

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

ESTUDO DO EFEITO SALINO SOBRE A HIDRÓLISE DO p-NITRO
FENILETILFOSFATO DE LÍTIO NA PRESENÇA DE MICELAS A
CONCENTRAÇÕES ALTAS DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

DANIL AGAR ROCHA RUBIO

FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL

JUNHO - 1981

ESTUDO DO EFEITO SALINO SOBRE A HIDRÓLISE DO p-NITRO
FENILETILFOSFATO DE LÍTIO NA PRESENÇA DE MICELAS A
CONCENTRAÇÕES ALTAS DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO.

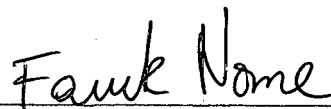
DANIL AGAR ROCHA RUBIO

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



PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.

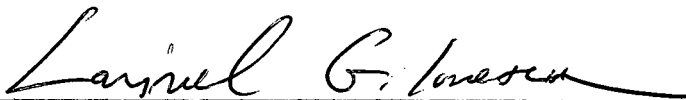
ORIENTADOR



PROF. FARUK J. NOME AGUILERA, Ph.D.

COORDENADOR

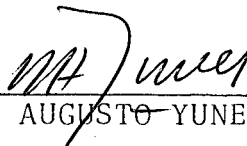
BANCA EXAMINADORA:



PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.



PROF. SHANKAR BENNUR, Ph.D.



PROF. ROSENDO AUGUSTO YUNES, Ph.D.

Aos meus pais Octacílio e Jael,
ao meu esposo Rudinei e
ao meu filho Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Lavinel G. Ionescu pela orientação e cons
tante apoio durante a elaboração deste trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química da Universidade
de Estadual de Maringá.

Ao Curso de Pós-Graduação em Físico-Química da Univer-
sidade Federal de Santa Catarina.

Ao CNPq, FINEP, CAPES e U.E.M., que deram condições para
que o trabalho se realizasse.

Ao meu esposo e a todos quanto direta ou indiretamente
contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

B I O G R A F I A

1. DADOS PESSOAIS

Nome : Danil Agar Rocha Rubio
Data de Nascimento : 1º de janeiro de 1948
Local de Nascimento: Maringá - Paraná

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Primário : Grupo Escolar Anita Garibaldi
Cidade: Maringá - PR

Ginásial : Colégio Estadual Dr. Gastão Vidigal
Cidade: Maringá - PR

Científico: Colégio Estadual Dr. Gastão Vidigal
Cidade: Maringá - PR

Superior : Universidade Federal do Paraná
Titulação: Bacharelado em Engenharia Química
Cidade: Curitiba - PR

Especialização: Universidade Estadual de Maringá
Curso: Especialização em Química
Cidade: Maringá - PR

3. ATIVIDADE PROFISSIONAL

- Ex-Professora do Colégio Estadual João Mazzaroto
Curitiba - PR
- Ex-Engenheira Química responsável pela Indústria de Óleos
NATA S.A. - Maringá - PR
- Professora Assistente da Universidade Estadual de Maringá
Maringá - PR

RESUMO

A hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio (PENEFL) foi estudada a 25°C, 35°C e 45°C em soluções aquosas contendo NaOH e micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na ausência e presença de NaCl. Usando métodos espectroscópicos foram determinadas constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) e de segunda ordem (k_2) e parâmetros de ativação E_a , ΔH^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger} e ΔS^{\ddagger} . A concentração de NaOH variou entre 0,050 M e 5,0 M e a concentração de NaCl entre 0,0050 M e 0,030 M. Alguns valores típicos obtidos para k_{ψ} a 25°C na presença de 0,0088 M CTAB são: $2,80 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 0,050 M; NaCl 0,00 M); $2,31 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 0,050 M; NaCl 0,0050 M); $1,27 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 0,050 M; NaCl 0,030 M); $14,2 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 0,50 M; NaCl 0,0 M); $13,5 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 0,50 M; NaCl 0,0050 M); $11,3 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 0,50 M; NaCl 0,030 M); $138 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 5,0 M; NaCl 0,0 M); $140 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 5,0 M; NaCl 0,0050 M); $138 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (NaOH 5,0 M; NaCl 0,030 M).

Os valores correspondente para k_2 às mesmas concentrações de NaOH e NaCl são: $56,0 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $46,2 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $25,4 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $28,4 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $27,0 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $22,6 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $27,6 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $28,0 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ e $27,6 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

Tanto na ausência como na presença de NaCl, k_{ψ} aumenta quase exponencialmente em função da concentração de NaOH. Por outro lado, k_2 diminui exponencialmente a concentrações baixas de NaOH (0,050 M- 2,0 M) atinge um mínimo a 2,0 M e aumenta a

2,0 M - 5,0 M. A concentrações constantes de NaOH, k_2 exibe um decréscimo exponencial em função da concentração de NaCl. a concentrações baixas de NaOH (0,050M - 0,15M), diminui linearmente a valores intermediários (0,175M - 2,0M) e é praticamente constante a concentrações altas de NaOH (3,0M - 5,0M).

Parâmetros de ativação foram determinados para várias concentrações de hidróxido de sódio na ausência e presença de NaCl. Alguns valores típicos obtidos estão descritos a seguir: para NaOH 1,0 M na ausência de NaCl: $E_a = 11,2$ kcal/mol; $\Delta H^\ddagger = 10,6$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 19,6$ kcal/mol e $\Delta S^\ddagger = -30,4$ u.e.. Os valores correspondentes na presença de NaCl 0,030 M são os seguintes: $E_a = 9,32$ kcal/mol; $\Delta H^\ddagger = 8,73$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 19,7$ kcal/mol e $\Delta S^\ddagger = -36,7$ u.e.

Em geral, os resultados experimentais indicam que a concentrações baixas de NaOH o sal inibe a reação. Por outro lado, a concentrações altas de NaOH o efeito salino é praticamente nulo.

A análise dos resultados experimentais obtidos, para altas concentrações de NaOH, indica que mecanismos e modelos convencionais de catálise micelar considerando o coeficiente de partição para o substrato e troca iônica entre a fase aquosa e micelar não são aplicáveis.

A B S T R A C T
=====

The hydrolysis of lithium p-nitrophenylethyl phosphate was studied at 25°C, 35°C and 45°C in aqueous solutions containing micelles of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) in the absence and presence of NaCl. Pseudo-first order rate constants (k_ψ) and second order rate constants (k_2) and activation parameters such as E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger and ΔS^\ddagger were determined. The concentration of NaOH used varied between 0,050 M and 5,00 M and the concentration of NaCl ranged between 0,0050 M and 0,030 M. Some typical values obtained for k_ψ at 25°C in the presence of 0,088M CTAB are: $2,80 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (0,050 M NaOH; 0,00 M NaCl); $2,31 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (0,050 M NaOH; 0,005 M NaCl); $1,27 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (0,050 M NaOH; 0,030 M NaCl); $14,2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (0,50 M NaOH ; 0,00 M NaCl); $13,5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (0,050 M NaOH; 0,0050 M NaCl); $11,3 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (0,50 M NaOH; 0,030 M NaCl); $138 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (5,0 M NaOH; 0,0 M NaCl); $140 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (5,0 M NaOH; 0,0050M NaCl); $138 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ (5,0 M NaOH; 0,030 M NaCl).

The corresponding values for k_2 at the same concentrations of NaOH and NaCl are: $56,0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $46,2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $25,4 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $28,4 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $27,0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $22,6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $27,6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $28,0 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$; $27,6 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ M}^{-1}$.

Both in the presence and absence of NaCl, k_ψ increases almost exponentially as a function of the concentration of NaOH. On the other hand, k_2 decreases exponentially at low concentrations of NaOH (0,050 M - 2,0 M) reaches a minimum at 2,0 M and

increases at high concentrations of NaOH (2,0 - 5,0 M). At constant concentrations of NaOH, k_2 shows an exponential drop as a function of NaCl at low NaOH (0,050M - 0,15M), decreases linearly at intermediate values (0,175M - 2,0M) and is practically constant at high NaOH concentrations (3,0M - 5,0M).

Activation parameters have been determined at various concentrations of NaOH in the absence and presence of NaCl. Some typical values obtained for 1,0 M NaOH in the absence of NaCl are as follows: $E_a = 11,2$ kcal/mol; $\Delta H^\ddagger = 10,6$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 19,6$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger = -30,4$ e.u.. The corresponding values in the presence of 0,030 M NaCl are as follows: $E_a = 9,32$ kcal/mol; $\Delta H^\ddagger = 8,73$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 19,7$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger = -36,7$ e.u.

In general, the experimental results show that at low NaOH concentrations the salt inhibits the reaction. On the other hand, at high concentrations of NaOH, the salt effect is practically nil.

An analysis of the experimental results for high concentrations of NaOH indicates that mechanisms and conventional models of micellar catalysis considering partition coefficients for the substrate and ion exchange between the aqueous and micellar phase are not applicable.

ÍNDICE GERAL
=====

	<u>PÁG.</u>
<u>CAPÍTULO I</u> - OBJETIVOS DO ESTUDO	1
<u>CAPÍTULO II</u> - INTRODUÇÃO E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	2
2.1 - Surfactantes e micelas em geral	2
2.2 - Catálise micelar	7
2.2.1 - Tratamento cinético total ou modelo de Berezin e Martinek para reações de segunda ordem catalizada por micelas	13
2.2.2 - O modelo de Romsted para reações entre substratos orgânicos e íons hidrofílicos em sistemas micelares	16
2.2.3-a - O modelo de troca iônica de Funasaki	19
2.2.3-b - O modelo de troca iônica de Quina-Chaimovich	24
2.3 - Inibição da catálise micelar e efeitos salinos..	26
2.4 - Catálise de transferência de fase	32
2.5 - Hidrólise de ésteres de fosfato	34
<u>CAPÍTULO III</u> - PARTE EXPERIMENTAL	38
3.1 - Materiais	38
3.2 - Preparação de soluções	38
3.3 - Corridas cinéticas e determinação de constantes de velocidade e parâmetros de ativação	39
<u>CAPÍTULO IV</u> - RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio na ausência e presença de sal	43

4.2 - Análise do efeito salino sobre as constantes de velocidade	59
4.3 - Parâmetros de ativação para a hidrólise de p-nitrofeniletilfosfato de lítio na ausência e presença de sal	71
4.4 - Comparação dos resultados cinéticos observados com resultados já existentes na literatura	78
4.5 - Análise dos resultados experimentais usando o modelo de troca iônica	81
<u>CAPÍTULO V</u> - CONCLUSÕES	85
<u>CAPÍTULO VI</u> - REFERÊNCIAS	87

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>PÁG.</u>
FIG. 1 - Diagrama ilustrando a formação de micelas	3
FIG. 2 - Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante	4
FIG. 3 - Modelo original para a estrutura de uma micela	6
FIG. 4 - Diagrama ilustrando a formação de um complexo entre o substrato p-nitrofeniletilfosfato de lítio e micelas de brometo de cetiltrimetilamônio em água	8
FIG. 5 - Modelo simples para catálise enzimática e catálise micelar	9
FIG. 6 - Modelo para inibição da catálise micelar	26
FIG. 7 - Constantes de velocidade de primeira ordem observadas para a hidrólise de p-nitrofenilhexanoato a pH 10,15 como função da concentração de vários ânions	30
FIG. 8 - Mecanismo para catálise de transferência de fase	32
FIG. 9 - Alguns exemplos de agentes de transferência de fase	33
FIG. 10 - Determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de 0,070 M NaOH e $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB ...	41

- FIG. 11 - Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de NaCl para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,8 \times 10^{-3}$ M CTAB a concentrações baixas de NaOH 55
- FIG. 12 - Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de NaCl para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,8 \times 10^{-3}$ M CTAB e várias concentrações NaOH na faixa estudada 56
- FIG. 13 - Gráfico da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) versus a concentração de NaCl para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB a concentrações baixas de NaOH 57
- FIG. 14 - Gráfico da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) versus a concentração de NaCl para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB e várias concentrações de NaOH na faixa estudada 58
- FIG. 15 - Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) como função da concentração de NaOH para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB 67
- FIG. 16 - Gráfico da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) como função da concentração de NaOH para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB 68

- FIG. 17 - Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) como função da concentração de NaOH para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB e várias concentrações de NaCl 69
- FIG. 18 - Gráfico da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) como função da concentração de NaOH para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB e várias concentrações de NaCl ... 70
- FIG. 19 - Gráfico do logarítmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato como função do recíproco da temperatura na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB a 25°C 74
- FIG. 20 - Gráfico do logarítmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio como função do recíproco da temperatura na presença de $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB e 0,030 M NaCl a 25°C 75
- FIG. 21 - Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem em função do logarítmo da concentração de NaOH para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C 83

ÍNDICE DE TABELAS
=====

	<u>PÁG.</u>
TABELA I - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,050 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	44
TABELA II - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,070 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	44
TABELA III - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,10 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	45
TABELA IV - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,125 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	45
TABELA V - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,15 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	46
TABELA VI - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,175 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	46
TABELA VII - Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,200 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	47

TABELA VIII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,225 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	47
TABELA IX	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,25 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	48
TABELA X	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,30 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	48
TABELA XI	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,35 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	49
TABELA XII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,40 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	49
TABELA XIII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,45 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	50
TABELA XIV	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,50 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	50
TABELA XV	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (0,55 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	51

TABELA XVI	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (1,0 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	51
TABELA XVII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (2,0 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	52
TABELA XVIII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (3,0 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	52
TABELA XIX	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (4,0 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	53
TABELA XX	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio (5,0 M) na presença de cloreto de sódio a várias concentrações	53
TABELA XXI	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações...	60
TABELA XXII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações na presença de cloreto de sódio (0,0050 M)	61
TABELA XXIII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações na presença de cloreto de sódio (0,010 M)	62

TABELA XXIV	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações na presença de cloreto de sódio (0,015 M)	63
TABELA XXV	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações na presença de cloreto de sódio (0,020 M)	64
TABELA XXVI	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações na presença de cloreto de sódio (0,025 M)	65
TABELA XXVII	- Constantes de velocidade para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C com hidróxido de sódio a várias concentrações na presença de cloreto de sódio (0,030 M)	66
TABELA XXVIII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio com hidróxido de sódio a várias concentrações e temperaturas	72
TABELA XXIX	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio com hidróxido de sódio a várias concentrações e na presença de cloreto de sódio (0,030 M) a temperaturas diferentes	73
TABELA XXX	- Parâmetros de ativação para a hidrólise do <u>p</u> -nitrofeniletilfosfato de lítio com hidróxido de sódio a várias concentrações e $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB	76

TABELA XXXI	- Parâmetros de ativação para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio com hidróxi do de sódio a várias concentrações na presen ça de cloreto de sódio (0,030 M) e $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB	76
TABELA XXXII	- Parâmetros de ativação para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio com hidróxi do de sódio a várias concentrações na presen ça de cloreto de sódio a várias concentra ções	77
TABELA XXXIII	- Fatores catalíticos (k_{ψ}/k_w) para reações de p-nitrofeniletilfosfato de lítio com os íons hidróxido e fluoreto a 25°C	79

C A P Í T U L O I

OBJETIVOS DO ESTUDO

O propósito do presente trabalho é estudar o efeito salino sobre a catálise micelar da hidrólise do p-nitrofeniletil-fosfato de lítio na presença de altas concentrações de NaOH.

Especificamente, o estudo pretende determinar constantes de velocidade de pseudo-primeira (k_{ψ}) e segunda ordem (k_2) a 25°C e os parâmetros de ativação E_a , ΔH^{\ddagger} , ΔG^{\ddagger} e ΔS^{\ddagger} através de métodos espectroscópicos na presença de 0,0088M de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), NaOH entre 0,050 e 5,00 M e NaCl entre 0 e 0,030 M.

Propõe-se também tratar de explicar os resultados experimentais em termos de mecanismos e modelos existentes para catálise micelar.

C A P Í T U L O I I

INTRODUÇÃO

2.1 - Surfactantes e Micelas em Geral

Surfactantes, agentes tenso-ativos ou detergentes são compostos anfifílicos. Em geral, eles são compostos de duas partes: uma longa cadeia hidrocarbônica a qual é hidrofóbica e um grupo polar ou iônico o qual é hidrofílico. Os detergentes são de grande importância numa série de processos industriais, tais como: solubilização, emulsificação, extração e flotação de minérios. Em forma de micelas os detergentes catalizam um grande número de reações (1-9).

Um surfactante é às vezes denotado pelo símbolo \bigcirc , onde o círculo representa o grupo hidrofílico ou a cabeça e a linha representa o final hidrofóbico ou a cauda da molécula. Em água a baixas concentrações muitos surfactantes agem como eletrólitos fortes. A concentrações mais altas eles tendem a formar agregados de altos pesos moleculares também chamados micelas. A Figura 1 ilustra a formação de uma micela. A concentração mínima de surfactante na qual se formam micelas é chamada concentração micelar crítica (CMC). Quando a concentração do surfactante atinge a CMC as propriedades físicas tais como tensão superficial, pH, densidade, condutância elétrica, calor específico, viscosidade, espalhamento de luz, etc., mostram uma mudança abrupta (1-9). Este fenômeno é ilustrado na Figura 2. A formação de micelas por um detergente depende em parte do comprimento

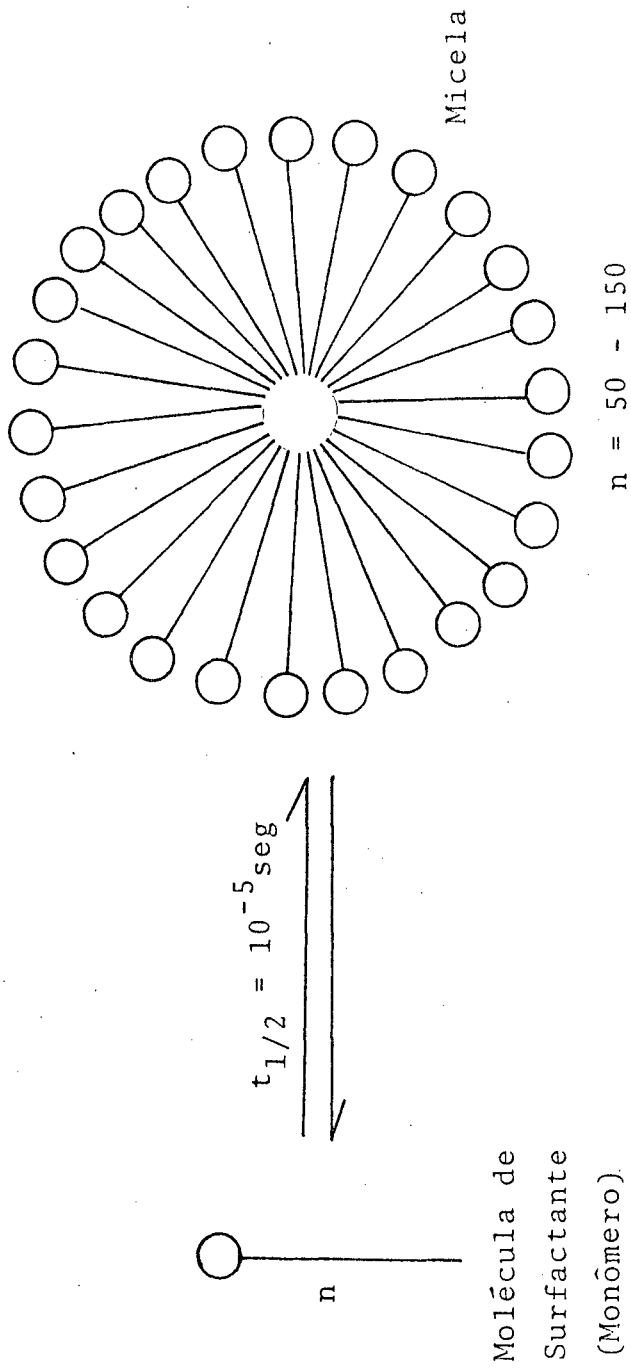
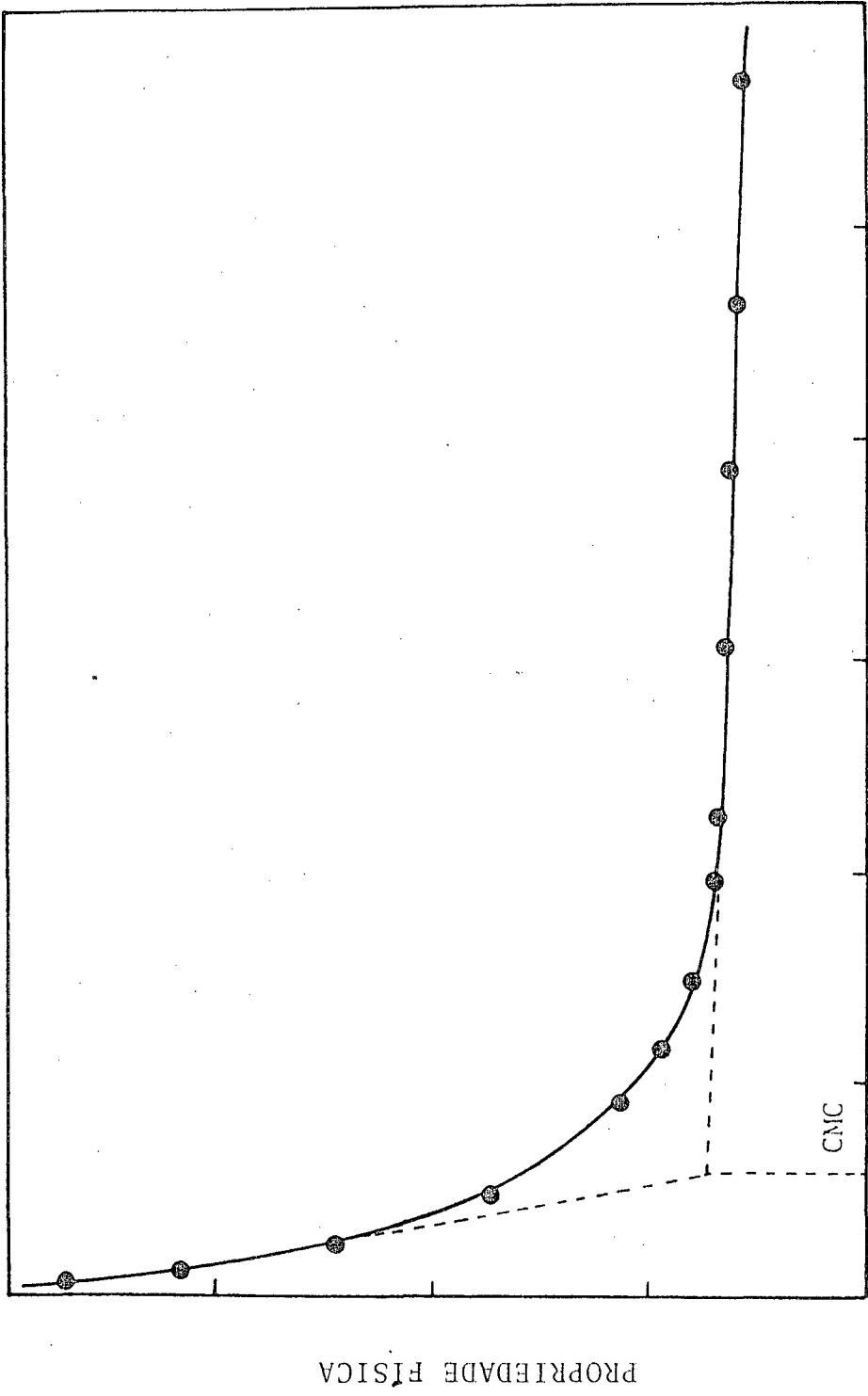


FIG. 1 - DIAGRAMA ILUSTRANDO A FORMAÇÃO DE MICELAS.



CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE

FIG. 2 - VARIÇÃO GERAL DAS PROPRIEDADES FÍSICAS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE.

da cauda hidrofóbica. Quanto maior o comprimento da cauda hidrofóbica menor a concentração de surfactante requerida para alcançar a CMC.

Dependendo da natureza do surfactante as micelas podem ser catiônicas, aniônicas, zwitteriônicas ou simplesmente polares. O tamanho, a forma da micela e seu número de agregação (número de moléculas de surfactantes presentes numa micela), são usualmente determinados pela natureza dos detergentes. A micela representa um sistema dinâmico e a meia-vida de um monômero dentro da micela é da ordem de 10^{-5} seg. A concentrações normais, as micelas apresentam usualmente a forma esférica e a altas concentrações tendem a mudar a formas elípticas e lamelares. A Figura 3 ilustra o modelo mais simples de micelas. A parte hidrofóbica do surfactante fica para dentro da estrutura formada. Esta zona, livre de água é chamada centro ou parte interior. As cabeças do surfactante apontam para fora e formam uma região altamente ordenada e compacta, conhecida como camada de Stern. Esta é uma dupla camada elétrica compacta. A região externa da micela é uma camada difusa de íons e contra-íons, denominada camada de Gouy-Chapman. A fase micelar é bem distinta da fase aquosa (1-8).

A formação de agregados coloidais ou micelas é o resultado de um decréscimo da energia livre total do sistema. Em geral o processo de micelização em água é principalmente devido a contribuição entrópica. A formação de micelas causa uma destruição da estrutura altamente ordenada da água, i.e., das montanhas de gelo de Frank-Evans (10, 11) e resulta num aumento considerável na entropia do sistema H_2O -surfactante. Por outro lado, a contribuição entálpica à energia livre de micelização (ΔG_{mic}^0),

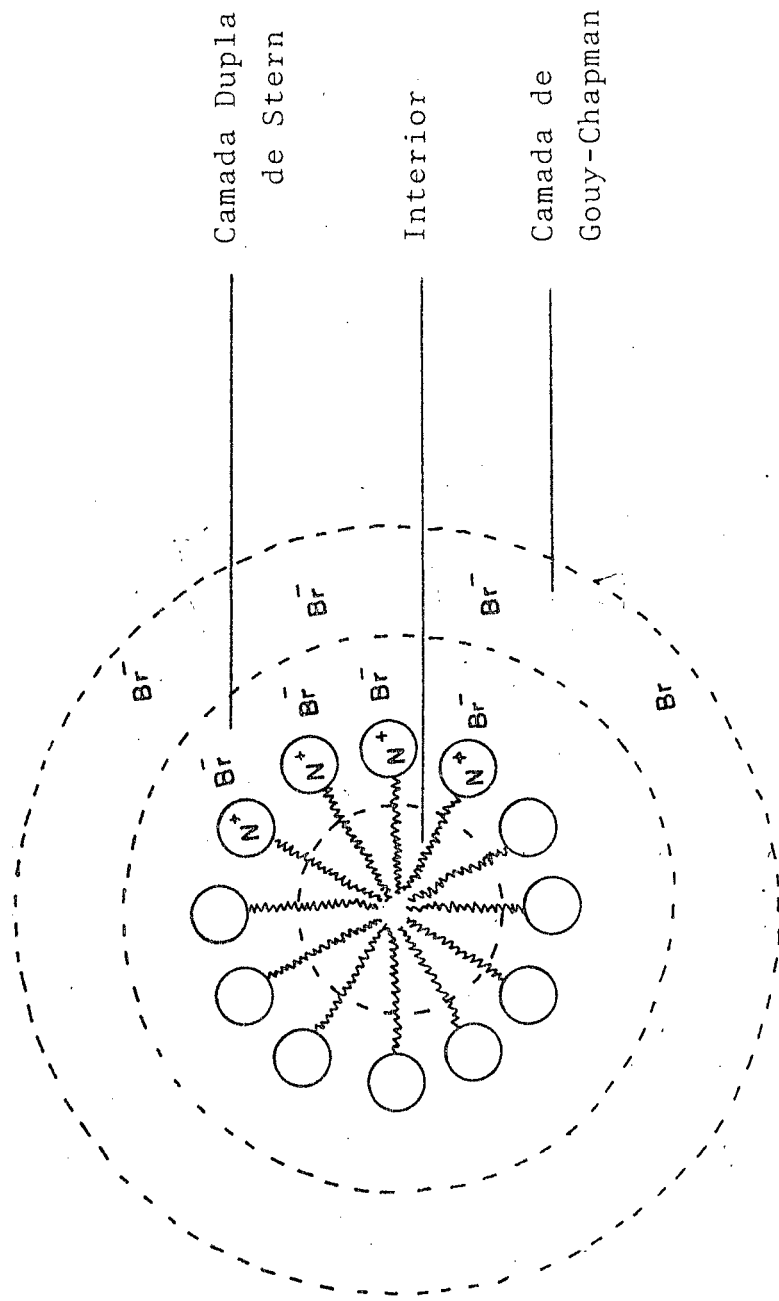


FIG. 3 - MODELO ORIGINAL PARA A ESTRUTURA DE UMA MICELA.

principalmente devida a natureza da cadeia hidrofóbica, é normalmente muito menor (1-8).

2.2 - Catálise Micelar

Catálise micelar é um tipo específico de catálise heterogênea onde o aumento da velocidade é devido a presença de uma superfície ativa provida por micelas. O tratamento teórico inicialmente postulado para catálise micelar envolve uma analogia com catálise enzimática (3,5,12-17). Nos dois casos o substrato é incorporado na forma de um complexo. A Figura 4 mostra um complexo entre o substrato p-nitrofeniletilfosfato de lítio e micelas de brometo de cetiltrimetilamônio. No caso de catálise micelar o tratamento teórico assume a presença de duas fases distintas, uma fase aquosa e uma fase micelar. A Figura 4 ilustra em forma diagramática o modelo simples para catálise micelar.

O substrato ou espécie reagente, S, está dividido entre as duas fases. Usando um tratamento semelhante ao tratamento de Michaelis-Menten para catálise enzimática, considerando o mecanismo abaixo ilustrado e tomando em consideração as suposições a seguir (12-17), pode-se obter a seguinte expressão para a constante de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} , para a reação:

$$k_{\psi} = \frac{(k_w + k_m K/N (C_T - CMC))}{1 + K/N (C_T - CMC)} \quad (I)$$

onde:

- C_T = concentração do detergente
- CMC = concentração micelar crítica
- K = constante de ligação
- N = número de agregação

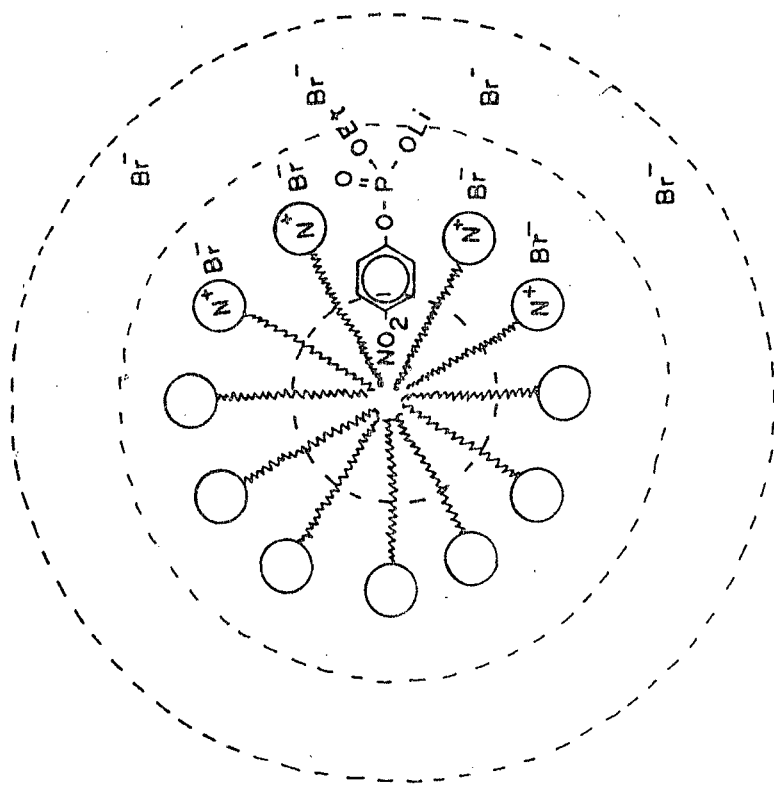
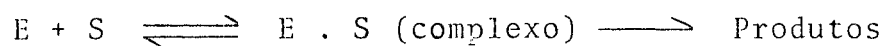
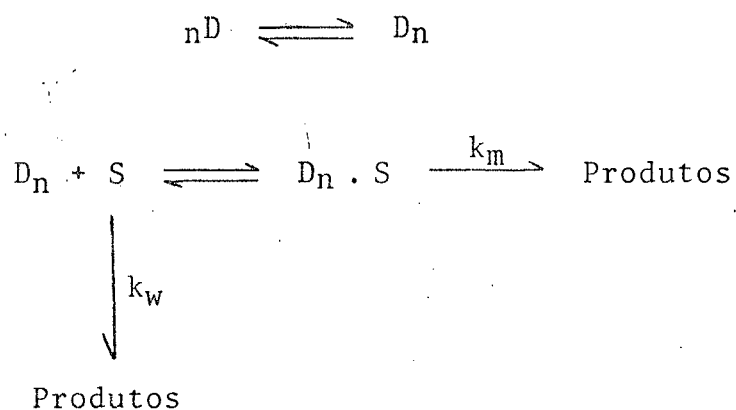


FIG. 4 - DIAGRAMA ILUSTRANDO A FORMAÇÃO DE UM COMPLEXO ENTRE O SUBSTRATO
 p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO E MICELAS DE BROMETO DE CETIL-
 TRIMETILAMÔNIO EM ÁGUA.

CATÁLISE ENZIMÁTICACATÁLISE MICELAR

E = enzima

S = substrato

D = detergente

 D_n = micela

K = constante de ligação

 k_w = constante de velocidade para
reação na fase aquosa k_m = constante de velocidade para
reação na fase micelar

FIG. 5 - MODELO SIMPLES PARA CATÁLISE ENZIMÁTICA
E CATÁLISE MICELAR.

As três suposições importantes são as seguintes:

- a) A concentração de micelas é muito maior que a concentração de substrato. Em geral, se supõe a incorporação de uma molécua de substrato por micela.
- b) A CMC e o número de agregação são independentes do substrato.
- c) A reação do substrato na fase aquosa, i.é., k_w , a constante de primeira ordem na fase aquosa é inafetada pela presença de surfactantes e micelas.

A equação (I) é análoga a equação de Michaelis - Menten para catálise enzimática e também pode ser escrita numa forma recíproca a qual às vezes permite uma análise melhor dos dados experimentais (Eq. II). Esta forma é análoga à equação de Line-weaver-Burk aplicada à reações enzimáticas.

$$\frac{1}{(k_w - k_\psi)} = \frac{1}{(k_w - k_m)} + \frac{1}{(k_w - k_m)} \frac{N}{K(C_T - \text{CMC})} \quad (\text{II})$$

As equações (I) e (II) foram usadas com sucesso no tratamento da catálise micelar de reações unimoleculares. Neste caso as constantes de velocidade aumentam com o acrêscimo da concentração do surfactante acima da CMC até quando atingem um platô. Este fenômeno é explicado em termos de uma incorporação total do substrato na micela.

Por outro lado, a aplicação das equações (I) e (II) à reações bimoleculares leva a máximos para a velocidade porque estas equações não levam em conta a distribuição dos dois reagentes (6). Qualitativamente pode-se assumir que o aumento da velo

cidade é o resultado de avizinhamiento dos dois reagentes na micela. Porém, uma vez que um dos reagentes é incorporado quase totalmente na micela, um aumento na concentração do surfactante teria o efeito de "diluir" os reagentes na pseudo-fase micelar.

Existem algumas reações bimoleculares as quais exibem um platô na velocidade como função da concentração de surfactante. Elas parecem envolver reagentes hidrofóbicos de estrutura tal que a incorporação de um reagente auxilia a incorporação do outro. Alguns exemplos são substituição nucleofílica aromática por PhS^- e reações de triarilmetilcarbocations como OH^- ou BH_4^- , catalizadas por micelas catiônicas. Algumas constantes de associação, K , determinadas para substratos hidrofóbicos por filtração de gel atingem valores de 1×10^6 (6).

As diferentes velocidades de reação do substrato nas reações orgânicas na fase micelar e aquosa e a distribuição do substrato entre estas duas fases, basicamente são atribuídas à interações eletrostáticas e hidrofóbicas entre o substrato e o surfactante agregado (3,5,9,12-17).

Considerações eletrostáticas prevêm que micelas catiônicas aumentam a velocidade de reações de ânions nucleofílicos com substratos não carregados. Micelas aniônicas retardam reações de ânions nucleofílicos, porém catalizam reações envolvendo cations. Micelas não carregadas e zwitteriônicas tem pouco ou nenhum efeito sobre a velocidade de reações.

A catálise micelar tende ser mais pronunciada para surfactantes com cadeias alquil mais longas, i.é., mais hidrofóbicas. No caso da hidrólise do metilortobenzoato com alquilsulfato de sódio a eficiência catalítica é hexadecil > tetradecil >

dodecil > decil > octil. Pode-se tentar explicar tal efeito postulando aumento de densidade de carga dos íons na superfície da micela com o aumento do comprimento da cadeia carbônica (14).

O grupo de cabeça do surfactante também influencia o poder catalítico da micela. Catálise de algumas substituições nucleofílicas aromáticas é mais pronunciada para micelas de surfactantes catiônicos. Similarmente micelas de surfactantes dianiônicas são catalistas mais eficazes que monoaniônicos para hidrólise de ortoésteres acetais.

Variações na estrutura do substrato têm um profundo efeito, em muitos casos, sobre a magnitude da catálise micelar. Por exemplo, a hidrólise do metilortobenzoato é catalisada por micelas de dodecil sulfato de sódio enquanto que a do formiato é inafetada. De modo geral quanto mais hidrofóbico o substrato tanto mais afetado.

A aproximação do reagente ao substrato, que está situado na micela ou perto da superfície da micela é essencial para reações bimoleculares. Em casos especiais, quando o reagente é de alta hidrofobicidade ele pode ser incorporado na micela. Por exemplo, na substituição nucleofílica aromática a catálise máxima por CTAB da reação 2,4-dinitrofluorbenzeno com hidróxido, fenóxido e tiofenóxido é 60, 230 e 1100 vezes respectivamente. Isto mostra que a estrutura do reagente influencia não só a distribuição do reagente entre solvente e micelas, mas também a energia livre relativa do reagente e do estado de transição na micela, i.e., a velocidade de reação específica na micela (6).

Existem casos particulares quando o reagente faz parte da molécula de surfactante e conseqüentemente é incorporado na

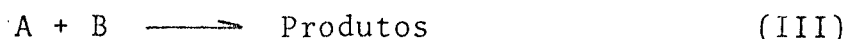
micela. Nestas condições a catálise é relativamente alta e as micelas são chamadas de micelas funcionais. Este tipo de catálise está descrito em detalhe na literatura (18-21).

2.2.1 - Tratamento Cinético Total ou Modelo de Berezin e Martinek para Reações de Segunda Ordem Catalizadas por Micelas.

Como já foi mencionado, o primeiro modelo teórico para catálise micelar consistia de uma aplicação por analogia do mecanismo de catálise enzimática para catálise micelar. As limitações deste modelo já foram discutidas em detalhe na literatura (3,12-17).

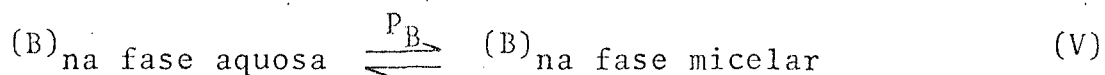
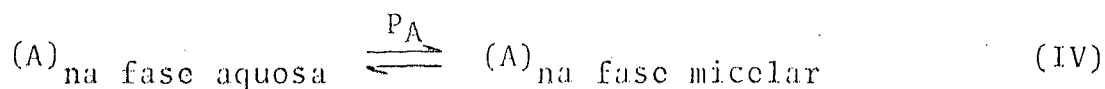
O segundo modelo para catálise micelar, as vezes denominado "teoria cinética completa" ou "tratamento cinético total", foi proposto entre 1970-1973 por Berezin, Martinek e colaboradores (22-24), para reações de segunda ordem catalizadas por micelas. O tratamento está baseado na partição ou distribuição definida dos reagentes entre a fase aquosa e a fase micelar e o acontecimento simultâneo da reação nas duas fases (22-27).

Considerando a reação de segunda ordem,



e supondo (27) que:

- a) A solução consiste de duas fases, i.é., uma fase aquosa e uma micelar.
- b) Existe uma distribuição definida dos reagentes entre as duas fases de acordo com as equações (IV) e (V),



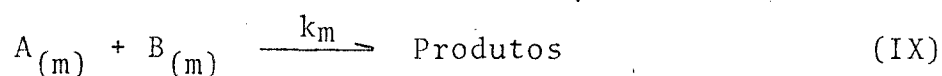
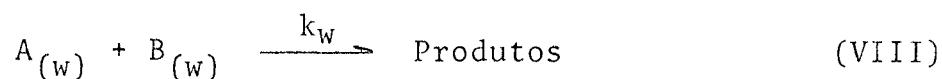
com os coeficientes de partição dados pelas equações (VI) e (VII),

$$P_A = (A)_m / (A)_w \quad (\text{VI})$$

$$P_B = (B)_m / (B)_w \quad (\text{VII})$$

onde: w = fase aquosa
m = fase micelar

Se a reação acontece nas duas fases de acordo com as equações (VIII) e (IX),



a velocidade média total, (v), com respeito ao volume do sistema (27) pode ser expressa em termos das equações (X) e (XI),

$$v = k_{ap} (A)_t (B)_t = v_m C_D V + v_w (1 - C_D V) \quad (\text{X})$$

$$v = k_m (A)_m (B)_m C_D V + k_w (A)_w (B)_w (1 - C_D V) \quad (\text{XI})$$

onde:

C_D = concentração total do surfactante - CMC

V = volume molar total do surfactante

v_m = velocidade da reação na fase micelar

v_w = velocidade da reação na fase aquosa

(A)_t = concentração total de A

(B)_t = concentração total de B

k_{ap} = constante observada para a reação bimolecular, denominada por k_ψ no modelo anterior.

c) As equações (X) e (XI) estão baseadas na suposição que os reagentes não mudam as propriedades da micela e que a CMC é constante.

d) Supondo que o intercâmbio de moléculas entre as duas fases é muito rápida, isto é, as reações (VIII) e (IX) não alteram o equilíbrio de partição, pode-se obter uma expressão para a constante de velocidade de reação observada (k_{ap}):

$$k_{ap} = \frac{k_m P_A P_B C_D V + k_w (1 - C_D V)}{1 + (P_A - 1) C_D V \quad 1 + (P_B - 1) C_D V} \quad (XII)$$

Supondo que,

e) Para o caso de soluções diluídas de surfactante o volume da fase micelar é pequeno ($C_D V \ll 1$), e

f) Os dois reagentes estão associados fortemente com as micelas, isto é, $P_A > 1$ e $P_B > 1$, a equação (XI) pode ser simplificada a

$$k_{ap} = k_\psi = \frac{(k_m/V) K_A K_B C_D + k_w}{(1 + K_A C_D) (1 + K_B C_D)} \quad (XIII)$$

onde:

$K_A = (P_A - 1) V$ = constante de ligação de A na micela.

