interna do meio sobre a velocidade de reação na ausência de surfatante ou quando este encontra-se disperso sob a forma de monômeros (60 a 90% de DMSO) indica que o complexo ativado, formado durante a reação de hidrólise do PNFDF em meio alcalino, ocupa um volume maior do que o ocupado pelos reagentes envolvidos. Na presença de micelas o complexo ativado encontra-se no interior das mesmas, portanto o comportamento da velocidade de reação é definido pela ação micelar, o efeito da coesão do meio ficando mascarado.

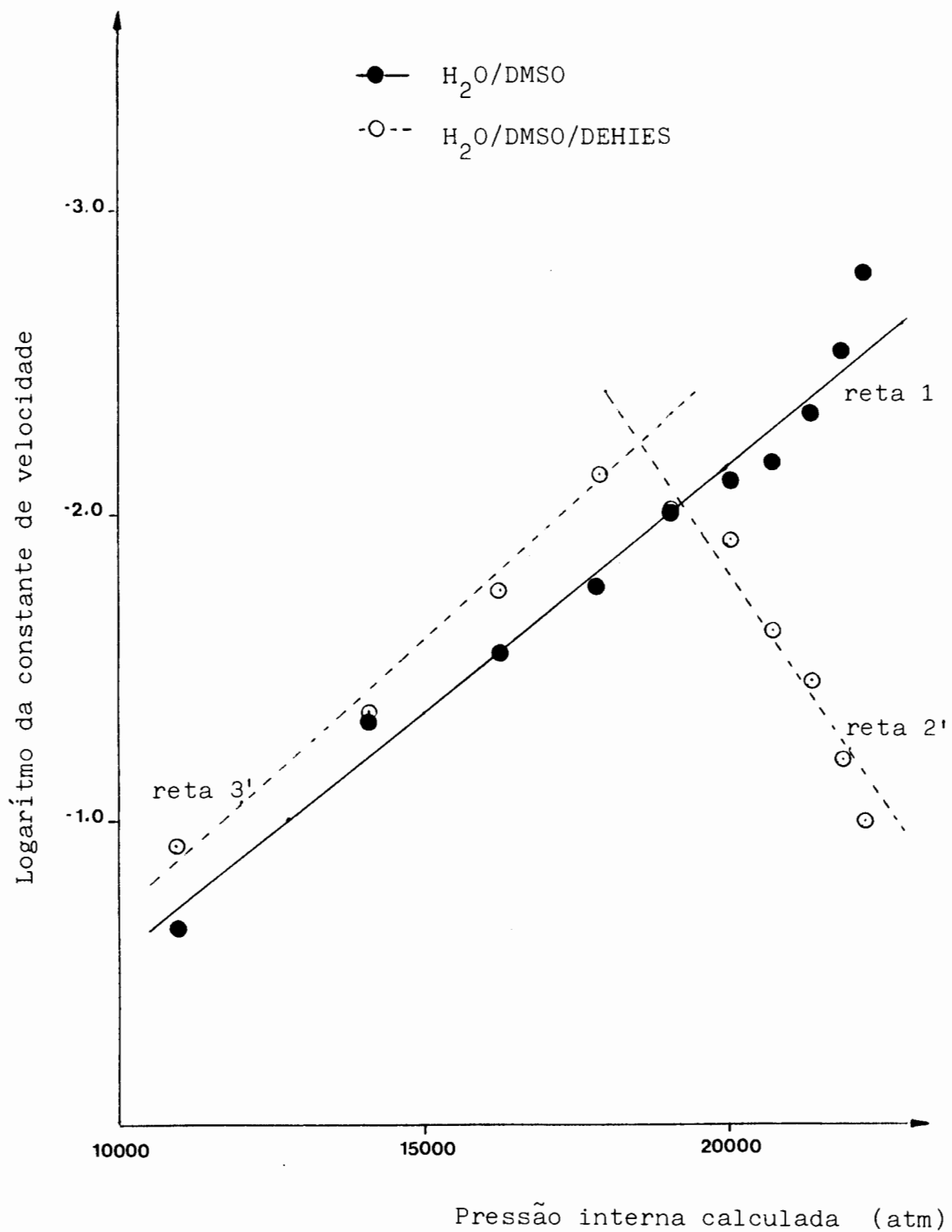


FIGURA 58 . GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM PRESENÇA DE NaOH 0,010 M, DEHIES E DMSO, VERSUS PRESSÃO INTERNA DO MEIO CALCULADA PARA AS DIVERSAS PORCENTAGENS DE DMSO.

4.7.4. Correlação multi-paramétrica

Embora se verifique em alguns casos, uma boa descrição quantitativa dos valores experimentais usando equações lineares com um único parâmetro ajustável, existem muitos casos em que isto não acontece. O problema principal está no fato de o poder de solvatação de um dado solvente ser uma grandeza complexa, dependendo de fatores como a nucleofilia, a eletrofilia, a polaridade, a associação molecular e outros, com contribuições relativas variáveis conforme o substrato em estudo.

Para considerar as interações soluto-solvente específicas, os parâmetros E_T e DN foram propostos ⁽¹⁹⁶⁾ como representativos da acidez e da basicidade, respectivamente, do solvente. Desta forma aplica-se ao estudo do efeito do solvente uma equação do tipo:

$$\log k = \log k_0 + a E_T + b DN \quad (\text{LXXIII})$$

em que os coeficientes de regressão "a" e "b" descrevem a sensibilidade da velocidade de reação às características eletrofílicas e nucleofílicas do solvente.

A polaridade (E_T) e o número de doador (DN) do meio, para cada porcentagem em volume de DMSO presente, foram calculadas com as equações:

$$E_{T \text{ meio}} = x_{H_2O} \cdot E_{T H_2O} + x_{DMSO} \cdot E_{T DMSO} \quad (\text{LXXIV})$$

$$DN_{\text{meio}} = x_{H_2O} \cdot DN_{H_2O} + x_{DMSO} \cdot DN_{DMSO} \quad (\text{LXXV})$$

a partir dos dados de E_T da Tabela V e dos valores de DN abaixo:

$$DN_{H_2O} = 18,0 \quad (107)$$

$$DN_{DMSO} = 29,8 \quad (204)$$

A Tabela LXX apresenta os valores do logaritmo da constante de velocidade para as várias composições do meio de reação, sem surfatante e na presença de 20×10^{-4} M de CTAB, com os valores de polaridade e número de doador correspondentes. A partir destes dados foi montada a Figura 59.

Na Figura 59 é possível observar que na ausência de surfatante temos uma reta (reta 1) para descrever $\log k$ versus fração molar de cossolvente. Esta reta, com a equação obtida por regressão linear, corresponde ao sistema de equações com duas incógnitas indicado a seguir:

$$\text{reta 1 : } y = -2,5341 + 2,6318 x \quad , \quad r^2 = 0,9915$$

$$\begin{aligned} \text{equações: } & -2,5528 = -2,7959 + a \ 62,59 + b \ 18,33 \\ & -2,3279 = -2,7959 + a \ 62,01 + b \ 18,71 \\ & -2,1739 = -2,7959 + a \ 61,31 + b \ 19,17 \\ & -2,1079 = -2,7959 + a \ 60,47 + b \ 19,71 \\ & -2,0177 = -2,7959 + a \ 59,43 + b \ 20,40 \\ & -1,8601 = -2,7959 + a \ 58,09 + b \ 21,26 \\ & -1,5513 = -2,7959 + a \ 56,35 + b \ 22,40 \\ & -1,3242 = -2,7959 + a \ 53,96 + b \ 23,96 \\ & -0,6146 = -2,7959 + a \ 50,50 + b \ 26,21. \end{aligned}$$

Resolvendo este sistema de equações para os valores de "a" e "b" teremos:

$$a = -0,0423$$

$$b = 0,1647$$

Para os sistemas com a presença de 20×10^{-4} M de CTAB, entretanto, são obtidas duas retas. A primeira (reta 2) descreve o comportamento de $\log k$ versus fração molar de cossolvente para os meios reacionais com 10 a 50% em volume de DMSO. A segunda (reta 3) descreve o comportamento para meios com 50 a 90% de cossolvente. As equações destas retas foram obtidas por regressão linear

TABELA LXX . LOGARÍTMO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HI
DRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM
NaOH 0,010 M, NÚMERO DE DOADOR (DN) E POLARIDADE
(E_T) DO MEIO PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME
DE DIMETILSULFÓXIDO, NA PRESENÇA DE 20×10^{-4} M
DE CTAB E SEM CTAB.

DMSO (% volume)	Fração molar (X_{DMSO})	$\log k_Y$ sem CTAB	$\log k_Y$ 20×10^{-4} M	E_T	DN
0	0	-2,7959	-0,9910	63,10	18,00
10	0,028	-2,5528	-1,0092	62,59	18,33
20	0,060	-2,3279	-1,1518	62,01	18,71
30	0,099	-2,1739	-1,3862	61,31	19,17
40	0,145	-2,1079	-1,9208	60,47	19,71
50	0,203	-2,0177	-2,1739	59,43	20,40
60	0,276	-1,8601	-1,9914	58,09	21,26
70	0,373	-1,5513	-1,6168	56,35	22,40
80	0,505	-1,3242	-1,4045	53,96	23,96
90	0,696	-0,6146	-0,7670	50,50	26,21

TABELA LXXI . LOGARÍTMO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HI
DRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM
NaOH 0,010 M, NUMERO DE DOADOR (DN) E POLARIDADE
(E_T) DO MEIO PARA VÁRIAS PORCENTAGENS EM VOLUME
DE DIMETILSULFÓXIDO, NA PRESENÇA DE 15×10^{-4} M
DE DEHIES E SEM DEHIES.

DMSO (% volume)	Fração molar (X_{DMSO})	$\log k_Y$ sem DEHIES	$\log k_Y$ 15×10^{-4} M	E_T	DN
0	0	-2,7959	-0,9910	63,10	18,00
10	0,028	-2,5528	-1,1945	62,59	18,33
20	0,060	-2,3279	-1,4522	62,01	18,71
30	0,099	-2,1739	-1,6198	61,31	19,17
40	0,145	-2,1079	-1,9172	60,47	19,71
50	0,203	-2,0177	-2,0177	59,43	20,40
60	0,276	-1,8601	-2,1249	58,09	21,26
70	0,373	-1,5513	-1,7520	56,35	22,40
80	0,505	-1,3242	-1,3840	53,96	23,96
90	0,696	-0,6146	-0,9154	50,50	26,21

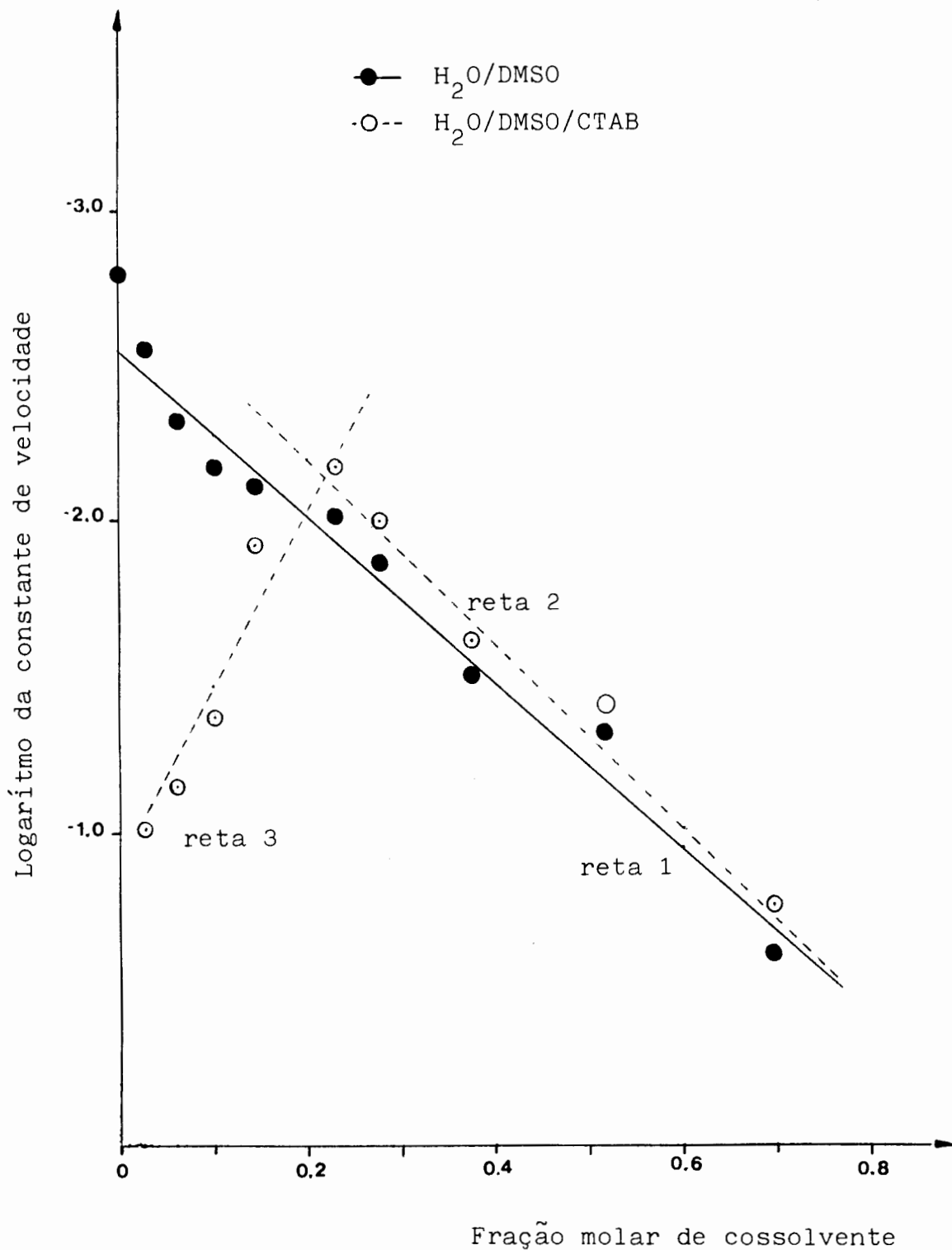


FIGURA 59 . GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM PRESENÇA DE NaOH 0,010 M, CTAB E DMSO, VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE, USA DO PARA A CORRELAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA.

e elas correspondem aos sistemas de equações com duas incógnitas indicados abaixo:

$$\text{reta 2 : } y = -0,7653 - 7,1312 x \quad , \quad r^2 = 0,9863$$

$$\text{equações: } -1,0092 = -0,9910 + a \ 62,59 + b \ 18,33$$

$$-1,1518 = -0,9910 + a \ 62,01 + b \ 18,71$$

$$-1,3862 = -0,9910 + a \ 61,31 + b \ 19,17$$

$$-1,9208 = -0,9910 + a \ 60,47 + b \ 19,71$$

$$-2,1739 = -0,9910 + a \ 59,43 + b \ 20,40$$

solução:

$$a = 0,1137$$

$$b = -0,3893$$

$$\text{reta 3 : } y = -2,7415 + 2,8020 x \quad , \quad r^2 = 0,9945$$

$$\text{equações: } -2,1739 = -0,9910 + a \ 59,43 + b \ 20,40$$

$$-1,9914 = -0,9910 + a \ 58,09 + b \ 21,25$$

$$-1,6180 = -0,9910 + a \ 56,35 + b \ 22,40$$

$$-1,4045 = -0,9910 + a \ 53,96 + b \ 23,96$$

$$-0,7670 = -0,9910 + a \ 50,50 + b \ 26,21$$

solução:

$$a = -0,0674$$

$$b = 0,1040.$$

A Tabela LXXI apresenta os valores do logaritmo da constante de velocidade para várias composições do meio de reação, sem a presença de surfatante e com 15×10^{-4} M de DEHIES, com os valores de polaridade e número de doador correspondentes. Estes resultados foram colocados na Figura 60.

