

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CATÁLISE MICELAR DA DECOMPOSIÇÃO DO
P-NITROFENILDIFENILFOSFATO NA PRESENÇA
DE SURFATANTES COM UM E DOIS GRUPOS LIPOFÍLICOS

SILVIA DANI

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal do Rio Grande
do Sul para a obtenção do título de Mestre em Quí
mica.

PORTO ALEGRE, DEZEMBRO DE 1991

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do tí
tulo de **MESTRE EM QUÍMICA** e aprovada em sua forma final, pe
lo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Gra-
duação em Química

Orientador: Prof. Dr. Lavinel George Ionescu

Banca Examinadora:

Prof.Dr.Anildo Bristoti

Profa.Dra.Iduvirges Lourdes Müller

Prof.Dr.Ricardo Baumhardt Neto

Coordenador do CPG-Química:

Profa.Dra.Marly Maldaner Jacobi

RESUMO

Os propósitos deste trabalho foram o estudo do processo de agregação em água dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio, como também, do efeito catalítico destes surfatantes na decomposição do éster p-nitrofenildifenilfosfato em meio básico. O éster de fosfato é um inibidor da acetilcolinesterase e é comumente empregado como modelo de gases que atuam sobre o sistema nervoso.

O processo de agregação foi estudado principalmente com técnicas de tensiometria. A concentração micelar crítica (CMC) dos surfatantes foi determinada a 25°, 32° e 40°C e os parâmetros de micelização tais como a energia livre padrão de micelização, ΔG_m° , a entalpia de micelização, ΔH_m° , e a entropia de micelização, ΔS_m° , foram calculados. Os surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio apresentaram, respectivamente, os seguintes valores de CMC, ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° a 25°C: $9,05 \times 10^{-4}$ M, -4,14 kcal/mol, -1,37 kcal/mol, 9,33 u.e.; $4,93 \times 10^{-5}$ M, -5,87 kcal/mol, -1,12

kcal/mol, 16,0 u.e.; $1,12 \times 10^{-2}$ M, -2,66 kcal/mol, -0,820 kcal/mol, 6,17 u.e. O valor mais negativo de ΔG_m° para o brometo de dilaurildimetilamônio indica que a formação de micelas deste surfatante, com duas caudas, é um processo mais favorável em relação a formação de micelas dos demais surfatantes, com somente uma cadeia hidrofóbica.

A hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato (NIDIF) foi estudada principalmente a 15, 25 e 35°C e algumas vezes a 20 e 30°C em soluções aquosas contendo NaOH e micelas dos três tensoativos. Técnicas de espectrofotometria foram usadas para medir as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_ψ) e de segunda ordem (k_2). Também foram determinados parâmetros de ativação como a energia de ativação, E_a , a energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , a entalpia de ativação, ΔH^\ddagger , e a entropia de ativação ΔS^\ddagger . A concentração de NaOH variou entre 0,0005M e 0,010M. Alguns valores típicos de k_ψ obtidos a 25°C em soluções 0,005M de NaOH para os surfatantes brometo de cetildimetilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio são os seguintes: $3,60 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($0,6 \times 10^{-3} \text{ M}$), $5,70 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($1,80 \times 10^{-3} \text{ M}$), $4,7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$); $7,5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($0,6 \times 10^{-3} \text{ M}$), $8,8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$), $5,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ($4,0 \times 10^{-3} \text{ M}$); $3,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($0,4 \times 10^{-2} \text{ M}$), $4,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$), $2,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($4 \times 10^{-3} \text{ M}$). Todos os perfis de velocidade apresentaram um máximo em função da concentração de tensoativo, o que é concordante com a catálise micelar de reações bimoleculares. Os fatores catalíticos máximos foram de, aproximadamente, 80 vezes para o surfatante brometo de cetildimetilamônio, 120, para o

brometo de dilaurildimetilamônio e 60, para o cloreto de metildodecilbenziltriemtilamônio. A energia livre de ativação e a entropia de ativação em soluções 0,005M de NaOH na ausência de tensoativo foram iguais a 22,33 kcal/mol e - 29,7 u.e., respectivamente. Na presença de tensoativo, a energia livre de ativação diminui de, aproximadamente, 3 kcal/mol enquanto que os valores de entropia de ativação tornam-se mais negativos, em média, de 7 u.e. Os resultados experimentais indicam que micelas dos surfatantes estudados aceleram a decomposição do éster de fosfato p-nitrofenildifenilfosfato em meio aquoso e são catalisadores muito bons.

Os resultados experimentais foram analisados em termos de modelos atuais de catálise micelar.

A B S T R A C T

The purpose of this work was the study of the aggregation process of the surfactants cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), dilauryldimethylammonium bromide and methyl dodecylbenzyltrimethylammonium chloride in water and their catalytic effect on the basic hydrolysis of p-nitrophenyldiphenyl phosphate. This phosphate ester is an acetylcholinesterase inhibitor and is commonly used as a model for nerve gases and pesticides. The aggregation process was studied mainly by surface tension techniques. The critical micellar concentration (CMC) of the surfactants was measured at 25°, 32°C and 40°C and thermodynamic parameters such as the standard free energy of micellization, ΔG_m° , enthalpy ΔH_m° , and entropy of micellization, ΔS_m° , were determined. The corresponding values of CMC, ΔG_m° , ΔH_m° and ΔS_m° obtained for the three surfactants were: for cetyldimethylammonium bromide, $9.05 \times 10^{-4} \text{M}$, -4.15 kcal/mol, -1.37 kcal/mol, 9.33 eu; for dilauryldimethylammonium bromide, $4.93 \times 10^{-5} \text{M}$, -5.87 kcal/mol, -1.12 kcal/mol, 16.0 eu; and for methyl dodecylbenzyltrimethylammonium chloride; $1.12 \times 10^{-2} \text{M}$, -2.66 kcal/mol, -0.82

kcal/mol and 6.17 eu, respectively. The more negative value of ΔG_m° for the twin-tail surfactant dilauryldimethylammonium bromide indicates that the formation of micelles by this surfactant is more favorable than that of the single-tail surfactants.

The hydrolysis of p-nitrophenyldiphenyl phosphate (NIDIF) was studied mainly at 15°, 25° and 35°C and at times at 20° and 30°C in aqueous solutions containing NaOH and micelles of the three surfactants. Pseudo first order (k_ψ) and second order (k_2) rate constants were measured using spectrophotometric techniques. Activation parameters such as the activation energy E_a , the free energy, ΔG^\ddagger , enthalpy, ΔH^\ddagger , and entropy of activation, ΔS^\ddagger , were also determined. The concentration of NaOH varied from 0.0005M and 0.0100M. Some typical values obtained for k_ψ in 0.0050M solutions of NaOH at 25°C at different concentrations of three surfactants were as follows: cetyldimethylammonium bromide, $3.60 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($0.60 \times 10^{-3} \text{M}$ surfactant), $5.70 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($1.80 \times 10^{-3} \text{M}$), $4.70 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($4.00 \times 10^{-3} \text{M}$); dilauryldimethylammonium bromide, $7.50 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($0.60 \times 10^{-3} \text{M}$), $8.8 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($1.00 \times 10^{-3} \text{M}$), $5.10 \times 10^{-2} \text{sec}^{-1}$ ($4.00 \times 10^{-3} \text{M}$); and methyl dodecylbenzyltrimethylammonium bromide, $3.50 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ ($0.40 \times 10^{-2} \text{M}$), $4.70 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ ($1.20 \times 10^{-2} \text{M}$) and $2.50 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ ($4.00 \times 10^{-3} \text{M}$), respectively. All reaction profiles exhibit a maximum as a function of surfactant concentration, in accordance with previous observations for bimolecular micellar catalyzed reactions. The maximum catalytic factors were approximately 80 times for cetyldimethylammonium bromide, 120 for dilauryldimethyl

ammonium bromide and 60 for methyldodecylbenzyltrimethylammonium chloride. The free energy of activations for 0.005M NaOH solutions without surfactant was 22.33 kal/mol and the entropy of activation was -29.7 eu. In the presence of surfactant ΔG^\ddagger diminished about 3 kal/mol and ΔS^\ddagger diminished on the average 7 eu for the three surfactants.

The experimental results show that micelles of the surfactants studied speed up the decomposition of p-nitrophenyldiphenyl phosphate and are very good catalysts.

The experimental results were also analyzed in terms of present models for micellar catalysis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. *Lavinel George Ionescu*

Ao Prof. Dr. Fred Menger, pela doação do composto p-nitrofenildifenilfosfato.

Ao amigo Luís Dionísio Righi, pelo trabalho de dactilografia.

À amiga Paula Mastroberti, pelas ilustrações.

S U M Á R I O

	Página
RESUMO	iii
ABSTRACT	v
AGRADECIMENTOS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xxiv
1 — OBJETIVOS DO ESTUDO	1
2 — FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	3
2.1 — Introdução ao meio micelar	3
2.2 — Efeito catalítico do meio micelar	23
2.3 — Decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de surfatantes	59
3 — PARTE EXPERIMENTAL	69
3.1 — Materiais	69
3.2 — Preparação das soluções	69
3.3 — Medidas de tensão superficial e determinação da concentração micelar crítica (CMC) e de pa râmetros termodinâmicos de micelização	
3.4 — Medidas cinéticas e determinação de constan- tes de velocidade e de parâmetros de ativação	72

	Página
4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
4.1 — Propriedades termodinâmicas dos surfatantes brometo de cetildimetilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em solução aquosa	76
4.2 — Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio a várias concentrações de NaOH	100
4.2.1 — Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem e perfis de velocidade para a hidrólise alcalina do éster de fosfato	100
4.2.2 — Parâmetros de ativação para a hidrólise alcalina do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH e de surfatantes	123
4.2.3 — Comparação dos resultados cinéticos obtidos com resultados já existentes na literatura	131
4.3 — Aplicação do modelo de troca iônica	137
4.4 — Aplicação do modelo de Hall	147
5 — CONCLUSÕES	150
6 — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153
A P Ê N D I C E	167

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela I — Termodinâmica de micelização em água	12
Tabela II — Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de cetildimetiletilamônio a 25°C	77
Tabela III — Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de cetildimetiletilamônio a 32°C	77
Tabela IV — Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de cetildimetiletilamônio a 40°C	78
Tabela V — Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de dilaurildimetilamônio a 25°C	78
Tabela VI — Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de dilaurildimetilamônio a 32°C	79
Tabela VII — Tensão superficial de soluções aquosas de brometo de dilaurildimetilamônio a 40°C	79
Tabela VIII — Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio a 25°C	80
Tabela IX — Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio a 32°C	81

Tabela X	— Tensão superficial de soluções aquosas de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio a 40°C .	82
Tabela XI	— CMC em solução aquosa dos surfatantes brometo de cetildimetilamônio (I), brometo de dilauril dimetilamônio (II) e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (III) nas temperaturas indicadas	90
Tabela XII	— Parâmetros termodinâmicos para a formação de micelas de brometo de cetildimetilamônio (I), de brometo de dilaurildimetilamônio (II) e de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (III) a 25°C	91
Tabela XIII	— CMC e ΔG_m° de soluções aquosas de alguns surfatantes na temperatura de 25°C	94
Tabela XIV	— Solubilidade de alguns solutos apolares em água a 25°C	98
Tabela XV	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,001M) na presença de brometo de cetildimetiletetilamônio	101
Tabela XVI	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,0020M) na presença de brometo de cetildimetiletetilamônio	102
Tabela XVII	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,003M) na presença de brometo de cetildimetiletetilamônio	103