$K_B = (P_B - 1) V =$ constante de ligação de B na micela.

A equação (XIII) é o resultado de um modelo simples da pseudo-fase que pressupõe distribuição uniforme de reagentes sobre todo o volume micelar (27).

Aplicações mais específicas considerando efeito de formação de íons e a determinação das constantes de ligação K_A e K_B em termos de k_m e outros parâmetros empíricos α , β , γ que relacionam a velocidade da reação na fase micelar com K_A e K_B estão descritas detalhadamente na literatura e não serão agora tratadas (22-28).

2.2.2 - O Modelo de Romsted para Reações entre Substratos Orgânicos e Íons Hidrofílicos em Sistemas Micelares.

Os dois modelos já descritos não explicam satisfatoriamente os efeitos produzidos pela adição de sais. O maior problema, é que enquanto a ligação do substrato orgânico pode ser descrita por uma simples função de partição, muitos dados experimentais indicam que esta aproximação não pode ser usada para a ligação de íons hidrofílicos (29,30).

Em 1964, Stigter (31) propôs um modelo para calcular o potencial de adsorção específica de contraíons na camada de Stern da micela.

Para explicar o efeito de íons hidrofílicos em reações micelares, Romsted desenvolveu uma "teoria cinética geral" a qual em essência é uma combinação da "teoria cinética total" desenvolvida por Berezin e colaboradores e o modelo de Stigter para ad-

sorção de pequenos contraíons (29,30).

A aplicabilidade deste tratamento cinético depende primariamente da validade de uma nova suposição: a camada de Stern da fase micelar é saturada com contraíons hidrofílicos.

Em resumo, micelas podem aumentar dramaticamente a concentração relativa de ambos, o substrato orgânico e o íon hidrofílico. Os contraíons não reativos exercem efeito de inibição sobre a velocidade de reação de segunda ordem e ordens mais altas, porque eles ocupam o lugar de íons reativos na camada de Stern. A camada de Stern, obviamente, pode acomodar um número limitado de íons. O efeito inibidor é normalmente explicado em termo de intercâmbios de contraíons não reativos com contraíons reativos da camada de Stern e não em termo de um decréscimo do potencial da superfície da micela. A derivação da equação cinética para a constante de segunda ordem de uma reação entre um substrato orgânico foi feita seguindo o método de Berezin. As micelas foram consideradas uma pseudo-fase porém uniformemente distribuída (32). Esta suposição leva a uma equação final independente do tamanho e forma das micelas.

Assumiu-se a partição do substrato orgânico A entre as fases aquosa e micelar de acordo com a equação (XIV),

$$P_A = \frac{(A)_m}{(A)_w} \quad (XIV)$$

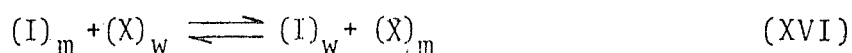
onde P_A é a constante de partição, as concentrações são expressas em molaridade e os índices m e w denotam fase micelar e aquosa, respectivamente.

O conceito que a camada de Stern é saturada com contraíons é dada pela equação (XV), tra

$$(I)_m + (X)_m = \beta S \quad (XV)$$

onde β representa o grau de ligação do contraíon na camada de Stern ($\beta = 1 - \alpha$), e S é a densidade molar da fase micelar expressa em moles de surfactante por litro de fase micelar.

Os dois contraíons passam rapidamente de uma fase à outra de acordo com a equação (XVI).



A distribuição pode ser expressa por uma constante de troca iônica, K .

$$K = \frac{(I)_w (X)_m}{(I)_m (X)_w} \quad (XVII)$$

Quando a concentração total de íons não reativos, $(X)_t$, é muito maior que a dos reativos ($(X)_t \gg (I)_t$), a concentração do íon reativo na fase micelar é normalmente muito maior que na fase aquosa ($(I)_m \gg (I)_w$).

Se a velocidade de difusão das várias espécies é maior que a velocidade da reação nas duas fases, a velocidade de reação média, \bar{v} , para o volume total da solução, é

$$\bar{v} = k_2 (A)_t (I)_t = k_m (A)_m (I)_m C_D V + k_w (A)_w (I)_w (1 - C_D V) \quad (XVIII)$$

onde:

k_2 = constante de velocidade de segunda ordem

k_w = constante de velocidade da fase aquosa

k_m = constante de velocidade da fase micelar

$C_D = (C_T - CMC)$ = concentração de surfactante na fase micelar

$V = \frac{1}{S} =$ volume molar do surfactante V.

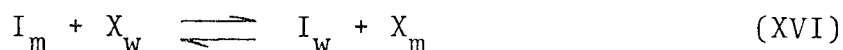
A expressão para constante de velocidade de segunda ordem, k_2 , pode ser obtida através de uma combinação das equações (XIV-XVIII) tomando em consideração o balanço material de A, I e X (30).

$$k_2 = \frac{k_m \beta S K_A (C_T - CMC)}{[K_A (C_t - CMC) + 1][(I)_t + (X)_t \cdot K]} + \frac{k_w}{K_A (C_T - CMC) + 1} \quad (\text{XIX})$$

A equação (XIX) é geralmente só é válida a concentrações baixas de micelas (29,30).

2.2.3.a - O Modelo de Troca Iônica de Funasaki

Outro modelo proposto para explicar os efeitos micelares é o modelo de troca iônica (33). Em princípio ele implica um equilíbrio dos ânions e cátions na fase micelar e na fase aquosa de acordo com a equação (XVI).



A distribuição dos íons entre as duas fases pode ser expressa por uma constante de troca iônica, K.

$$K = \frac{(I)_w \cdot (X)_m}{(I)_m \cdot (X)_w} = \frac{P_X^w}{P_I^w} \quad (\text{XVII})$$

onde:

P_X^w = coeficiente de partição para X em água.

P_I^W = coeficiente de partição para I em água.

Este modelo, desenvolvido por Funasaki (33), pode ser derivado partindo de considerações eletrostáticas ou da análise de troca iônica. Está baseado nas seguintes suposições e condições (28,33):

- a) a concentração do surfactante é suficientemente baixa para que a interação intermicelar possa ser negligenciável, no entanto é muito maior do que as concentrações do indicador de pH e do substrato hidrofóbico de tal modo que a presença destes reagentes não afeta as propriedades micelares.
- b) o indicador e o substrato se posicionam no mesmo local com respeito a superfície micelar.
- c) todos os contraíons são univalentes e hidrofílicos.
- d) as concentrações totais do indicador, do substrato e as concentrações aquosas dos íons hidrogênio e hidróxido permanecem constantes.
- e) a CMC independe da concentração do surfactante.

Considerações similares foram assumidas em outras teorias.

A concentração total de contraíons na superfície da micela (33) é assumida a permanecer constante e dada pela equação (XV).

$$(I)_m + (X)_m = \beta S \quad (XV)$$

S = moles de surfactante micelizado dividido pelo volume da camada de Stern da micela.

β = grau de ligação do contraíon na camada de Stern.

Partindo da equação (XV), Funasaki desenvolveu uma teoria para catálise micelar aplicada a sistemas não tamponados. Obteve-se como resultado do balanço material dos íons X cataliticamente inativos a equação (XX).

$$C_T + C_S = (X)_m \frac{C_T}{S} + (X)_w (S - C_T + CMC) / S \quad (XX)$$

C_T = concentração molar total do detergente.

C_S = concentração molar do sal adicionado.

C_D = concentração molar total do surfactante na forma micelar.

$(X)_m$ = concentração molar na fase micelar do contraíon cataliticamente inativo.

$(X)_w$ = concentração molar na fase aquosa do contraíon cataliticamente ativo.

Eliminando $(X)_w$ e $(X)_m$ a partir das equações (XV), (XVII) e (XX), chega-se a equação (XXI).

$$K C_T (I)_m^2 + [K S (C_T + C_S) + I_w (S - C_T + CMC) - \beta S K C_T] (I)_m - (I)_w \beta S (S - C_T - CMC) = 0 \quad (XXI)$$

β = grau de ligação do contraíon na camada de Stern.

A concentração $(I)_m$ dos íons cataliticamente ativos é expressa pela raiz quadrada da equação (XXI). A equação (XXI) pode também ser usada para predizer efeitos micelares sobre a cinética e equilíbrio de reações. Quando $S \gg C_T \gg I_w$, a equação

(XXI) é reduzida à equação (XXII).

$$(I)_m = (I)_w \beta S / K [C_S + CMC + C_D (1 - \beta)] \quad (XXII)$$

Para chegar à expressão da concentração dos íons hidr \bar{o} xidos na fase micelar foram feitas as seguintes considerações:

Um indicador HA se dissocia em solução aquosa ou nas micelas da seguinte maneira:



A constante de dissociação na fase micelar é dada pela equação (XXIV).

$$K_{am} = \frac{(H)_m (A)_m}{(HA)_m} \quad (XXIV)$$

K_{am} = constante de dissociação na fase micelar.

$(H)_m$ = concentração molar dos íons hidrogênio na fase micelar.

$(A)_m$ = concentração molar dos íons A^- na fase micelar.

$(HA)_m$ = concentração molar do indicador HA na fase micelar.

A constante de dissociação K_{am} não pode ser medida, porém, a constante de dissociação aparente K_{aa} é uma quantidade mensurável dada pela equação (XXV).

$$K_{aa} = \frac{(H)_w (A)_m}{(HA)_m} \quad (XXV)$$

K_{aa} = constante de dissociação aparente

$(H)_w$ = concentração molar dos íons hidrogênio na fase aquosa.

A constante de dissociação aparente está relacionada com o potencial de superfície ψ_0 pela equação (XXVI).

$$pK_{aa} = pK_{ai} - F \psi_0 / 2,3 RT \quad (XXVI)$$

K_{ai} = constante de dissociação intrínseca.

F = constante de Faraday.

ψ_0 = potencial de superfície.

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

Através da combinação das equações (XXIV) e (XXV), obteve-se a equação (XXVII) que expressa a concentração dos íons hidróxidos na fase micelar, $(OH)_m$.

$$(OH)_m = K_{om} (OH)_w K_{aa} / K_{am} K_{ow} \quad (XXVII)$$

$(OH)_m$ = concentração molar dos íons hidróxido na fase micelar.

$(OH)_w$ = concentração molar dos íons hidróxido na fase aquosa.

K_{om} = produto iônico da água na fase micelar.

K_{ow} = produto iônico da água na fase aquosa.

A combinação das equações (XXII) e (XXVII) dá origem à equação (XXVIII).

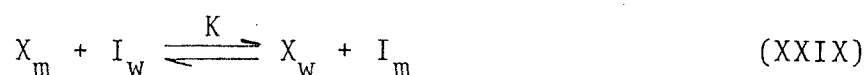
$$pK_{aa} = \log \frac{K_{om} K_{OHX}}{K_{am} K_{ow} \beta S} + \log \{C_S + CMC + C_n(1 - \beta)\} \quad (XXVIII)$$

K_{OHX} = constante de troca iônica para os dois contraíons OH^- e X^- na fase micelar.

2.2.3.b - O Modelo de Troca Iônica de Quina-Chaimovich

Este modelo permite o tratamento de sistemas micelares tamponados e não tamponados e a análise de várias condições experimentais, como por exemplo, a adição de sais (34,35).

Se a pseudo-fase carregada é uma fase distinta, então é possível descrever a troca iônica entre a fase micelar e a fase aquosa por um equilíbrio do tipo representado pela equação (XXIX).

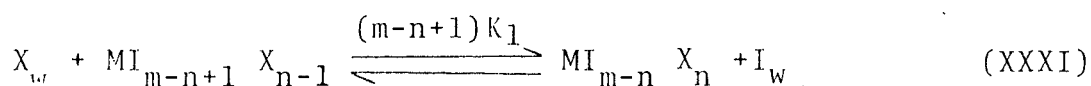


O coeficiente de seletividade correspondente, K, pode ser então escrito como:

$$K = \frac{(X)_w (I)_m}{(X)_m (I)_w} \quad (\text{XXX})$$

Este processo de troca iônica dos íons X e I nas respectivas fases, micelar e aquosa, pode ser verificado através do modelo da ação das massas ou do modelo estatístico, sendo ambos matematicamente tratáveis. Para temperatura e pressão constantes, e qualquer concentração fixa de detergente (C_T) ou de íons adicionados, o tratamento do modelo é feito usando as aproximações (34,35) que seguem:

- a) A distribuição da grandeza do agregado pode ser representada pelo número de agregação (N) mais provável (24).
- b) Interações íon-íon e íon-grupo de cabeça são não cooperativos. Pode-se escrever:



onde $MI_i X_j$ representa a micela com i íons I e j íons X ligados à micela.

- c) Os graus de ionização (α) das espécies micelares individuais $MI_i X_j$ são os mesmos e estão relacionados com m pela expressão $m = \bar{N} (1 - \alpha)$, sendo m o número médio de íons associados com qualquer micela presente no sistema.
- d) As velocidades de troca iônica são rápidas comparadas com o tempo de meia vida da micela (36).
- e) As atividades das várias espécies micelares e espécies iônicas livres presentes são tratáveis em termos das suas concentrações analíticas.

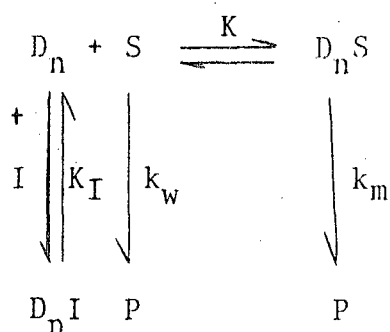
Com estas considerações, tanto o modelo da ação das massas como o estatístico, conduzem a uma distribuição binomial das espécies micelares $MI_i X_j$ e para a equação (34,35). K depende da concentração relativa dos íons intercambiáveis, da concentração total destes íons, da natureza dos íons e da concentração total de detergente.

No modelo apresentado assume-se que K , α e CMC não são afetados pelas variações na concentração total de detergente (C_T). Na presença de tampões ou de outros eletrólitos adicionados, inclusive sais de íons reativos, a concentração de monômeros livres é relativamente constante, sendo aproximadamente igual a CMC.

2.3 - Inibição da Catálise Micelar e Efeitos Salinos.

A inibição da catálise micelar usualmente causada por eletrólitos tem sido tratada usando um método semelhante à inibição competitiva de catálise enzimática (3,12,37).

Um esquema simples (3,6,15,16) é ilustrado na Figura 6.



onde:

$$k_\psi = \frac{k_w + k_w K_I(I) + k_m K(D_n)}{1 + K(D_n) + K_I(I)} \quad (\text{XXXII})$$

FIG. 6 - MODELO PARA INIBIÇÃO DA CATÁLISE MICELAR.

A combinação e o rearranjo das equações (II) e (XXXII) levam à equação (XXXIII).

$$\frac{k_m - k_w}{k_\psi - k_w} = 1 + \frac{N}{K (C_T - \text{CMC})} + \frac{K_I(I) N}{K (C_T - \text{CMC})} \quad (\text{XXXIII})$$

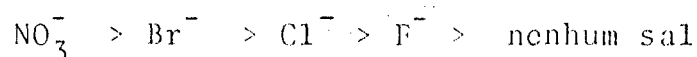
Esta equação é satisfatória em muitos casos.

A determinação da constante de ligação, K , e constante de inibição, K_I , para reações catalizadas por micelas permite a interpretação qualitativa de efeito de estrutura do substrato sobre a extensão e natureza da complexação micelar e origina uma comparação da magnitude das constantes de ligação para substratos em sistema micelar com aqueles em sistemas enzimáticos (3,6).

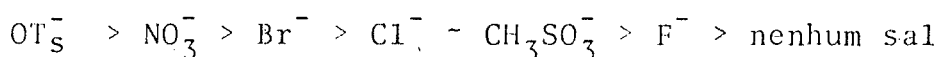
As constantes de associação substrato-micela estão sempre ao redor de 10^3 a 10^6 para eletrólitos orgânicos substituídos hidrofobicamente e não eletrólitos, mas a relativamente pouca avaliação feita até o presente não permite nenhuma generalização mais ampla, considerando as relações entre a estrutura orgânica do substrato e K para vários tipos de micelas (3,6).

Uma observação consistente em catálise micelar de reações entre substratos hidrofóbicos e íons hidrofílicos é o decréscimo claro e aparentemente hiperbólico da velocidade observada com a adição de contraíons inertes em concentração constante de surfactante bem acima da CMC (16,18,26).

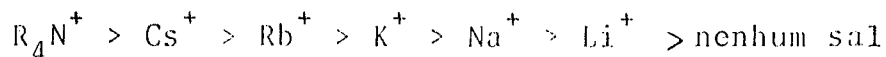
Por exemplo, a ordem de inibição para hidrólise de ésteres carboxílicos em micelas catiônicas é:



Para hidrólise de halonitrobenzeno e fosfatos:



Para hidrólise ácida do trimetilortobenzoato em micelas aniônicas:



A inibição salina depende da natureza do íon de carga oposta a da micela adicionado e da micela.

Para íons univalentes o grande efeito é dado por baixa densidade de carga, hidrofobicidade, íons os quais interagem fortemente com a micela e compete com o reagente iônico (6). A ordem de inibição dos sais depende muito pouco da natureza do íon do mesmo tipo de carga, exceto para poucas reações unimolecu

lares onde os efeitos salinos são anômalos (6).

Estas anomalias podem ser estudadas em termos de mudanças na estrutura da micela, e em geral contraíons reduzem a catálise micelar, por exclusão do reagente iônico da micela. O efeito salino negativo mostra que reações ocorrem sobre as micelas e que um íon pode deslocar outro na superfície micelar de modo que na ausência de eletrólitos adicionados nós podemos considerar a distribuição de reagentes entre micelas e o solvente (6).

O efeito salino sobre catálise micelar também pode ser interpretado em termos do modelo de troca iônica. ser

Como já visto, todo efeito de adição de sais hidrofílicos inertes são atribuídos, no modelo de troca iônica, à competição entre o íon inerte adicionado e o íon reativo pela superfície da micela, i.é., a ligação de contraíons à superfície é assumida prevalecer ao potencial específico de adsorção individual de cada contraíon. Se essas suposições estão corretas em concentrações de surfactante bem acima da CMC e suficientes para incorporar todo o substrato orgânico pode-se escrever a Eq. (XXXIV), que prediz uma relação linear entre a recíproca da constante de velocidade de segunda ordem e a concentração do contraíon adicionado (39).

$$\frac{1}{k_2} = \frac{(N)_t}{k_M \beta} + \frac{K}{k_M \beta} (X)_t \quad (\text{XXXIV})$$

onde:

k_2 = constante observada de velocidade de segunda ordem.

$(N)_t$ = concentração total do contraíon reativo.

k_M = constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar.

β = fração de contraíons ligados à micela.

K = constante de troca iônica para dois contraíons entre a superfície micelar e a fase aquosa.

$(X)_t$ = concentração total do contraíon não reativo.

Outros termos usados são definidos a seguir:

P_I = coeficiente de distribuição para íons reativos.

P_{I_0} = fator que representa a contribuição não eletrostática para a ligação do íon.

k = constante de Boltzman

T = temperatura em graus Kelvin

A = constante

C_i = recíproco da concentração do contraíon.

Se valores de $(N)_t$ e β são conhecidos, ou supostos, os valores da constante de velocidade micelar, k_m , e da constante K , podem ser calculados (39,40).

A família de curvas resultantes do estudo da saponificação do p-nitrofenilhexanoato em TTACl na presença de vários contraíons a várias concentrações mostra o efeito do aumento da concentração e mudança do contraíon não reativo (40) (Figura 7).

Geralmente a efetividade de um ânion segue a série de Hofmeister onde a velocidade decresce com o aumento do raio iônico do íon (41). Ainda que efeitos eletrolíticos sobre reação mo

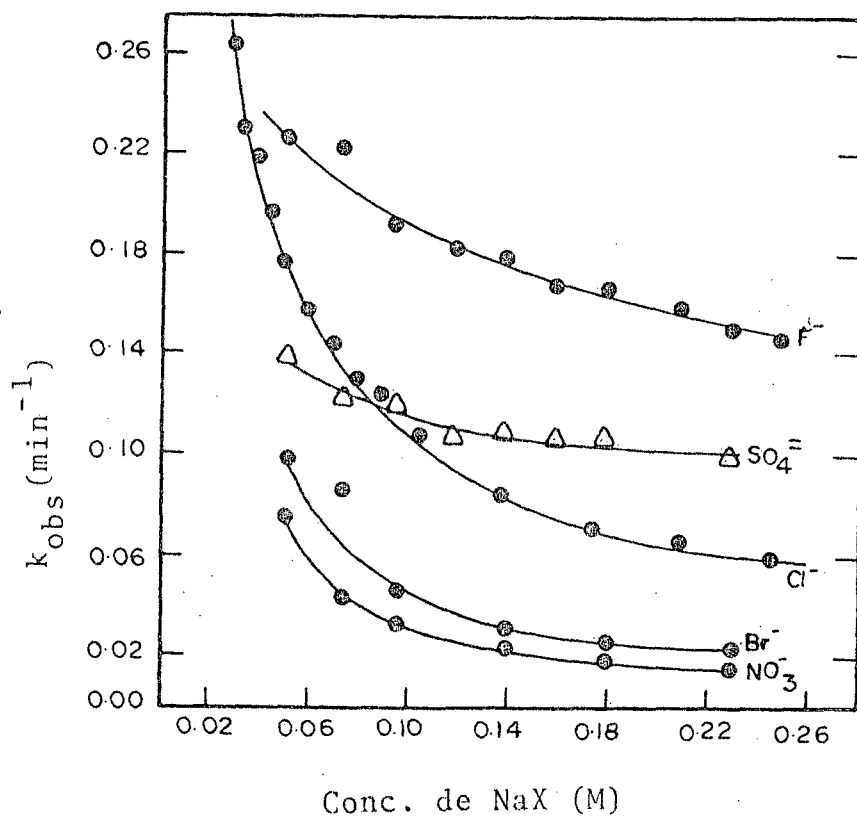


FIG. 7 - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PRIMEIRA ORDEM OBSERVADAS PARA A HIDRÓLISE DE p-NITROFENIL HEXANOATO A pH 10,15 COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE VÁRIOS ÂNIONS (40) .

lêcula-ânion não dependa de cátions adicionados, é a adição de cátions que determina os efeitos de eletrólito em reações catalizadas por micelas aniônicas. Finalmente, a importância de interações entre uma micela iônica e contraíons adicionados é também exemplificada pelo decréscimo da CMC e aumento do tamanho da micela com a adição de eletrólitos. Estes efeitos estruturais, como o efeito da velocidade, aumenta com o decréscimo da densidade de carga do contraíon adicionado (39,40).