Da mesma forma que para o sistema com CTAB, na presença de DEHIES o comportamento de $\log k$ versus fração molar de cossolvente é descrito por duas retas. A primeira (reta 2') para 10 a 50% em volume de DMSO no meio de reação e a segunda (reta 3') para 60 a

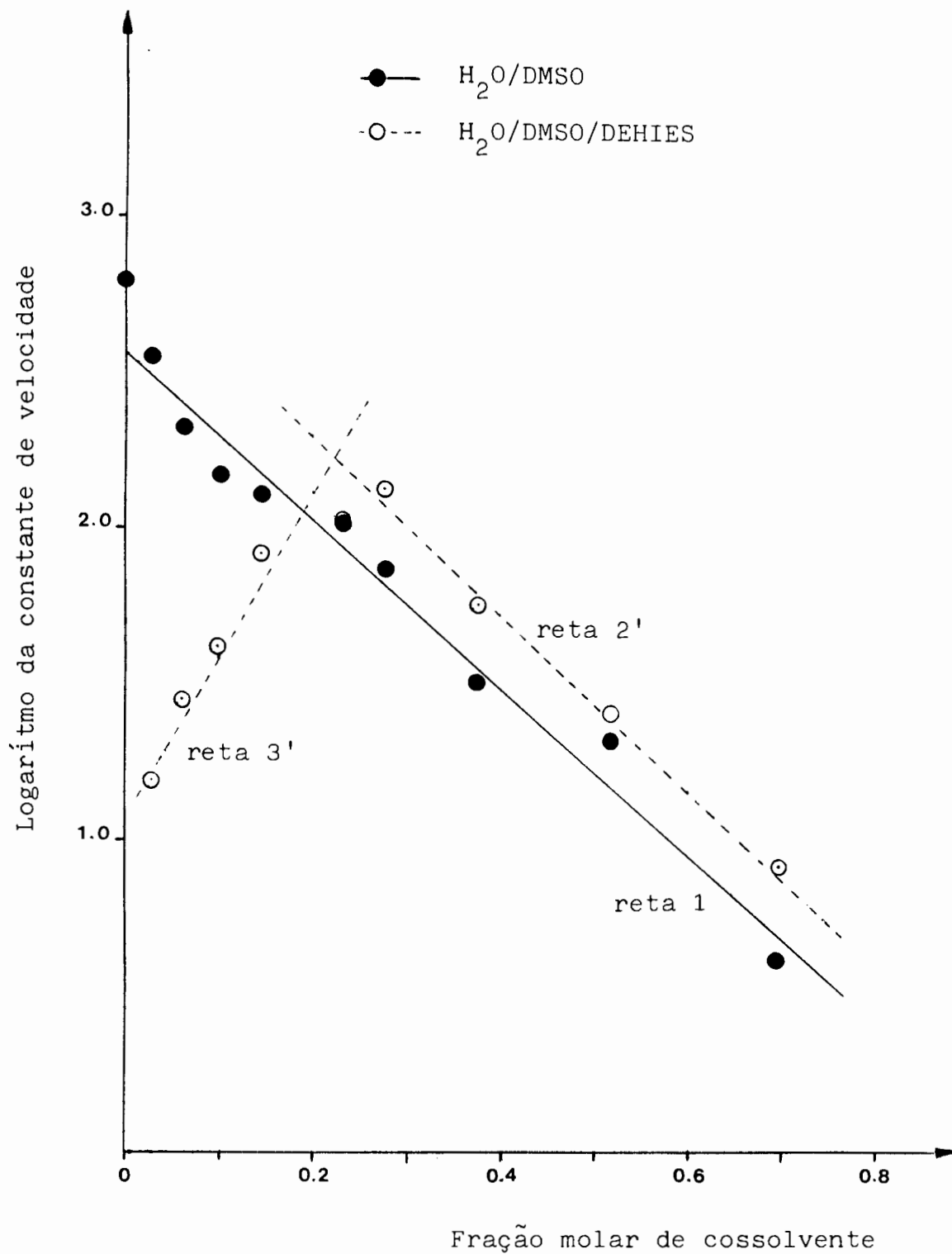


FIGURA 60 . GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM PRESENÇA DE NaOH 0,010 M, DEHIES E DMSO, VERSUS FRAÇÃO MOLAR DE COSSOLVENTE, USADO PARA A CORRELAÇÃO MULTIPARAMÉTRICA.

90% de cossolvente. As equações destas retas foram obtidas por regressão linear e elas correspondem aos sistemas de equações com duas incógnitas indicados abaixo:

$$\text{reta 2'} : y = -1,0698 - 5,1844 x , r^2 = 0,9792$$

$$\text{equações: } -1,1945 = -0,9910 + a 62,59 + b 18,33$$

$$-1,4522 = -0,9910 + a 62,01 + b 18,71$$

$$-1,6198 = -0,9910 + a 61,31 + b 19,17$$

$$-1,9172 = -0,9910 + a 60,47 + b 19,71$$

$$-2,0177 = -0,9910 + a 59,43 + b 20,40$$

solução:

$$a = 0,0783$$

$$b = -0,2785$$

$$\text{reta 3'} : y = -2,5341 + 2,6318 x , r^2 = 0,9915$$

$$\text{equações: } -2,1249 = -0,9910 + a 58,09 + b 21,26$$

$$-1,7520 = -0,9910 + a 56,36 + b 22,40$$

$$-1,3840 = -0,9910 + a 53,96 + b 23,96$$

$$-0,9154 = -0,9910 + a 50,50 + b 26,21$$

solução:

$$a = -0,0593$$

$$b = 0,1172.$$

Estes resultados indicam que na ausência de surfatante ou com surfatantes dispersos (60 a 90% DMSO) o meio de reação apresenta uma influência negativa do caráter eletrofílico e positiva maior do caráter nucleofílico ($a = -0,0674$ e $b = 0,1040$, CTAB_{disperso}); na presença de surfatante agregado a contribuição eletrofílica torna-se maior e positiva enquanto a contribuição nucleofílica fica maior e negativa ($a = 0,1137$ e $b = -0,3893$, CTAB_{micelas}) sobre as velocidades de hidrólise do éster. A ação das micelas alterando completamente a ação do meio sobre a velocidade de reação.

4.8. Aplicação do modelo de Troca Iônica

A relação teórica entre a constante de velocidade de pseudo primeira ordem (k_Y) e a concentração total de contração reativo, de acordo com o modelo de Troca Iônica, na presença de contração não-reativo brometo é dada por⁽⁴⁸⁾:

$$k_Y = \frac{OH_t [(k_m/\bar{V}) K_s K_{OH/Br} (Br'_m/Br'_a) k_a]}{1 - K_s C + [1 + K_{OH/Br} (Br'_m/Br'_a)]} \quad (\text{LXXVI})$$

onde:

$K_{OH/Br}$ é a constante do equilíbrio $OH_a + Br_m \rightleftharpoons OH_m + Br_a$, os índices "a" e "m" indicando as fases aquosa e micelar respectivamente,

OH_t é a concentração total de íon hidróxido,

\bar{V} é o volume molar do surfatante,

K_s é a constante de solubilidade do substrato,

C é a concentração do surfatante micelizado,

k_m é a constante de velocidade na fase micelar e,

k_a é a constante de velocidade na fase aquosa.

Se a concentração do surfatante é inferior a CMC, a reação ocorre somente na fase aquosa, com a relação entre a concentração de contração reativo e a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem dada por:

$$k_Y = k_a \cdot OH_t \quad (\text{LXXVII})$$

Porém se a concentração do surfatante encontra-se acima da CMC, portanto com a presença de micelas no meio, o substrato encontra-se solubilizado na fase micelar.

O substrato p-nitrofenildifenilfosfato é bastante insolúvel em água, como indica a sua constante de solubilidade ($K_s = 2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}$)⁽²⁰⁵⁾, desta forma o termo $K_s C \ll 1$ e a equação (LXXVI) pode ser utilizada em sua forma mais simples⁽⁵²⁾:

$$k_Y = \frac{k_m}{\bar{C}\bar{V}} \cdot OH_t \cdot \frac{K_{OH/Br} (Br'_m/Br'_a)}{[1 + K_{OH/Br} (Br'_m/Br'_a)]} \quad (\text{LXXVIII})$$

Os valores teóricos de k_Y são calculados fazendo-se variar ou a concentração de NaOH ou a concentração de surfatante e atribuindo valores para a constante de velocidade na fase micelar k_m .

Os valores usualmente empregados dos parâmetros necessários ao cálculo de k_Y encontram-se listados abaixo:

$$\begin{aligned} K_{OH/Br} &= 0,08^{(49)}, \\ \alpha &= 0,2^{(48)}, \\ d_m &= 0,9 \text{ a } 1,1 \text{ g.cm}^3 \quad (47), \\ \bar{V} &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \quad (52). \end{aligned}$$

A concentração de brometo na fase micelar pode ser obtida usando as seguintes relações⁽⁵³⁾:

$$A_1 = C + CMC + K_{OH/Br} OH_t + (1 - \alpha) C K_{OH/Br} \quad (\text{LXXIX})$$

$$OH_m = \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 4(1 - K_{OH/Br}) OH_t K_{OH/Br} (1 - \alpha) C]^{1/2}}{[2(1 - K_{OH/Br})]} \quad (\text{LXXX})$$

$$Br_m = (1 - \alpha) C - OH_m \quad (\text{LXXXI})$$

$$Br_a = \alpha C + CMC + OH_m \quad (\text{LXXXII})$$

4.8.1. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio aquoso, na presença de NaOH e CTAB

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} \text{OH}_t &= 0,010 \text{ M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ \text{CMC} &= 0,00092 \text{ M} \quad (30) \\ K_{\text{OH}/\text{Br}} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,00172 \\ \text{OH}_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,002355 C]^{1/2}}{1,84} \\ \text{Br}_m &= 0,8 C - \text{OH}_m \\ \text{Br}_a &= 0,2 C + 0,00092 + \text{OH}_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , junto com os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos os valores de k_{yt} .

Na Tabela LXXII foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_m , Br_a , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados experimentais e valores calculados de k_{yt} estão na Figura 61.

TABELA LXXII . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{Yt}
 PARA A HIDRÓLISE DO PNDF A 25°C, EM MEIO AQUOSO,
 NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,001	0,0018	0,004	0,006	0,008	0,010
k_Y	0,1163	0,1209	0,0766	0,0590	0,0511	0,0469

Valores calculados

A_1	0,001984	0,002195	0,002776	0,003304	0,001064	0,001176
OH_m	0,000285	0,000443	0,000740	0,000924	0,001064	0,001176
Br_m	0,000515	0,000997	0,002460	0,003876	0,005336	0,006824
Br_a	0,001405	0,001723	0,002460	0,003044	0,003584	0,004096
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,3665	0,5786	1,0000	1,2733	1,4888	1,6660

Valores de k_{Yt} calculados para diversos valores de k_m

$k_m=0,10$	0,0770	0,0664	0,0501	0,0415	0,0360	0,0318
$k_m=0,13$	0,1001	0,0863	0,0651	0,0540	0,0467	0,0413
* $k_m=0,15$	0,1155	0,0996	0,0751	0,0623	0,0539	0,0477
$k_m=0,20$	0,1540	0,1329	0,1001	0,0831	0,0719	0,0636

* Valores utilizados no gráfico.

4.8.2. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDf a 25°C, em meio com 10% de DMSO, na presença de NaOH e CTAB

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} \text{OH}_t &= 0,010\text{M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ \text{CMC} &= 0,00148 \text{ M} \quad (30) \\ K_{\text{OH}/\text{Br}} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,00228 \\ \text{OH}_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,002355 C]^{1/2}}{1,84} \\ \text{Br}_m &= 0,8 C - \text{OH}_m \\ \text{Br}_a &= 0,2 C + 0,00148 + \text{OH}_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , junto com os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos os valores de k_{yt} .

Na Tabela LXIII foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_a , Br_m , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados experimentais e valores calculados de k_{yt} estão na Figura número 61.

TABELA LXXIII . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{yt}
 PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C, EM MEIO COM
 10% DE DMSO, NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,001	0,002	0,004	0,006	0,010	0,020
k_y	0,0645	0,0992	0,0898	0,0650	0,0511	0,0352

Valores calculados

A_1	0,002544	0,002808	0,003336	0,003864	0,004920	0,007560
OH_m	0,000232	0,000403	0,000651	0,000830	0,001082	0,001440
Br_m	0,000568	0,001197	0,002549	0,003970	0,006918	0,014560
Br_a	0,001912	0,002283	0,002931	0,003510	0,004562	0,006920
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,2970	0,5243	0,8697	1,1311	1,5164	2,1040

Valores calculados de k_{yt} para diversos valores de k_m

$k_m = 0,18$	0,1129	0,0979	0,0791	0,0673	0,0526	0,0350
* $k_m = 0,19$	0,1192	0,1034	0,0835	0,0710	0,0555	0,0370
$k_m = 0,20$	0,1255	0,1088	0,0879	0,0748	0,0585	0,0389
$k_m = 0,21$	0,1317	0,1142	0,0923	0,0785	0,0614	0,0409

* Valores utilizados no gráfico.

4.8.3. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{Yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio com 20% de DMSO, na presença de NaOH e CTAB.

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} OH_t &= 0,010 \text{ M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ CMC &= 0,00224 \text{ M} \quad (30) \\ K_{OH/Br} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,00304 \\ OH_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,02355 C]^{1/2}}{1,84} \\ Br_m &= 0,8 C - OH_m \\ Br_a &= 0,2 C + 0,00224 + OH_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , junto com os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos os valores de k_{Yt} .