Tabela XVIII	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,005M) na presença de brometo de cetildimetiletilamônio	104
Tabela XIX	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,01M) na presença de brometo de cetildimetiletilamônio	105
Tabela XX	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,0005M) na presença de brometo de dilaurildimetilamônio	106
Tabela XXI	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,0008M) na presença de brometo de dilaurildimetilamônio	107
Tabela XXII	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,001M) na presença de brometo de dilaurildimetilamônio	108
Tabela XXIII	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,002M) na presença de brometo de dilaurildimetilamônio	109
Tabela XXIV	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxido de sódio (0,005M) na presença de brometo de dilaurildimetilamônio	110

Tabela XXV	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxi <u>do</u> de sódio (0,003M) na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio	111
Tabela XXVI	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxi <u>do</u> de sódio (0,005M) na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio	112
Tabela XXVII	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxi <u>do</u> de sódio (0,008M) na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio	113
Tabela XXVIII	— Constantes de velocidade para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C com hidróxi <u>do</u> de sódio (0,01M) na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio	114
Tabela XXIX	— Constantes de velocidade de segunda ordem ($s^{-1}l/mol$) para a decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de brometo de cetildimetiletetilamônio (0,0020M), I, de brometo de dilaurildimetetilamônio (0 0010M), II, e de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (0,010M), III, a várias concentrações de NaOH	120
Tabela XXX	— Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxi <u>do</u> de sódio a várias concentrações e temperaturas	124

Tabela XXXI	— Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxido de sódio (0,005M) na presença dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio (I), brometo de dilaurildimetilamônio (II) e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (III) a várias temperaturas	126
Tabela XXXII	— Parâmetros de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxido de sódio a várias concentrações e na presença de 0,002M de brometo de dilaurildimetilamônio	127
Tabela XXXIII	— Parâmetros de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato com hidróxido de sódio (0,005M) e na presença de surfatantes	128
Tabela XXXIV	— Fatores catalíticos (k_{ψ}/k_a) para reações de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio (I) brometo de dilaurildimetilamônio (II) e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (III) a 25°C e na presença de 0,005M de NaOH	132
Tabela XXXV	— Constantes de velocidade observadas para a decomposição do éster de fosfato na presença de micelas (1), micelas funcionais (2) e vesículas (3) a 25°C em 0,01M de NaOH, exceto quando houver outras especificações	134

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 — Comportamento típico de surfatantes em solução aquosa: (a) monocamada; (b) micelas esféricas; (c) micelas elípticas; (d) cristais líquidos ..	4
Figura 2 — Alguns exemplos de surfatantes catiônicos	6
Figura 3 — Dependência da tensão superficial com a concentração do surfatante para uma solução micelar aquosa. É mostrada a estrutura esquemática da solução abaixo e acima da concentração micelar crítica (CMC)	8
Figura 4 — Representação esquemática de água líquida, mostrando uma espécie apolar no interior de uma rede de moléculas de água ligadas por pontes de H	13
Figura 5 — Limite de tamanho para uma micela esférica dada por Tanford	17
Figura 6 — Diagrama mostrando o efeito da resolução espacial nos métodos experimentais	19
Figura 7 — Diferentes modelos de estrutura micelar: (a) McBain; (b) Hartley; (c) micela de Menger, com extensiva penetração de água no seu interior; (d) micela de Fromherz, de máxima ordenação; (e) micela rugosa de Anianson; (f) micela de Io	

nescu, com a presença de 3 regiões distintas;
 (g) micela de Dill e Flory, onde não há sobrepo-
 sição das cadeias; (h) Gruen; (i) Uehara 24

Figura 8 — Representação esquemática para o perfil de con-
 centração de A e B na micela e na região aquosa
 vizinha 30

Figura 9 — Potencial de adsorção específico de contraíons,
 $\Delta\mu^0$, na camada de Stern de micelas em soluções
 aquosas de cloreto de sódio versus força iônica
 a 25°C: círculos abertos, carga micelar deriva-
 da de medidas de eletroforese; círculos fecha-
 dos, carga micelar derivada de medidas de condu-
 tividade 36

Figura 10 — Valores calculados pelo modelo de troca iôni-
 ca para o sistema de estudo mencionado. Os va-
 lores limites para elevadas concentrações de
 tensoativos são indicados pelas linhas trace-
 jadas. (a) Dependência de X_m' com K; $X_T = 10^{-3}$
 M, $|BY|_T = 0$. Os valores de K são 0,10 (curva
 1), 0,50 (curva 2), 2,00 (curva 3) e 10,0 (cur-
 va 4). (b) Dependência de X_m'/X_T com X_T ; K =
 0,50, $|BY|_T = 0$ Curva 1, $X_T = 10^{-3}$ M; curva 2,
 $X_T = 0,020$ M. (c) X_m'/C versus C_T . Curvas 1-3:
 $|BY|_T = 0, X_T = 10^{-3}$ M. Os valores de K são 0,
 10 (curva 1), 0,50 (curva 2) e 2,0 (curva 3).
 Curvas 4-6: K = 0,50, $X_T = 0,020$ M. Os valores
 de $|BY|_T$ são: 0 M (curva 4), 10^{-2} M (curva 5) e
 10^{-1} M (curva 6). 40

Figura 11 — Dependência de $\log(k_\psi/k_a)$ com $X_T \cdot K_S = 3 \times 10^3$
 M^{-1} , $|BY|_T = 0$. Os valores de C_T são 3×10^{-3} M
 (curvas 1-3), 0,04 M (curvas 4 e 5) e 0,08 M (curva 6). Os valores de K são 2,00 (curva 1),
 0,50 (curva 2 e 4) e 0,10 (curvas 3, 5 e 6) .. 41

Figura 12	— Variação da neutralização da carga dos grupos de cabeça, β , com a concentração do surfatante e constante de ligação do contraíon	44
Figura 13	— Diagrama mostrando um sistema micelar constituído de múltiplos equilíbrios	52
Figura 14	— Diagrama mostrando um sistema micelar com número médio de constituintes micelares em equilíbrio	54
Figura 15	— Possível distribuição do substrato na interface micela-água e mecanismo de ataque do grupo hidroxila	61
Figura 16	— Representação de uma vesícula	66
Figura 17	— Gráfico de $2 + \log(A_{\infty} - A_t)$ versus $t(s)$ para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de brometo de dilaurildimetilamônio (0,0025M) e de NaOH (0,001M)	73
Figura 18	— Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetildimetiletilamônio em solução aquosa a 25 e 32°C	83
Figura 19	— Gráfico da tensão superficial versus concentração de brometo de dilaurildimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C	84
Figura 20	— Gráfico da tensão superficial versus concentração de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C	85
Figura 21	— Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de brometo de cetildimetiletil	

	Página
amônio em solução aquosa a 25 e 32°C	86
Figura 22 — Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de brometo de cetildimetiletilamônio em solução aquosa a 40°C	87
Figura 23 — Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de brometo de dilaurildimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C	88
Figura 24 — Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C	89
Figura 25 — Gráfico da energia livre de micelização versus número de átomos de carbono a 25°C. Curva 1: série homóloga do brometo de alquiltrimetilamônio. Curva 2: efeito da adição de uma segunda série homóloga com uma cadeia de 12 átomos de C	95
Figura 26 — Gráfico da energia livre de micelização versus número de átomos de C para a série homóloga do cloreto de alquiltrimetilamônio a 25°C	97
Figura 27 — Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e de brometo de cetildimetiletilamônio	115
Figura 28 — Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildi-	

- fenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e brometo de dilaurildimetilamônio 116
- Figura 29 — Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e de brometo de dilaurildimetilamônio 117
- Figura 30 — Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio .. 118
- Figura 31 — Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH (0,005M) e dos surfatantes brometo de cetildimetiletetilamônio e brometo de dilaurildimetilamônio 121
- Figura 32 — Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH (0,005M) e dos surfatantes brometo de cetildimetiletetilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio 122
- Figura 33 — Gráfico do logaritmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus o inverso da temperatura para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH e do surfatante brometo de dilaurildimetilamônio (0,002M) . 129

- Figura 34 — Gráfico do logaritmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus o inverso da temperatura para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH (0,005M) na ausência e na presença dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio^(I), brometo de dilaurildimetilamônio^(II) e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio^(III) 130
- Figura 35 — Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetiletilamônio 0,0018M versus concentração de hidróxido (O). As curvas 1, 2, 3, 4, 5 e 6 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação CXIV, usando valores para k_m de $0,05M^{-1}s^{-1}$, $0,09M^{-1}s^{-1}$, $0,11M^{-1}s^{-1}$, $0,13M^{-1}s^{-1}$ e $0,015M^{-1}s^{-1}$, respectivamente 141
- Figura 36 — Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de dilaurildimetilamônio 0,0010M versus concentração de hidróxido (O). As curvas 1, 2, 3, 4 e 5 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação CXIV, usando valores para k_m de $0,02M^{-1}s^{-1}$, $0,04M^{-1}s^{-1}$, $0,06M^{-1}s^{-1}$, $0,10M^{-1}s^{-1}$ e $0,12M^{-1}s^{-1}$ 142
- Figura 37 — Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio 0,012M versus concentração de hidróxido(O). As curvas

1,2,3,4,5,6 e 7 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação CXV, usando valores para k_m de $0,20M^{-1}s^{-1}$, $0,25M^{-1}s^{-1}$, $0,30M^{-1}s^{-1}$, $0,35M^{-1}s^{-1}$, $0,40M^{-1}s^{-1}$, $0,45M^{-1}s^{-1}$ e $0,50M^{-1}s^{-1}$

143

Figura 38 — Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio de NaOH. As curvas 1 e 2 representam as tentativas ótimas de ajuste com a equação CXVI, usando um valor para k_m igual a $0,4M^{-1}s^{-1}$. Os pontos representam dados experimentais

145

Figura 39 — Gráfico $\ln \frac{k_\psi}{k_{\psi ref}}$ experimental versus concentra-

ção de NaOH para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetiletetilamônio (0,0018) versus concentração de hidróxido (O). A curva representa os valores calculados pelo modelo de Hall.....