Berezin e colaboradores adotaram um modelo onde supõem que o modelo da camada de Gouy-Chapman criticada anteriormente, descreve o efeito de um contraíon inerte adicionado sobre a distribuição do contraíon reativo (27). Eles descreveram o coeficiente de distribuição para os íons reativos, P_I , Eq. (XXXV).

$$P_I = P_{I_0} \exp(-4e/kT) \approx P_{I_0} \Lambda/C_i \quad (\text{XXXV})$$

Para alta tensão superficial, típica de sistemas micelares, a dependência exponencial do potencial de superfície sobre a força iônica pode ser aproximada por uma dependência linear simples sobre o recíproco da concentração do contraíon, C_i , com P_{I_0} sendo o fator o qual representa a contribuição não eletrostática para a ligação do íon, e Λ é a constante. O coeficiente, P_I , decresceria hiperbolicamente com o aumento da concentração do sal e corresponde qualitativamente ao efeito observado com adição de sais. Bunton e Romsted não acreditam que isto possa ser geralmente aplicado, em parte porque o modelo não prediz a dependência do efeito salino sobre o tipo de contraíon adicionado (39).

2.5 - Catálise de Transferência de Fase

Catálise por transferência de fase é uma técnica relativamente nova e tem provado ser de grande utilidade na química de preparação. O conceito foi introduzido por Brandstrom, Makosza e Starks⁽⁴²⁻⁴⁵⁾. Refere-se à ela às vezes como "partição de pares de íons" ou "metilação extrativa". O sistema catalítico consiste de duas fases, uma aquosa e a outra orgânica. O agente de transferência, Q^+ , transporta o nucleófilo A^- da fase aquosa para a fase orgânica na forma de um par de íons $[Q^+A^-]$. Um diagrama do mecanismo comumente postulado para catálise de transferência de fase é dado na Figura 8.

O aumento na velocidade de reação para o sistema heterogêneo é causado por adição de um catalizador, ou um agente o qual transfere o reagente A^- , solúvel em água mas insolúvel na fase orgânica, para a fase orgânica, onde a reação toma lugar rapidamente. Na fase orgânica, o nucleófilo reage com o reagente BX insolúvel em água e resulta na formação de produto AB e a regeneração do catalizador $[Q^+X^-]$. O catalizador volta à fase aquosa, completando o ciclo. O processo se repete até alcançar o equilíbrio ou até quando todo o nucleófilo A^- ou o composto orgânico, BX , são consumidos.

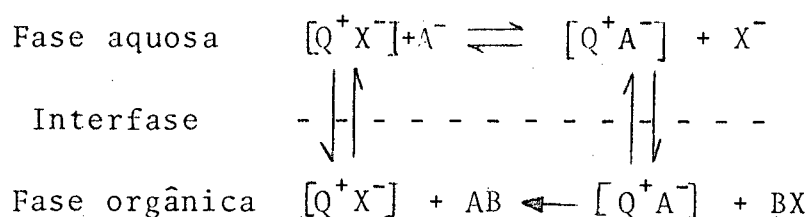


FIG. 8 - MECANISMO PARA CATÁLISE DE TRANSFERÊNCIA DE FASE.

O sucesso do efeito catalítico depende do coeficiente de partição do par iônico $[Q^+A^-]$ entre a fase aquosa e orgânica comparada com o valor correspondente do par iônico $[Q^+X^-]$. Quando o grupo de saída, por exemplo, Y^- , do composto orgânico não é o mesmo que o ânion associado com o catalizador, um terceiro coeficiente para o par de íons $[Q^+Y^-]$ deve ser considerado⁽⁴³⁾. Alguns exemplos de agentes de transferência de fase estão ilustrados na Figura 9.

<u>Sais de Amônio</u>	<u>Sais de Fosfônio</u>
$Me_4 \overset{\ddagger}{N} Br^-$	$\phi_1 \overset{\ddagger}{P} Br^-$
$(CH_3CH_2CH_3CH_2)_4 \overset{\ddagger}{N} Cl^-$	$(C_4H_9)_4 \overset{\ddagger}{P} Br^-$
$C_{16}H_{33} \overset{\ddagger}{N} Me_3 Br^-$	$\phi_3 \overset{\ddagger}{P} CH_3 Br^-$
$\phi-CH_2-\overset{\ddagger}{N}(CH_3)_2 Br^-$ $\quad \quad \quad \phi$	$(C_4H_9)_4 \overset{\ddagger}{P} Cl^-$
$(C_{12}H_{25})_2 \overset{\ddagger}{N}(CH_3)_2 Br^-$	$(C_8H_{17})_3 \overset{\ddagger}{P} Et Cl^-$
$\lambda(CH_3CH_2)_4 \overset{\ddagger}{N} - \text{C}_6\text{H}_5 - COO^-$	$\text{C}_6\text{H}_5 - CH_2 - \overset{\ddagger}{P} - \text{C}_6\text{H}_5)_3 Cl^-$
$(\phi CH_2)_3 \overset{\ddagger}{N}(Et)_2 Br^-$	

FIG. 9 - ALGUNS EXEMPLOS DE AGENTES DE TRANSFERÊNCIA DE FASE (42-45).

Como a velocidade de reação é diretamente dependente do coeficiente de partição para o par de íons entre as duas fases, ela também depende do solvente. Os solventes orgânicos comumente mais usados são cloreto de metileno, clorofórmio e o-diclorobenzeno. Tem sido observado que o aumento da velocidade da rea

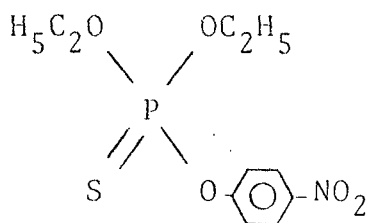
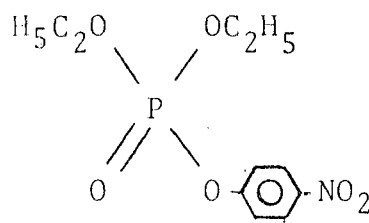
ção é maior nos solventes mais polares. Sais de amônio quaternário e fosfônio são excelentes catalizadores para transferência de fase. Tem se achado que sais tendo o cátion maior e mais simétrico, por exemplo, tetrabutílamônio, metiltrioctílamônio e tetrabutílfosfônio, são os mais efetivos (43). Há sugestões que estes reagentes comportam-se como surfactantes, se bem que os mais lineares sais de amônio, por exemplo, sais de cetiltrimetilamônio, são catalizadores micelares conhecidos. Muitos ésteres também servem como eficientes catalizadores em transferência de fase (43,44).

2.5 - Hidrólise de Ésteres de Fosfato

Além de serem pesticidas, os ésteres de fosfato são intermediários importantes nos caminhos metabólicos. Muitos deles contêm ligações que são facilmente hidrolizadas e as quais liberam quantidades consideráveis de energia. Alguns ésteres de fosfatos com ligação de "alta energia" são a adenosina trifosfato (ATP), fosfoenolpiruvato, fosfato de carbamila, fosfato de creatina e fosfato de acetila. Muitos fosfatos são também integrantes de membranas, como parte dos fosfolipídeos (46,47).

Alguns dos pesticidas fosforados (P = O) e sulfurados (P = S) mais comuns fazem parte da família de Paraxon e Paration (48,49).

As estruturas dos dois tipos de compostos estão ilustradas abaixo:

ParathionParaoxon

Os ésteres de fosfato da família do Paraoxon e Parathion, juntamente com outros compostos organofosforados, são altamente tóxicos, produzem inativação irreversível da colinesterase (50). As vezes eles são usados como "gases de guerra" e tem tido algumas aplicações terapêuticas, mas seu uso principal é como inseticidas e defensivos agrícolas.

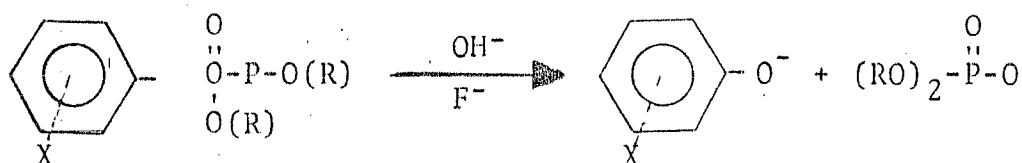
Enquanto as anticolinesterases baixam a atividade enzimática por umas poucas horas logo após a administração, os compostos organofosforados produzem um efeito o qual pode persistir por semanas ou meses. A diferença pode ser atribuída ao fato que os compostos organofosforados combinam com a colinesterase, a qual então torna-se fosforilada. A enzima fosforilada é estável, não se hidroliza e é inativa.

Quando um composto anticolinestérico é injetado ou inalado, o quadro clínico que se desenvolve é uma combinação de efeito colinérgico e envolvimento do sistema nervoso central. A causa de morte por envenenamento com organofosfatos é parada respiratória (50). O uso indiscriminado de defensivos agrícolas nas últimas décadas tem levado a altos níveis de poluição no ambiente. Pesticidas orgânicos tem sido encontrados nas águas, peixes, plantas, bebidas. É óbvio que decomposição de pesticidas, particularmente dos não-biodegradáveis, é um problema de importância fundamental (48,49).

A decomposição de vários ésteres de fosfato por meio de hidrólise alcalina tem sido estudada em detalhes por Bunton e seus colaboradores e foi descrita em detalhes na literatura⁽⁵¹⁻⁵⁵⁾.

A decomposição do etil p-nitrofenilfosfato de lítio (PNEF), que é o composto de interesse no presente estudo, foi investigada por C.A. Bunton e L.G. Ionescu^(18,56-60), junto com a decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato e 2,4-dinitrofenildifenilfosfato por meio de métodos espectroscópicos.


O tipo geral de hidrólise estudada é ilustrado abaixo. Normalmente a reação foi efetuada na presença de nucleófilos fortes, como OH^- e eletrófilos como F^- e incluiu a determinação do efeito de concentração de OH^- , sais, pH e força iônica.



R = H, alquil, aril

X = NO_2 e outros substituintes

Estudos recentes demonstraram que a hidrólise de ésteres de fosfato di- e tri-substituídos é catalizada por micelas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$) e também por micelas de brometo de N,N-dimetil-N-2-hidroxi-metildodecilamônio (DHEDAB, $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH Br}^-$) e brometo de N,N-dimetil-N-2-hidroxietilhexadecilamônio (CHEDAB, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OH Br}^-$)⁽¹⁸⁾. Micelas de DHEDAB e CHEDAB são ótimos catalizadores para a hidrólise do p-nitrofenil difenilfosfato e para lítio etil p-nitrofenilfosfato na presença de OH^- , obtendo-se um aumento de mais de 300 vezes para a hidrólise do triarilfosfato na

presença de CHEDAB. A catálise e a variação da velocidade de reação com a concentração de OH^- foi explicada em termos de uma participação nucleofílica do grupo alcóxido de DHEDAB e CHEDAB com pK_a de 12,4 e 12,9 respectivamente, para a ionização do grupo hidróxido. Para reações com F^- os surfactantes com o grupo OH substituído tinha aproximadamente o mesmo efeito dos brometos de alquiltrimetilamônio correspondentes, sugerindo que a catálise eletrofílica é pouco importante. Estas reações catalizadas são inibidas pela adição de sais (18). O brometo de cetilpiridínio (CPB,  $\text{N}^+-\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{Br}^-$) tem aproximadamente o efeito de CTAB a concentrações baixas de OH^- . Para a velocidade de hidrólise de lítio p-nitrofeniletilfosfato com F^- , o efeito do CPB é um pouco mais pronunciado (56,57). Surfactantes zwitteriônicos, tais como o cloreto de laurilcarnitina (LCCl) e cloreto de palmitilcarnitina (PCCl) tem pouca influência sobre a hidrólise do lítio p-nitrofeniletilfosfato (58,59).

A hidrólise espontânea de 2,4-dinitrofenil fosfato é catalizada por micelas catiônicas de DHEDAB, porém este surfactante não é mais efetivo que CTAB. Os surfactantes zwitteriônicos são relativamente inefetivos. A adição de aminas primárias aumentou a velocidade na presença de CTAB e DHEDAB, porém uma grande parte do aumento na velocidade foi devido a um ataque direto por parte das aminas sobre o grupo arila. A reação do lítio p-nitrofeniletilfosfato na presença de CTAB e DHEDAB foi inibida pela adição de aminas. Na ausência de micelas, as aminas aumentaram a velocidade da reação reagindo diretamente com o grupo arila, porém sem catalizar notavelmente a hidrólise (60).

C A P Í T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Materiais

O substrato, *p*-nitrofeniletilfosfato de lítio foi obtido do Professor Lavinel G. Ionescu (18). Ele foi preparado a partir de dietilfosfato (61, 62) usando LiCl em acetona seguido por precipitação com éter etílico (18).

O surfactante usado, brometo de cetiltrimetilamônio - (CTAB) é um produto comercial fornecido pela Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.. Foi recristalizado duas vezes em etanol e secado a vácuo em presença de P₂O₅.

O hidróxido de sódio foi obtido da Merck do Brasil, Rio de Janeiro. Foi em lentilhas e de grau puríssimo para análise.

A água usada foi deionizada e bidestilada.

3.2 - Preparação das Soluções

Para estudo da hidrólise do substrato *p*-nitrofeniletilfosfato de lítio foram usadas soluções aquosas de NaOH, CTAB e soluções aquosas contendo NaOH, CTAB e NaCl. A concentração de CTAB foi mantida constante em todas as medidas e era de $8,80 \times 10^{-3}$ M. As concentrações de hidróxido de sódio usadas foram as seguintes: 0,050 M; 0,070 M; 0,100 M; 0,125 M; 0,150M; 0,175 M; 0,200 M; 0,225 M; 0,250 M; 0,300 M; 0,350 M; 0,400 M; 0,450M;

0,500 M; 0,550 M; 1,00 M; 2,00 M; 3,00 M; 4,00 M e 5,00 M.

Nos casos aplicáveis, ou seja, para todas as soluções de NaOH acima mencionadas, as concentrações de NaCl variaram e foram as seguintes: 0,0050 M; 0,010 M; 0,015 M; 0,020 M; 0,025 M e 0,030 M.

Todas as soluções para as corridas cinéticas foram preparadas em balões volumétricos de 10 ml usando técnicas volumétricas e solução estoque de NaOH 1,0 M; solução estoque de NaCl 0,100 M; solução estoque de CTAB 0,100 M e adição de água bidestilada até o volume mencionado. A solução estoque de hidróxido de sódio foi padronizada com HCl.

3.3 - Corridas Cinéticas e Determinação de Constantes de Velocidade e Parâmetros de Ativação.

A hidrólise do $\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} \begin{matrix} \text{OEt} \\ \text{OLi} \end{matrix}$ foi estudada espectrofotometricamente medindo a velocidade de aparecimento do íon p-nitrofenóxido, $\text{NO}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}^-$, a 4030 Å. Foi usado um espectrofotômetro Shimadzu, modelo U.V. 210 A, com controle de termostatização para o compartimento de porta-cubetas. Colocava-se 3 ml de solução aquosa de NaOH e CTAB ou NaOH, CTAB e NaCl e introduzia-se a cubeta no compartimento para que se estabelecesse equilíbrio térmico. A reação foi estudada a 25°C, 35°C e 45°C. Na maioria dos casos a reação foi seguida por um mínimo de três meias-vidas. O substrato, ou seja, p-nitrofeniletilfosfato de lítio, era dissolvido em água e agregado à célula de reação com uma micro-seringa, normalmente introduzindo 40 µl de solução diluída de substrato. A concentração final de substrato era apro

ximadamente 10^{-5} M. Durante a agregação do substrato à solução do reagente tentava-se uma máxima agitação do meio. O incremento na absorvância, ou seja, o aparecimento do p-nitrofenóxido era medido em função do tempo (A_t) até atingir um valor máximo (A_∞). Na célula de referência usava-se sempre água destilada.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para cada reação (k_ψ) foram determinadas a partir de gráficos de $\ln (A_\infty - A_t)$ versus o tempo de reação. A Figura 10 ilustra um resultado típico para a determinação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_ψ) para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na presença de 0,070 M NaOH e $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB. Em geral, cada valor relatado para uma constante de velocidade representa uma média de três valores experimentais.

As constantes de velocidade de segunda ordem foram calculadas dividindo k_ψ pela concentração de hidróxido correspondente.

$$k_2 = \frac{k_\psi}{[\text{OH}^-]} \quad (\text{XXXVI})$$

Os parâmetros de ativação foram calculados a partir de constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_ψ) determinadas a 25°C , 35°C e 45°C . O gráfico do $\ln k_\psi$ em função do recíproco da temperatura absoluta dá uma reta cujo coeficiente angular tem o valor de $-(E_a/R)$.

A entalpia de ativação foi determinada a partir da equação (XXXVII).

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

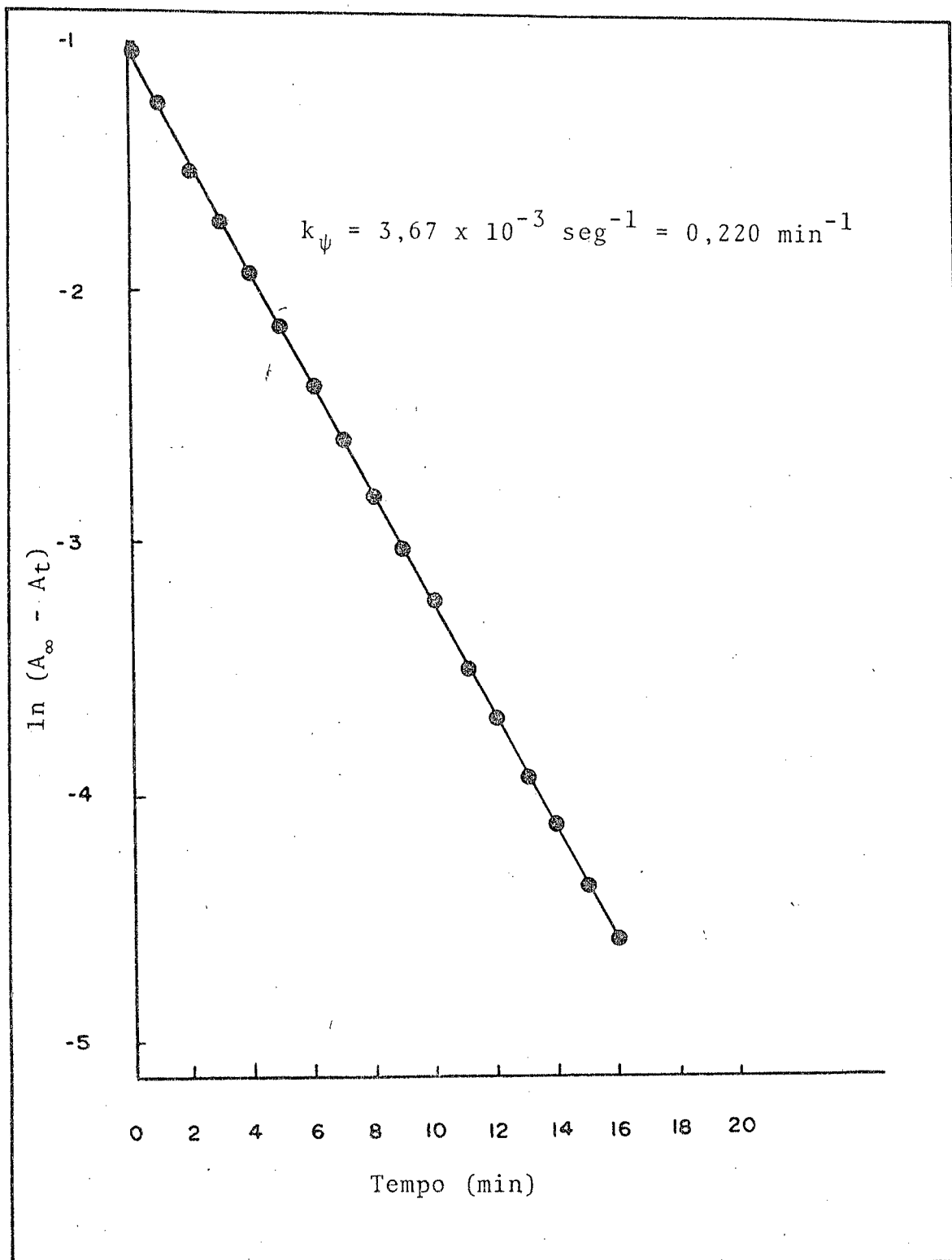


FIG. 10 - DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (k_ψ) PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETIL FOSFATO DE LÍTIO A 25°C NA PRESENÇA DE 0,070 M NaOH E $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB.