Na Tabela LXIV foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_m , Br_a , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{Yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados dos experimentais e valores calculados de k_{Yt} podem ser vistos na Figura 61.

TABELA LXXIV . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{yt} PARA A HIDRÓLISE DO PNFD A 25°C, EM MEIO COM 20% DE DMSO, NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,0020	0,0040	0,0060	0,0080	0,0100	0,0200
k_y	0,1075	0,1209	0,0867	0,0956	0,0648	0,0418

Valores calculados

A_1	0,00357	0,00410	0,00462	0,00515	0,00568	0,0832
OH_m	0,000330	0,000555	0,000726	0,000862	0,000973	0,00134
Br_m	0,001269	0,002545	0,004074	0,005539	0,007027	0,01466
Br_a	0,002970	0,003595	0,004166	0,004702	0,005213	0,007580
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,4273	0,7357	0,9779	1,1780	1,3698	1,9340

Valores calculados de k_{yt} para diversos valores de k_m

$k_m=0,225$	0,1005	0,0845	0,0735	0,0659	0,0601	0,0407
$k_m=0,250$	0,1117	0,0939	0,0817	0,0732	0,0667	0,0453
$k_m^*=0,275$	0,1228	0,1033	0,0899	0,0806	0,0734	0,0498
$k_m=0,300$	0,1340	0,1127	0,0980	0,0879	0,0801	0,0543

* Valores utilizados no gráfico.

4.8.4. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio com 30% de DMSO, na presença de NaOH e CTAB.

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} OH_t &= 0,010 \text{ M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ CMC &= 0,00360 \text{ M} \quad (30) \\ K_{OH/Br} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,0044 \\ OH_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,002355 C]^{1/2}}{1,84} \\ Br_m &= 0,8 C - OH_m \\ Br_a &= 0,2 C + 0,00360 + OH_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , junto com os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos os valores de k_{yt} .

Na Tabela LXV foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_m , Br_a , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados experimentais e valores calculados de k_{yt} podem ser vistos na Figura 61.

TABELA LXXV . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{yt} PARA A HIDRÓLISE DO PNFD F A 25°C, EM MEIO COM 30% DE DMSO, NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,0030	0,0040	0,0060	0,0080	0,0100	0,0200
k_Y	0,0734	0,0853	0,1034	0,0831	0,0876	0,0695

Valores calculados

A_1	0,005192	0,005456	0,005984	0,006512	0,007040	0,009680
OH_m	0,000348	0,000437	0,000588	0,000714	0,000821	0,001188
Br_m	0,002052	0,002763	0,004212	0,005686	0,007179	0,014810
Br_a	0,004548	0,004837	0,005388	0,005914	0,006421	0,008788
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,5541	0,5712	0,7817	0,9614	1,1181	1,6853

Valores calculados de k_{yt} para diversos valores de k_m

$k_m=0,350$	0,1338	0,1034	0,0928	0,0845	0,0777	0,0562
$k_m=0,375$	0,1434	0,1107	0,0994	0,0905	0,0832	0,0602
* $k_m=0,400$	0,1530	0,1181	0,1060	0,0965	0,0888	0,0642
$k_m=0,425$	0,1625	0,1255	0,1127	0,1026	0,0943	0,0682

* Valores utilizados no gráfico.

4.8.5. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio com 40% de DMSO, na presença de NaOH e de CTAB.

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} OH_t &= 0,010 \text{ M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ CMC &= 0,00562 \text{ M}^{(30)} \\ K_{OH/Br} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,00642 \\ OH_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,002355]^{1/2}}{1,84} \\ Br_m &= 0,8 C - OH_m \\ Br_a &= 0,2 C + 0,00562 + OH_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , e os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos valores de k_{yt} .

Na Tabela LXVI foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_m , Br_a , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} podem ser vistos na Figura 62.

TABELA LXXVI . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{yt} PARA A HIDRÓLISE DO PNDF A 25°C, EM MEIO COM 40% DE DMSO, NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,0050	0,0060	0,0080	0,0100	0,0150	0,0200
k_y	0,0667	0,0746	0,0956	0,1121	0,0858	0,0629

Valores calculados

A_1	0,00774	0,00800	0,00853	0,00906	0,01038	0,01170
OH_m	0,000395	0,000456	0,000565	0,000662	0,000859	0,001013
Br_m	0,003605	0,004340	0,005834	0,007338	0,011140	0,014980
Br_a	0,007015	0,007276	0,007786	0,008280	0,009480	0,010633
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,5139	0,5965	0,7493	0,8862	1,1751	1,4088

Valores calculados de k_{yt} para diversos valores de k_m

$k_m=0,450$	0,0961	0,0923	0,0850	0,0805	0,0697	0,0616
$k_m=0,475$	0,1014	0,0975	0,0908	0,0850	0,0735	0,0650
$k_m^*=0,500$	0,1067	0,1026	0,0955	0,0895	0,0774	0,0684
$k_m=0,525$	0,1121	0,1077	0,1003	0,0934	0,0813	0,0719

* Valores utilizados no gráfico.

4.8.6. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{Yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio com 50% de DMSO, na presença de NaOH e de CTAB

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} OH_t &= 0,010 \text{ M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ CMC &= 0,00891 \text{ M} \quad (30) \\ K_{OH/Br} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,00971 \\ OH_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,002355 C]^{1/2}}{1,84} \\ Br_m &= 0,8 C - OH_m \\ Br_a &= 0,2 C + 0,00891 + OH_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , junto com os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos valores de k_{Yt} .

Na Tabela LXVII foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_m , Br_a , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{Yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados experimentais e valores calculados para k_{Yt} podem ser vistos na Figura 62.

TABELA LXXVII . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{yt}
 PARA A HIDRÓLISE DO PNDF A 25°C, EM MEIO COM 50%
 DE DMSO, NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,0080	0,0100	0,0150	0,0200	0,0300
k_y	0,0425	0,0487	0,0534	0,1067	0,1006

Valores calculados

A_1	0,01182	0,01235	0,01367	0,01499	0,01763
OH_m	0,0004194	0,0004996	0,0006718	0,0008132	0,0010330
Br_m	0,005981	0,007500	0,011330	0,015190	0,022970
Br_a	0,01093	0,01141	0,01258	0,01372	0,01594
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,5472	0,6573	0,9006	1,1071	1,4410

Valores calculados de k_{yt} para diversos valores de k_m

$k_m=0,85$	0,1204	0,1148	0,1029	0,0934	0,0791
$k_m=0,90$	0,1275	0,1215	0,1090	0,0989	0,0838
$k_m=0,95$	0,1346	0,1283	0,1150	0,1044	0,0884
$k_m^*=1,00$	0,1417	0,1350	0,1211	0,1099	0,0931

* Valores utilizados no gráfico.

4.8.7. Cálculo da constante de pseudo-primeira ordem teórica (k_{Yt}) utilizando o modelo de Troca Iônica, para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio com 60% de DMSO, na presença de NaOH e de CTAB.

Para o sistema em análise temos os seguintes dados:

$$\begin{aligned} OH_t &= 0,010 \text{ M} \\ V &= 0,37 \text{ l.mol}^{-1} \\ CMC &= 0,0140 \text{ M} \quad (30) \\ K_{OH/Br} &= 0,08 \\ \alpha &= 0,2 \end{aligned}$$

Substituindo estes dados nas equações (LXXIX) a (LXXXII) temos o seguinte conjunto de equações:

$$\begin{aligned} A_1 &= 0,264 C + 0,0148 \\ OH_m &= \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 0,002355 C]^{1/2}}{1,84} \\ Br_m &= 0,8 C - OH_m \\ Br_a &= 0,2 C + 0,0140 + OH_m \end{aligned}$$

Utilizando os valores calculados para a relação Br_m/Br_a , junto com os outros dados disponíveis, na equação (LXXVIII) obtemos valores de k_{Yt} .

Na Tabela LXVIII foram reunidos os dados experimentais, os valores calculados para A_1 , OH_m , Br_m , Br_a , Br_m/Br_a e os valores obtidos para k_{Yt} com diferentes k_m testados na equação (LXXVIII). Dados experimentais e valores calculados para k_{Yt} podem ser vistos na Figura 62.

TABELA LXXVIII . DADOS EXPERIMENTAIS E VALORES CALCULADOS PARA k_{yt} PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF A 25°C, EM MEIO COM 60% DE DMSO, NA PRESENÇA DE NaOH E CTAB.

Dados experimentais

C_t (M)	0,0100	0,0150	0,0200
k_y	0,0141	0,0230	0,0299

Valores calculados

A_1	0,01744	0,01876	0,02008
OH_m	0,0003600	0,0004995	0,0006197
Br_m	0,00764	0,01150	0,01538
Br_a	0,01716	0,01830	0,01942
$\frac{Br_m}{Br_a}$	0,4452	0,6284	0,7920

Valores calculados de k_{yt} para diversos valores de k_m

$k_m = 0,325$	0,0302	0,0280	0,0262
$k_m = 0,350$	0,0325	0,0302	0,0282
$k_m^* = 0,375$	0,0348	0,0323	0,0302
$k_m = 0,400$	0,0372	0,0345	0,0322

* Valores utilizados no gráfico.

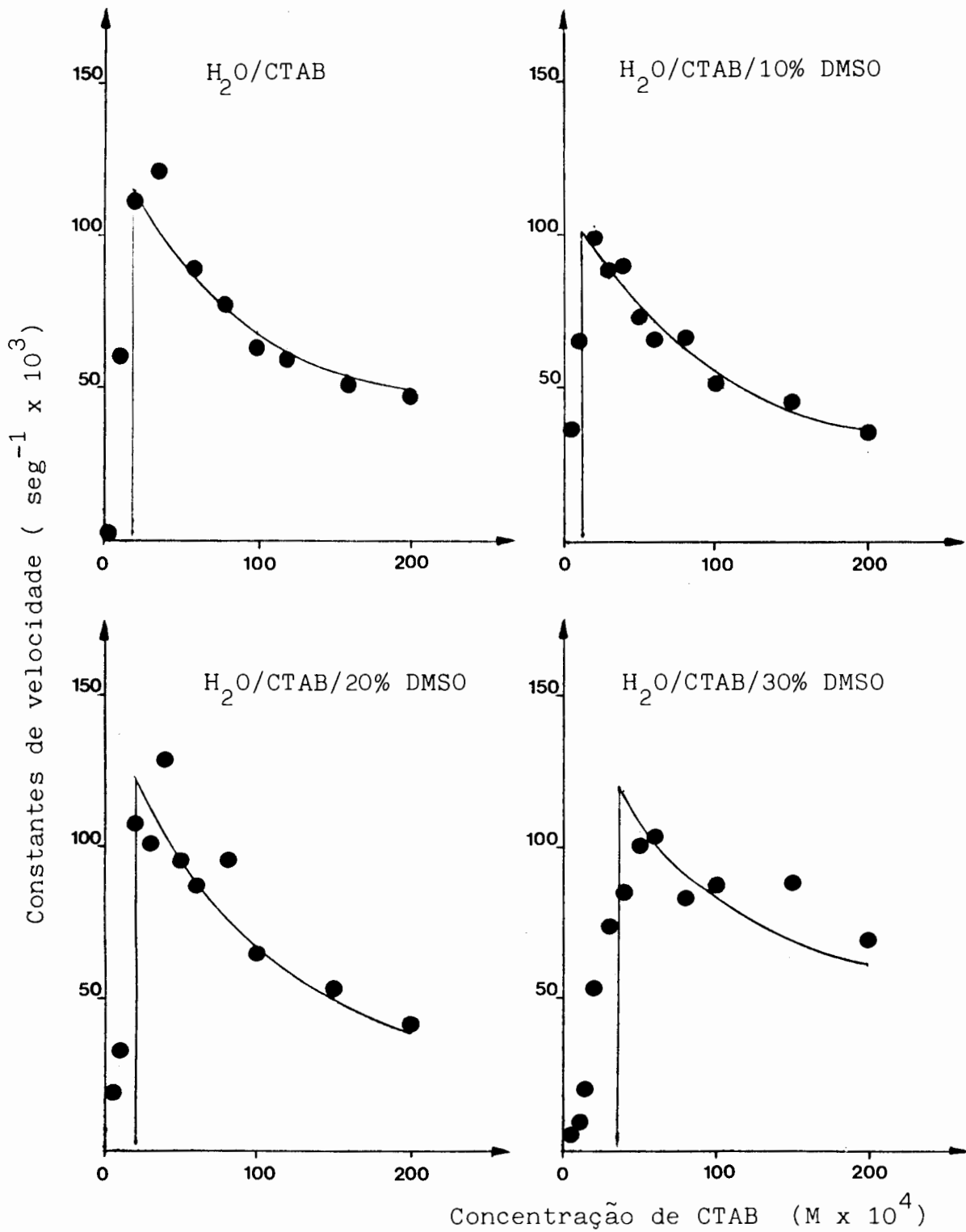


FIGURA 61 . GRÁFICOS DA CONSTANTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM NaOH 0,010 M COM CTAB E DMSO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS, AS CURVAS OBTIDAS COM O MODELO DE TROCA IÔNICA.