149

LISTA DE ABREVIATURAS

NIDIF - p-nitrofenildifenilfosfato

CTAB - brometo de cetiltrimetilamônio

CMC - concentração micelar crítica

K_i - constante de equilíbrio da etapa i

$[A_n]$ - concentração molar da espécie micelar de número de agregação n

$[A_1]$ - concentração molar da espécie monomérica A

R - constante universal dos gases

T - temperatura absoluta

P - pressão

ΔG_m° - energia livre padrão de micelização

ΔS_m° - entropia padrão de micelização

ΔH_m° - entalpia padrão de micelização

$\mu_{mic,n}^\circ$ - potencial químico padrão do monômero em uma micela de número de agregação n

$\mu_A^\circ, \mu_A^\ominus$ - potencial químico padrão da espécie A na fase aquosa

X_A - fração molar da espécie monomérica A

γ_A - coeficiente de atividade da espécie monomérica A

- k'_a - constante de velocidade de primeira ordem na fase aquosa
- k'_m - constante de velocidade de primeira ordem na fase micelar
- k'_ψ - constante de velocidade de primeira ordem observada
- C - concentração do surfatante micelizado
- C_T - concentração total de surfatante
- K_A - constante de ligação da espécie A
- P_A - coeficiente de partição da espécie A
- \bar{V} - volume molar do surfatante
- A_t - concentração molar total da espécie A
- A_m - concentração molar local da espécie A na fase micelar
- A_a - concentração molar da espécie A na fase aquosa
- v - velocidade de reação
- k_2 - constante de velocidade de segunda ordem observada
- k_m - constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar
- k_a - constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
- $v(r)$ - velocidade de reação em um elemento de volume du
- $k(r)$ - constante de velocidade no elemento de volume du
- $A(r)$ - concentração da espécie A no elemento de volume du
- V - volume total
- R' - comprimento da cadeia de hidrocarbonetos
- s - espessura da região provável de ocorrer a reação
- ρ - raio do subsistema micelar
- N - número de subsistemas micelares
- I - velocidade de reação no subsistema micelar
- x - distância até o centro da micela

- ξ - potencial zeta
 Ψ_0 - potencial de Stern
 V_{sub} - volume do subsistema micelar
 k - constante de Boltzman
 V_m - volume de reação na fase micelar
 V_a - volume de reação na região aquosa vizinha
 θ_m - fração do volume de reação da fase micelar
 θ_a - fração do volume de reação da região aquosa vizinha
 C'_T - concentração total de contraíons
 α - grau de ionização da micela
 β - grau de ligação dos contraíons na micela
 $\Delta\mu^0$ - potencial de adsorção específico de contraíons
 S - densidade molar da micela
 $K, K_{B2}, K_{X/Y}$ - constante de troca iônica
 k_ψ - constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada
 $|CY|_T$ - concentração total da espécie CY
 X_m - concentração molar local da espécie X na fase micelar
 X_m - concentração molar analítica da espécie X na fase micelar (mol/volume de solução)
 K'_M - constante de ligação da espécie M correspondente a uma isoterma de Langmuir
 $k_{a/m}$ - constante de velocidade de segunda ordem para a reação na camada difusa de Gouy-Chapman
 m_A - concentração expressa em mol por unidade de quantidade de solvente da espécie A na fase aquosa
 C_S^m - concentração expressa em mol por unidade de quantidade de solvente do surfatante micelizado

- n_A - fração molar expressa em mol por mol de surfatante micelizado da espécie A
- R_A - coeficiente de partição expresso em unidade de quantidade de solvente por mol da espécie A
- C_A - concentração total expressa em mol por unidade de quantidade de solvente da espécie A
- k_a^\ddagger - constante de velocidade para o complexo ativado na fase aquosa
- m^\ddagger - concentração expressa em mol por unidade de quantidade de solvente do complexo ativado
- $\mu\theta^\ddagger$ - potencial químico padrão do complexo ativado
- γ^\ddagger - coeficiente de atividade do complexo ativado
- k_m^\ddagger - constante de velocidade para o complexo ativado na fase micelar
- C_m^\ddagger - concentração expressa em mol por unidade de quantidade de solvente do complexo ativado na fase micelar
- L_A - coeficiente de partição expresso em unidade de quantidade de solvente por mol da espécie A, considerando concentração efetiva (atividade) na fase aquosa
- L^\ddagger - coeficiente de partição expresso em unidade de quantidade de solvente por mol do complexo ativado, considerando concentração efetiva (atividade) na fase aquosa
- μ_i - potencial químico da espécie i
- m_i - concentração em mol por unidade de quantidade de solvente da espécie i na fase aquosa
- μ_r - potencial químico da espécie micelar r
- c_r - concentração em mol por unidade de quantidade de solvente da roésima espécie micelar na fase aquosa

- C_m - concentração de micelas em mol por unidade de quantidade de solvente
 N_i^r - número de moléculas da espécie i solubilizadas na roésima espécie molecular
 G_r - energia livre da roésima espécie micelar
 S_r - entropia da roésima espécie micelar
 V_r - volume da roésima espécie micelar
 \bar{G} - energia livre média das micelas
 \bar{S} - entropia média das micelas
 \bar{V} - volume médio das micelas
 \bar{N}_i - número médio de moléculas da espécie i por micela
 a_i - atividade da espécie i na fase aquosa
 a_r - atividade do contraíon r na fase aquosa
 a^\ddagger - atividade do complexo ativado na fase aquosa
 z - razão carga do contraíon/carga do surfatante
 A_T - absorbância a um dado tempo T
 A_∞ - absorbância no infinito (máxima e constante)
 E_a - energia de ativação
 ΔH^\ddagger - entalpia de ativação
 ΔS^\ddagger - entropia de ativação
 ΔG^\ddagger - energia livre de ativação
 s' - solubilidade de solutos apolares em água
 $k_{a'}$ - constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada na ausência de surfatante
 $k_{\psi_{ref}}$ - constante de velocidade de pseudo-primeira ordem em uma dada condição de referência ($m_2 = m_{2ref}$)
 m_{2ref} - concentração em mol por unidade de quantidade de solvente da espécie 2 em uma dada condição de referência
 t - tempo

1 — OBJETIVOS DO ESTUDO

Os propósitos do presente trabalho são os seguintes:

1) Estudar o processo de micelização em água dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio, brometo de dilaúridimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio a 25°, 32° e 40°C. Especificamente, isto implica na determinação da concentração micelar crítica (CMC) às três temperaturas e na obtenção de parâmetros termodinâmicos para o processo de agregação, tais como a energia livre padrão de micelização, ΔG_m° , a entalpia padrão de micelização, ΔH_m° e a entropia padrão de micelização, ΔS_m° . As técnicas experimentais envolvem principalmente medidas de tensão superficial.

2) Aplicabilidade dos três surfatantes como catalisadores para a decomposição do éster p-nitrofenildifenilfosfato em meio aquoso básico. O éster a ser estudado é um protótipo de "armas químicas" ou "gases de nervos" e de pesticidas e as micelas dos surfatantes podem ser consideradas modelos comuns de membranas. Usando métodos espectroscópi-

cos serão medidas constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) e de segunda ordem (k_2) a 15°, 25° e 35°C em soluções aquosas de NaOH e de surfatantes a várias concentrações tanto de base como de tensoativos. A partir disto, serão determinados parâmetros de ativação como a energia de ativação, E_a , a energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , a entalpia de ativação, ΔH^\ddagger e a entropia de ativação, ΔS^\ddagger .

Os resultados experimentais obtidos serão analisados em termos de eficiência catalítica e avaliados também em termos de mecanismos e modelos existentes para a catálise micelar.

2 — FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 - Introdução ao Meio Micelar

Surfatantes ou tensoativos pertencem a uma classe de compostos denominados anfifílicos. Estes compostos apresentam uma parte solúvel e outra praticamente insolúvel em água. A região hidrofílica consiste de um grupo polar ou iônico e a região hidrofóbica de uma longa cadeia de hidrocarbonetos. Estas regiões interagem de maneira independente com o meio aquoso, dado o pequeno tamanho da molécula de água em relação a estes domínios⁽¹⁾. Como resultado, as moléculas de compostos anfifílicos se orientam em um modo específico, evitando ao máximo o contato da parte hidrofóbica com a água. Em uma solução aquosa, portanto, com uma interface ar-água disponível, as moléculas se orientam de modo a constituir uma monocamada, como mostra a Figura 1(a)⁽²⁾. Em concentrações mais elevadas, as moléculas se orientam de maneira a dar origem a uma interface própria - é um processo cooperativo e resulta na formação de agregados de diversos tamanhos e formas chamados de micelas (Figura 1(b) e 1(c)). Quando a solução vem a ser mais concentrada, as micelas se orientam a grandes distâncias, formando cristais líquidos (Figura 1(d)).

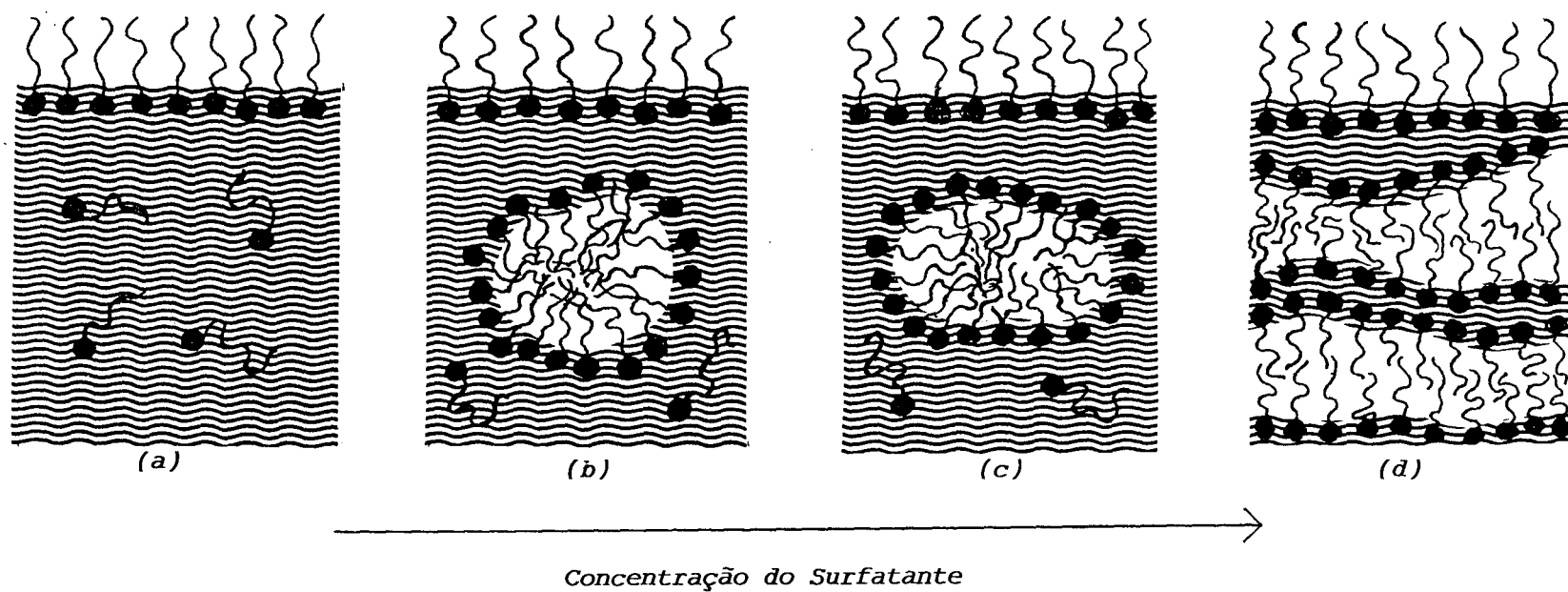


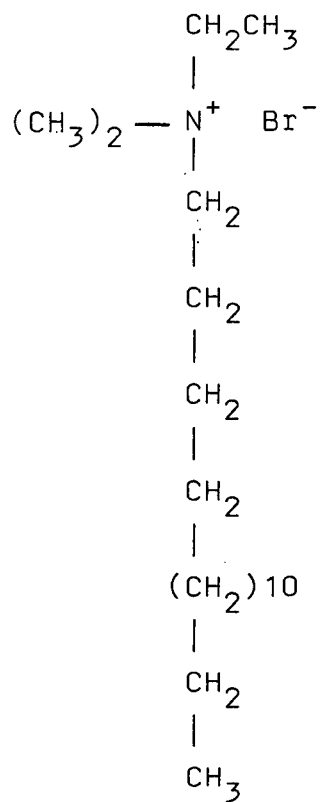
Figura 1. Comportamento típico de surfatantes em solução aquosa: (a) monocamada; (b) micelas esféricas; (c) micelas elípticas; (d) cristais líquidos.⁽²⁾

Estruturas como as micelas ocorrem na natureza. Elas são encontradas nos seres vivos, constituindo as membranas celulares, onde os surfatantes são fosfolipídeos^(1,3). É nas membranas que ocorrem vários processos físico-químicos fundamentais, como o intercâmbio ou transferência de elétrons, energia, gases e de água.