A entropia de ativação foi obtida pela eq. (XXXVIII).

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303R} = \log k_{25} - \log \frac{ek'}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (\text{XXXVIII})$$

onde:

k_{25} = constante experimental a 25°C

k' = constante de Boltzman = $1,38 \times 10^{-16}$ erg/ grau.

h = constante de Planck = $6,625 \times 10^{-27}$ erg. seg.

R = 1,987 cal/mol^oK

A energia livre de ativação foi calculada a partir da equação (XL).

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

C A P Í T U L O I V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Constantes de Velocidade para a Hidrólise do p-Nitrofenil-etilfosfato de Lítio na Ausência e Presença de NaCl.

As Tabelas I-XX resumem as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) e segunda ordem (k_2) para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio a 25°C na ausência e presença de NaCl a várias concentrações, determinadas segundo o procedimento descrito no capítulo anterior. Em geral, a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) mostrou um aumento com a concentração de NaOH entre $2,80 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (0,050 M NaOH) e $138 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (5,0 M NaOH). A adição de NaCl teve um efeito inibidor sobre k_{ψ} e os valores experimentais variaram entre $1,27 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (0,050 M NaOH; 0,030 M NaCl) e $136 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1}$ (5,0 M NaOH; 0,030 M NaCl).

A constante de segunda ordem (k_2) mostrou comportamento um pouco diferente. Ela diminuiu entre 0,050 M NaOH e 2,0 M NaOH e aumentou acima desta concentração de base. Por exemplo, na ausência de NaCl, k_2 tem valores entre $56,0 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (0,050 M NaOH); $20,1 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (2,0 M NaOH) e $27,6 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (5,0 M NaOH).

O efeito de NaCl foi de diminuir as constantes de segunda ordem, k_2 , tendo o mesmo tipo de comportamento geral observado na ausência de sal. Os valores, obtidos para k_2 às concentrações de NaOH acima citadas na presença de NaCl foram as se-

TABELA I - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,05 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	2,80	56,0
0,005	2,31	46,2
0,010	1,85	37,0
0,015	1,60	32,0
0,020	1,50	30,0
0,025	1,40	28,0
0,030	1,27	25,4

TABELA II - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,07 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	3,70	52,8
0,005	3,10	44,3
0,010	2,50	35,7
0,015	2,23	31,9
0,020	2,10	30,0
0,025	1,93	27,6
0,030	1,83	26,1

TABELA III - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO *p*-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,10 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	4,82	48,2
0,005	3,90	39,0
0,010	3,50	35,0
0,015	3,20	32,0
0,020	3,10	31,0
0,025	3,02	30,2
0,030	2,94	29,4

TABELA IV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO *p*-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,125 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	6,00	48,0
0,005	5,16	41,3
0,010	4,67	37,4
0,015	4,28	34,2
0,020	3,92	31,4
0,025	3,66	29,3
0,030	3,45	27,6

TABELA V - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITRO FENILETILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,15 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	6,83	45,5
0,005	6,00	40,0
0,010	5,55	37,0
0,015	5,02	33,5
0,020	4,65	31,0
0,025	4,40	29,3
0,030	4,30	28,7

TABELA VI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITRO FENILETILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,175 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	7,30	41,7
0,005	6,70	38,3
0,010	6,25	35,7
0,015	5,75	32,8
0,020	5,40	30,9
0,025	5,10	29,1
0,030	4,90	28,0

TABELA VII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,20 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	7,80	39,0
0,005	7,25	36,3
0,010	6,85	34,3
0,015	6,30	31,5
0,020	5,85	29,3
0,025	5,55	27,8
0,030	5,45	27,3

TABELA VIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,225 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	8,45	37,5
0,005	7,83	34,8
0,010	7,30	32,4
0,015	6,84	30,2
0,020	6,30	28,0
0,025	6,03	26,8
0,030	5,78	25,7

TABELA IX - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITRO FENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,25 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	9,00	36,0
0,005	8,40	33,6
0,010	7,91	31,6
0,015	7,45	29,8
0,020	6,90	27,6
0,025	6,65	26,6
0,030	6,50	26,0

TABELA X - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITRO FENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,30 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	10,0	33,3
0,005	9,35	31,2
0,010	8,90	29,7
0,015	8,55	28,5
0,020	8,02	27,3
0,025	7,81	26,0
0,030	7,50	25,0

TABELA XI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,35 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	10,80	30,9
0,005	10,35	29,6
0,010	9,90	28,3
0,015	9,55	27,3
0,020	9,15	26,1
0,025	8,75	25,0
0,030	8,60	24,6

TABELA XII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,40 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	12,00	30,0
0,005	11,50	28,8
0,010	10,80	27,0
0,015	10,40	26,0
0,020	10,10	25,3
0,025	9,80	24,5
0,030	9,60	24,0

TABELA XIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,45 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	13,30	29,6
0,005	12,60	27,8
0,010	12,00	26,7
0,015	11,50	25,6
0,020	11,00	24,4
0,025	10,70	23,8
0,030	10,40	23,1

TABELA XIV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,50 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	14,20	28,4
0,005	13,50	27,0
0,010	13,00	26,6
0,015	12,50	25,0
0,020	11,90	23,8
0,025	11,50	23,0
0,030	11,30	22,6

TABELA XV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,55 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	15,20	27,6
0,005	14,60	26,5
0,010	14,00	25,5
0,015	13,50	24,2
0,020	13,00	23,6
0,025	12,50	22,7
0,030	12,30	22,4

TABELA XVI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (1,0 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	24,0	24,0
0,005	23,8	23,8
0,010	23,6	23,6
0,015	23,4	23,4
0,020	22,9	22,9
0,025	22,3	22,3
0,030	22,0	22,0

TABELA XVII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIU A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (2,0 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	40,2	20,1
0,005	41,4	20,7
0,010	43,0	21,5
0,015	41,5	20,8
0,020	43,0	21,5
0,025	39,5	19,8
0,030	39,7	19,9

TABELA XVIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIU A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (3,0 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	65,3	21,8
0,005	65,9	22,0
0,010	64,0	21,3
0,015	62,7	20,9
0,020	66,4	22,1
0,025	64,0	21,3
0,030	64,2	21,4

TABELA XIX - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (4,0 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	99,4	24,9
0,005	99,2	24,8
0,010	97,0	24,3
0,015	97,0	24,3
0,020	94,0	23,5
0,025	100,0	25,0
0,030	99,8	25,0

TABELA XX - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (5,0 M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaCl (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,0	138	27,6
0,005	140	28,0
0,010	139	27,8
0,015	137	27,4
0,020	136	27,2
0,025	134	26,8
0,030	136	27,2

guintes: $25,4 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (0,050 M NaOH; 0,030 M NaCl) ; $19,9 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (2,0 M NaOH; 0,030 M NaCl) e $27,2 \times 10^{-3} \text{ seg}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (5,0 M NaOH; 0,030 M NaCl).

A Figura 11 é uma representação gráfica do comportamento de k_ψ como função da concentração de NaCl na faixa de concentração baixa de NaOH (0,050 M - 0,55 M). Uma análise geral da Figura 11 indica que nas concentrações menores de base o decréscimo de k_ψ como função de NaCl é aproximadamente exponencial - (0,050 M NaOH - 0,20 M NaOH). Às concentrações mais altas de NaOH, k_ψ parece ter um decréscimo linear como função da concentração de sal.

A Figura 12 ilustra o comportamento de k_ψ como função de NaCl para a faixa inteira de base usada no estudo (0,050 M - 5,0 M). A ordenada da Figura 12 tem uma escala dez vezes menor que a Figura 11. Para todas as concentrações de NaOH, k_ψ mostra um decréscimo linear como função da concentração de NaCl. Este decréscimo é notável e fácil de observar para concentrações baixas de NaOH e tende a ser insignificante acima de 1,0 M NaOH, onde k_ψ é praticamente constante.

A Figura 13 representa uma análise gráfica do comportamento da constante de velocidade de segunda ordem (k_2) em função da concentração de NaOH na faixa baixa (0,050 M - 0,55 M). A constante k_2 exibe um decréscimo altamente exponencial para soluções diluídas de NaOH (0,050 M - 0,15 M). Às concentrações um pouco mais altas de base o decréscimo em k_2 tende a ser linear.

A Figura 14 representa o mesmo tipo de análise para a faixa inteira de concentrações de NaOH usadas. Novamente o decréscimo em k_2 como função da concentração de NaCl é exponencial

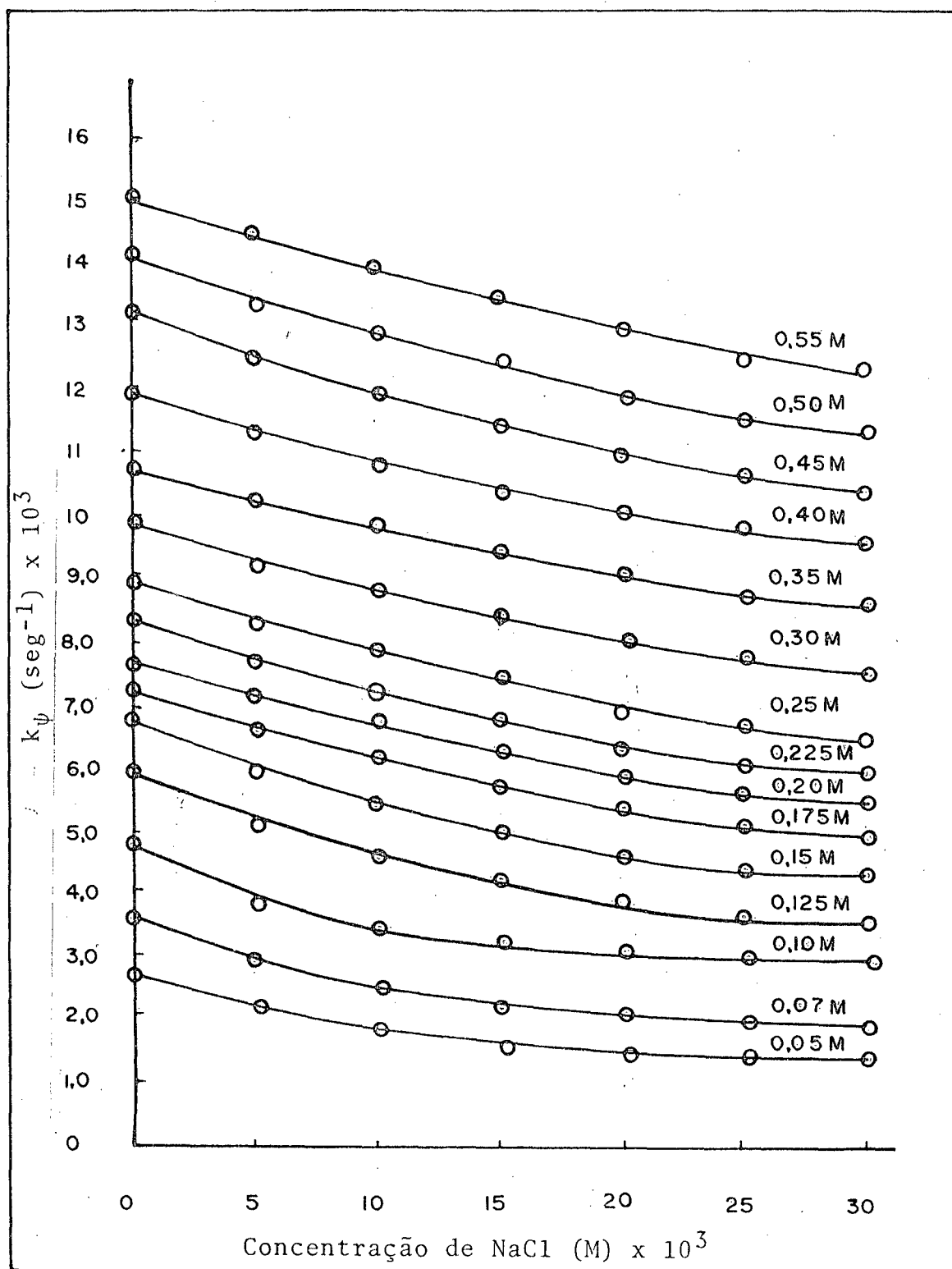


FIG. 11 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (k_p) VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE NaCl PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB A CONCENTRAÇÕES BAIXAS DE NaOH.

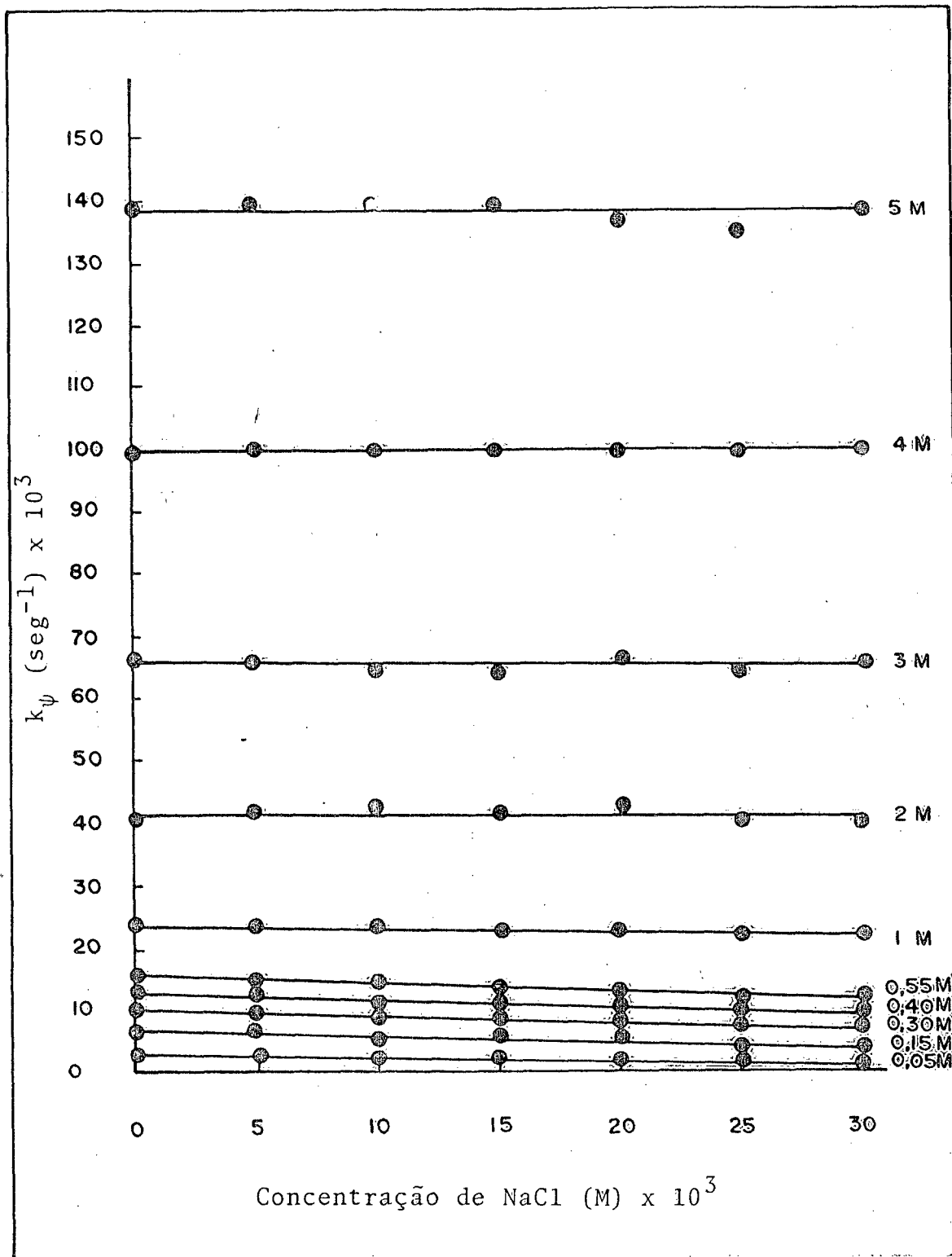


FIG. 12 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (k_{ψ}) VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE NaCl PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB E VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NaOH NA FAIXA ESTUDADA.

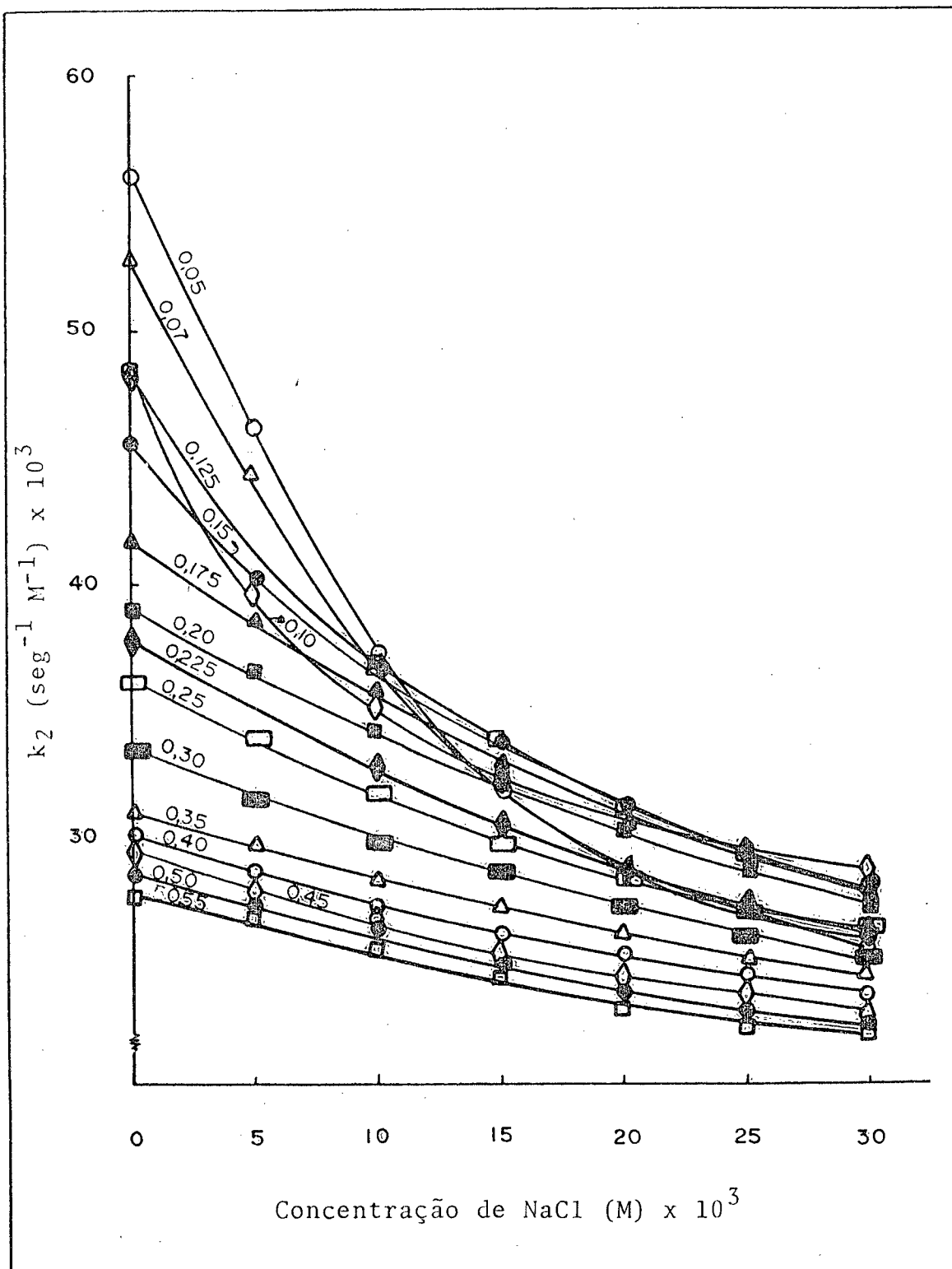


FIG. 13 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM (k_2) VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE NaCl PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB A CONCENTRAÇÕES BAIXAS DE NaOH.