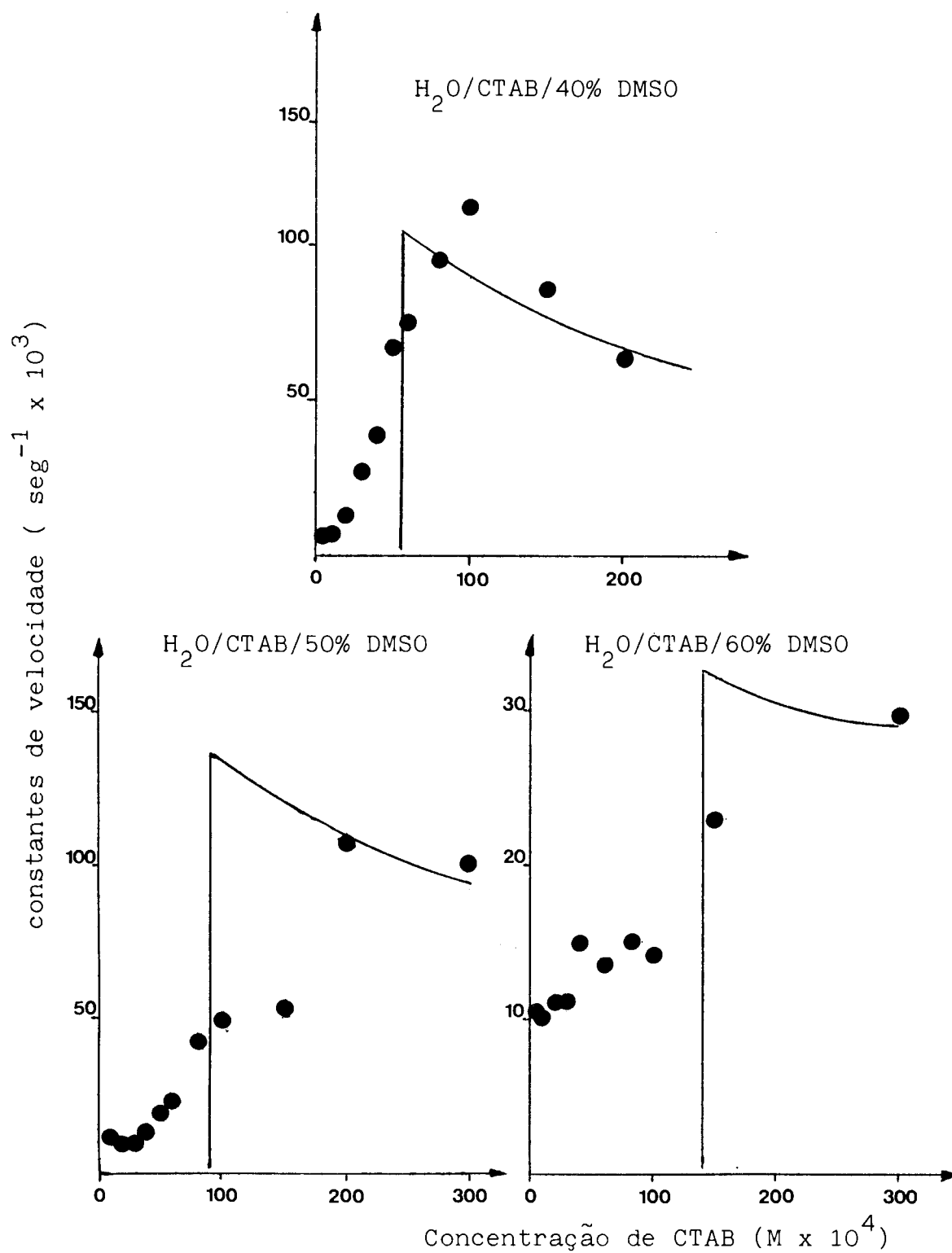


FIGURA 62 . GRÁFICOS DA CONSTANTE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO PNFDF, EM NaOH 0,010 M COM CTAB E DMSO. OS PONTOS REPRESENTAM OS DADOS EXPERIMENTAIS, AS CURVAS OBTIDAS COM O MODELO DE TROCA IÔNICA.

As Figuras 61 e 62 apresentam uma comparação entre os resultados experimentais da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) e os seus valores teóricos (k_{pt}) calculados a partir do modelo de Troca Iônica, para os meios aquoso e com diferentes porcentagens em volume de DMSO.

Para cada meio reacional, para a concentração de 0,010 M de hidróxido de sódio, foram testados vários valores de constante de velocidade na fase micelar (k_m) a medida que se fazia variar a concentração de tensoativo. A curva teórica colocada nos gráficos corresponde ao k_m ótimo, ou seja aquele que ajusta melhor os valores calculados aos obtidos experimentalmente.

Para descrever o comportamento experimental nos diferentes meios de reação encontramos k_m de $0,15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em meio aquoso, $0,19 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ em meio com 10% DMSO, $0,275 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para 20% DMSO, $0,400 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para 30% DMSO, $0,500 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para 40% DMSO, $1,00 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para 50% DMSO e $0,375 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para 60% DMSO.

Observando as Figuras 61 e 62 podemos ver que a concordância entre os resultados experimentais e teóricos é relativamente boa em meio aquoso e para baixas porcentagens de cossolvente no meio de reação, diminuindo sensivelmente a medida em que esta porcentagem aumenta.

A variação nos valores da velocidade na fase micelar e a baixa concordância entre os valores reais e os calculados, principalmente em meios ricos em DMSO, estão relacionados a alterações na concentração dos reagentes na fase micelar causadas pela presença do cossolvente. Os parâmetros que descrevem esta relação no modelo de Troca Iônica, como a CMC, o grau de ligação, a constante de troca iônica e a constante de ligação do substrato são determinados de modo independente e considerados invariáveis com a adição de eletrólito e cossolvente.

Em síntese podemos observar que o acréscimo de cossolvente ao meio reacional causa perturbações na fase micelar que não podem ser descritos adequadamente pelo modelo de Troca Iônica.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O processo de agregação do DEHIES é dificultado pela adição do DMSO como cossolvente. A formação de micelas do DEHIES ocorre até uma fração molar de 0,373 de DMSO; acima desta quantidade de cossolvente o efeito hidrofóbico é superado pelas interações entre a água e o solvente e o processo de agregação deixa de ocorrer. O efeito do DMSO sobre a agregação do DEHIES é semelhante ao efeito sobre a micelização do CTAB.

Para todos os meios reacionais testados, em presença de DMSO ou de DMF como cossolvente, para o CTAB ou o DEHIES como surfatante, o principal produto de reação da hidrólise alcalina do PNFDF foi o íon p-nitrofenóxido.

A adição dos surfatantes ao meio reacional, sob a forma de micelas, aumenta a velocidade de decomposição do éster de fosfato. Este efeito pode ser atribuído a interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o substrato e o agregado, a interações entre a superfície da micela e os íons envolvidos na reação e a alterações na estrutura do solvente que cerca a micela.

A redução observada na energia de ativação da reação na presença de micelas reflete as interações eletrostáticas entre os ânions e as micelas catiônicas, a maior polaridade da ligação P-O do substrato inserido na micela, a maior polaridade e a menor mobilidade do estado de transição no interior da micela e a menor possibilidade de ocorrência de isômeros para o estado de transição.

O efeito compensatório entre a variação de entalpia e de entropia de ativação nos meios estudados indica que o mecanismo de reação não é alterado pela presença de micelas ou do cossolvente.

Os meios reacionais DMSO/água estudados apresentam três regiões distintas. Inicialmente temos uma estrutura aquosa modificada pela presença do cossolvente, seguida por uma zona de transi

ção entre 60 e 80% em volume de DMSO, onde ocorre a formação do hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e, finalmente, uma zona com a estrutura do solvente modificada pela presença de água.

Na reação conduzida nos diferentes meios reacionais em presença de CTAB como surfatante, é possível distinguir três comportamentos distintos na variação da velocidade com o acréscimo de cossolvente ao meio. Entre 10 e 60% em volume de DMSO, onde ocorre a formação de micelas, a medida em que a quantidade de solvente presente aumenta há uma redução na velocidade de reação. Em torno de 50 a 70% em volume de cossolvente a velocidade apresenta seus valores mínimos. Acima de 80% em volume de DMSO a velocidade de reação volta a aumentar.

Estes três tipos de comportamento podem ser explicados levando em conta a transição entre o caráter aquoso modificado pela presença do solvente, passando pela formação do hidrato $\text{DMSO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ até o caráter solvente modificado pela presença de água e a sua interferência sobre o processo de micelização do CTAB e DEHIES, influenciando, por conseqüência, a cinética da reação.

Na região aquosa é possível a presença de micelas e a sua ação sobre a hidrólise do éster. entre 10 e 50% de DMSO obtemos perfis de velocidade apresentando máximos similares aos obtidos em solução aquosa, relacionados aos efeitos de incorporação do substrato nas micelas e de diluição dos contraíons reativos em concentrações mais altas de tensoativo. O nítido deslocamento do máximo em direção a concentrações mais elevadas de surfatante, a medida em que cresce a porcentagem de DMSO, é reflexo da maior dificuldade de formação de micelas em meios mais ricos em solvente.

Na região entre 60 e 80% de DMSO não ocorre a formação de micelas, os perfis de velocidade não apresentam máximos bem definidos. Na região com 90% de DMSO o predomínio do solvente dipolar aprótico modifica a atividade do ânion hidróxido, fracamente solvatado.

O comportamento do DEHIES com relação aos perfis de velocidade em diferentes frações molares de DMSO é similar ao do CTAB nas

mesmas condições.

A DMF pode ser usada como cossolvente para a hidrólise alcalina do PNFDF até 20% em volume, em maior quantidade no meio ocorre a sua decomposição e a inibição da reação. Este cossolvente é mais desfavorável do que o DMSO para o desenvolvimento da reação, provavelmente pelo fato de seu efeito inibitório sobre o processo de agregação do CTAB ser mais pronunciado do que o observado para o DMSO.

A teoria de Hughes e Ingold pode ser usada para explicar os resultados obtidos nos meios com diferentes porcentagens de DMSO sem a presença de tensoativos ou quando este encontra-se disperso. Porém, não explica o decréscimo de velocidade de reação na presença de micelas a medida em que adicionamos mais solvente ao meio e os resultados na faixa entre 60 e 80% de DMSO.

A constante dielétrica, uma propriedade macroscópica, pode ser usada como representação da polaridade do meio para as soluções DMSO/água, descrevendo quantitativamente o efeito da presença de DMSO no meio sobre a velocidade de reação na ausência de surfatante ou quando este encontra-se disperso.

A influência da pressão interna do meio sobre a velocidade de reação, na ausência de micelas, indica que o complexo ativado da reação de hidrólise alcalina do PNFDF possui um volume maior do que a soma dos volumes dos reagentes antes da reação ocorrer.

Ao aplicarmos o modelo de Troca Iônica para descrever os resultados experimentais verificamos que a concordância é relativamente boa em meio aquoso e para baixas porcentagens de cossolvente no meio, diminuindo sensivelmente a medida em que a quantidade de cossolvente aumenta.

A variação nos valores de velocidade de reação na fase micelar e a dificuldade em descrever o comportamento da velocidade para os meios ricos em cossolvente estão relacionados a alterações na concentração dos reagentes na fase micelar nestes casos, que não podem ser descritos adequadamente pelo modelo.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Entre as possibilidades de seqüência para este trabalho, podemos destacar as seguintes:

- a) utilizar a técnica de fluxc interrompido (stop-flow) para o acompanhamento da reação, trabalhando com concentrações mais elevadas de hidróxido de sódio;
- b) utilizar o efeito isotópico para estudar o estado de transição da reação;
- c) testar técnicas com ultra-som para o acompanhamento da cinética da reação e estudo do meio reacional;
- d) utilizar a técnica de relaxamento spin-rede para elucidar as interações intra e inter-moleculares no meio de reação;
- e) testar o efeito de cossolventes que permitem a formação de micelas dos tensoativos em toda a faixa de misturas com a água, como o glicerol, a formamida e o etilenoglicol, verificando a sua influência sobre a cinética de reações catalisadas por micelas.

CAPÍTULO VII

BIBLIOGRAFIA

- (1) TANFORD, C. The Hydrofobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. John Willey, New York, 1973.
- (2) FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
- (3) IONESCU, L.G. Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Michigan, 1976.
- (4) ENGBERTS, J.B.F.N. & NUSSELDER, J.J.H. The Effect of Chain Packing on Surfactant Aggregation in a Aqueous Solution. Pure & Appl. Chem., 62(1):47-51, 1990.
- (5) SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B.; ISEMURA, T. Colloidal Surfactants. Academic Press, New York, 7-9, 1963.
- (6) LUCK, W.A.P. A Model of Hydrogen-Bonded Liquids. Angewandte Chemie, 19(1):28-41, 1980.
- (7) LUCK, W.A.P. & KLEEBERG, H. Structure of Water and Aqueous Systems. Photosynthetic Oxygen Evolution. METZNER, H. ed. Academic Press, London, 1-29, 1978.
- (8) ATTARD, P. Long-Range Attraction between Hydrophobic Surfaces. J. Phys. Chem., 93(17):6441-6444, 1989.
- (9) PRIVALOV, P.L. & GILL, S.J. The Hydrophobic Effect: A Reappraisal. Pure & Appl. Chem., 61(6):1097-1104, 1989.
- (10) BONILHA, J.B.S.; GEORGETTO, R.M.Z.; TEDESCO, A.C.; MIOLA, L. WHITTEN, D.G. Counterion Effects on the Structure and Solubilization Properties of Anionic Detergents. Role of Hydrophobic Cations in Stabilizing Micelles and Attenuating their Solvent Properties. J. Phys. Chem., 93(1):367-371, 1989.
- (11) MENGER, F.M. On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res., 12(4):111-117, 1979.

- (12) WHITTEN, D.G.; RUSSEL, J.C.; SNMEHL, R.H.
Tetrahedron, 38(16):2455, 1982.
- (13) UEHARA, H. The Micellar Structure of Ionic Surfactants.
Kinki Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku., 22:5-13, 1988.
- (14) EL SEOUD, O.; FARAH, J.P.S.; VIEIRA, P.C.; EL SEOUD, M.I.
Proton MNR Study on the Structure of Water in the Stern
Layer of Negatively Charged Micelles. J. Phys. Chem., 91(11)
2950-2954, 1987.
- (15) ULMIUS, J. & LINDMAN, B. 19F NMR Relaxation and Water
Penetration in Surfactant Micelles. J. Phys. Chem., 85(26):
4131-4135, 1981.
- (16) HARTLEY, G.S.
Quart. Rev. Chem. Soc., 2:152, 1948.
- (17) FROMHERZ, P. Micelle Structure: A Surfactant-Block Model.
Chem. Phys. Lett., 77(3):460-465, 1981.
- (18) ANIANSSON, G.E.A. Dynamics and Structure of Micelles and the
Other Amphiphile Structures. J. Phys. Chem., 82:2805, 1978.
- (19) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; FUNG, D. Effect of Intermolecular
Interactions on the Formation of Micelles. Proton Spin-Lati
ce Relaxation Study in Water-Dimethylsulfoxide Solutions of
Hexadecyltrimethylammonium Bromide. J. Chem. Soc. Faraday
Trans. II, 75:975-984, 1979.
- (20) CHEVALIER, Y. & ZEMB, T. The Structure of Micelles and Micro
emultions. Rep. Prog. Phys., 53:279-371, 1990.
- (21) FENDLER, J.H. Membrane Mimetic Chemistry. Chem. Eng. News,
62(1):25-38, 1984.
- (22) GAUTIER, M. & RICO, I. Waterless microemultions. 2. Use of
Formamide in Place of Water in the Preparation of Large Mono
phasic Areas of Perfluorinated Microemultions. J. Colloid
Interface Sci., 192(1):285-287, 1984.