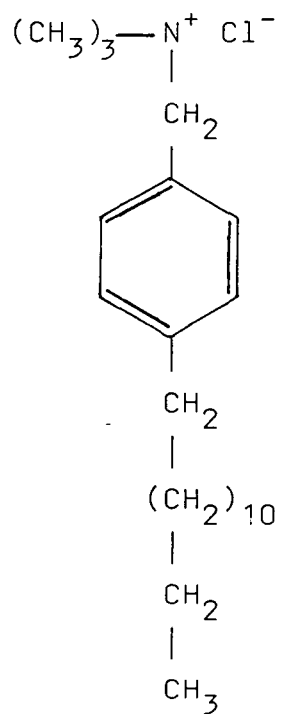
Micelas também apresentam uma variedade de aplicações industriais e tecnológicas^(4,5), muitas destas relacionadas à capacidade de solubilização que possuem. Detergência, aerossóis para a agricultura e participação em processos fotográficos são alguns exemplos. Em sistemas biológicos podem ser usadas como modelos de membranas. Apresentam também efeito catalítico sobre uma série de reações químicas.

Agregados micelares são considerados sistemas dinâmicos, com uma meia-vida na ordem de 10^{-5} segundos. O tempo de existência é bastante longo, quando comparado a processos controlados por difusão e com a meia-vida de um estado de transição ($t_{\frac{1}{2}} = 10^{-13}$ s)⁽²⁾.

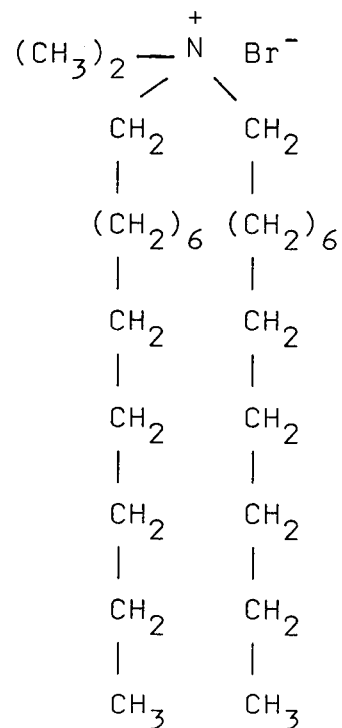
Dependendo da estrutura química da região hidrofílica, os surfatantes podem ser classificados em neutros, catiônicos, aniônicos e zwitteriônicos ou dipolares. A parte hidrofóbica geralmente contém de 8 a 20 átomos de carbono, com a possibilidade de existência de duplas ligas e ramificações, ou ainda de consistir de 2 ou mais cadeias alquílicas^(6, 8). Alguns surfatantes são apresentados na Figura 2.



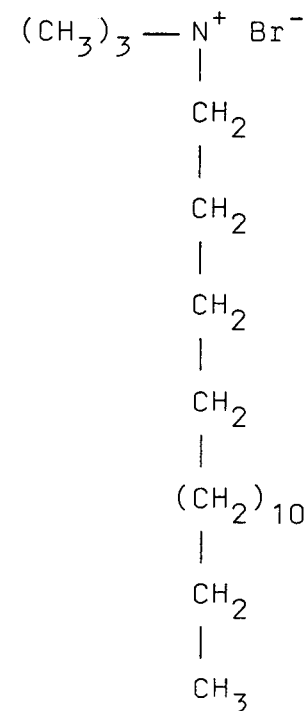
Brometo de cetildimetil-
etilamônio



Cloreto de metildode-
cilbenziltrimetilamônio



Brometo de dilaurildi-
metilamônio



CTAB
Brometo de Cetiltrime-
tiletetilamônio

Figura 2. Alguns exemplos de surfatantes catiônicos.

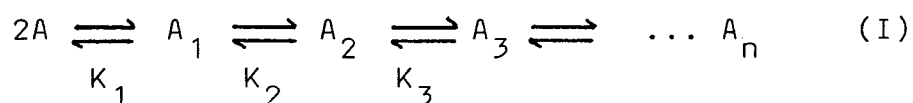
A concentração mínima de um determinado surfatante necessária para formar as micelas é denominada concentração micelar crítica (CMC)^(2,7,8). Próximo à concentração crítica, ocorrem mudanças bruscas em propriedades físicas como tensão superficial, densidade, viscosidade e outras. Este fenômeno pode ser usado para determinar experimentalmente a CMC, como mostra a Figura 3.

Os desvios provocados nas propriedades físicas evidenciam uma transição de fase. Isto suporta a idéia do processo de micelização ser visto como um equilíbrio entre fases micelar e aquosa⁽⁹⁻¹²⁾.

A concentrações menores do que a CMC, surfatantes iônicos comportam-se como eletrólitos e não iônicos como moléculas orgânicas⁽⁸⁾.

A formação de agregados é um processo espontâneo e, portanto, decorrente de um decréscimo na energia livre do sistema. O tratamento termodinâmico do processo de micelização considera, ou um equilíbrio entre fases, ou um equilíbrio químico, conforme a micela seja vista, respectivamente, ou como uma fase separada ou como uma espécie química^(6,10-12).

O tratamento termodinâmico baseado na lei de ação de massas considera a micelização como uma sequência de etapas de adição.



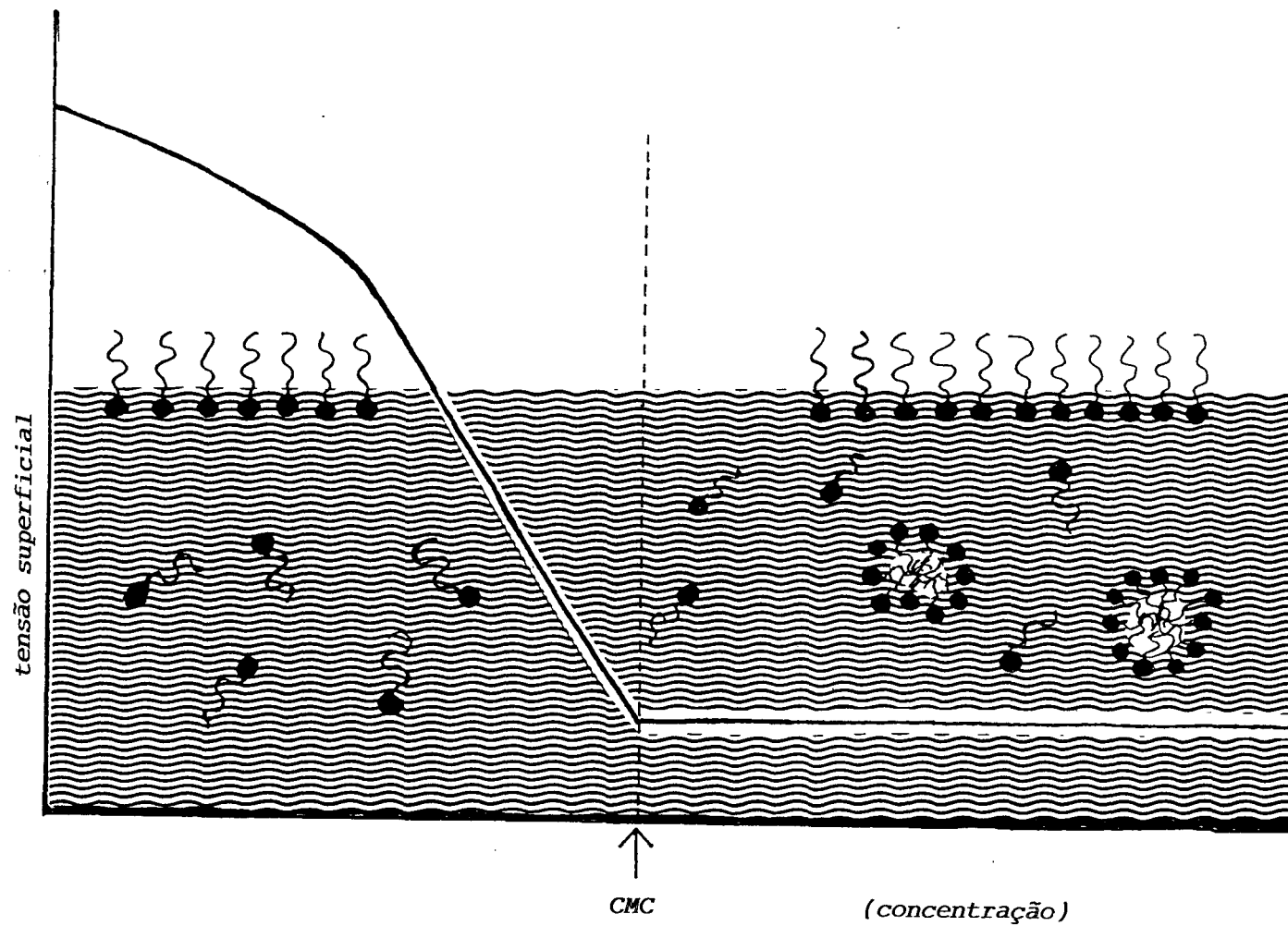


Figura 3. Dependência da tensão superficial com a concentração do surfatante para uma solução micelar aquosa. É mostrada a estrutura esquemática da solução abaixo e acima da concentração micelar crítica (CMC)⁽¹³⁾.

A espécie monomérica é representada por A, n é o número de agregação, ou número de unidades monoméricas que formam a micela e K_i é a constante de equilíbrio da etapa i. É considerado que ocorre monodispersão, ou seja, uma única espécie micelar de número de agregação n está presente, dada a impossibilidade de determinar cada constante K_i experimentalmente. Com isto a equação (I) se reduz a:



e a constante de equilíbrio é dada por:

$$K_n = \frac{[A_n]}{[A_1]^n} \quad (\text{III})$$

A energia livre para o processo é dada pela expressão:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_n \quad (\text{IV})$$

$$\Delta G^\circ = -RT \{ \ln[A_n] - n \ln[A_1] \} \quad (\text{V})$$

A energia livre de micelização por mol de monômero ΔG_m° , é dada por:

$$\Delta G_m^\circ = -RT \left\{ \frac{\ln[A_n]}{n} - \ln[A_1] \right\} \quad (\text{VI})$$

Como o primeiro termo da Eq. (VI) pode ser negligenciado em relação ao segundo ($n \approx 50 - 100$) e na CMC $[A_1] =$

CMC, tem-se:

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

Considerando a micela como uma fase separada e aplicando a condição de equilíbrio de Gibbs:

$$\mu_{\text{mic},n}^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln X_A + RT \ln \gamma_A \quad (\text{VIII})$$

onde: $\mu_{\text{mic},n}$ = potencial químico padrão do monômero em uma micela de número de agregação n .

μ_A° = potencial químico padrão do monômero na solução aquosa.

X_A = fração molar do monômero na fase aquosa

γ_A = coeficiente de atividade do monômero na fase aquosa.