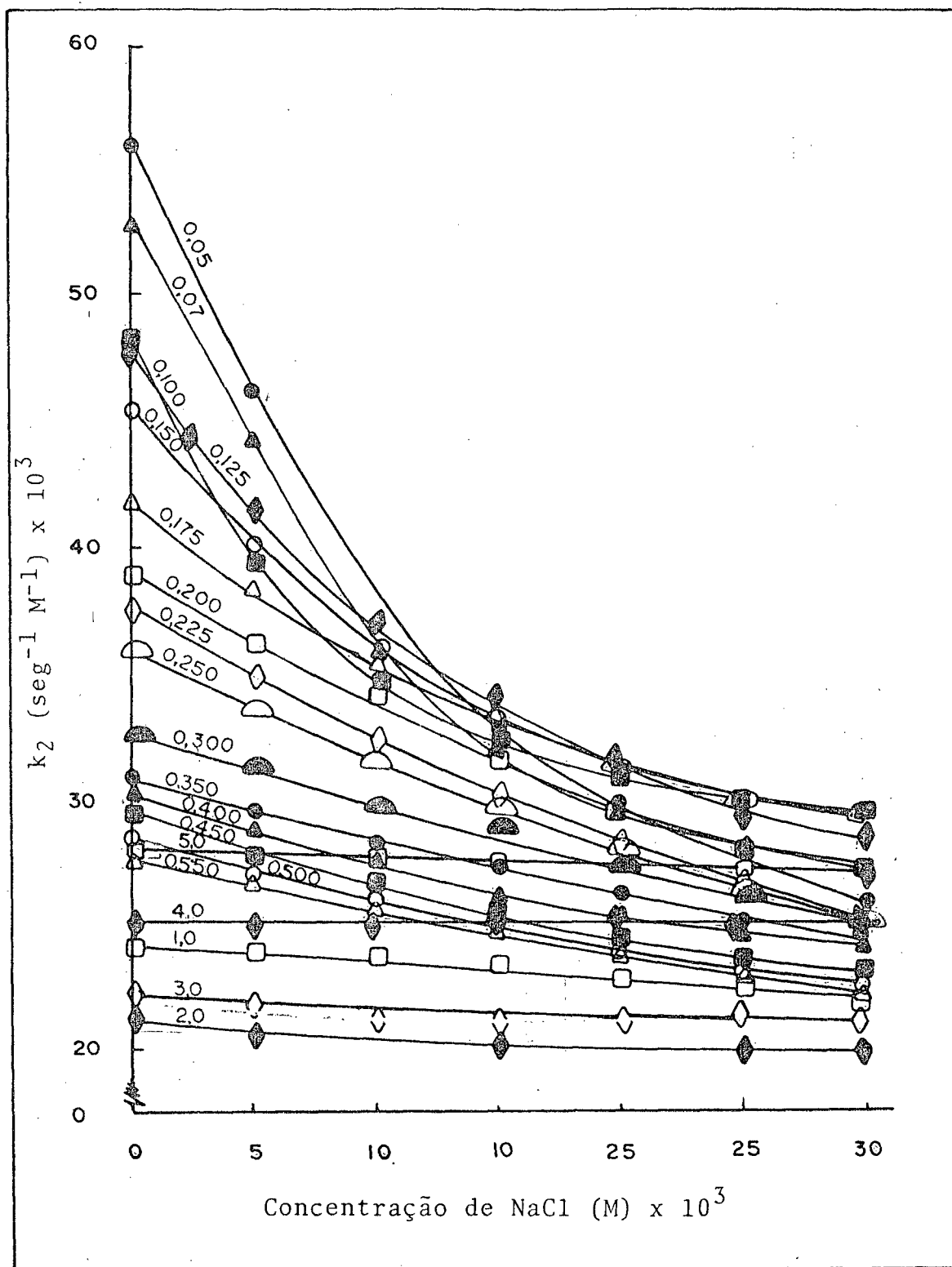


FIG. 14 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM (k_2) VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE NaCl PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB E VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NaOH NA FAIXA ESTUDADA.

para teores baixos de NaOH (0,050 M - 0,15 M) e tende a ser linear a teores intermediários (0,175 M - 2,0 M). A concentrações altas de NaOH (3,0 M - 5,0 M), k_2 é praticamente constante e não depende da concentração de NaCl.

4.2 - Análise do Efeito Salino sobre as Constantes de Velocidade

A Tabela XXI resume os resultados experimentais obtidos para as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_ψ) e segunda ordem (k_2) para a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio na ausência de NaCl a todas as concentrações de hidróxido de sódio estudadas. A Figura 15 representa os mesmos resultados para k_ψ em forma gráfica. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_ψ , aumenta quase exponencialmente como função da concentração de hidróxido de sódio. A Figura 16 ilustra um gráfico de k_2 como função da concentração de NaOH. Os valores de k_2 exibem um decréscimo exponencial a teores baixos de NaOH atingem um mínimo a 2,0 M NaOH e depois aumentam.

As Tabelas XXI-XXVII resumem os valores de k_ψ e k_2 às mesmas concentrações de NaOH e a várias concentrações de NaCl usadas, ou seja, 0,0050 M; 0,0100 M; 0,0150 M; 0,0200M; 0,0250M e 0,0300 M, respectivamente. A Figura 17 mostra o plote de k_ψ versus a concentração de NaOH para teores de NaCl correspondentes a 0,0 M; 0,0150 M e 0,030 M. Como se pode notar, o aumento de k_ψ em função de concentração de NaOH é quase exponencial e a presença de sal tem pouco efeito sobre a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem. A Figura 18 representa uma análise gráfica de k_2 como função de NaOH às mesmas concentrações de sal.

TABELA XXI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES.

NaOH (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	k_2 (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	2,80	56,0
0,07	3,70	52,8
0,10	4,82	48,2
0,125	6,00	48,0
0,15	6,83	45,5
0,175	7,30	41,7
0,20	7,80	39,0
0,225	8,45	37,5
0,25	9,00	36,0
0,30	10,0	33,3
0,35	10,8	30,9
0,40	12,0	30,0
0,45	13,3	29,6
0,50	14,2	28,6
0,55	15,2	27,6
1,0	23,5	23,5
2,0	40,2	20,1
3,0	65,3	21,8
4,0	99,4	24,9
5,0	138	27,6

TABELA XXII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,005 M).

NaOH (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	2,31	46,2
0,07	3,10	44,3
0,10	3,90	39,0
0,125	5,16	41,3
0,15	6,00	40,0
0,175	6,70	38,3
0,20	7,25	36,3
0,225	7,83	34,8
0,25	8,40	33,6
0,30	9,35	31,2
0,35	10,3	29,6
0,40	11,5	28,8
0,45	12,6	27,8
0,50	13,5	27,0
0,55	14,6	26,5
1,0	23,8	23,8
2,0	40,2	20,1
3,0	65,9	30,0
4,0	99,2	24,8
5,0	140	28,0

TABELA XXIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES E NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,010 M).

NaOH (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	1,85	37,0
0,07	2,50	35,7
0,10	3,50	35,0
0,125	4,67	37,4
0,15	5,55	37,0
0,175	6,25	35,7
0,20	6,85	34,3
0,225	7,30	32,4
0,25	7,91	31,6
0,30	8,90	29,7
0,35	9,90	28,3
0,40	10,8	27,0
0,45	12,0	26,7
0,50	13,0	26,6
0,55	14,0	25,5
1,0	23,6	23,6
2,0	41,4	20,7
3,0	64,0	21,3
4,0	97,0	24,3
5,0	139	27,8

TABELA XXIV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO À VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,015 M).

NaOH (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	1,60	32,0
0,07	2,23	31,9
0,10	3,20	32,0
0,125	4,28	34,2
0,15	5,02	33,5
0,175	5,75	32,8
0,20	6,30	31,5
0,225	6,84	30,2
0,25	7,45	29,8
0,30	8,55	28,5
0,35	9,55	27,3
0,40	10,4	26,0
0,45	11,5	25,6
0,50	12,5	25,0
0,55	13,5	24,2
1,0	23,4	23,4
2,0	41,5	20,8
3,0	62,7	20,9
4,0	97,0	24,3
5,0	137	27,4

TABELA XXV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍTIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO À VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,020 M).

NaOH (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	1,50	30,0
0,07	2,10	30,0
0,10	3,10	31,0
0,125	3,92	31,0
0,15	4,65	31,0
0,175	5,40	30,9
0,20	5,85	29,3
0,225	6,30	28,0
0,25	6,90	27,6
0,30	8,02	27,3
0,35	9,15	26,1
0,40	10,1	25,3
0,45	11,0	24,4
0,50	11,9	23,8
0,55	13,0	23,6
1,0	22,9	22,9
2,0	43,0	21,5
3,0	66,4	22,1
4,0	94,0	23,5
5,0	136	27,2

TABELA XXVI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,025 M).

NaOH (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	1,40	28,0
0,07	1,93	27,6
0,10	3,02	30,2
0,125	3,66	29,3
0,15	4,40	29,3
0,175	5,10	29,1
0,20	5,55	27,8
0,225	6,03	26,8
0,25	6,65	26,6
0,30	7,81	26,0
0,35	8,75	25,0
0,40	9,80	24,5
0,45	10,7	23,8
0,50	11,5	23,0
0,55	12,5	22,7
1,0	22,3	22,3
2,0	39,5	19,8
3,0	64,0	21,3
4,0	99,8	24,5
5,0	134	26,8

TABELA XXVII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NI
TROFENILFOSFATO DE LÍTRIO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE
 SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORE
 TO DE SÓDIO (0,030 M).

NaOH (M)	$k_1 \times 10^3$ (seg ⁻¹)	$k_2 \times 10^3$ (seg ⁻¹ M ⁻¹)
0,05	1,27	25,4
0,07	1,83	26,1
0,10	2,94	29,4
0,125	3,45	27,6
0,15	4,30	28,7
0,175	4,90	28,0
0,20	5,45	27,3
0,225	5,78	25,7
0,25	6,50	26,0
0,30	7,50	25,0
0,35	8,60	24,6
0,40	9,60	24,0
0,45	10,4	23,1
0,50	11,3	22,6
0,55	12,3	22,4
1,0	22,0	22,0
2,0	39,7	19,9
3,0	64,2	21,4
4,0	99,8	24,5
5,0	138	27,6

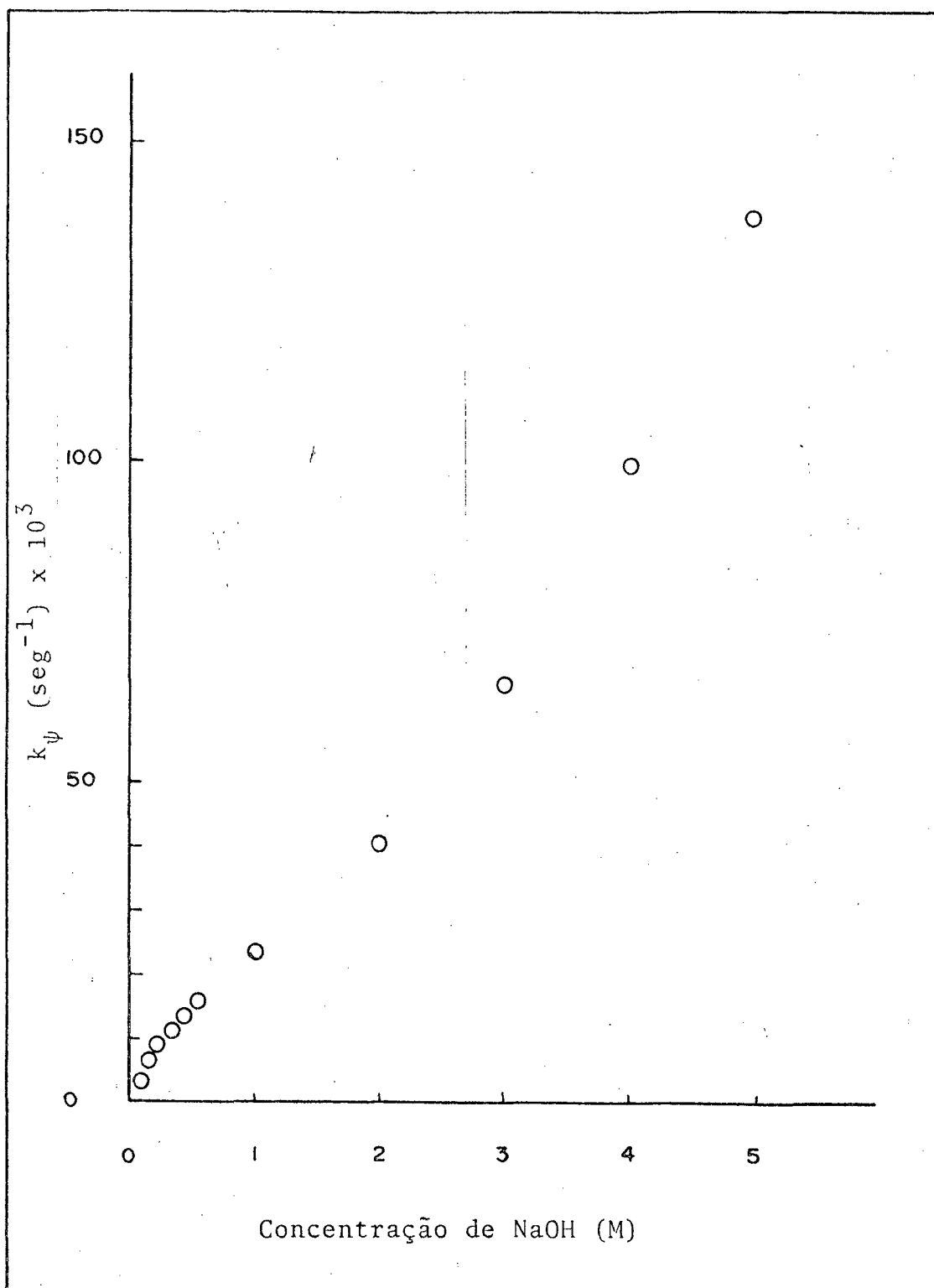


FIG. 15 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (k_ψ) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}\text{M}$ CTAB.

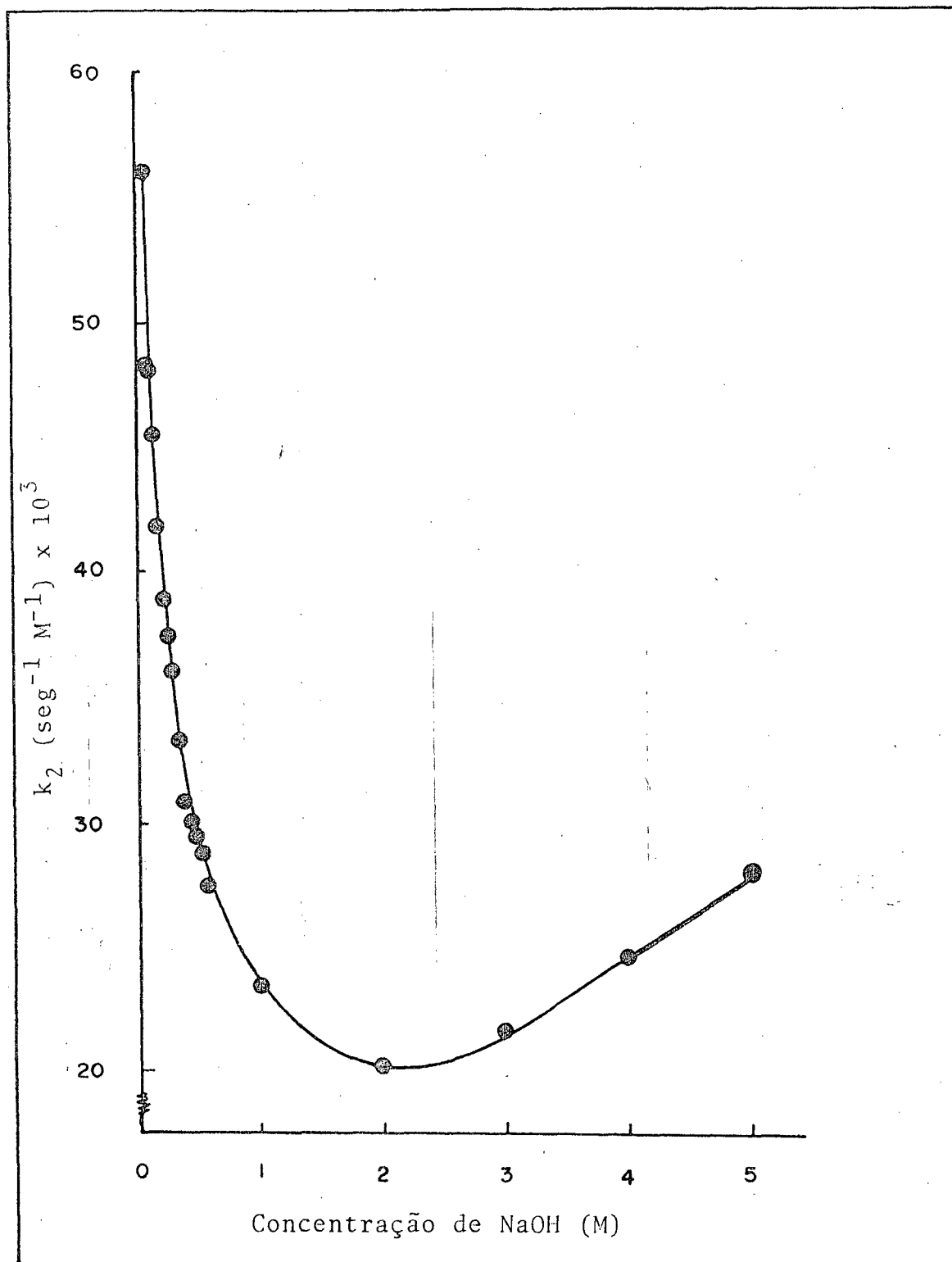


FIG. 16 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM (k_2) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIU A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB.

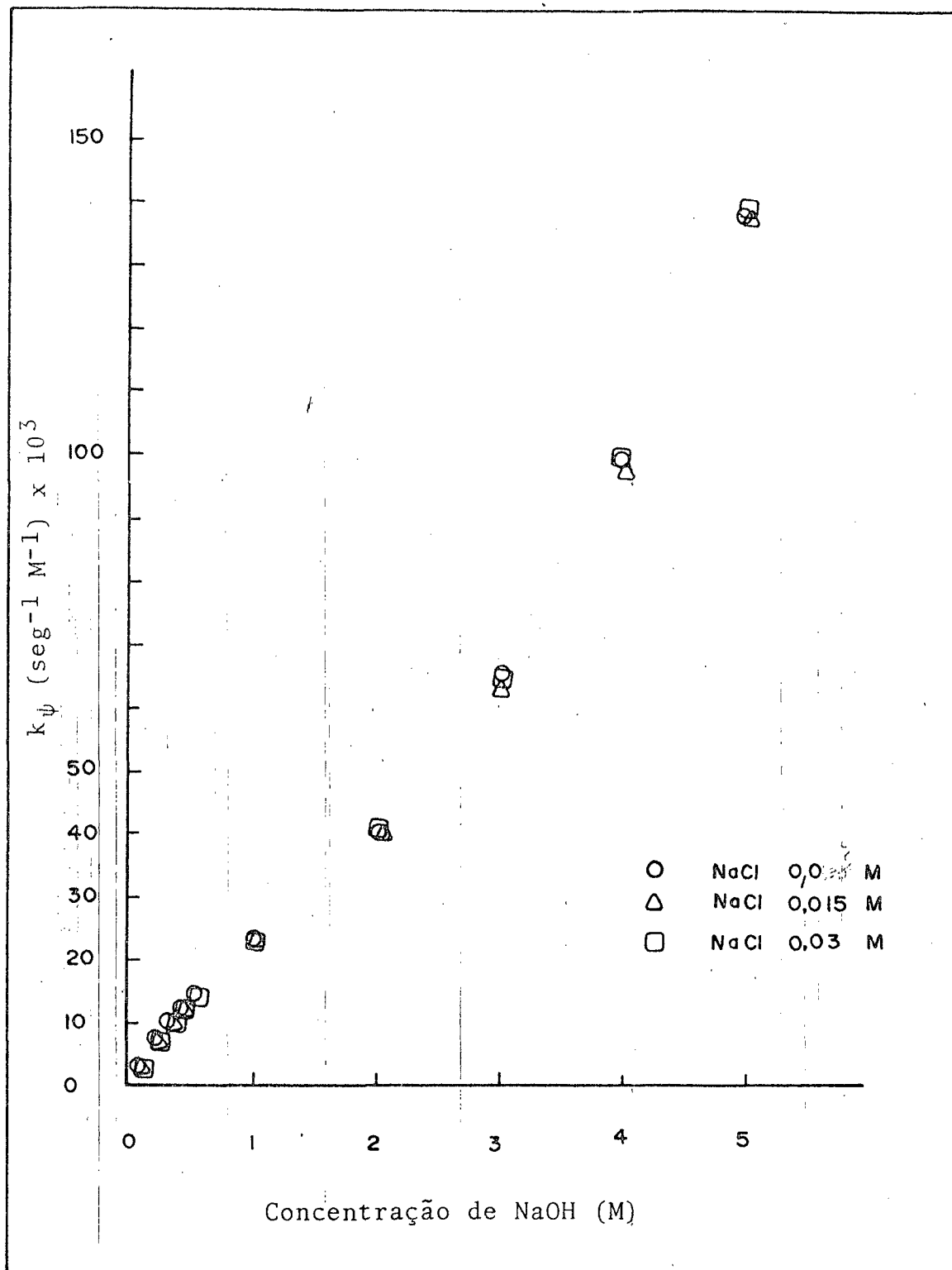


FIG. 17 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM (k_{ψ}) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍ-TIO A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB E VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NaCl.