- (23) IONESCU, L.G. & FUNG, D.S. Formation of Micelles of Acylcar_nitine Chlorides in Glycerol. Bull. Chem. Soc. Jpn., 54:2503-2506,1981.
- (24) IONESCU, L.G. & FUNG, D.S. Formations of Micelles of Acylcar_nitine Chlorides in Etylene Glycol. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 77:2907-2912,1981.
- (25) RAMADAN, M; EVANS, D.F.; LUMRY, R. Why Micelles form in Water and Hydrazine. A Reexamination of the Origins of Hydrophobicity. J. Phys. Chem, 87:4538-4543,1983.
- (26) RAY, A. Solvophobic Interactions and Micelle Formation in Structure Forming Non-Aqueous Solvents. Nature, 231(5301) : 313-319,1971.
- (27) LATTES, A. & RICO, I. Aggegation in Formamide Solution: Reactivity and Structure of Non-Aqueous Microemulsions. Colloids and Surfaces, 35:221-235,1989.
- (28) IONESCU,L.G.; ROMANESCO,L.S.; NOME, F. The Effect of Cosolvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide en Aqueous Solution. In: MITTAL, K.L. & LINDMANN,B. ed., Surfactants in Solution, Plenum Publishing, 2:789-804, 1984.
- (29) IONESCU,L.G. The Effect of Additives on the Formation of Micelles in Aqueous Solutions. Contrib. Cient. Tecnol. Santiago (Chile), NS, 35-39,1985.
- (30) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO,T.;CZERNIAWSKY,B.J.; SMITH,E.S. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water- Dimethyl Sulfoxide Solutions. From: Solution Chemistry of Surfactants, MITTAL, K.L., ed, Plenum Publishing, New York, 1979, 1:487-496.
- (31) IONESCU,L.G.; TOKUHIRO,T.; CZERNIAWSKI,B.J. Formation of Micelles of Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Water-N,N-Dimethylformamide Solutions. Bull. Chem. Soc. Jpn., 52(3):922-924,1979.

- (32) FENDLER, E.J.; CONSTIEN, V.G.; FENDLER, J.H. Proton Magnetic Resonance Investigations of Alkylammonium Carboxylate Micelles in Nonaqueous Solvents. VI. Aggregation of Hexylammonium Propionate in Dimethyl Sulfoxide-Benzene and Dimethyl Sulfoxide-Water Mixed Solvent Systems.
- (33) IONESCU, L.G. & CZERNIAWSKY, B.J. Effects of N,N-Dimethylacetamide on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water. Report, Dept. Chemistry and Chemical Engineering, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.
- (34) TOKUHIRO, T. & IONESCU, L.G. Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures. From: MITTAL, K.L., ed., Solution Chemistry of Surfactants, v.1, Plenum Publishing, 1979, 1:497-506.
- (35) ZANA, R. Micelles et Microemulsions: Revue de Resultats Structuraux et Dynamiques Recents en Relation Avec la Reactivite. Mise au Point. J. Chim. Phys., 83(10):603-612, 1986.
- (36) BROXTON, T.J. Micellar Catalysis of Organic Reactions. XXXI. A Study of the Effects of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide on Some S_NAr Reactions in Aqueous Binary Mixtures. Aust. J. Chem., 44:667-676, 1991.
- (37) VALIENTE, M. & RODENAS, E. Benzene, Toluene and Cyclohexane Incorporation into Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles: Effect on the Basic Hydrolysis of Cristal Violet. J. Coll. Interface Sci., 138(2):299-306, 1990.
- (38) BENSON, A.A; Orientation of Lipids in Chloroplast and Cell Membranes. J. Amer. Oil Chem. Soc., 43:225, 1966.

- (39) FENDLER, E.J. & FENDLER, J.H. Micellar Catalysis in Organic Reactions: Kinetic and Mechanistic Implications. Adv. Phys. Org. Chem. 8:271-398, 1970.
- (40) BUNTON, C.A.; CERICHELLI, G.; SAVELLI, G. Do Aqueous Micelles Catalyze Bimolecular Ionic Reactions? Bol. Soc. Chil. Quim., 35(1) 121-128, 1990.
- (41) MENGER, K. & PORTNOY, C.E. On the Chemistry of Reactions Proceeding Inside Molecular Aggregates. J. Am. Chem. Soc., 89(18) 4698-4703, 1967.
- (42) BUNTON, C.A. Micellar Catalysis and Inhibition. Pure Appl. Chem. 49:969, 1977.
- (43) MARTINEK, K.; LEVASHOV, A.V.; BEREZIN, I.V. Mechanism of the Catalysis by Functional Micelles Containing a Hydroxy Group. A Model of Serine Proteinases. Tetrahedron Lett., 15:1275, 1975.
- (44) MARTINEK, K.; OSIPOV, A.P.; YATSIMIRSKY, A.K.; BEREZIN, I.V. Mechanism of Micellar Effects in Imidazole Catalysis. Tetrahedron Lett., 31:709, 1975.
- (45) MARTINEK, K.; YATSIMIRSKY, A.K.; LEVASHOV, A.V.; BEREZIN, I.V. The Kinetic Theory and the Mechanisms of Micellar Effects on Chemical Reactions. In: Micelization, Solubilization and Microemulsions, MITTAL, K.L., ed., Plenum Press, v.2, 1977.
- (46) STIGTER, D. On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles. J. Phys. Chem., 68(12):3603-3611, 1964.
- (47) ROMSTED, L.S. A General Theory Enhancements of Reactions between Organic Substrates and Hydrophilic Ions in Micellar Systems. In: Micelization, Solubilization and Microemulsions, MITTAL, K.L., ed., Plenum Press, v.2, 1977.
- (48) QUINA, F.H. & CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 83(4):1844-1850, 1979.

- (49) CHAIMOVICH, H.; BONILHA, J.B.S; POLITI, M.J.; QUINA, F.H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 2. Binding of Hydroxide Ion to Positive Micelles. J. Phys. Chem., 83(4):1851, 1979.
- (50) QUINA, F.H.; POLITI, M.J.; CUCCOVIA, I.M.; BAUMGARTEN, E.; MARTINS FRANCHETTI, S.; CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions 4. "Buffered" Systems. J. Phys. Chem., 84(4):361-365, 1980.
- (51) IONESCU, L.G. & NOME, F. On the Validity of the Pseudo-Phase Model for Micellar Catalysis. In: Surfactants in Solution, MITTAL, K.L. & LINDMAN, B., ed., Plenum Publ., v.2, 1107-1119, 1984
- (52) NOME, F.; RUBIRA, A.F.; FRANCO, C.; IONESCU, L.G. Limitations of the Pseudo-Phase Model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane and Some of Its Derivatives. J. Phys. Chem., 86(10):1881-1885, 1982.
- (53) OTERO, C. & RODENAS, E. Influence of Surface Micellar Head Group Neutralized in Hexadecyltrimethylammonium Bromide (CTAB) and Hydroxide (CTAOH) on the Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDT) and 1,1-Dichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl)ethane (DDD). Can. J. Chem., 63:2892-2898, 1984.
- (54) RODENAS, E. & VERA, S. Iterative Calculation Method for Determining the Effect of Counterions on Acetylsalicylate Ester Hydrolysis in Cationic Micelles. J. Phys. Chem., 89(3):513-516.
- (55) BUNTON, C.A.; GAN, L.H; MOFFAT, J.R. ROMSTED, L.S.; SAVELLI, G. Reactions in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. Test of the Pseudophase Model for Kinetics. J. Phys. Chem., 85(26): 4118-4125, 1981.
- (56) ROMSTED, L.S. Quantitative Treatment of Benzimidazole Deprotonation Equilibria in Aqueous Micellar Solutions of Cetyltrimethylammonium Ion (CTAX, $X^- = Cl^-, Br^-, \text{ and } NO_3^-$) Surfactants. 1. Variable Surfactant Concentration. J. Phys. Chem., 89(23): 5107-5113, 1985.

- (57) ROMSTED, L.S. Quantitative Treatment of Benzimidazole Cetyltrimethylammonium Ion (CTAX, $X^- = Cl^-, Br^-$ and NO_3^-) Surfactants. 2. Effect of Added Salt. *J. Phys. Chem.*, 89(23):5113-5117, 1985.
- (58) RODENAS, E. & VERA, S. Iterative Calculation Method for Determining The Effect of Counterions on Acetylsalicylate Ester Hydrolysis in Cationic Micelles. *J. Phys. Chem.*, 89:513-516, 1985.
- (59) IONESCU, L.G.; MIGUES, M.J.B.; KID, B.J. Failure of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis Decomposition of a Phosphate Ester in the Presence of Cetyltrimethylammonium Chloride (CTACl). *Atual. Fís. Quim. Org.*, 2:89-102, 1984.
- (60) IONESCU, L.G.; RUBIO, D.A.R.; AIDO, T.M.H. Micellar Catalyzed Decomposition of a Phosphate Ester at High Hydroxide Ion Concentration. Failure of the Pseudophase Model. *Anais da Primeira Conferência de Físico-Química Orgânica.*, Imprensa Universitária, UFSC, Florianópolis, 217-229, 1982.
- (61) DOLCET, C. & RODENAS, E. An Electrostatic Approach to Negatively Charged Substrate Reactions with Hydroxide Ion in Cationic CTAB Micelles. *Can. J. Chem.*, 86:932-938, 1990.
- (62) BUNTON, C.A. & MOFFATT, J.R. Ionic Competition in Micellar Reactions: A Quantitative Treatment. *J. Phys. Chem.*, 90(4):538-541, 1986.
- (63) BUNTON, C.A. & MOFFATT, J.R. Micellar Reactions of Hydrophilic Ions: A Coulombic Model. *J. Phys. Chem.*, 89(20):4166-4169, 1985.
- (64) RODENAS, E.; DOLCET, C.; VALIENTE, M. Simulations of Micelle-Catalyzed Bimolecular Reaction of Hydroxide Ion with a Cationic Substrate Using the Nonlinearized Poisson-Boltzmann Equation *J. Phys. Chem.*, 94(4):1472-1477, 1990.
- (65) ORTEGA, F. & RODENAS, E. An Electrostatic approach for Explaining the Kinetic Results in the Reactive Counterion Surfactants CTAOH and CTACN. *J. Phys. Chem.*, 91(4):837-840, 1987.

- (66) JAEGER, D.A. & MOHEBALIAN, J. Hydrolysis of Ketal Based Cleavable Surfactants: Effects of Aggregate Morphology and Surfactant Stereochemistry. Bol. Soc. Chil. Quim., 35(1):73-78, 1990.
- (67) HAYASHI, M. Chemical Reactions in a Micellar Solution, Monte-Carlo Simulation. Abstract of the oral description in 30th Conference of Japan Oil Chemists' Soc., Hamamatsu, Japão, 1991.
- (68) HAYASHI, M. Monte-Carlo Simulations of Intramolecular Reactions. Yukagaku, 39(11):938-941, 1990.
- (69) ALBERTINI, G; MARIANI, P.; RUSTICHELLI, F; SAMORI, B. Liquid Crystalline Catalysis by Smectic B Solvents Structure and Thermodynamical Properties of the Reactant Solution. Instituto di Fisica Medica, Facolta di Medicina e Chirurgia, Universita de Ancona, Italia.
- (70) DE MARIA, P.; MARIANI, P.; RUSTICHELLI, F.; SAMORI, B. Liquid Crystalline Catalysis by Smectic B Solvents Transparent do near-U.V. Radiation. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 111:115-122, 1984.
- (71) DE MARIA, P; LODI, A.; SAMORI, B.; RUSTICHELLI, F.; TORQUATI, G. Liquid Crystalline Catalysis. 2. Sulfonate Ester Rearrangements Induced in Solution by the Ordered Structure of a Smectic B Solvent. J. Am. Chem. Soc., 106(3):653-656, 1984.
- (72) RAMESH, V. & LABES, M.M. Control of Reaction Kinetics by Manipulation of Micellar Size and Shape. J. Am. Chem. Soc., 108:4643-4644, 1986.
- (73) RAMESH, V & LABES, M.M. Influence of Disc-Rod-Sphere Phase Transitions in Nematic Lyotropics on a Unimolecular Isomerization Reaction. J. Am. Chem. Soc., 109(11):3228-3231, 1987.
- (74) KAWAMURO, M.K.; CHAIMOVICH, H.; ABUIN, E.B.; LISSI, E.A.; CUCCOVIA, I.M. Evidence that the Effects of Synthetic Amphiphile Vesicles on Reaction Rates Depend on Vesicle Size. J. Phys. Chem., 95(3):1458-1463, 1991.

- (75) SOUZA, E.F. Formação de Agregados Coloidais e Mesofases Líquido-Cristalinas de Compostos de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas na Presença de Aditivos. Porto Alegre, UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e dos Materiais, 1990. Diss. mest.
- (76) PEREZ-BENITO, E. & RODENAS, E. Utilización de Medidas de Fluorescencia en la Determinación de Propiedades Físicas de Sistemas Micelares Cationicos. Ann. Quim., 86:126-131, 1990.
- (77) TOKUHIRO, T. & IONESCU, L.G. Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Mixtures. From: Solution Chemistry of Surfactants, MITTAL, K.L., ed., Plenum Publishing, 1979.
- (78) SEPULVEDA, L. & CORTES, J. Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles with Different Counterions. J. Phys. Chem., 89(24):5322-5324, 1985.
- (79) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J. Effect of Polar Solvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions. 52th Colloid and Surface Science Symposium, Knoxville, USA, Junho, 1978.
- (80) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T.; CZERNIAWSKI, B.J.; SMITH, E.S. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions. From: Solution Chemistry of Surfactants, MITTAL, K.L., ed., v.1, Plenum Publishing, 1979.
- (81) GANI, V. & LAPINTE, C. Interpretation de L'Effet des Micelles Cationiques sur les Reactions D'Hydrolyse Basique par Comparaison Avec L'Effet du D.M.S.O. Tetrahedron Lett., 29:2775-2778, 1973.

- (82) BUNTON, C.A.; ROMSTED, L.S.; THAMAVIT, C. The Pseudophase Model of Micellar Catalysis. Addition of Cyanide Ion to N-Alkylpyridinium Ions. J. Am. Chem. Soc., 102(11):3900-3903, 1980.
- (83) BUNTON, C.A. & CUENCA, A. Abnormal Micellar Effects on Reactions of Azide and N-Alkyl-2-bromopyridinium Ions. J. Org. Chem., 52(5):901-907, 1987.
- (84) BACALOGLU, R.; BUNTON, C.A.; ORTEGA, F. Micellar Enhancements of Rates of Sn₂ Reactions of Halide Ions. The Effect of Headgroup Size. J. Phys. Chem., 93(4):1497-1502, 1989.
- (85) BERTONCINI, C.R.A.; NOME, F.; CERICHELLI, G.; BUNTON, C.A. Effect of 1-Butanol upon Sn₂ Reactions in Cationic Micelles. A Quantitative Treatment. J. Phys. Chem., 94(15):5875-5878, 1990.
- (86) BROXTON, T.J.; CHRISTIE, J.R.; SANGO, X. Micellar Catalysis of Organic Reactions. 20. Kinetic Studies of the Hydrolysis of Aspirin Derivatives in Micelles. J. Org. Chem., 52(21):4814-4817, 1987.
- (87) BROXTON, T.J. & WRIGHT, S. Micellar Catalysis of Organic Reactions XXX. A Study of the Mechanism of Hydrolysis of Oxazepam and 2'-Methyldiazepam in the Presence of Micelles and in Water. Aust. J. Chem., 44:103-111, 1991.
- (88) AL-AWADI, N & WILIAMS, A. Reactions of Substituted Phenolate Ions with 4-Nitrophenyl Laurate Catalyzed by Cationic Micelles. J. Org. Chem., 55(14):4359-4364, 1990.
- (89) AL-AWADI, N. & WILIAMS, A. Effective Charge Development in Ester Hydrolysis Catalyzed by Cationic Micelles. J. Org. Chem., 55(7) 2001-2004, 1990.
- (90) CORREIA, V.; CUCCOVIA, I.M.; CHAIMOVICH, H. Effect of Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles on the Hydrolysis of Substituted Esters. J. Org. Phys. Chem., 4:13-18, 1991.