A uma dada temperatura e pressão, segundo a regra das fases de Gibbs, o sistema é invariante e um único valor para X_A é permitido, e este valor é a CMC. Considerando a solução de surfatante uma solução diluída, tem-se:

$$\mu_{\text{mic},n}^\circ = \mu_A^\circ + RT \ln \text{CMC} \quad (\text{IX})$$

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

Com as simplificações assumidas, tanto no modelo de equilíbrio químico (monodispersão), como no modelo de equilíbrio entre fases (ausência do termo de mistura $RT \ln$ (fração molar de micelas) no valor de $u_{mic,n}$), a única variável medida experimentalmente é a CMC. A diferença fundamental entre os dois tratamentos está relacionada com a concentração do monômero acima da CMC⁽¹⁴⁾. No modelo de separação de fases, o equilíbrio entre micelas e monômeros existe a uma mesma concentração de surfatante não associado. No modelo da lei de ação de massas, pela aplicação da regra das fases de Gibbs, a temperatura e pressão constantes, a concentração da espécie monomérica e da espécie micelar são determinadas pela concentração total do surfatante. Acima da CMC, portanto, a concentração do monômero não é constante. Evidências experimentais mostram que existe variação na concentração do surfatante não associado acima da CMC⁽¹³⁾.

O efeito da temperatura sobre a energia livre de micelização permite determinar a contribuição da entalpia e da entropia separadamente. Usando a relação de Van't Hoff:

$$\Delta H_m^\circ = -RT^2 \frac{d \ln CMC}{dT} \quad e \quad (XI)$$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ \quad (XII)$$

A maior contribuição à energia livre de micelização é dada pela entropia de transferência da molécula de surfatante da água para a micela, como mostra a Tabela I⁽¹⁴⁾. O valor anômalo da entropia para a formação de uma estrutura or

ganizada como a micela, pode ser explicado em termos de estrutura da água^(6,11,15). Frank e Evans, em 1945, propuseram um modelo para a água líquida, estudando o comportamento de

Tabela I - TERMODINÂMICA DE MICELIZAÇÃO EM ÁGUA

tensoativo	Temp.(C)	$-\Delta G^{\circ}_m$ (kJ mol ⁻¹)	ΔH°_m (kJ mol ⁻¹)	$T\Delta S^{\circ}_m$ (kJ mol ⁻¹)
n-dodecilsulfato de sódio	25	21,1	0,38	21,5
brometo de dodeciltrimetilamonio	25	17,9	-1,4	16,5
n-undecil betaína	25	22,2	4,0	26,2
dipalmitoil lecitina	20	63,2	-	-
taurocolato de sódio	20	14,4	-1,3	13,1
taurodeoxicolato de sódio	20	15,9	-4,3	11,5

solutos apolares em solução aquosa. Dados como a solubilidade de hidrocarbonetos e parâmetros termodinâmicos como entropia e capacidade calorífica foram explicados em termos de ordenamento da água na presença destes solutos. As moléculas de água na superfície da cavidade criada por um soluto não polar rearranjam-se de maneira a regenerar as ligações por pontes de hidrogênio rompidas e, ao fazerem isto, criam um grau de ordenação maior do que aquele da água líquida, produzindo um decréscimo na entropia. O soluto é visto como ocupando os interstícios de uma rede de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio (Figura 4). A estrutura da solução é análoga àquela dos clatratos de gases nobres em água⁽¹⁶⁾. O comportamento de hidrocarbonetos é semelhante ao de surfatantes. A transferência de um hidrocarboneto do líquido puro para a

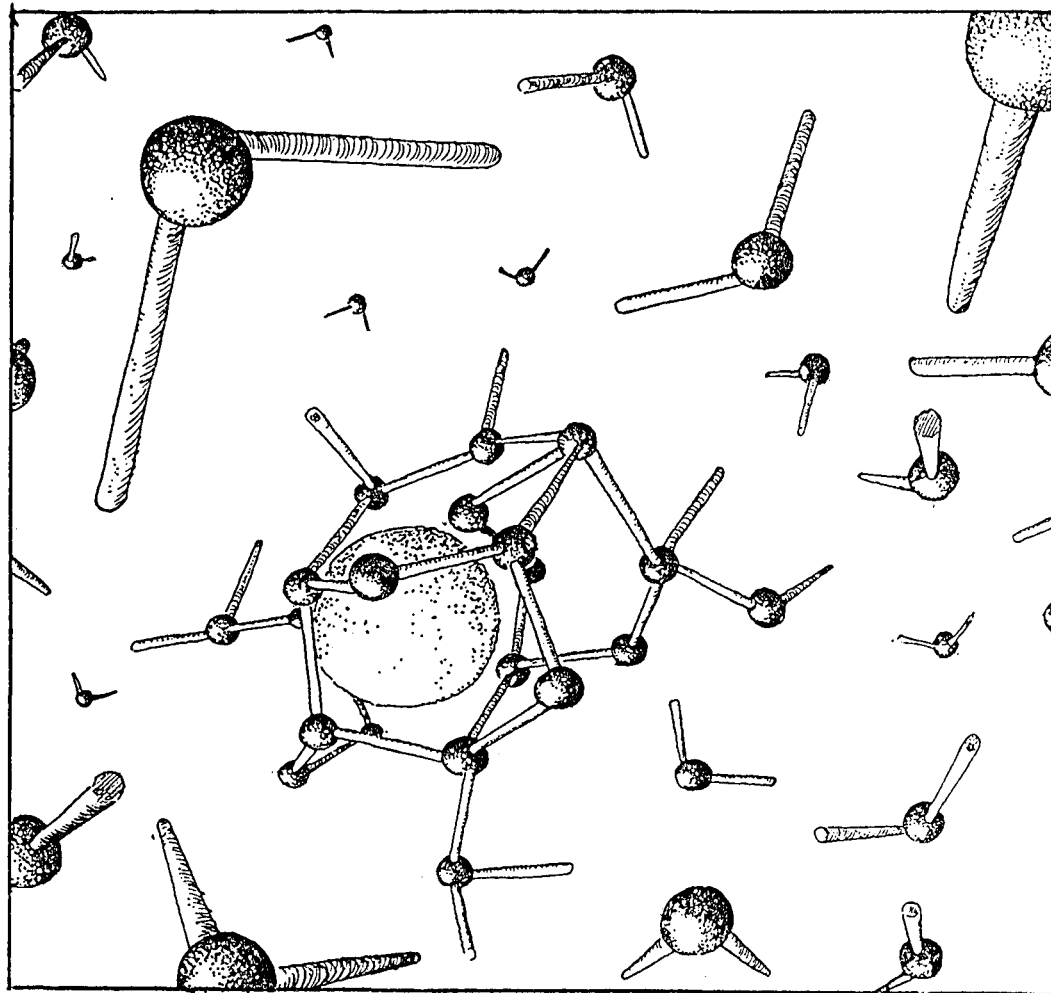


Figura 4. Representação esquemática de água líquida, mostrando uma espécie apolar no interior de uma rede de moléculas de água ligadas por pontes de $H^{(14)}$.

água é acompanhada por uma diminuição da entropia. Inversamente, a transferência de n moléculas de surfatante da água para um estado agregado resulta em um aumento da entropia do sistema. Este aumento é explicado em termos da desordem causada na água pela formação das micelas e a consequente quebra nos "icebergs" de Frank-Evans.

A agregação de grupos hidrofóbicos em meio aquoso é conhecida como efeito hidrofóbico e este efeito pode ser visto como resultado mais de uma interação desfavorável da água com a parte hidrofóbica da molécula do que propriamente de uma interação do tipo de van der Waals entre os grupos apolares^(6,11,15).

Privalov e Gill⁽¹⁷⁾, no entanto, em um artigo recente, alertam para o fato de que as conclusões obtidas para a origem do efeito hidrofóbico dependem da temperatura de análise dos parâmetros termodinâmicos. Uma análise eficiente é feita a uma temperatura em que é permitido separar a dissociação das moléculas não polares na fase líquida e sua associação com a água, isto é, sua hidratação. Com uma análise deste tipo eles concluem que o efeito hidrofóbico resulta de interações de van der Waals entre as moléculas não polares na fase líquida, o que é concordante com as interpretações dadas no início do século. Como os próprios autores comentam, o comportamento cíclico é um princípio geral na evolução da ciência e, talvez, esta interpretação seja a "próxima onda" no entendimento do efeito hidrofóbico.

A formação de micelas claramente evidencia a presença de uma força contrária a uma completa separação de fase. A estrutura dos agregados resulta de um balanço delicado entre forças de domínios espaciais diferentes^(6,7,13). Uma relacionada ao efeito hidrofóbico e, portanto, favorável ao processo de agregação e a outra relacionada as repulsões eletrostáticas entre as partes hidrofílicas, desfavorável à formação do agregado. A energia livre que acompanha a transferência de n moléculas de surfatante da água para uma micela de número de agregação n compreende estas duas forças. Pequenas variações no valor de cada uma delas são importantes e conduzem a alterações na estrutura micelar.

As interações hidrofóbicas são tanto mais eficientes quanto maior o número de carbonos e quanto mais linear e saturada for a cadeia alquílica^(6,7). As repulsões eletrostáticas são minimizadas por um aumento da força iônica (adição de sal e surfatante) e por ligações de contraíons^(6,7). No caso de surfatantes iônicos, a ligação dos contraíons resulta de uma atração elétrica à superfície micelar, da hidrofobicidade do contraíon e do espaço disponível para uma maior aproximação ao grupo iônico. Contraíons hidrofóbicos ligam-se mais eficientemente às micelas⁽¹⁸⁻²²⁾, reduzindo em maior extensão a densidade da carga micelar e estabilizando o agregado. Contraíons como o íon hidróxido estão mais afastados da superfície de micelas catiônicas, comprometendo a estabilidade do agregado. Grupos como $-\text{NH}_3^+$ em comparação com $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, favorecem uma maior aproximação do contraíon a micela, já que, neste caso, o fator estérico é

de menor importância⁽⁶⁾.

Fatores geométricos também influenciam na estrutura do agregado^(11,13). Um deles é a razão área por grupo hidrofílico e volume, a qual, para uma dada forma de agregado diminui a medida que o tamanho aumenta. Isto significa que um aumento no comprimento da cadeia alquílica conduz a uma diminuição na superfície de exposição dos grupos hidrofóbicos ao meio aquoso. Outro fator geométrico é, considerando a densidade da parte hidrofóbica na micela constante, a limitação em uma das dimensões do agregado ao comprimento de duas cadeias de hidrocarbonetos. Para evitar o contato do hidrocarboneto com a água, e considerando a mínima distância permitida para as partes hidrofílicas, micelas esféricas podem crescer a um máximo número de agregação. Qualquer aumento posterior induz a uma mudança na forma, como mostra a Figura 5.

Micelas de menor tamanho estão relacionadas a maior repulsão entre grupos de cabeça e são obtidas com surfatantes iônicos, enquanto que micelas maiores são obtidas com surfatantes não iônicos, surfatantes iônicos sob condições de elevada força iônica⁽¹³⁾, ou ainda com contraíons muito hidrofóbicos⁽²³⁾. Comparativamente, sistemas micelares com baixos valores de CMC apresentam agregados de maior tamanho do que aqueles com valores mais elevados de CMC.

A transição a micelas maiores e até a cristais líquidos é acompanhada por uma diminuição no espaço entre os grupos polares e no contato da água com as partes hidrofóbicas.