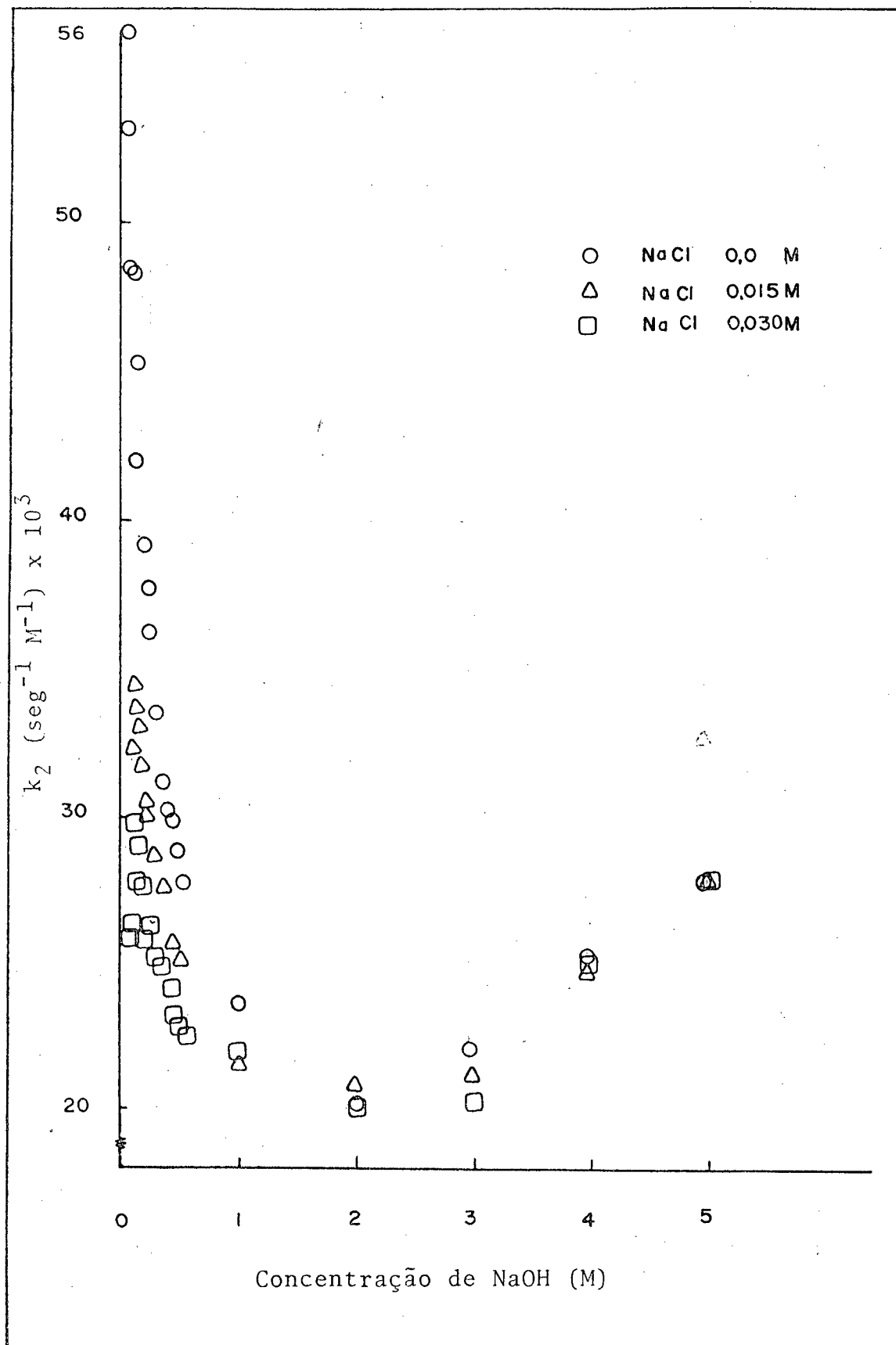


FIG. 18 - GRÁFICO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM (k_2) COMO FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIU A 25°C NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB E VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NaCl.

Novamente k_2 decresce exponencialmente a teores baixos de NaOH, atinge um mínimo a 2,0 M de NaOH e depois aumenta. O efeito de NaCl é relativamente pequeno, e não afeta muito os valores de k_2 a concentrações altas de NaOH. Isto tende a sugerir que o efeito salino pode ser interpretado como um efeito iônico neste caso.

4.3 - Parâmetros de Ativação para a Hidrólise Alcalina de p-Nitrofeniletilfosfato de Lítio na Ausência e Presença de Sal

A Tabela XXVIII resume os resultados experimentais de terminados para k_ψ a 25°C, 35°C e 45°C na presença de várias concentrações de hidróxido de sódio e ausência de sal. A Tabela XXIX resume o mesmo tipo de resultados às mesmas condições na presença de 0,030 M NaCl. As Figuras 19 e 20 representam gráficos do $\ln k_\psi$ em função do recíproco da temperatura absoluta ($1/T^\circ\text{K}$) para os dois casos, respectivamente.

Os parâmetros de ativação foram determinados usando as equações descritas na Secção 3.3. A Tabela XXX resume os resultados determinados para a reação na ausência de sal. Os valores obtidos para E_a , a energia de ativação, varia entre $14,2 \pm 0,5$ kcal/mol (0,05 M NaOH) e 11,2 kcal/mol (1,0 M NaOH). Os valores correspondentes de ΔH^\ddagger são 13,6 kcal/mol e 10,6 kcal/mol, respectivamente. A energia livre de ativação, ΔG^\ddagger varia entre 21,5 kcal/mol e 19,6 kcal/mol e ΔS^\ddagger entre -26,4 u.e e -30,4 u.e. para as mesmas concentrações de NaOH. Em geral, todos os parâmetros termodinâmicos mostram um decréscimo em função da concentração de base. A diminuição de quatro unidades entrópicas (u.e.) em ΔS^\ddagger pode ser interpretada em termos de um estado de transição mais es

TABELA XXVIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIÓ COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS.

NaOH (M)	T (°C)	T (°K)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)
0,05	25	298	2,80
0,05	35	308	6,74
0,05	45	318	12,6
0,1	25	298	4,82
0,1	35	308	10,3
0,1	45	318	20,5
0,5	25	298	14,2
0,5	35	308	29,8
0,5	45	318	49,8
1,0	25	298	23,5
1,0	35	308	40,4
1,0	45	318	77,0

TABELA XXIX - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILFOSFATO DE LÍCIO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES E NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,030 M) A TEMPERATURAS DIFERENTES.

NaOH (M)	T (°C)	T (°K)	$k_{\psi} \times 10^3$ (seg ⁻¹)
0,05	25	298	1,27
0,05	35	308	3,20
0,05	45	318	6,10
0,1	25	298	2,94
0,1	35	308	6,00
0,1	45	318	12,3
0,5	25	298	11,3
0,5	35	308	20,3
0,5	45	318	33,4
1,0	25	298	23,5
1,0	35	308	35,3
1,0	45	318	63,5

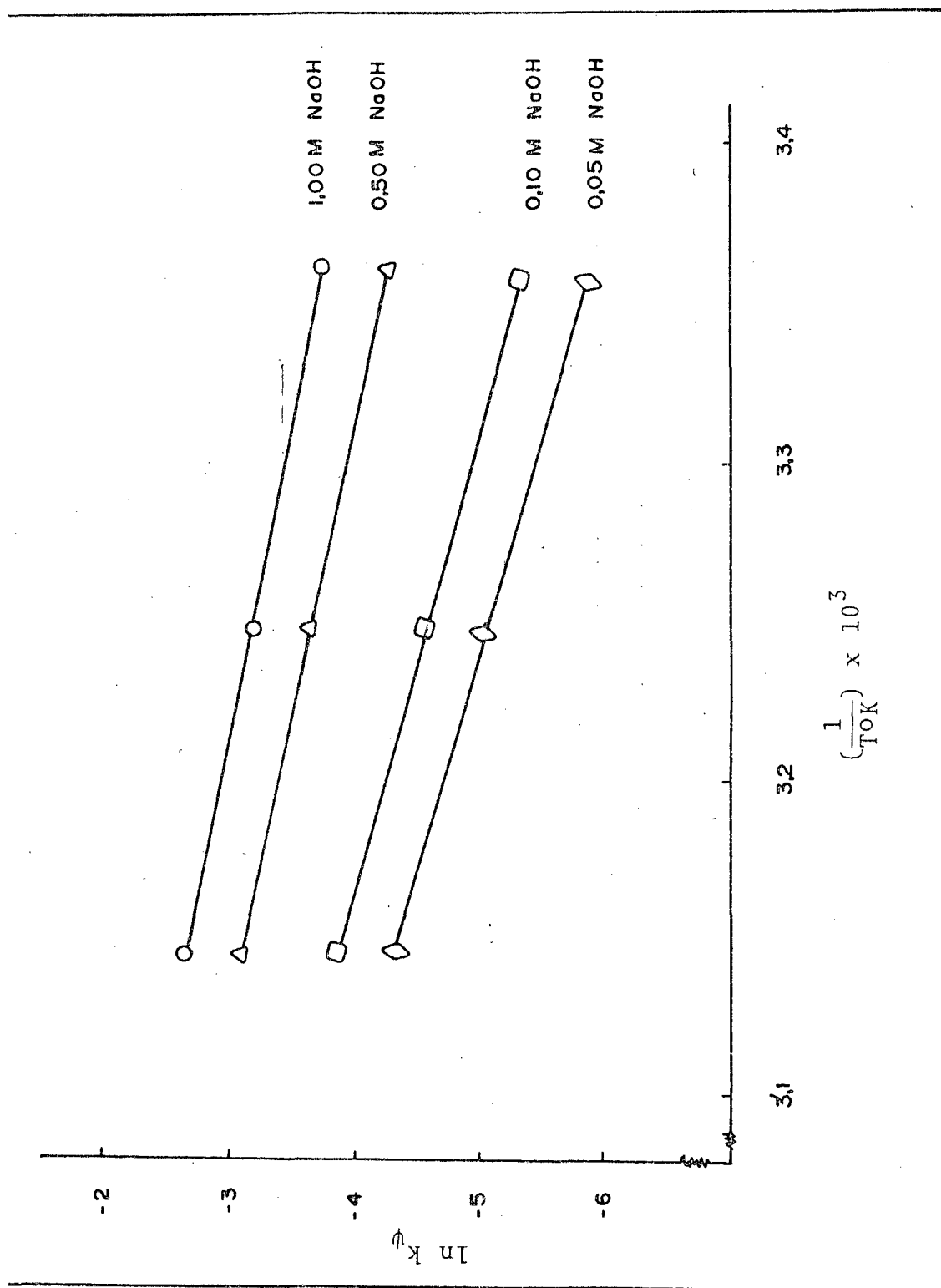


FIG. 19 - GRÁFICO DO LOGARÍTMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILFOSFATO COMO FUNÇÃO DO RECI-
PROCO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB.

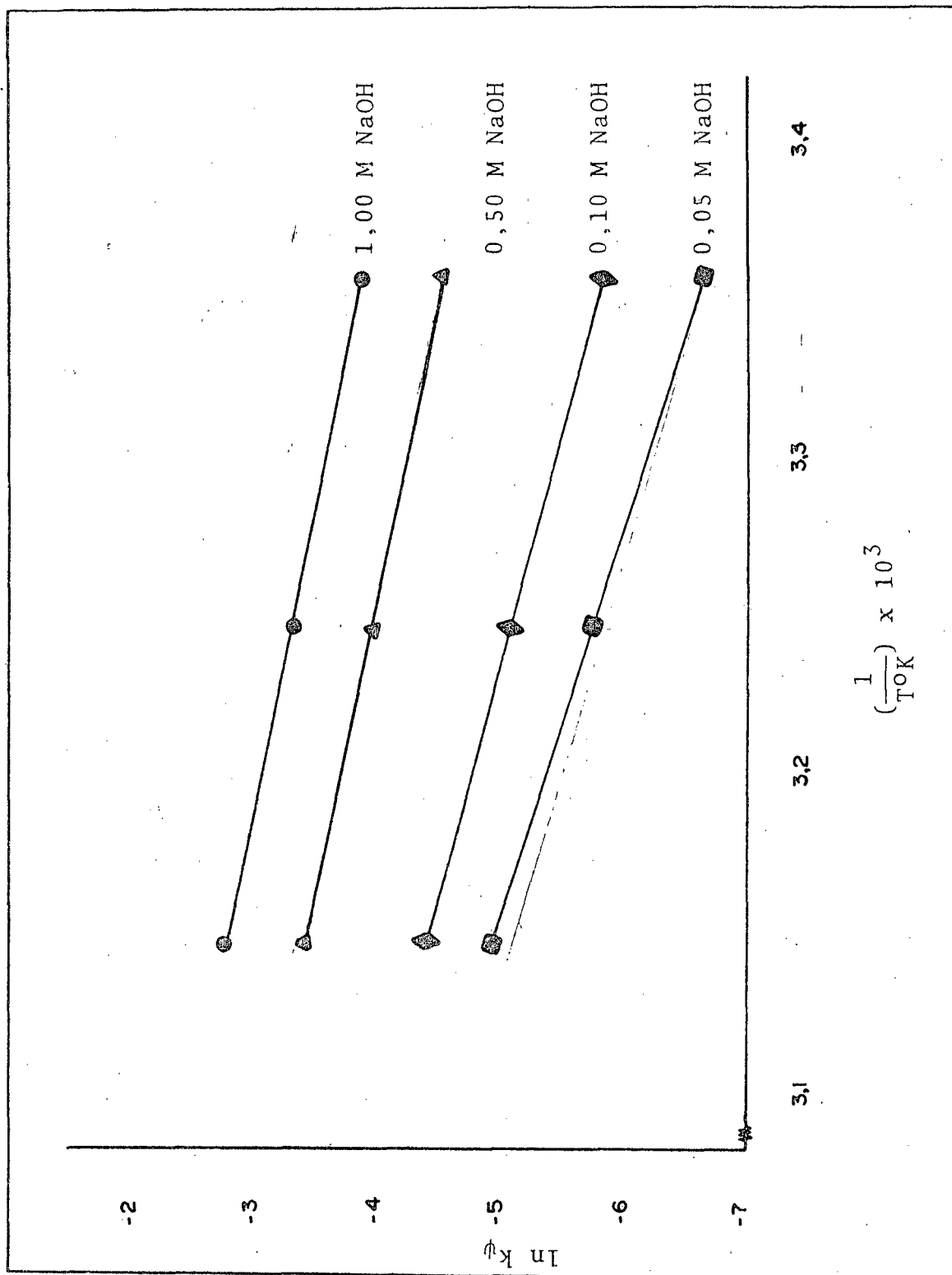


FIG. 20 - GRÁFICO DO LOGARÍTIMO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍTIU COMO FUNÇÃO DO RECÍPROCO DA TEMPERATURA NA PRESENÇA DE $8,80 \times 10^{-5}M$ CTAB E $0,030 M$ NaCl.

TABELA XXX - PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DO p-NITRO FENILETILFOSFATO DE LÍTIO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES E ($8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB).

NaOH (M)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO E_a (kcal/mol)	ENTALPIA DE ATIVAÇÃO ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ENTROPIA DE ATIVAÇÃO ΔS^\ddagger (u.l)
0,05	14,2	13,6	21,5	-26,4
0,10	13,6	13,0	20,6	-25,6
0,50	11,8	11,2	19,9	-29,4
1,0	11,2	10,6	19,6	-30,4

TABELA XXXI - PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DO p-NITRO FENILETILFOSFATO DE LÍTIO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO (0,030 M). E ($8,80 \times 10^{-3}$ M CTAB)

NaOH (M)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO E_a (kcal/mol)	ENTALPIA DE ATIVAÇÃO ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ENTROPIA DE ATIVAÇÃO ΔS^\ddagger (u.l)
0,05	14,7	14,1	21,4	-24,4
0,10	13,4	12,8	20,9	-27,2
0,50	10,2	9,58	20,1	-35,5
1,0	9,32	8,73	19,7	-36,7

TABELA XXXII - PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO COM HI-
DRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES NA PRESENÇA DE CLORETO DE SÓDIO A VÁRIAS
CONCENTRAÇÕES.

NaOH (M)	NaCl (M)	ENERGIA DE ATIVAÇÃO E_a (kcal/mol)	ENTALPIA DE ATIVAÇÃO ΔH^\ddagger (kcal/mol)	ENERGIA LIVRE DE ATIVAÇÃO ΔG^\ddagger (kcal/mol)	ENTROPIA DE ATIVAÇÃO ΔS^\ddagger (u.e)
0,05	0,0	14,2	13,6	21,5	-26,4
0,05	0,030	14,7	14,4	21,4	-24,4
0,10	0,0	13,6	13,0	20,6	-25,6
0,10	0,030	13,4	12,8	20,9	-27,2
0,50	0,0	11,8	11,2	19,9	-29,4
0,50	0,030	10,2	9,58	20,1	-35,3
1,0	0,0	11,2	10,6	19,6	-30,4
1,0	0,030	9,32	8,73	19,7	-36,7

triturado ou ordenado na presença de altas concentrações de NaOH.

A Tabela XXXI resume os resultados obtidos para os parâmetros de ativação da hidrólise na presença de NaCl 0,030 M e a Tabela XXXII inclui uma comparação dos parâmetros de ativação obtidos na presença e ausência de NaCl. O erro experimental em E_a é novamente $\pm 0,5$ kcal/mol.



Como pode ser observado na Tabela XXXI, E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger e ΔS^\ddagger exibem novamente um decréscimo como função da concentração de NaOH. Este decréscimo é mais pronunciado na presença de NaCl (Tabela XXXII), sugerindo que o sal também provavelmente tem o efeito de ordenar um pouco mais o estado de transição.

4.4 - Comparação dos Resultados Cinéticos obtidos com Resultados já Existentes na Literatura.

Como já foi descrito na Secção 2.5, a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio foi estudada na presença de vários surfactantes à concentrações baixas de NaCl (18, 56-60). A Tabela XXXIII resume os resultados já obtidos para alguns surfactantes em termos de fatores catalíticos (k_ψ/k_w) à concentrações ótimas de surfactantes. Resultados obtidos para a hidrólise de íons fluoreto estão incluídos também a propósito de comparação. Os valores obtidos para a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem à concentrações baixas de NaOH neste trabalho estão de acordo com os valores descritos na literatura e estão praticamente idênticos considerando um erro experimental de mais ou menos 10%.

É bem conhecido que a adição de sais na maioria dos casos estudados tem efeito inibidor sobre a catálise micelar (65).

TABELA XXXIII - FATORES CATALÍTICOS (k_p/k_w) PARA REAÇÕES DE p-NITROFENILETILFOSFATO DE LÍCIO COM OS ÍONS HIDRÓXIDO E FLUORETO A 25°C. (18,56-59)

R E A Ç Ã O	SURFACTANTES				
	CTAB	DHEDAB	CHEDAB	CPB	PCC
O_2N -  - $OPO_3Et^- + OH^-$	6,3	29	86	6*	2
O_2N -  - $OPO_3Et^- + F^-$	4,6	4,2	4,2	9,4	~2

Em geral, estes estudos de efeito de força iônica foram feitos à concentrações relativamente baixas de NaOH (até ~ 0,1 M) e concentrações também relativamente baixas de sais (até ~ 0,05 M). Quase todos eles sugerem que k_{ψ} diminui exponencialmente como função da concentração de sal (18-65). Para micelas funcionais, ou seja, nos casos onde o grupo reagente faz parte do surfactante e é incorporado na micela, o efeito salino ou o efeito de força iônica a concentrações baixas de hidróxido (~ 0,1 M) é observado somente a concentrações muito mais alta de sal (NaCl ~ 0,50M). Esta observação feita por Bunton e Ionescu foi interpretada em termos de um efeito salino muito menor na reestruturação das micelas funcionais. (18).

O presente trabalho representa um estudo detalhado do efeito salino (0,0 - 0,030 M NaCl) a concentrações muito mais altas de NaOH (0,050 - 5,0 M). Os resultados experimentais obtidos para a constante de pseudo-primeira ordem a concentrações baixas de NaOH (0,050 - 0,20 M) indicam que k_{ψ} diminui exponencialmente como função da concentração de sal. Por outro lado, à concentrações intermediárias de NaOH (0,225 M - 1,0 M), k_{ψ} parece ter um decréscimo linear como função da concentração de sal. E a concentrações altas de base, k_{ψ} é praticamente constante. Estes resultados são consistentes com a idéia que o efeito salino poderia ser interpretado simplesmente em termos de força iônica.

Os valores experimentais obtidos para os parâmetros de ativação estão de acordo com outros já descritos na literatura (63, 64). Por exemplo, para a hidrólise de p-nitrofenildifetilfosfato em NaOH 0,01 M, a energia de ativação determinada, E_a , foi de 10,5 kcal/mol e ΔS^{\ddagger} foi de -28,0 u.e. (63). Similarmente os parâmetros de ativação obtidos para a catálise micelar da rea

ção de decomposição oxidativa do dicofol em meio alcalino na presença de CTAB 4×10^{-3} M foram as seguintes: $\Delta H^\ddagger = 27,7$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 19,8$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -25,9$ u.e. e para CTAB $1,0 \times 10^{-1}$ M: $\Delta H^\ddagger = 26,7$ kcal/mol; $\Delta G^\ddagger = 20,8$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -19,6$ u.e. (64). Não encontramos na literatura parâmetros de ativação para catálise micelar na presença de sais.

4.5 - Análise dos Resultados Experimentais usando o Modelo de Troca Iônica.

Como já foi descrito no Capítulo I, todos os modelos teóricos para o tratamento de catálise micelar podem ser resumidos a uma consideração do coeficiente de partição do substrato e a troca iônica entre a fase micelar e a fase aquosa.

Usando o modelo de troca iônica descrito por Quina-Chaimovich (34,35), a constante de pseudo-primeira ordem para a reação é dada pela equação (XLI).

$$k_\psi = k_w \overline{OH}_b \quad (XLI)$$

onde:

$$\overline{OH}_b = \frac{OH_b}{C_D \cdot \bar{V}} \quad (XLII)$$

C_D = concentração do surfactante micelizado.

\bar{V} = volume molar do surfactante

\overline{OH}_b = concentração molar de íons hidróxido na fase micelar.