- (91) VERA, S. & RODENAS, E. Influence of N-Cetyl-N,N,N-trimethylammonium Bromide Counterions in the Basic Hydrolysis of Negatively Charged Aromatic Esters. J. Phys. Chem., 90(15):3414-3417, 1986.
- (92) VALIENTE, E. & RODENAS, E. Influence of CTAB/1-Butanol Micelles on Crystal Violet Basic Hydrolysis. J. Col. Interface Sci., 127(2): 522-531, 1989.
- (93) KUNITAKE, T.; OKAHATA, Y.; ANDO, R.; SHINKAI, S.; HIRAKAWA, S. Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoazole-3-Carboxylate Catalyzed by Ammonium Bilayer Membranes. A comparison of the Catalytic Behaviour of Micelles, Bilayer Membranes and Other Aqueous Aggregates. J. Am. Chem. Soc., 102(27):7877-7881, 1980.
- (94) LANG, E. & COMASSETO, J.V. Catálise por Transferência de Fase. Quim. Nova, 11(2):238-257, 1988.
- (95) RUSLING, J.F. Controlling Electrochemical Catalysis with Surface Microstructures. Acc. Chem. Res., 24(3):75-81, 1988.
- (96) FUGITA, T.; OGINO, K.; TAGAKI, W. Bivalent Copper Ion Complex of a Novel Anionic Surfactant Having Functional Imidazole and Hydroxyl Groups as a Remarkably Active Model of Hydrolytic Metalloenzymes. Chem. Lett., :981-984, 1988.
- (97) IHARA, Y. NANGO, M.; KOGA, J. Decylation Effect in the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Esters by Functional Micelles Containing Imidazole and Hydroxyl Groups. Bull. Chem. Soc. Jpn., 60(2): 815-817, 1987.
- (98) WATTS, M. Imidazoline Hydrolysis in Alkaline and Acidic Media-- A Review. J. Am. Chem. Soc., 67(12):993-995, 1990.
- (99) DE SAVIGNAC, A. KABBAGE, T.; DUPIN, P.; CALMON, M. Etude Cinétique de l'Overture du Cycle Δ_2 Imidazoline par Hydrolyse Basique. J. Heterocyclic Chem., 15:897-905, 1978.

- (100) KOLOMIETS, B.S.; NIKULKINA, G.P.; SUCHKOV, V.V. The Kinetics and Mechanism of the Aqueous Alkaline Hydrolysis of 2-Alkyl-1-hydroxypropyl-2-imidazoline. Russ. J. Phys. Chem., 50(11): 1789, 1976.
- (101) ROSS, A.J.; GO, M.V.C.; CASEY, D.L.; PALLING, D.J. Kinetics and Mechanism of the Hydrolysis of a 2-Substituted Imidazoline, Cibenzoline. J. Pharmaceutical Sci., 76(4):306-309.
- (102) FERNANDEZ, B.M.; REVERDITO, A.M.; LAMDAN, S. Kinetic Study on the Alkaline Hydrolysis of 1-aryl-2-phenyl-2-imidazolines. Basicity- Rate of the Hydrolysis and Structure Relationships. J. Heterocyclic Chem., 18:933-937, 1981.
- (103) SAAM, J.C. & BANK, H.M. Neighboring-Group Effects in the Hydrolysis of 1-Silylpropyl-2-Imidazolines. J. Org. Chem., 30:3350-3354, 1965.
- (104) MARTIN, R. B. & PARCELL, A. Hydrolysis of 2-Substituted Δ -Thiazolines. J. Am. Chem. Soc., 83:4830-4834, 1961.
- (105) HARNSBERGER, B. G. & RIEBSOMER, J.L. The Influence of Alkyl Substituents on the Rates of Hydrolysis of 2-Imidazolines. J. Heterocyclic Chem., 1:188-192, 1964.
- (106) CONSONNI, R.; CROCE, P.D.; FERRACIOLI, R.; LA ROSA, C. A New Approach to Imidazole Derivatives. J. Chem. Res., :188-189, 1991.
- (107) FINNIELS, A. & GENESTE, P.N. 80 - Utilization d'une Methode Cinetique dans l'Etude des Micelles. Application a une Solution de n-Octyl p-Benzene Sulfonate. J. Chim. Phys., 76(5): 521-524, 1979.
- (108) POPOVICH, O. & TOMKINS, R.P.T. Nonaqueous Solution Chemistry, New York, John Wiley, 1981.
- (109) DACK, M.R.J. The Influence of Solvent on Chemical Reactivity. Reprinted from: Solution Solubilities - Part II Technique of

Organic Chemistry, vol VIII, Weissberger Interscience, New York, 1976.

- (110) AGAMI, C. Le Diméthylsulfoxyde en Chimie Organique - Mise au Point. Bull. Soc. Chim. France, 5:1021-1039, 1965.
- (111) PARKER, A.J. Protic-Dipolar Aprotic Solvent Effects on Rates of Bimolecular Reactions. Chem Rev., 69(1):1-32, 1969.
- (112) IONESCU, L.G. & ROMANESCO, S. Interactions in Binary Liquid Systems Containing Water and Organic Solvents. Atual. Fis. Quim. Org., 3:109-122, 1985, Florianópolis, S.C., Brasil.
- (113) BURGER, K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents. Elsevier Scientific, Amsterdam, 217-242, 1983.
- (114) COX, B.G. & WAGHORNE, W.E. Thermodynamics of Ion-Solvent Interactions. Chem. Soc. Rev., 9(3):381-411, 1980.
- (115) MAKITRA, R.G.; PIRIG, Ya.N.; KIVELYUK, R.B. Relationship Between the Reichardt-Dimroth Electrophilicity Parameter E_t and the Polarity and Polarizability of Solvents. Translated from: Zhurnal Obshchei Khimii, 60(10):2209-2215, 1990.
- (116) GORBACHUCK, V.V.; SMIRNOV, S.A.; SOLOMONOV, B.N. KONOVALOV, A.I. Influence of the Polarizability and Polarity of Solute Molecules on Free Energy of Solvation. Translated from: Zhurnal Obshchei Khimii, 60(6):1200-1205, 1990.
- (117) SCHALEGER, L.L. & LONG, F.A. Entropies of Activation and Mechanisms of Reactions in Solutions. From: Advances in Physical Organic Chemistry. GOLD, V., ed., v.1, Academic Press, London, 1-33, 1990.
- (118) KRUTIKOV, V.I. & LAURENT'EV, A.N. Specific Solvation in Certain Phosphite Reactions Complicated by Donor-Acceptor Interaction. Selection of Empirical Parameters. Translated from; Zhurnal Obshchei Khimii, 60(9):1956-1962, 1990.

- (119) s.a. Dimethyl Sulfoxide (DMSO) Technical Bulletin. Crown Zellerbach - Chemical Products Division, Vancouver, 1982.
- (120) BUNCEL, E. & WILSON, H. Physical Organic Chemistry of Reactions in Dimethyl Sulphoxide. Advances in Physical Organic Chemistry, 14:133-202, 1977.
- (121) BLANDAMER, M. J. Kinetics of Organic Reactions. Advances in Physical Organic Chemistry. GOLD, V., ed., , Academic Press, London, .
- (122) PHILIPPE, R. & JAMBON, C. N.161 - Variation des Grandeurs Thermodynamiques D'Excess Avec la Temperature. Application au Systeme Diméthylsulfoxyde - Eau. J. Chim. Phys., 71(7-8):1041-1048, 1974.
- (123) CROWNIE, J.M.G. & TOPOROWSKI, P.M. Association in the Binary Liquid System Dimethyl Sulfoxide - Water. Can. J. Chem., 39: 2240-2243, 1961.
- (124) JANNAKOUDAKIS, D. MAVRIDIS, P.G.; PAPANASTASIOU, G. Etude sur le Complexe Formée entre le Diméthylsulfoxyde et l'Eau, basée sur des Parametres Physico-Chimiques. Chim. Chron., New Series, 2:139-152, 1973.
- (125) DRINKARD, W & KIVELSON, D. Nuclear Resonance and Thermal Studies on Studies on Hydrogen Bonds in Solution. J. Phys. Chem., 62: 1494-1498, 1962.
- (126) BULLA, I; TORMALA, P. LINDBERG, J.J. Spin Probe Studies on the Dynamic of Dimethyl Sulfoxide-Water Mixtures. Acta Chem. Scand. A, 29(1):89-92, 1975.
- (127) TOKUHIRO, T.; FREER, J.; MENAFRA, L. Proton Spin-Lattice Relaxation Study of Intermolecular Interactions in the Methanol + Dimethyl Sulphoxide System, 1388-1397, 1979.
- (128) DEVISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J.M.; DUNN, L.A.; SOMSEN, G. Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures.

J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74:1159-1169, 1978.

- (129) LUZAR, A. Dielectric Behavior of DMSO-Water Mixtures. A Hydrogen-Bonding Model. J. Mol. Liq., 46:221-238, 1990.
- (130) UNNI, A.K.R.; MENON, V.K.C.; SITARAMAN, N. Solubilities of Sodium Chloride and Ion-Solvent Interaction in Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures at 25°C. J. Ind. Chem. Soc., 56:888-889, 1979.
- (131) TOMMILA, E. & MURTO, M.L. The Influence of the Solvent on Reaction Velocity. XXIII. The Alkalyne Hydrolysis of Ethyl Acetate in Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures. Acta Chem. Scand., 17:1947-1956, 1963.
- (132) TOMMILA, E. & PALENIUS, I. The Influence of the Solvent on Reaction Velocity. XXV. Dependence of the Substituent Effect on Solvent Composition in the Alkaline Hydrolysis of Benzoic Esters in Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures. Acta. Chem. Scand., 17(7):1980-1984, 1963.
- (133) TOMMILA, E. & HAMALAINEN, L. The Influence of the Solvent on Reaction Velocity. XXVI. The Reaction Between Triethylamine and Ethyl Iodide in Dimethyl Sulphoxide-Benzene Mixtures. Acta. Chem. Scand., 17(7):1085-1090, 1963.
- (134) TOMMILA, E. & MURTO, M.L. The Influence of the Solvent on Reaction Velocity. XXIV. The Acid Hydrolysis of Ethyl Acetate in Dimethyl Sulphoxide-Water Mixtures. Acta Chem. Scand., 17:1957-1970, 1963.
- (135) ROBERTS, D.D. Alkaline Hydrolysis of Ethyl Benzoate in Aqueous Dimethylsulfoxide. J. Org. Chem., 29:2039-2040, 1964.
- (136) ROBERTS, D.D. Solvent Effects in Quantitative Structure-Reactivity Correlations of Esters. J. Org. Chem., 29:2714-2717, 1964.

- (137) SINHA, L.N.; SINGH, P.N.; VERMA, D.K.; MANJULA, (MISS); SINGH, K.P. A Kinetic Study of Alkaline Hydrolysis of Methyl Nicotinate in Aquo-DMSO System Conductometrically. J. Indian Chem. Soc., 67:463-465, 1990.
- (138) YUAN, C.; LI, S.; LIAO, X. Studies on Organophosphorus Compounds XXXVI. Substituent Effects of Alkylphosphonates and -Phosphinates in Alkaline Hydrolysis. J. Phys. Org. Chem., 3:48-54, 1990.
- (139) DE VISSER, C. & SOMSEN, G. Enthalpies of Solution of Tetra-n-Butylammonium Bromide in Binary Mixtures of Water, Formamide, N-Methylformamide and N,N-Dimethylformamide. J. Sol. Chem., 3(11):847-855, 1974.
- (140) RADNAI, T.; ITOH, S.; OHTAKI, H. Liquid Structure of N,N-Dimethylformamide, Acetonitrile and their 1:1 Molar Mixture. Bull. Chem. Soc. Jpn., 61:3845-3852, 1988.
- (141) DE VISSER, C.; HEUVELSLAND, W.J.; DUNN, L.A.; SOMSEN, G. Some Properties of Binary Aqueous Liquid Mixtures. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 74:1159-1169, 1978.
- (142) BENEDETTI, A.V.; CILENSE, M.; VOLLET, D.R.; MARQUES, M. Propriedades Termodinâmicas de Misturas de Líquidos: Dimetilformamida Água a Diferentes Temperaturas. Ecl. Quím., 10:27-29, 1985.
- (143) TANIEWSKA-OSINKA, S.; PIEKARSKA, A.; KACPERSKA, A. Viscosities of NaI in Water-Formamide and Water-N,N-Dimethylformamide Mixtures from 5 to 45°C. J. Sol. Chem., 12(10):717-727, 1983.
- (144) BOUGARD, J. & JADOT, R. Solvation In Aqueous N,N-Dimethylformamide. J. Chem. Therm., 7:1185-1188, 1975.
- (145) DE VISSER, C.; PERRON, G.; DESNOYERS, J.E.; HEUVELSLAND, W.J.M.; SOMSEN, G. Volumes and Heat Capacities of Mixtures of N,N-Dimethylformamide and Water at 298,15°K. J. Chem. & Eng. Data, 22(1):74-79, 1977.