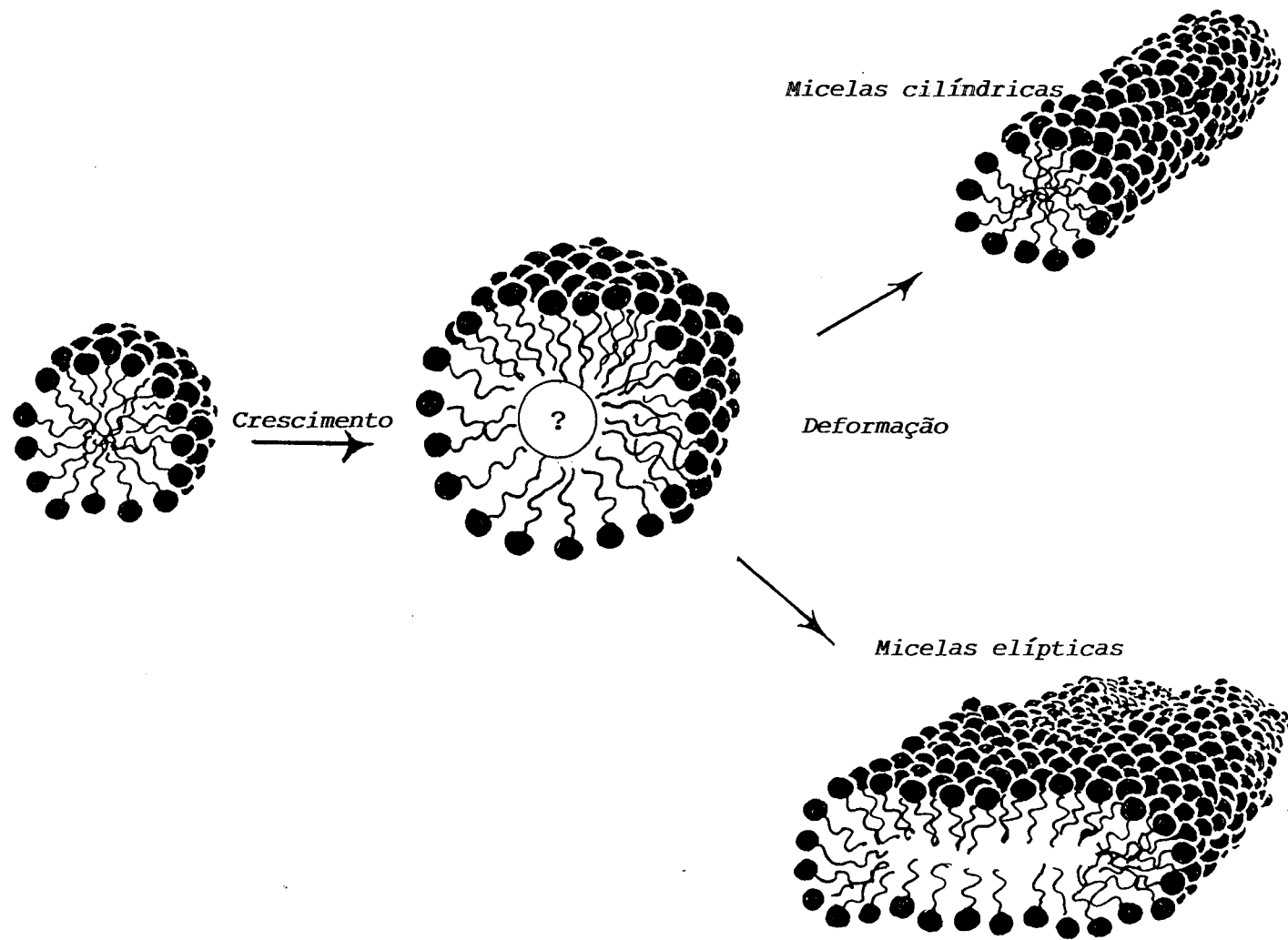


Figura 5. Limite de tamanho para uma micela esférica dada por Tanford⁽¹³⁰⁾.

cas^(16,13). A eficiência na separação da parte oleosa e da água é maior. Paralelamente há uma mudança espontânea na curvatura da interface micela-água em direção a parte oleosa. Também o grau de ionização da micela diminui com a transição a agregados maiores⁽²³⁾.

Tanto a formação de agregados (determinada pela CMC) como o tamanho e forma das micelas resultam de duas de mandas termodinâmicas diferentes e, com o exposto acima, são sensíveis a fatores como comprimento de cadeia, força iônica do meio, hidrofobicidade do contraion e estrutura do grupo iônico da molécula de surfatante. Mudanças nestes parâmetros ocasionam alterações nas propriedades do meio micelar.

A visualização da estrutura micelar depende da resolução do método empregado⁽¹³⁾. Dado um método e sua resolução, um modelo correspondente deve ser escolhido (Figura 6). Técnicas macroscópicas como viscosidade, condutividade elétrica e outras mencionadas anteriormente evidenciam uma transição, ou uma mudança na estrutura microscópica do sistema (determinação da CMC). Técnicas como espalhamento de luz são úteis para determinar tamanho e forma de micelas⁽²⁴⁾. Já a ressonância nuclear magnética permite informações a nível molecular, onde cada átomo pode ser observado individualmente⁽²⁵⁾. É a técnica de mais alta resolução espacial e conduz a um refinamento do modelo. Espectroscopia Raman e no infravermelho são usados para análise conformacional das cadeias de hidrocarbonetos⁽¹³⁾. Métodos com uso de sondas moleculares são úteis quando o meio não apresenta a propriedade espectroscópica necessária para a condução de determi-

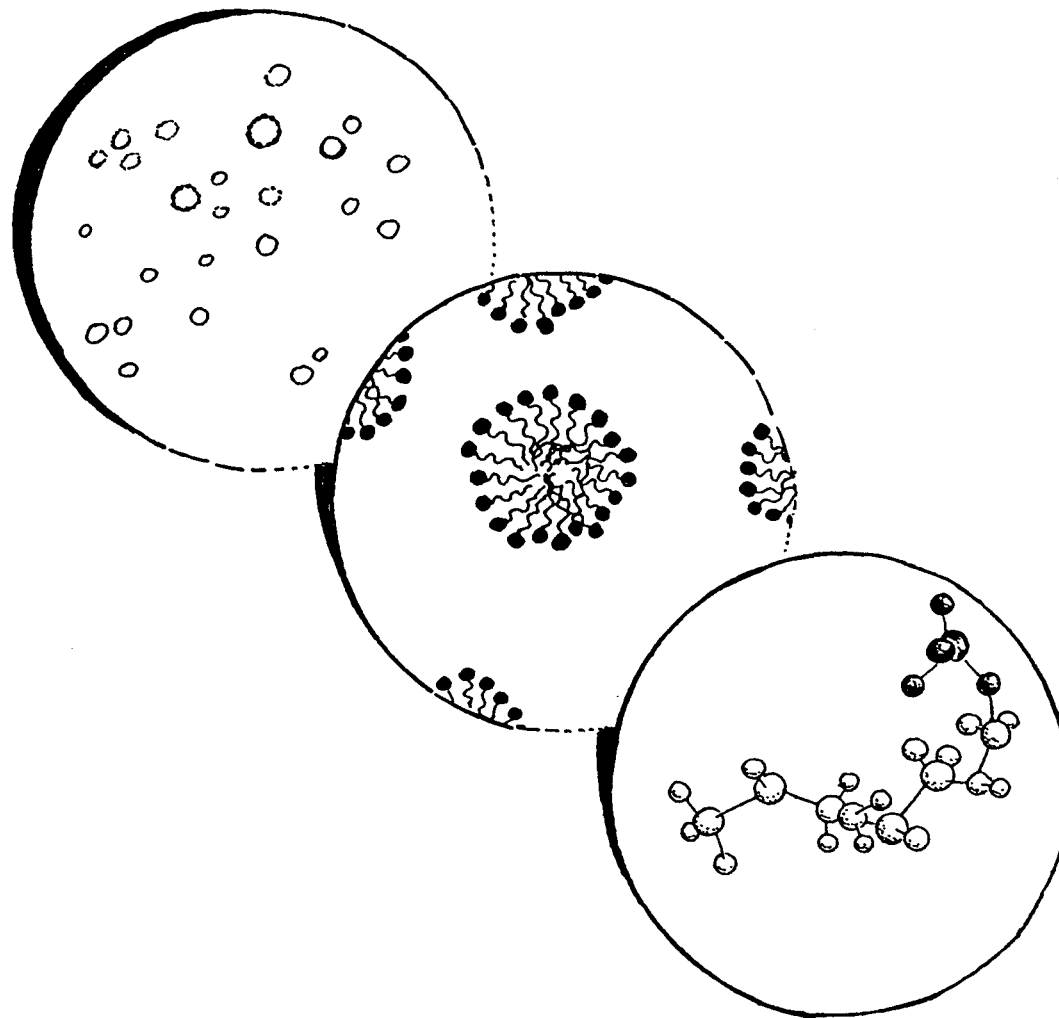


Figura 6. Diagrama mostrando o efeito da resolução espacial nos métodos experimentais⁽¹³⁾.

nado experimento. Técnicas como ressonância eletrônica, fluorescência⁽²⁶⁻²⁹⁾ e absorção no UV e visível⁽³⁰⁾ podem, deste modo, ser usados no meio micelar na presença de sondas moleculares.

Vários modelos tem sido propostos para a estrutura micelar. No entanto, nenhum deles é capaz de simular todos os diferentes comportamentos das micelas⁽³¹⁾.

A primeira estrutura micelar foi proposta por McBain⁽³²⁾, baseando-se em estudos de espalhamento de raios X. As moléculas de tensoativo eram vistas como constituindo uma dupla camada. Mais tarde este modelo foi abandonado em favor do modelo esférico de Hartley para a micela. O modelo proposto por Hartley está baseado na existência de duas fases, uma aquosa e outra micelar — é a gota de óleo em meio aquoso. Existem três regiões distintas. A parte interior, formada pela associação das cadeias alquílicas e livres de água. A parte que envolve o centro micelar, altamente ordenada, composta pela região hidrofílica e contraíons, conhecida como camada de Stern, e a região mais externa consistindo de uma camada difusa de íons chamada de camada de Gouy - -Chapman. Este modelo foi muito útil no desenvolvimento de vários modelos teóricos para a catálise micelar.

Menger⁽³²⁾, baseando-se em propriedades químicas e espectroscópicas de sondas moleculares, propôs um modelo onde ocorre uma extensiva penetração de água no interior da micela. Seu modelo difere do modelo de Hartley na distinção entre interior e superfície micelar. Para ele o núcleo, re-

gião onde existe o contato direto das cadeias de hidrocarb_onetos, não contém água e possui uma constante dielétrica semelhante a do hidrocarboneto puro, mas corresponde apenas a 15 ou 20% do volume total da micela. Fora do núcleo existe hidrocarboneto e água, onde a proporção de água aumenta próximo aos grupos iônicos. Neste modelo, a camada de Stern é melhor chamada de região de Stern, ocupando uma grande porcentagem do volume micelar. Diferente do modelo de Hartley, a região de Stern não é uma solução iônica concentrada, mas uma região com uma polaridade próxima ao metanol. Com estas conclusões, Menger justifica o efeito de concentração nas reações bimoleculares catalisadas por micelas. O efeito de solvatação da micela, próximo a superfície micelar, com uma polaridade aparente do metanol, não deve ser muito diferente do efeito de solvatação da água e daí a semelhança das constantes de velocidade na fase micelar e aquosa, conforme será visto.