De acordo com o mesmo modelo, a constante seletiva de ligação do íon hidróxido, OH^- a CTAB ($K_{\text{OH}/\text{Br}}$) na ausência de tampão é dada pela equação (XLIII).

$$K_{\text{OH}/\text{Br}} = \frac{\text{OH}_b \cdot \text{Br}_f}{(\text{OH}_T - \text{OH}_b) \cdot \text{Br}_b} \quad (\text{XLIII})$$

onde:

$$\text{Br}_f = \text{Br}^- \text{ livre}$$

$$\text{Br}_b = \text{Br}^- \text{ ligado}$$

$$\text{OH}_T = \text{OH}^- \text{ total}$$

$$\text{OH}_b = \text{OH}^- \text{ ligado}$$

$$\text{OH}_f = \text{OH}^- \text{ livre}$$

Em termos desta constante seletiva de ligação, k_ψ é dada pela equação (XLIV).

$$k_\psi = \frac{k_w}{C_D} |\text{OH}|_T \frac{K_{\text{OH}/\text{Br}} (\text{Br}_b/\text{Br}_f)}{1 + K_{\text{OH}/\text{Br}} (\text{Br}_b/\text{Br}_f)} \quad (\text{XLIV})$$

Usando valores de $K_{\text{OH}/\text{Br}} = 0,08 \pm 0,02$ para a ligação de OH^- a CTAB e $\alpha = 0,2 \pm 0,05$, foi calculado um ajuste à teoria usando valores experimentais. A Figura 21 mostra valores experimentais e uma curva teórica calculada segundo a Eq. (XLIV) a concentrações de NaOH variando entre 0,050 M e 5,0 M.

Como pode ser visto, a curva experimental não coincide com a curva teórica calculada nem com qualquer outra família de curvas que poderia ser calculada usando este modelo teórico. Só a concentrações baixas de NaOH os valores experimentais concordam com os valores teóricos. A valores altos de concentrações de NaOH a curva experimental mostra um desvio total da curva teó

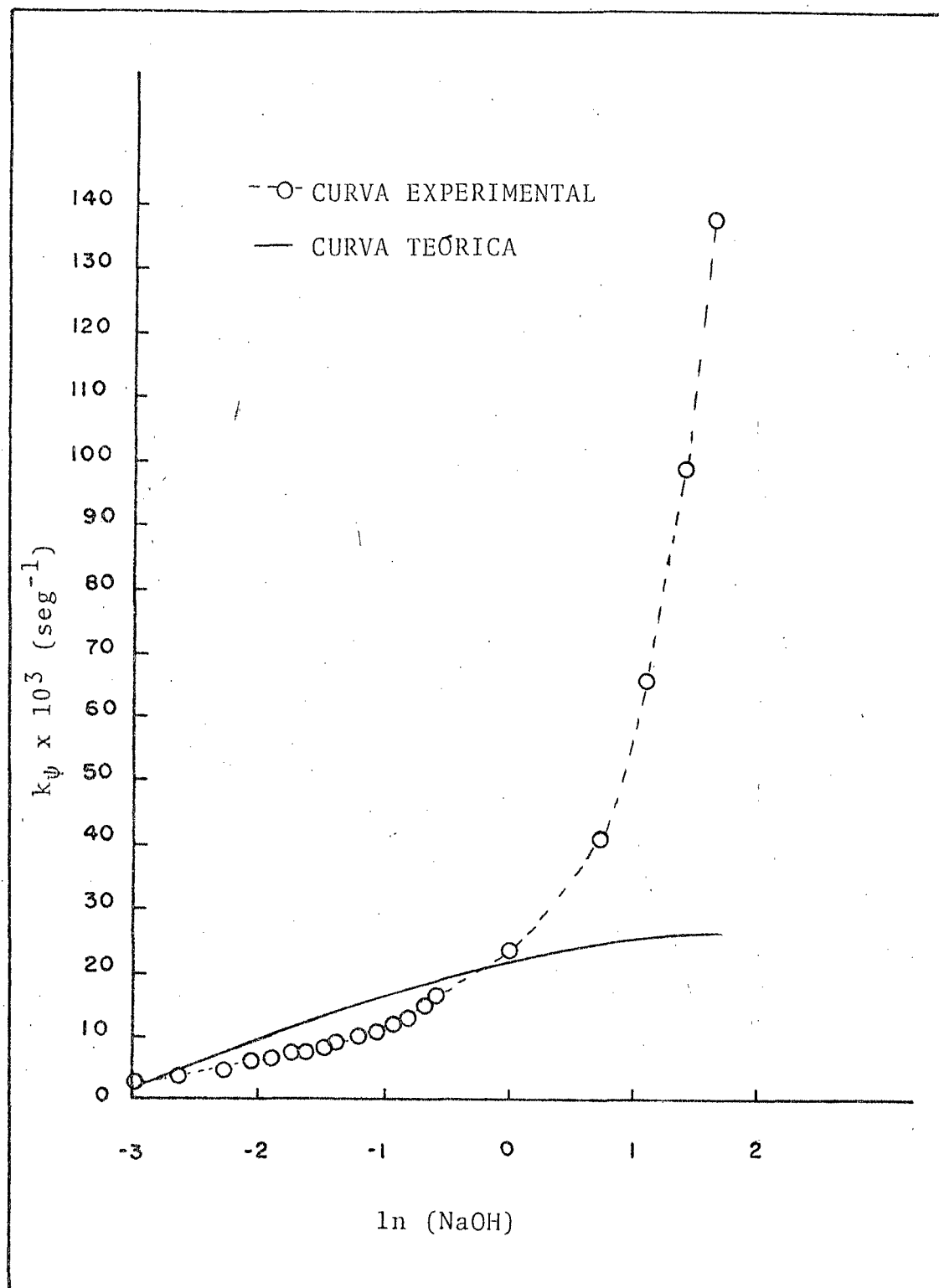


FIG. 21 - GRÁFICO DA CONSTATNE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM EM FUNÇÃO DO LOGARÍTMO DA CONCENTRAÇÃO DE NaOH PARA A HIDRÓLISE ALCALINA DO p-NITROFENILETIL FOSFATO DE LÍTIO A 25°C.

rica. Um comportamento semelhante a concentrações altas de NaOH foi observado por Bunton ⁽¹⁶⁾ para reações de substituição aromática nucleofílica e por Lapinte e Viout ⁽⁶⁶⁾ para reações de eliminação. Esta falha do modelo de pseudo fase foi explicada por Bunton e colaboradores ^(67, 68) através da introdução de uma região adicional na estrutura da micela, ou seja, uma superfície de cisalhamento entre a camada de Stern e a camada de Gouy-Chapman.

Uma explicação talvez um pouco mais válida poderia ser obtida através de uma consideração cuidadosa e detalhada da catálise por transferência de fase. Todos os modelos de catálise micelar já descritos consistem de sistemas termodinâmicos fechados. Por outro lado, a catálise de transferência de fase representa um sistema termodinâmico aberto. O substrato é transferido da fase aquosa para a fase orgânica e depois transforma-se em produtos. Não existe equilíbrio para o substrato entre as duas fases e o sistema representa essencialmente um modelo de cinética em fluxo, onde a velocidade de reação é em princípio determinada principalmente por parâmetros de difusão.

C A P Í T U L O V

CONCLUSÕES

Os valores experimentais obtidos para a constante de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} , e segunda ordem, k_2 , para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio na presença de CTAB ($8,8 \times 10^{-3}$ M) a 25°C , a baixas concentrações de NaOH (0,050 M - 0,20 M) concordam dentro de um erro experimental de 10% com valores já descritos na literatura.

Este trabalho representa uma contribuição importante no sentido de que é um dos primeiros estudos de catálise micelar a altas concentrações de NaOH (até 5,0 M) e ao mesmo tempo inclui uma análise do efeito salino a altas concentrações de NaOH.

Os resultados experimentais obtidos para k_{ψ} na presença de somente NaOH (0,050 - 5,0 M) e CTAB ($8,8 \times 10^{-3}$ M), ilustram um aumento quase exponencial em função da concentração de NaOH. Por outro lado, os valores obtidos para k_{ψ} na presença de NaOH, CTAB e NaCl (0,0050 M - 0,030 M) mostram um decréscimo exponencial em k_{ψ} na faixa mais baixa de concentração de NaOH (0,225 M - 1,0 M). A constante de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} , de cresce linearmente, tornando-se praticamente constante a altas concentrações de NaOH (2,0 M - 5,0 M).

O comportamento da constante de velocidade de segunda ordem, k_2 , para a hidrólise alcalina do p-nitrofeniletilfosfato de lítio catalizada por CTAB na ausência de sal mostra um decréscimo exponencial a concentrações baixas de NaOH atinge um mínimo

a NaOH 2,0 M e depois aumenta na faixa NaOH (2,0 M - 5,0 M). Este tipo geral de comportamento de k_2 não é afetado muito pela presença de NaCl (0,0050 M - 0,030 M). O aumento de k_2 acima de 2,0 M fica a ser explicado. Por outro lado, uma análise do efeito salino à concentrações constantes de NaOH indica que k_2 decresce exponencialmente a concentrações baixas de NaOH (0,050 M - 0,15 M), diminui linearmente a teores intermediários de NaOH (0,15 M - 2,0 M) e tende a ser praticamente constante à concentrações altas de NaOH (3,0 M - 5,0 M). O comportamento constante de k_2 na faixa alta de NaOH sugere que o efeito salino corresponde a um efeito de força iônica.

Os parâmetros de ativação determinados para a hidrólise na ausência de sal são comparáveis a outros obtidos para reações semelhantes envolvendo catálise micelar. A adição de NaCl causa um decréscimo em todos estes parâmetros, sendo ele mais pronunciado para ΔS^\ddagger e sugerindo um estado de transição mais ordenado para a reação na presença de sal. A análise dos resultados experimentais obtidos, para altas concentrações de NaOH, indica que mecanismos e modelos convencionais de catálise micelar considerando coeficiente de partição para o substrato e troca iônica não são aplicáveis.

C A P Í T U L O VI

REFERÊNCIAS

- (1) HARTLEY, G.S. - Aqueous Solution of Paraffin Chain Salts. Hermann, Paris, 1936.
- (2) ELWORTHY, P.H.; FLORENCE, A.T.; MCFAIRLANE, C.B. - Solubilization by Surface Active Agents and its Application in Chemistry and Biological Sciences. Chapman and Hall, London, 1968.
- (3) FENDLER, J.H.; FENDLER, E.J. - Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, New York, 1975.
- (4) TANFORD, C. - The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. John Wiley and Sons, New York, 1973.
- (5) IONESCU, L.G. - Surfactants and Micelles. Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (6) BUNTON, C.A. - Micellar Catalysis and Inhibition. Pure Appl. Chem., 49: 969, 1977.
- (7) FAVERE, V.T. - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Acetona, Dioxano, Tetrahydrofurano e Acetonitrilo. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
- (8) MOL, F.P.S., Fº - Formação de Micelas de Brometo de Cetiltrimetilamônio em Soluções Aquosas de Álcoois. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
- (9) SCHWINGEL, E.W. - Catálise Micelar da Reação de Decomposição Oxidativa do Dicofol em Meio Alcalino. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1979.

- (10) FRANK, H.S.; EVANS, M.W. - Free Volume and Entropy in Condensed Systems. III. Entropy in Binary Liquid Mixtures; Partial Molal Entropy in Dilute Solutions; Structure and Thermodynamics in Aqueous Electrolytes. J. Chem. Phys., 13: 507, 1945.
- (11) FRANKS, F., Editor - Water - A Comprehensive Treatise, Vols. 1-6, Plenum Press, New York, 1979.
- (12) ZEFREN, E.; WATSON, R.E. - Surfactants as Models for Hydrolytic Enzymes. Intra Science Chem. Rept., 6: 51, 1972.
- (13) FENDLER, E.J.; FENDLER, J.H. - Micellar Catalysis in Organic Reactions. Kinetic and Mechanistic Implications. Adv. Phys. Org. Chem., 8: 271, 1970.
- (14) CORDES, E.H.; DUNLAP, R.B. - Kinetics of Organic Reactions in Micellar Systems. Acc. Chem. Res., 2: 329, 1969.
- (15) BUNTON, C.A. - Micellar Catalysis and Inhibition. Chim. Industr., 60: 20, 1978.
- (16) BUNTON, C.A. - Reaction Kinetics in Aqueous Surfactants Solutions, Catal. Rev. Sci. Eng., 20: 1, 1979.
- (17) SUDHOLTER, E.J.R.; LANGKRUIS, G.B.; ENGBERTS, J.F.N. - Micelles Structure and Catalysis. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 99: 73, 1980.
- (18) BUNTON, C.A.; IONESCU, L.G. - Hydrolysis of Di- and Tri-substituted Phosphate Esters Catalyzed by Nucleophilic Surfactants. J. Amer. Chem. Soc., 95: 2912, 1973.
- (19) TONELLATO, U. - Catalysis of Ester Hydrolysis by Cationic Micelles of Surfactants Containing the Imidazole Ring. J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 771, 1976.
- (20) TONELLATO, U. - Functional Micellar Catalysis. Part 2. Ester Hydrolysis Promoted by Micelles Containing the Imidazole Ring and the Hydroxy-Group. J. Chem. Perkin Trans. II, 821, 1977.

- (21) TONELLATO, U. - Functional Micellar Catalysis. In: Solution Chemistry of Surfactants, Vol. 2, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, p. 541, 1979.
- (22) BEREZIN, I.V.; MARTINEK, R.; YATSIMIRSKII, A.K. - Catalysis by Detergent Micelles as a Model of an Enzymic Process. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 194: 840, 1970.
- (23) YATSIMIRSKII, A.K.; MARTINEK, K.; BEREZIN, I.V. - Mechanism of Micellar Effects on Acylation of Aromatic Oximes by p-Nitrophenyl Carboxylates. Tetrahedron, 27 : 2855, 1971.
- (24) BEREZIN, I.V.; MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A.K. - Physicochemical Foundations of Micellar Catalysis. Russ.Chem. Rev. (Usp.Khim.), 42: 787, 1973.
- (25) MARTINEK, K.; LEVASHOV, A.V.; BEREZIN, I.V. - Mechanism of the Catalysis by Functional Micelles Containing a Hydroxy Group. A Model of Action of Serine Proteinases. Tetrahedron Lett., 15: 1275, 1975.
- (26) MARTINEK, K.; OSIPOV, A.P.; YATSIMIRSKII, A.K.; BEREZIN, I.V. - Mechanism of Micellar Effects in Imidazole Catalysis. Tetrahedron, 31: 709, 1975.
- (27) MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A.K.; LEVASHOV, A.V.; BEREZIN, I.V. - The Kinetic Theory and the Mechanism of Micellar Effects on Chemical Reactions, in: Micellization Solubilization and Microemulsions, K.L. Mittal Ed., Vol. 2, Plenum Press, New York, p. 489, 1977.
- (28) NEVES, A. - Catálise Micelar Específica numa Reação de Eliminação. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
- (29) ROMSTED, L.S. - Ph.D. Thesis, Indiana University, 1975.
- (30) ROMSTED, L.S. - In: "A General Theory enhancements for Reactions between Organic Substrates and Hydrophylics Ions in Micellar Systems", in: Micellization Solubilization and Microemulsions, K.L. Mittal Ed., Vol. 2, Plenum Press,

New York, p. 509, 1977.

- (31) STIGTER, D. - On the Absorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles. J. Phys. Chem., 68: 3603-11, 1964.
- (32) SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.B.I.; ISEMURA, T. - Colloidal Surfactants. Academic Press, New York, 1963.
- (33) FUNASAKI, N. - Micellar Effects on the Kinetics and Equilibrium of Chemical Reactions in Salt Solutions. J. Phys. Chem., 83: 1998, 1979.
- (34) QUINA, F.H.; CHAIMOVICH, H. - Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 83: 1844-50, 1979.
- (35) 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: 1851, 1979.
- (36) ALMGREM, M.; ANIANSSON, E.A.; WALL, S.N.; HOLMAKER, K. - On the Kinetics of Redistribution of Micellar Sizes, in: "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1, K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 329, 1977.
- (37) BOYER, P.D., Ed. - The Enzymes, Vols. I e II, Academic Press, New York, 1970.
- (38) BUNTON, C.A. - Electrolyte Effects on Micellar Catalysis, in "Reactions Kinetics in Micelles", ed. by Eugene Cordes, Plenum Press, New York, p. 73, 1973.
- (39) BUNTON, C.A. - In: "Applications of Biomedical Systems in Chemistry", Part II, J.B. Jones, Ed., Wiley, New York, 1976.
- (40) ROMSTED, L.S.; CORDES, E.H. - Secondary Valence Force Catalysis. VII. Catalysis of Hydrolysis of p-Nitrophenyl Hexanoate by Micelle - Forming Cationic Detergents. J. Am. Chem. Soc., 90: 4404, 1968.

- (41) ANAKER, E.W. - "Cationic Surfactants". E. Jungermann, Editor, p. 203, Marcel Dekker, New York, 1970.
- (42) HERNANDES, L.C. - Phase - Transfer Catalysis: Principles and Synthetic Applications. Seminar, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1977.
- (43) JONES, R.A. - Applications of Phase - Transfer Catalysis in Organic Synthesis. Aldrichimica Acta, 9: 35, 1976.
- (44) ARMSTRONG, D.W.; GODAT, M. - A Novel Phase Transfer Catalyst Capable of Facilitating Acid - Catalyzed and / or Electrophilic Reactions. J. Am. Chem. Soc., 101: 2489, 1979.
- (45) IONESCU, L.G. - Catálise de Transferência de Fase. I. Aspectos Gerais. Seminário de Físico-Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1980.
- (46) IONESCU, L.G.; TOKUHIRO, T. - Molecular Interactions in Aqueous and Nonaqueous Solutions of Surfactants and Micelles. Research Proposal submitted to the National Institutes of Health University of Detroit, Detroit, Michigan, 1978.
- (47) IONESCU, L.G. - Propriedades Físico-Químicas e Aplicações de Agentes Tenso-Ativos e de Micelas. Projeto encaminhado ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), UFSC, Florianópolis, 1980.
- (48) GUNTHER, F.A.; GUNTHER, J.D., Ed., Chemistry of Pesticides. Springer-Verlag, New York, 1971.
- (49) SALAZAR, C.; SOUZA, G.M.; SILVA, C.P.D. - Manual de Inseticidas e Acaricidas - Aspectos Toxicológicos, Editora Airmara Ltda., Pelotas (RS), 1976.
- (50) GOTH, A. - Medical Pharmacology. C.V. Mosby Company Saint Louis, 1966.
- (51) BUNTON, C.A.; FENDLER, E.J.; HUMERES, E.; YANG, K.U. - The Hydrolysis of Some Monophenyl Phosphates, J. Org. Chem.,

32: 2806, 1967.

- (52) BUNTON, C.A.; FENDLER, E.J.; SEPULVEDA, L.; YANG, K.U. - Micellar-Catalyzed Hydrolysis of Nitrophenyl Phosphates. J. Am. Chem. Soc., 90: 5512, 1968.
- (53) BUNTON, C.A.; ROBINSON, R.; STAMM, S. - The Hydrolysis of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate Catalyzed by a Nucleophilic Detergent. J. Am. Chem. Soc., 92: 7393, 1970.
- (54) BUNTON, C.A.; DIAZ, S.; FLETEREN, G. M.; PAIK, C. - Effect of Monoalkyl Phosphates upon Micellar-Catalyzed Dephosphorylation and Deacylation. J. Org. Chem., 43: 258, 1978.
- (55) BUNTON, C.A.; SEPULVEDA, L. - Micellar Catalyzed Dephosphorylation the Role of Hydrophobicity of Nucleophiles. Israel Chem., 18: 298, 1979.
- (56) IONESCU, L.G. - Micellar Catalyzed Hydrolysis of Ethyl p-Nitrophenyl Phosphates. Paper presented at the 29th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society, El Paso, Texas, December 5-7, 1973, Abstr. 279.
- (57) IONESCU, L.G. - Micellar Catalyzed Reactions. Paper presented at the 2nd Rocky Mountain Regional Meeting American Chemical Society, Albuquerque, Novo México, July 8-9, 1974, Abstr. 96.
- (58) IONESCU, L.G.; MARTINEZ, A.D. - Micellar Catalyzed Reactions of Phosphates Esters. J. Colo. Wyo. Acad. Sci., 7(5): 13, 1974.
- (59) IONESCU, L.G. - Micellar Catalyzed Reactions of Ethyl p-Nitrophenyl Phosphate. Bull. N. Mex. Acad. Sci., 14(2): 65, 1973.
- (60) BUNTON, C.A.; DIAZ, S.; HELLYERS, J.M.; YHARA, Y.; IONESCU, L.G. - Micellar Effects upon Reactions of 2,4-Dinitrophenyl Phosphate and Ethyl p-Nitrophenyl Phosphate with Amines. J. Org. Chem., 40: 2313, 1975.

- (61) ROOS, A.M.; TOET, H.J. - The Preparation of Some Dialkyl p-Nitrophenyl Phosphates. Rec. Trav. Chim., 77: 946, 1958.
- (62) KIRBY, A.S.; JOUNAS, M. - The Reactivity of Phosphate Esters Reactions of Diesters with Nucleophiles. J. Chem. Soc., B: 1165, 1970.
- (63) BUNTON, C.A.; FARBER, S.J.; FENDLER, E.J. - The Hydrolysis of Nitrophenyl Diphenyl Phosphate. J. Org. Chem., 33: 29, 1968.
- (64) NOME, F.; SCHWINGEL, E.W.; IONESCU, L.G. - Micellar Effects on the Base - Catalyzed Oxidative Cleavage of a Carbon-Carbon Bond in 1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol. J. Org. Chem., 45, 705, 1980.
- (65) BUNTON, C.A.; ROBINS, L. - Micellar Effects upon the Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate with Hydroxide and Fluoride Ions. J. Org. Chem., 34: 773, 1968.
- (66) LAPINTE, C.; VIOUT, P. - Catalyse Micellaire. I. Etude de la Réactivite in Milieu Micellaire a l'Aide de Reactions Compétitives. Tetrahedron, 35: 1931, 1979.
- (67) BUNTON, C.A.; ROMSTED, L.S.; SAVELLI, G. - Tests of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis: Its Partial Failure. Am. Chem. Soc., 101: 1254, 1978.
- (68) 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: 3900, 1980.