- (146) GOPAL,R. & SINGH,J.R. Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants - Part II Electrical Condu^utance of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkyl Chain in NMA, DMF and DMA. J. Indian Chem. Soc., 49(7):667-670,1972.
- (147)GOPAL,R. & SINGH,J.R. Studies on the Properties of Large Ions in Solvents of High Dielectric Constants III. Refractive Index of Solutions of Some Salts Containing an Ion with a Long Alkyl Chain in Formamide, N-Methylformamide, N,N-Dime^uthylformamide and N,N'-Dimethylacetamide. J. Phys. Chem.,77(4):554-556, 1973.
- (148) AGARWAL, D.K. & SINGH,K. A Study of Ion-Dipole Interaction Energy of Some Common and Tetraalkylammonium Ions in Diffe^urent Solvents. J. Indian Chem. Soc., 53:482-485,1976.
- (149) FROMARIZ, M.P.P.; CILENSE,M.; BENEDETTI, A.V.; VOLLET,D.R.; MAGNANI,R. Propriedades Termodinâmicas de Líquidos. IV. Dime^utilacetamida-água. Quím. Nova, 12(2):136-141.
- (150) ASSARSSON,P. & EIRICH,F.R. Properties of Amides in Aqueous Solution. I. Viscosity and Density Changes of Amide-Water Systems. B. An Analysis of Volume Deficiencies of Mixtures Based on Molecular Size Differences (Mixing of Hard Spheres). J. Phys. Chem., 72(8):2710-2719,1968.
- (151) IONESCU,L.G. & TOKUHIRO,T. Molecular Interactions in Aqueous and Nonaqueous Solutions of Surfactants and Micelles. Research Proposal submitted to the Nacional Institutes of Health, Uni^uversity of Detriot, Detroit, Michigan, 1978.
- (152) IONESCU, L.G. Propriedades Físico-Químicas e Aplicações de Agentes Tensoativos e de Micelas. Projeto encaminhado ao Con^uselho de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), UFSC, Florianópolis, 1980.
- (153) KENLEY,R.A.; LEE,G.C.; WINTERLE,J.S. Organophosphous Esters Reactions With Aqueous Sodium Perborate. J.Org.Chem.,50:40-44, 1985.

- (154) GOTH, A. Medical Pharmacology - Principles and Concepts. C.V. Mosby, Saint Louis, USA, 3 ed., 53-68, 1966.
- (155) MEYERS, F.H.; JAWETZ, E.; GOLDFIEN, A. Review of Medical Pharmacology. Lange Medical, Los Altos, USA, 2 ed., 50-63, 1970.
- (156) GOODMAN, L.S. & GILMAN, A. ed. The Pharmacological Basis of Therapeutics. McMillan, New York, USA, 3 ed., 441-463, 1966.
- (157) MENGER, F.M.; GAN, L.H.; JOHNSON, E.; DURST, D.H. Phosphate Ester Hydrolysis Catalysed by Metallomicelles. J. Am. Chem. Soc., 109(9):2802-2803, 1987.
- (158) BURNSIDE, B.A.; SZAFRANIEC, L.L.; KNIER, B.L.; DURST, H.D.; MACKAY, R.A.; LONGO, F.R. Catalytic Hydrolysis of Phosphate Esters in Microemulsions. 3. Analysis of the Hydrolysis Products of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate via ^{31}P NMR. J. Org. Chem., 53(9):2009-2011, 1988.
- (159) COX JR, J.R. & RAMSAY, O.B. Mechanisms of Nucleophilic Substitution in Phosphate Esters. Chem. Rev., 64(4):317-352, 1964.
- (160) GILLESPIE, P.; RAMIREZ, F.; UGI, I.; MARQUARDING, D. Displacement Reactions of Phosphorous (V) Compounds and Their Pentacoordinate Intermediates. Angew. Chem. - International Edition in English, 12(2):91-172, 1973.
- (161) HENGEE, A. & CLELAND, W.W. Direct Measurement of Transition - State Bond Cleavage in Hydrolysis of Phosphate Ester of p-Nitrophenol. J. Am. Chem. Soc., 112:7421-7422, 1991.
- (162) SCRIMIN, P.; TECILLA, P.; TONELLATO, U. Metallomicelles as Catalysts of the Hydrolysis of Carboxylic and Phosphoric Acid Esters. J. Org. Chem., 56(1):161-166, 1991.
- (163) MENGER, F.M. & PERSICHETTI, R.A. Two new Amphiphilic Catalysts for Ester Hydrolysis. J. Org. Chem., 52:3451-3452, 1987.

- (164) KATRIIZKI, A.R.; DUELL, B.L.; DURST, H.D.; KNIER, B.L. Substituted o-Iodoso and o-Iodoxybenzoic Acids: Synthesis and Catalytic Activity in the Hydrolysis of Active Phosphorous Esters and Related Systems. J. Org. Chem., 53(17):3972-3978, 1988.
- (165) PANETTA, C.A.; GARLICK, S.M.; DURST, H.D.; LONGO, F.R.; WARD, J.R. Synthesis of 4-Alkyl-2-Iodosobenzoic Acids: Potent Catalysts for the Hydrolysis of Phosphorus Esters. J. Org. Chem., 55(18):5202-5205.
- (166) MOSS, R.A.; ALWIS, K.W.; BIZZIGOTTI, G.O. o-Iodosobenzoate: Catalyst for the Micellar Cleavage of Activated Esters and Phosphates. J. Am. Chem. Soc., 105:681-682, 1983.
- (167) MOSS, R.A.; ALWIS, K.W.; SHIN, J.S. Catalytic Cleavage of Active Phosphate and Ester Substrates by Iodoso- and Iodoxybenzoates. J. Am. Chem. Soc., 106(9):2651-2655, 1984.
- (168) MOSS, R.A.; WILK, B.; KROGH-JESPERSEN, K.; BLAIR, J.; WESTBROOK, J. Organoiodine Reagents for Phosphates Cleavage: Experimental and Computational Studies. J. Am. Chem. Soc., 111(1): 250-258, 1989.
- (169) MOSS, R.A. & GANGULI, S. Iodosobenzoate-Functionalized Surfactant Vesicles: Adjustable Reactivity in Reactive Phosphate Cleavage. Tetrahedron Lett., 30(16):2071-2074, 1989.
- (170) MOSS, R.A.; KIM, K.Y.; SWARUP, S. Efficient Catalytic Cleavage of Reactive Phosphates by an o-Iodosobenzoate Functionalized Surfactant. J. Am. Chem. Soc., 108(4):788-793, 1986.
- (171) MOSS, R.A.; CHUNG, T.; DURST, H.D.; HOVANEC, J.W. Silica Functionalized with Iodosobenzoate for the Catalytic Cleavage of Reactive Phosphates. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, :135-1352, 1989.
- (172) MOSS, R.A.; BOLIKAL, D.; DURST, H.D.; HOVANEC, J.W. Polymer-Bound Iodosobenzoate Reagents for the Cleavage of Reactive Phosphates. Tetrahedron Lett., 29(20):2433-2436, 1988.

- (173) MOSS, R.A. & CHUNG, Y. Immobilized Iodosobenzoate Catalysts for the Cleavage of Reactive Phosphates. J. Org. Chem., 55(7): 2064-2069, 1990.
- (174) CRISTAU, H.J.; TORREILLES, E.; GINIEYS, J.F. Hydrolysis of Toxic Organophosphorus Esters. The Behavior of the Perborate Anion. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, :13-16, 1991.
- (175) BURNSIDE, B.A.; KNIER, B.L.; MACKAY, R.A.; DURST, H.D.; LONGO, F.R. Catalytic Hydrolysis of Phosphate Esters in Microemulsions. 4. p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate Esters Hydrolysis Catalysed by Iodosobenzoate and Some of Its Derivatives. J. Phys. Chem., 92(15):4505-4510, 1988.
- (176) MACKAY, R.A. & HERMANSKY, C. Phosphate Ester-Nucleophile Reactions in Oil-in-Water Microemulsions. J. Phys. Chem., 85(6): 739-744, 1981.
- (177) BUNTON, C.A.; MHALA, M.M.; MOFFATT, J.R. Dephosphorylation by Peroxyanions in Micelles and Microemulsions. J. Phys. Org. Chem., 3:390-396, 1990.
- (178) BUNTON, C.A.; MHALA, M.M.; MOFFATT, J.R. Nucleophilic Reactions in Zwitterionic Micelles of Amine Oxide or Betaine Sulfonate Surfactants. J. Phys. Chem., 93(2):854-858, 1989.
- (179) BUNTON, C.A.; MHALA, M.M.; MOFFATT, J.R. Dephosphorylation in Zwitterionic Micelles of Amine Oxide or Betaine Sulfonate Surfactants. J. Org. Chem., 52(17):3832-3835, 1987.
- (180) BUNTON, C.A. & MOFFATT, J.R. Micellar Effects upon Substitutions by Nucleophilic Anions. J. Phys. Chem., 92(10):2896-2902, 1988.
- (181) BUNTON, C.A.; & IONESCU, L.G. Hydrolysis of Di- and Trisubstituted Phosphates Esters Catalysed by Nucleophilic Surfactants. J. Am. Chem. Soc., 95(9):2912-2917, 1973.
- (182) BUNTON, C.A. & ROBINSON, L. Micellar Effects upon the Reaction p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphates with Hydroxide and Fluoride Ions. J. Org. Chem., 34(4):773-780, 1969.

- (183) BUNTON, C.A.; HAMED, F.H.; ROMSTED, L.S. Predicted Rate Enhancements of Dephosphorylation in Functional Oximate Micelles. Tetrahedron Lett., 21:1217-1218, 1980.
- (184) BUNTON, C.A.; HAMED, F.H.; ROMSTED, L.S. Quantitative Treatment of Reaction Rates in Functional Micelles and Micelles. J. Phys. Chem., 86(11):2103-2108, 1982.
- (185) BUNTON, C.A.; ROBINSON, L.; STAM, M. The Hydrolysis of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphates Catalysed by a Nucleophilic Detergent. J. Am. Chem. Soc., 95(25):7393-7400, 1970.
- (186) BROWN, J.M.; BUNTON, C.A.; DIAZ, S.; IHARA, Y. Dephosphorylation in Functional Micelles. The Role of the Imidazole Group. J. Org. Chem., 45:4169-4174, 1980.
- (187) BUNTON, C.A.; DIAZ, S.; HELLER, J.M.; IHARA, Y.; IONESCU, L.G. Micellar Effects upon the Reactions of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate and Ethyl p-Nitrophenyl Phosphates with Amines. J. Org. Chem., 40(16):2313-2317, 1975.
- (188) DANI, S. Catálise Micelar da Decomposição do p-Nitrofenildifenilfosfato na presença de surfatantes com um e dois grupos lipofílicos. Diss. maestr., UFRGS, Inst. de Química, Porto Alegre, 1992.
- (189) MASKILL, H. The Arrhenius Equation. Ed. in Chem., Jul, 111-114, 1990.
- (190) DE WOLFE, R.H. Kinetics of Hydrolysis of N,N'-Diarylformamides in Alkaline Solutions. J. Am. Chem. Soc., 86:864-868, 1964.
- (191) BUNTON, C.A.; FARBER, S.J.; FENDLER, E.J. The Hydrolysis of Nitrophenyl Diphenyl Phosphate. J. Org. Chem. 33:29-34, 1968.
- (192) IONESCU, L.G. & SOUZA, E.F. Effect of Dimethyl Sulfoxide on the Decomposition of a Phosphate Ester in Aqueous Solutions Containing Micelles of CTAB. Abstracts from: 9th International Symposium on Surfactants in Solution. Varna, Bulgaria, Junho 1992, Abstract Sn 1. B2.28, p. 61.

- (193) IONESCU, L.G. & SOUZA, E.F. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide (CTAOH) in Formamide and Aqueous Solutions of Formamide. 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, Minas Gerais, 23-26 de Maio 1990. Cf. Resumos FQ-019.
- (194) IONESCU, L.G. & SOUZA, E.F. The Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) in Aqueous Solutions of Methyl Formamide and Related Compounds. 8th International Symposium on Surfactants in Solution, Florida, USA, Junho de 1990. In: MITTAL, K.L. & SHAH, D.O. eds. Surfactants in Solution. Plenum Press, New York, 1991, p.570.
- (195) IONESCU, L.G.; SOUZA, E.F.; PROBST, S.M.H.; SOUZA, V.E. Surface Excess Free Energy of Aqueous Solutions of n-Methyl Formamide and Related Compounds. 13ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambú, Minas Gerais, 23-26 de Maio 1990, Cf. Resumos FQ-020.
- (196) ALBUQUERQUE, LIGIA & GONÇALVES, RAQUEL. Cinética Química. Escolar, Lisboa, 1986.
- (197) WIBERG, KENNETH B. Physical Organic Chemistry. John Wiley, New York, 1966.
- (198) HINE, JACK. Physical Organic Chemistry. McGraw Hill, New York, 1962, 2 ed.
- (199) AMIS, EDWARD S. & HINTON, JAMES F. Solvent Effects on Chemical Phenomena. Academic Press, New York, 1973 v. 1.
- (200) PARTINGTON, J.R. An Advanced Treatise on Physical Chemistry: The Properties of Liquids. Longmans, Green & Co., Londres.
- (201) REID, R.C.; PRAUSNITZ, J.M.; SHERWOOD, T.K. The Properties of Gases and Liquids. McGraw Hill, New York, 1972, 3 ed.
- (202) PERRY, R.H. & CHILTON, C.H. eds. Chemical Engineers' Handbook. McGraw Hill Kogakusha, Tokyo, 1973, 5 ed.

- (203) WEAST, ROBERT C. ed. CRC- Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Ratan, 1980-81, 61 ed.
- (204) GUTMANN, VIKTOR & WYCHERA, ERHARD. Coordination Reactions in Non-Aqueous Solutions - The Role of the Donnor Strength. Inorg. Nucl. Chem. Letters, 2: 257-260, 1966.
- (205) BUNTON, C.A.; FRANSON, J.; ROMSTED, L.S. Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate in Cetyltrimethylammonium Fluoride Apparent Failure of the Pseudophase Model for Kinetics. J. Phys. Chem., 84(20):2607-11, 1980.
- (206) BUNTON, CLIFORD A. Micellar Rate Effects: What we Know and What we Think we Know. In: MITTAL, K. & SHAH, D.O. eds. Surfactants in Solution. Plenum Press, New York, 1991, p.17-40.