Versões recentes para o modelo de Hartley são mais explícitas quanto a conformação e empacotamento das cadeias de hidrocarbonetos, como é o caso do modelo de Gruen e de Dill e Flory^(13,31).

Ionescu e colaboradores^(33,34) estudaram os efeitos de interações intermoleculares e de dinâmica molecular, usando medidas de RNM de H de soluções aquosas de CTAB na presença ou não de dimetil sulfóxido. O modelo proposto apresenta três regiões: (1) um centro rígido que contém os grupos terminais metilas (2) uma região fluida e formada por grupos metileno (3) grupos polares e correspondentes contra

íons, constituindo uma superfície relativamente rígida.

Anianson⁽³⁵⁾ estudou o movimento de protrusão dos grupos hidrofílicos (movimento de entrada e saída parcial do monômero em ângulo reto) a partir de dados sobre cinética de formação de micelas e energia de ligação hidrofóbica. Aproximadamente um terço dos grupos hidrofílicos se afastam mais do que 2Å ($1,6\text{CH}_2$) do centro micelar, originando uma superfície micelar muito dinâmica e com alto grau de rugosidade. Em termos de efeito cinético estas conclusões são também importantes. Por exemplo, um substrato que está incorporado próximo à superfície micelar pode reagir com uma espécie na solução aquosa, devido ao movimento de protrusão do monômero, sem deixar a micela.

No modelo de Fromherz⁽³⁶⁾ os surfatantes são representados por bastões. Este modelo é o resultado de regras estruturais de minimização energética aplicada ao modelo clássico da bicamada (McBain) e ao modelo da gota (Hartley). Neste modelo a orientação das moléculas de surfatantes na micela é paralela e, estão arrançados de maneira tal, que os grupos de cabeça se encontram o mais afastado possível. A repulsão eletrostática no interior do bloco é minimizada pelos contraíons. Uma das características do modelo é a presença de dois tipos de sítios, um radial e outro tangencial, sendo este último bastante exposto ao meio aquoso. Isto conduz a implicações no mecanismo de catálise micelar.

Um modelo recente é proposto por Uehara⁽³⁷⁾, baseado em experimentos de condutividade elétrica e de "méto-

dos de saltos de pressão". A estrutura resultante para surfatantes iônicos consiste de um núcleo micelar e uma camada de íons surfatantes que cobrem parcialmente este núcleo. Os íons surfatantes são adsorvidos fortemente pela micela em uma direção contrária aos monômeros que formam o núcleo micelar.

Os modelos de estrutura micelar estão representados na Figura 7.

2.2 — Efeito Catalítico do Meio Micelar

Soluções micelares apresentam a propriedade de solubilizar reagentes que não são dissolvidos em um mesmo solvente. Um dos reagentes sendo solúvel em água e o outro solúvel em solventes apolares são dispostos na interface micelar, decorrendo daí um considerável aumento na velocidade de reação. As micelas se comportam como um microambiente catalítico, comparável à catálise heterogênea e a catálise enzimática e também análogo a catálise provocada por polieletrólitos^(38,39).

A incorporação dos reagentes na interface micelar conduz a um efeito de concentração, ou seja, de maior proximidade dos reagentes na micela e também a um efeito de solvatação, responsável pela mudança na reatividade das espécies⁽³⁸⁻⁴¹⁾. A importância da concentração dos reagentes na micela é evidente, por exemplo, na hidrólise básica de éste

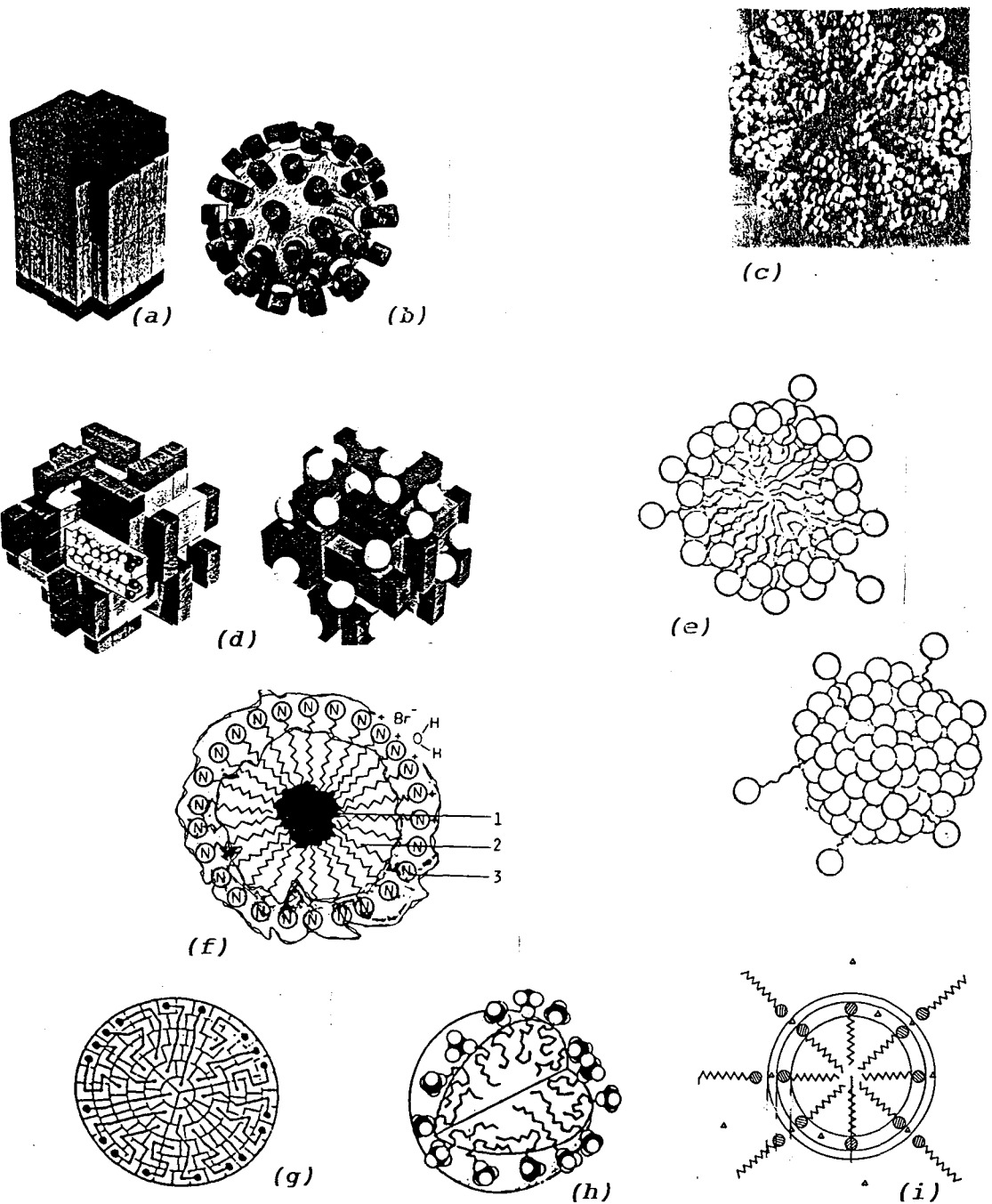


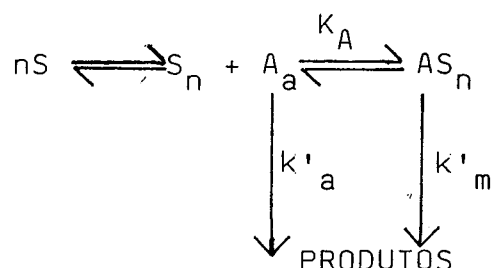
Figura 7. Diferentes modelos de estrutura micelar: (a) McBain; b) Hartley; c) micela de Menger, com extensiva penetração de água no seu interior; d) micela de Fromherz, de máxima ordenação; e) micela rugosa de Anianson; f) micela de Ionescu, com a presença de 3 regiões distintas; g) micela de Dill e Flory, onde não há sobreposição das cadeias; h) Gruen; i) Uehara^(7,13,31-37).

res de fosfato, catalisada por micelas catiônicas e inibida por micelas aniônicas^(40,42-44). Também a adição de eletrólitos altera a concentração do reagente aniônico na micela, tendendo a excluí-lo da superfície micelar e, algumas vezes, chegando a inibir completamente o efeito catalítico⁽⁴²⁻⁴⁵⁾. O máximo existente no perfil de velocidade em função da concentração do surfatante para as reações bimoleculares também é interpretado em termos de uma diluição dos contraíons reativos nas micelas, provocada pela adição do surfatante^(42,44,46).

Foi desenvolvida uma variedade de tratamentos quantitativos para o estudo do efeito catalítico provocado pelas micelas^(8,46,47). Estes tratamentos diferem no modo pelo qual mudanças no meio, como adição de surfatante ou de eletrólitos, por exemplo, podem influir sobre as concentrações dos reagentes na superfície micelar. Os modelos estudados consideram a micela como uma pseudofase, ou seja, como uma fase separada, uniformemente distribuída na solução, constituindo um meio de reação distinto do meio aquoso. Os reagentes se encontram em equilíbrio nas pseudofases micelar e aquosa e este equilíbrio não é alterado pela reação química. É considerado também que os reagentes não mudam as propriedades micelares, como por exemplo, não deslocam a CMC. A concentração do surfatante não micelizado é constante e igual em valor a CMC.

Os primeiros modelos foram baseados na analogia entre catálise enzimática e micelar e foram propostos por Menger e Portnoy⁽⁴⁸⁾ e por Berezin e Martinek⁽⁴⁹⁾.

O modelo de Menger e Portnoy é válido para catálise de reações unimoleculares e seu tratamento cinético é ilustrado no Esquema 1 :



Esquema 1

No Esquema 1, k'_a e k'_m são, respectivamente, a constante de velocidade de primeira ordem do substrato A em água e do substrato incorporado na micela, AS_n . A constante de velocidade de 1ª ordem observada, k'_ψ é dada por:

$$k'_\psi = \frac{k'_a + k'_m K_A C}{1 + K_A C} \quad (\text{XIII})$$

$$C = C_T - \text{CMC} \quad (\text{XIV})$$

A concentração do surfatante micelizado (C) é a diferença entre a concentração total do surfatante (C_T) e a CMC. A equação XIII é semelhante a equação de Michaelis-Menten para a cinética enzimática. O valor da constante de velocidade na fase micelar (k'_m) e da constante de ligação K_A podem ser facilmente encontrados por rearranjo da equação XIII. A curva de velocidade apresenta um patamar e o valor da constante de velocidade k'_ψ neste patamar é considere

rado como sendo o valor da constante de velocidade na fase micelar, k'_m ($k'_a = 0$ e $K_A C \gg 1$).

No caso de reações unimoleculares o efeito catalítico é um efeito de solvatação e k'_m é sempre maior do que k'_a .

Berezin e Martinek⁽⁴⁹⁾ propuseram um modelo para reações bimoleculares onde consideram a incorporação de ambos os reagentes pela micela, e esta incorporação é representada pelos coeficientes de partição P_A e P_B e pelas constantes de ligação K_A e K_B expressos por:

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

$$P_B = B_m/B_b \quad (\text{XVI})$$

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

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

onde A e B são os reagentes e \bar{V} é o volume molar do surfactante. O índice m refere-se a fase micelar e o índice a, à fase aquosa.