CAPÍTULO VIII

ÍNDICES DE TABELAS E FIGURAS

8.1. Índice de Tabelas

		página
Tabela	I. Classificação de aditivos com a micelização de CTAB e CPC1	32
Tabela	II. Classificação de solventes de Brønsted	67
Tabela	III. Classificação de solventes pelo E.F.	69
Tabela	IV. Exemplos de solventes próticos e apróticos ...	70
Tabela	V. Propriedades de solventes	73
Tabela	VI. Variação de energia livre, de entalpia e de entropia padrão de transferência de eletrólitos simples de água para solventes não-aquosos ...	77
Tabela	VII. Variação de energia livre, de entalpia e de entropia padrão de transferência de eletrólitos de água para misturas água/DMSO	77
Tabela	VIII. Coeficientes de atividade no solvente a 25°C com metanol como solvente de referência	95
Tabela	IX. Velocidade de reação e coeficientes de atividade de no solvente para misturas de solventes prótico/dipolar aprótico a 25°C	97
Tabela	X. Constantes de velocidade de segunda ordem e energias de ativação para a hidrólise de ésteres de fosfato	115
Tabela	XI. Resultados de constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do PNFDF em várias condições	135
Tabela	XII. Experimentos de hidrólise do PNFDF em função das concentrações de CTAB, NaOH e DMSO, em várias temperaturas	144
Tabela	XIII. Medidas de tensão superficial de soluções de DEHIES em meio aquoso e água/DMSO, 25 e 40°C	145
Tabela	XIV. Experimentos de hidrólise do PNFDF em função das concentrações de DEHIES, NaOH e DMSO em várias temperaturas	145
Tabela	XV. Experimentos de hidrólise do PNFDF em função da porcentagem em volume de DMSO no meio reacional, sem tensoativo e na presença de concentrações fixas de CTAB ou de DEHIES	146
Tabela	XVI. Constantes de velocidade para a hidrólise	

		de p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em diferentes concentrações de hidróxido de sódio .	150
Tabela	XVII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,002 M na presença de CTAB ..	152
Tabela	XVIII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,005 M na presença de CTAB ..	152
Tabela	XIX.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB ..	153
Tabela	XX.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,020 M na presença de CTAB ..	153
Tabela	XXI.	Parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxido de sódio 0,010 M em meio aquoso e em meio aquoso na presença de CTAB a 25°C ..	157
Tabela	XXII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e 10% em volume de dimetilsulfóxido	172
Tabela	XXIII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 20% em volume de dimetilsulfóxido	172
Tabela	XXIV.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 30% em volume de dimetilsulfóxido	173
Tabela	XXV.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 40% em volume de dimetilsulfóxido	173
Tabela	XXVI.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 50% em volume de dimetilsulfóxido	174
Tabela	XXVII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 60% em volume de dimetilsulfóxido	174
Tabela	XXVIII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 70% em volume de dimetilsulfóxido	174

		xido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 70% em volume de dimetilsulfóxido	175
Tabela	XXIX.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 80% em volume de dimetilsulfóxido	175
Tabela	XXX.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 90% em volume de dimetilsulfóxido	176
Tabela	XXXI.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido	179
Tabela	XXXII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido na presença de 20×10^{-4} M de CTAB	180
Tabela	XXXIII.	Parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxido de sódio 0,010 M e na presença de CTAB e dimetilsulfóxido a 25°C	184
Tabela	XXXIV.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água a 25°C	189
Tabela	XXXV.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água a 40°C	189
Tabela	XXXVI.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água /10% dimetilsulfóxido a 25°C	191
Tabela	XXXVII.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/10% dimetilsulfóxido a 40°C	191
Tabela	XXXVIII.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/20% dimetilsulfóxido a 25°C	192
Tabela	XXXIX.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/20% dimetilsulfóxido a 40°C	192
Tabela	XL.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/30% dimetilsulfóxido a 25°C	193
Tabela	XLI.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/30% dimetilsulfóxido a 40°C	193
Tabela	XLII.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/40% dimetilsulfóxido a 25°C	194
Tabela	XLIII.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/40% dimetilsulfóxido a 40°C.....	195

Tabela	XLIV.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/50% dimetilsulfóxido a 25°C	195
Tabela	XLV.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/50% dimetilsulfóxido a 40°C	195
Tabela	XLVI.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/60% dimetilsulfóxido a 25°C	196
Tabela	XLVII.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/60% dimetilsulfóxido a 40°C	196
Tabela	XLVIII.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/70% dimetilsulfóxido a 25°C	197
Tabela	XLIX.	Tensão superficial de soluções de DEHIES em água/70% dimetilsulfóxido a 40°C	197
Tabela	L.	CMC do dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolínio versus fração molar de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	205
Tabela	LI.	Parâmetros termodinâmicos na formação de micelas de dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolínio versus fração molar de dimetilsulfóxido a 25°C	205
Tabela	LII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,002 M na presença de DEHIES	211
Tabela	LIII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,005 M na presença de DEHIES	211
Tabela	LIV.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de DEHIES	212
Tabela	LV.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,020 M na presença de DEHIES	212
Tabela	LVI.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,030 M na presença de DEHIES	213
Tabela	LVII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de DEHIES e de 30% em volume de dimetilsulfóxido	216
Tabela	LVIII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de DEHIES e de 60% em volume de dimetilsulfóxido	216

Tabela	LIX.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de DEHIES e de 90% em volume de dimetilsulfóxido	217
Tabela	LX.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido na presença de 15×10^{-4} M de DEHIES	219
Tabela	LXI.	Parâmetros termodinâmicos de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxido de sódio 0,010 M aquoso e na presença de DEHIES e dimetilsulfóxido a 25°C ..	223
Tabela	LXII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 10% em volume de dimetilformamida	226
Tabela	LXIII.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 20% em volume de dimetilformamida	226
Tabela	LXIV.	Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M na presença de CTAB e de 30% em volume de dimetilformamida	227
Tabela	LXV.	Logarítmo das constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M e função da constante dielétrica do meio para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido, na presença de 20×10^{-4} M de CTAB e sem CTAB	235
Tabela	LXVI.	Logarítmo das constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio 0,010 M e função da constante dielétrica do meio para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido, na presença de 15×10^{-4} M de DEHIES e sem DEHIES	235
Tabela	LXVII.	Pressão interna calculada e outras propriedades de diversos líquidos	249
Tabela	LXVIII.	Logarítmo das constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com NaOH 0,010 M e pressão interna do meio para várias porcentagens em volume de	

		dimetilsulfóxido, na presença de 20×10^{-4} M de CTAB e sem CTAB	250
Tabela	LXIX.	Logarítmo das constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com NaOH 0,010 M e pressão interna do meio para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido, na presença de 15×10^{-4} M de DEHIES e sem DEHIES	250
Tabela	LXX.	Logarítmo das constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com NaOH 0,010 M, número de doador (DN) e polaridade (E_T) do meio para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido, na presença de 20×10^{-4} M de CTAB e sem CTAB	256
Tabela	LXXI.	Logarítmo das constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com NaOH 0,010 M, número de doador (DN) e polaridade (E_T) do meio para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido, na presença de 15×10^{-4} M de DEHIES e sem DEHIES	256
Tabela	LXXII.	Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} para hidrólise do PNFDF a 25°C , em meio aquoso na presença de CTAB e NaOH	264
Tabela	LXXIII.	Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} para a hidrólise do PNFDF a 25°C , em meio com 10% de DMSO, na presença de CTAB e NaOH	266
Tabela	LXXIV.	Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} para a hidrólise do PNFDF a 25°C , em meio com 20% de DMSO, na presença de CTAB e NaOH	268
Tabela	LXXV.	Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} para a hidrólise do PNFDF a 25°C , em meio com 30% de DMSO, na presença de CTAB e NaOH	270
Tabela	LXXVI.	Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} para a hidrólise do PNFDF a 25°C , em meio com 40% de DMSO, na presença de CTAB e NaOH	272
Tabela	LXXVII.	Dados experimentais e valores calculados para k_{yt} para a hidrólise do PNFDF a 25°C , em meio com 50% de DMSO, na presença de CTAB e NaOH	274

Tabela LXXVIII. Dados experimentais e valores calculados para $k_{\gamma t}$ para a hidrólise do PNFDF a 25°C, em meio com 60% de DMSO, na presença de CTAB e NaOH 276

8.2. Índice de Figuras

	página
Figura 1. Representação típica de uma molécula de tensoativo	23
Figura 2. Comportamento das moléculas de tensoativos em soluções aquosas em diferentes concentrações	24
Figura 3. Variação da tensão superficial da solução aquosa de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) a 25°C ..	25
Figura 4. Representação dos modelos de micelas	29
Figura 5. Formação de micelas e cristais líquidos em função da concentração de tensoativo	30
Figura 6. Formação "passo a passo" de micelas reversas	32
Figura 7. Uso do modelo de troca iônica	52
Figura 8. Falha do modelo de troca iônica. Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem experimental para a dehidrocloração do DDT versus concentração de OH ⁻ . Curvas 1,2,3 e 4 representam tentativas de descrever os resultados com o modelo.....	52
Figura 9. Uso do modelo de interações iônicas	52
Figura 10. Variação da velocidade de bromação do trans-stilbene	57
Figura 11. Valores máximos de energia livre de excesso superficial (γ^E) para vários cossolventes em solução aquosa a 25°C	71
Figura 12. Parâmetros termodinâmicos de transferência para o cloreto de sódio em H ₂ O/metanol e H ₂ O/DMSO versus fração molar de cossolvente	81
Figura 13. Representação da teoria de Hughes e Ingold sobre o efeito do solvente sobre a velocidade de reação ..	84
Figura 14. Efeito da pressão interna e da polaridade do solvente sobre a velocidade de vários tipos de reações	91
Figura 15. Funções termodinâmicas de excesso para a mistura DMSO/água versus fração molar do solvente a 25°C .	100
Figura 16. Representação da superposição dos orbitais na ligação P-O do grupo fosforila	117
Figura 17. Gráfico de absorvância versus tempo para a hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,05 M e 15 x 10 ⁻⁴ M de CTAB	148

- Figura 18. Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do PNFDF em NaOH 0,05 M e CTAB 149
- Figura 19. Gráfico de constantes de velocidade versus concentração de hidróxido de sódio para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em meio aquoso. 151
- Figura 20. Gráfico dos perfis de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em diversas concentrações de hidróxido de sódio na presença de CTAB 154
- Figura 21. Possível distribuição do substrato na interface micela-água e mecanismo de ataque do grupo hidroxila 156
- Figura 22. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,010 M com 20×10^{-4} M de CTAB 160
- Figura 23. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 10%v DMSO .. 161
- Figura 24. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 20%v DMSO .. 162
- Figura 25. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 30%v DMSO .. 163
- Figura 26. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 40%v DMSO .. 164
- Figura 27. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 50%v DMSO .. 165
- Figura 28. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 60%v DMSO .. 166
- Figura 29. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 70%v DMSO .. 167
- Figura 30. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 80%v DMSO .. 168
- Figura 31. Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 90%v DMSO .. 169

Figura 32.	Espectro de absorção UV-visível do íon p-nitrofenóxido obtido pela hidrólise do PNFDF a 25°C em NaOH 0,01 M com 20×10^{-4} M de CTAB e 10%v DMF ...	170
Figura 33.	Gráfico dos perfis de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em hidróxido de sódio 0,010 M para várias porcentagens de dimetilsulfóxido na presença de CTAB	177
Figura 34.	Gráfico de constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato versus fração molar de dimetilsulfóxido com hidróxido de sódio 0,010 M a 25°C	181
Figura 35.	Gráfico de constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato versus fração molar de dimetilsulfóxido com NaOH 0,010 M e 20×10^{-4} M de CTAB a 25°C	182
Figura 36.	Gráfico de constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato versus fração molar de dimetilsulfóxido com NaOH 0,010 M sem surfatante e com 20×10^{-4} M de CTAB a 25°C	183
Figura 37.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa a 25 e 40°C	190
Figura 38.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 10% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	198
Figura 39.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 20% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	199
Figura 40.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 30% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	200
Figura 41.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 40% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	201
Figura 42.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 50% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	202
Figura 43.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 60% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	203
Figura 44.	Gráfico de tensão superficial versus concentração de DEHIES em solução aquosa com 70% em volume de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C	204

Figura 45.	Gráfico de CMC do dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolinio (DEHIES) versus fração molar de dimetilsulfóxido a 25 e 40°C.....	206
Figura 46.	Energia livre de micelização do dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolinio versus fração molar de dimetilsulfóxido a 25°C	207
Figura 47.	Gráfico dos parâmetros termodinâmicos para a micelização do dietilheptadecil-etilsulfato-imidazolinio versus fração molar de dimetilsulfóxido a 25°C	208
Figura 48.	Gráfico dos perfis de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em diversas concentrações de hidróxido de sódio na presença de DEHIES	214
Figura 49.	Gráfico dos perfis de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em hidróxido de sódio 0,010 M para várias porcentagens em volume de dimetilsulfóxido na presença de DEHIES	218
Figura 50.	Gráfico de constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato versus fração molar de dimetilsulfóxido com 0,010 M de NaOH e 15×10^{-4} M de DEHIES a 25°C	220
Figura 51.	Gráfico de constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato versus fração molar de dimetilsulfóxido em NaOH 0,010 M, em NaOH 0,010 M e 20×10^{-4} M de CTAB e NaOH 0,010 M e 15×10^{-4} M de DEHIES	221
Figura 52.	Gráfico dos perfis de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C em hidróxido de sódio 0,010 M para várias porcentagens em volume de dimetilformamida na presença de CTAB	228
Figura 53.	Representação gráfica da reação entre o íon hidróxido e o substrato neutro formando o complexo ativado e influência do solvente sobre a velocidade de reação segundo a teoria de Huhges e Ingold ...	232
Figura 54.	Gráfico do logaritmo da constante de velocidade para a hidrólise do PNFDF, em presença de NaOH 0,010 M, DMSO e CTAB, versus função da constante dielétrica calculada para as diversas porcentagens de DMSO no meio	236
Figura 55.	Gráfico do logaritmo da constante de velocidade para a hidrólise do PNFDF, em presença de NaOH 0,010 M, DMSO e DEHIES, versus função da constante dielétrica calculada para as diversas porcentagens de DMSO no meio	238

- Figura 56. Diagramas com as alterações no meio de reação e no estado de transição para a hidrólise do PNFDF ocasionadas pelo surfatante e DMSO presentes 243
- Figura 57. Gráfico do logaritmo da constante de velocidade para a hidrólise do PNFDF, em presença de NaOH 0,010 M, DMSO e CTAB, versus pressão interna do meio calculada para as diversas porcentagens de DMSO 251
- Figura 58. Gráfico do logaritmo da constante de velocidade para a hidrólise do PNFDF, em presença de NaOH 0,010 M, DMSO e DEHIES, versus pressão interna do meio calculada para as diversas porcentagens de DMSO 253
- Figura 59. Gráfico do logaritmo da constante de velocidade para a hidrólise do PNFDF, em presença de NaOH 0,010 M, DMSO e CTAB, versus fração molar de cos solvente, usado para a correlação multi-paramétrica 257
- Figura 60. Gráfico do logaritmo da constante de velocidade para a hidrólise do PNFDF, em presença de NaOH 0,010 M, DMSO e DEHIES, versus fração molar de cossolvente, usado para a correlação multi-paramétrica 259
- Figura 61. Gráficos da constante de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do PNFDF, em NaOH 0,010 M com CTAB e DMSO. Os pontos representam os dados experimentais, as curvas foram obtidas com o modelo de troca iônica (0 a 30% DMSO) 277
- Figura 62. Gráficos da constante de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do PNFDF, em NaOH 0,010 M com CTAB e DMSO. Os pontos representam os dados experimentais, as curvas foram obtidas com o modelo de troca iônica (40 a 60% de DMSO)..... 278