A velocidade de reação, dada pela soma das velocidades nas fases micelar e aquosa, é expressa por:

$$v = k_2 A_t B_t = k_m A_m B_m C \bar{V} + k_a A_a B_a (1 - C \bar{V}) \quad (\text{XIX})$$

Nesta expressão, k_2 é a constante de velocidade de segunda ordem observada, k_m e k_a são, respectivamente, as constantes de velocidade de segunda ordem na fase micelar e aquosa e o produto $C\bar{V}$ é a fração de volume micelar.

A constante de velocidade observada k_2 , usando as relações dadas em XV e XVI é expressa por:

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

Assumindo que ambos os reagentes são fortemente incorporados pela micela (P_A e $P_B \gg 1$) e que a solução micelar é diluída ($C\bar{V} \ll 1$, $K_A = P_A \bar{V}$ e $K_B = P_B \bar{V}$), a equação (XX) pode ser simplificada por:

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

A partir de algumas transformações na equação XXI⁽⁴⁹⁾, a análise dos dados experimentais obtidos pelo gráfico $k_2 \times C$ permite determinar K_A e K_B e o valor k_m / \bar{V} . Ou ainda, se K_A e K_B forem conhecidos por experimentos independentes e se for estimado um valor para k_m / k_a , o gráfico $k_2 \times C$ pode ser calculado. Para avaliar a constante de velocidade na fase micelar a partir do valor k_m / \bar{V} , é necessário conhecer o volume molar do surfatante, que pode ser facilmente determinado⁽⁴⁹⁾. Reações de espécies polares ou iônicas geralmente ocorrem na camada de Stern e o parâmetro \bar{V} passa a ser, deste modo, um volume efetivo, correspondente

ao volume da camada de Stern. Para um surfatante como o CTAB, o volume efetivo é metade do volume total da micela. Outros surfatantes apresentam aproximadamente a mesma diferença.

A equação XXI prevê um máximo no valor de k_2 em função da concentração do surfatante e este máximo, assumindo completa incorporação do substrato pela micela, pode ser dado por:

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

A razão k_m/k_a caracteriza a mudança na reatividade das espécies, quando estas são transferidas da água para a micela e o segundo fator no lado direito da expressão corresponde ao efeito de concentração dos reagentes na micela. A determinação destes valores permite conhecer o mecanismo de ação micelar sobre a reação química.

A incorporação do íon reativo pela micela é sensível a adição de eletrólitos e isto se manifesta em uma mudança na velocidade de reação⁽⁴²⁻⁴⁵⁾. Na equação XXI, K_B não expressa esta relação de dependência. Os modelos a seguir relacionam a variação da concentração do íon reativo na micela ou com mudanças no potencial de superfície ou com uma competição a que estes íons estariam submetidos pela superfície micelar^(50,51).

No modelo de Shirahama⁽⁵⁰⁾ a distribuição dos rea

gentes A e B entre a fase micelar e aquosa é representada esquematicamente pela Figura 8.

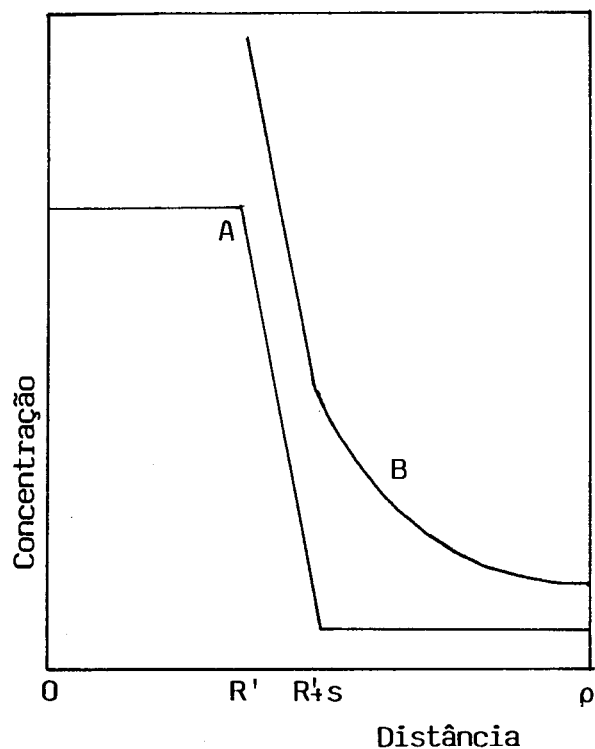


Figura 8. Representação esquemática para o perfil de concentração de A e B na micela e na região aquosa vizinha.

A representa um reagente hidrofóbico, B um reagente iônico, R' é o raio da cadeia de hidrocarbonetos, s é a espessura da região provável de ocorrer a reação, na qual está contida a camada de Stern e ρ é o raio do subsistema micelar. A velocidade de reação é mais apropriadamente definida por uma função de distribuição de velocidade.

$$v(r) = k(r) A(r) B(r) \quad (\text{XXIII})$$

Nesta equação $v(r)$ é a velocidade da reação em um elemento de volume du , $k(r)$ é a constante de velocidade e $A(r)$ e $B(r)$ são as concentrações de A e B no volume. A velocidade de reação em todo o sistema é obtida por integrar a equação XXIII sobre todo o volume V do sistema:

$$\frac{d_n}{d_t} = \int_V v(r) du \quad (\text{XXIV})$$

Considerando que a solução seja constituída por N micelas e que não ocorra interação entre as mesmas, o sistema pode ser visto como consistindo de N subsistemas de raio ρ , onde em cada subsistema a micela ocupa uma posição central. A velocidade de reação no subsistema é expressa por:

$$I = 4\pi \int_0^\rho x^2 k(x) A(x) B(x) dx, \quad (\text{XXV})$$

onde x é a distância até o centro da micela.

As concentrações de cada reagente na superfície da micela são expressas pelas relações lineares:

$$A(x) = A_m [1 - (P_A - 1)(x - R') / P_A s] \quad (\text{XXVI})$$

$$B(x) = B [1 - [1 - \exp(-(\xi - \Psi_0) / kT)] (x - R') / s], \quad (\text{XXVII})$$

onde ξ é o potencial zeta.

Substituindo estas expressões em XXV :

$$I = 4\pi k_m A_m B_m \int_{R'}^{R'+s} x^2 [1 - (P_A - 1)(x - R')/P_A s] [1 - \exp(-e(\xi - \Psi_0)/kT)(x - R')/s] dx + 4\pi k_a A_a B_a \int_{R'+s}^{\rho} x^2 dx \quad (\text{XXVIII})$$

As integrais nesta expressão representam, respectivamente, o volume de reação na fase micelar e o volume da fase aquosa. Mediante transformações adequadas, mostradas a seguir, a velocidade pode ser dada em moles por unidade de tempo e volume.

$$\frac{dc}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{I}{V_{\text{sub}}} = \frac{IN}{V} \quad (\text{XXIX})$$

$$V_{\text{sub}} = \frac{4}{3} \pi \rho^3 \quad (\text{XXX})$$

$$v = \theta_m k_m A_m B_m + \theta_a k_a A_a B_a \quad (\text{XXXI})$$

$$\theta_m = \frac{NV_m}{V} \quad (\text{XXXII})$$

$$\theta_a = \frac{NV_a}{V} \quad (\text{XXXIII})$$

A expressão XXXI é análoga a expressão dada por Berezin. Porém neste modelo a partição do íon reativo depende do potencial de superfície da micela:

$$P_B = \frac{B_m}{B_a} = \exp(-e \Psi_0/kT), \quad (\text{XXXIV})$$

onde ψ_0 é o potencial da superfície.

No caso da adição de eletrólitos o efeito inibidor na velocidade pode ser analisado da seguinte maneira. Se θ_0 é dado por:

$$\theta_0 = \frac{e\psi_0}{kT} \quad (\text{XXXV})$$

seu valor pode ser aproximado a:

$$\theta_0 = \ln C'_T + \text{constante},$$

onde C'_T é a concentração total de contraíons no sistema. Esta expressão vale quando $|\psi_0| > 100$. A constante de partição P_B é, deste modo, dada por:

$$\ln P_B = \frac{1}{C'_T} + \text{constante}. \quad (\text{XXXVI})$$

A adição de eletrólitos leva a uma variação de menos de 1% em θ_m , para uma variação correspondente de 40 mV em ψ_0 . Portanto, a inibição causada pela adição de eletrólitos, a partir da expressão XXVIII, é decorrente de uma variação em B_m , ou seja, do potencial de superfície da micela. Como θ_m é considerado praticamente constante, isto significa dizer que o volume efetivo de reação é o mesmo, independente da concentração de eletrólito adicionado.

O modelo de Shirahama, baseado em teoria eletros-

tática, negligencia a natureza dos íons, ou seja, não considera interações não eletrostáticas entre os íons e a micela. Não é relacionado, portanto, o efeito inibidor com a natureza do sal.

No modelo de troca iônica as interações específicas íon-micela são dadas por uma constante de troca iônica⁽⁵¹⁾. A fundamentação do modelo é dada pela teoria de Stigter⁽⁵²⁾ para a estrutura micelar.

A competição de íons reativos e inertes pela superfície da micela foi conhecida já nos primeiros estudos de efeito micelar sobre a velocidade de reação, evidenciando que os íons se comportam especificamente em relação a superfície micelar. Íons com alta densidade de carga como o hidróxido ou o fluoreto competem menos favoravelmente pela superfície da micela do que íons com baixa densidade de carga como o brometo, nitrato ou tosilato⁽⁴²⁻⁴⁵⁾. Estes íons são, portanto, mais eficientes em inibir reações do OH^- ou F^- na presença de micelas catiônicas. Romsted buscou um modelo que quantificasse estes resultados. A distribuição do íon reativo dada por ele é baseada em um modelo estrutural de micela desenvolvido por Stigter.

No modelo de Stigter a camada de Stern contém n grupos de cabeça e $(1 - \alpha)_n$ contraíons. Os remanescentes α_n contraíons estão dispersos na camada difusa de Gouy-Chapman. A presença dos contraíons na camada de Stern é dada por um potencial de adsorção específico $\Delta\mu^\circ (\Delta\mu^\circ = \mu_m^\circ - \mu_a^\circ)$. Surfactantes como o sulfato dodecil de sódio e o cloreto de dode-

cilamônio não mostraram variações de seus potenciais de adsorção específicos com a adição de NaCl, como mostra a Figura 9.

Em acordo com os resultados de Stigter, Romsted conclui que as concentrações dos contraíons na camada de Stern dependem unicamente dos seus potenciais de adsorção específicos e, portanto, independem da força iônica do meio mas sim, das concentrações dos íons na solução. Com isto, ele propõe o conceito de uma camada de Stern saturada com contraíons. O grau de ionização α é uma medida da concentração dos contraíons na superfície da micela e é assumido como independente da natureza dos contraíons e da força iônica do meio. Seu valor varia entre 0,1 e 0,3. A concentração de contraíons I e X na camada de Stern pode ser expressa matematicamente por:

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

onde I representa o contraíon reativo e X o contraíon não reativo, β é o grau de ligação dos contraíons ($\beta = 1-\alpha$) e S é a densidade molar da micela ($S = \frac{1}{V}$).

As concentrações relativas dos contraíons são dadas pela constante de troca iônica K , expressa por:

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

A velocidade no volume total de solução é dada por:

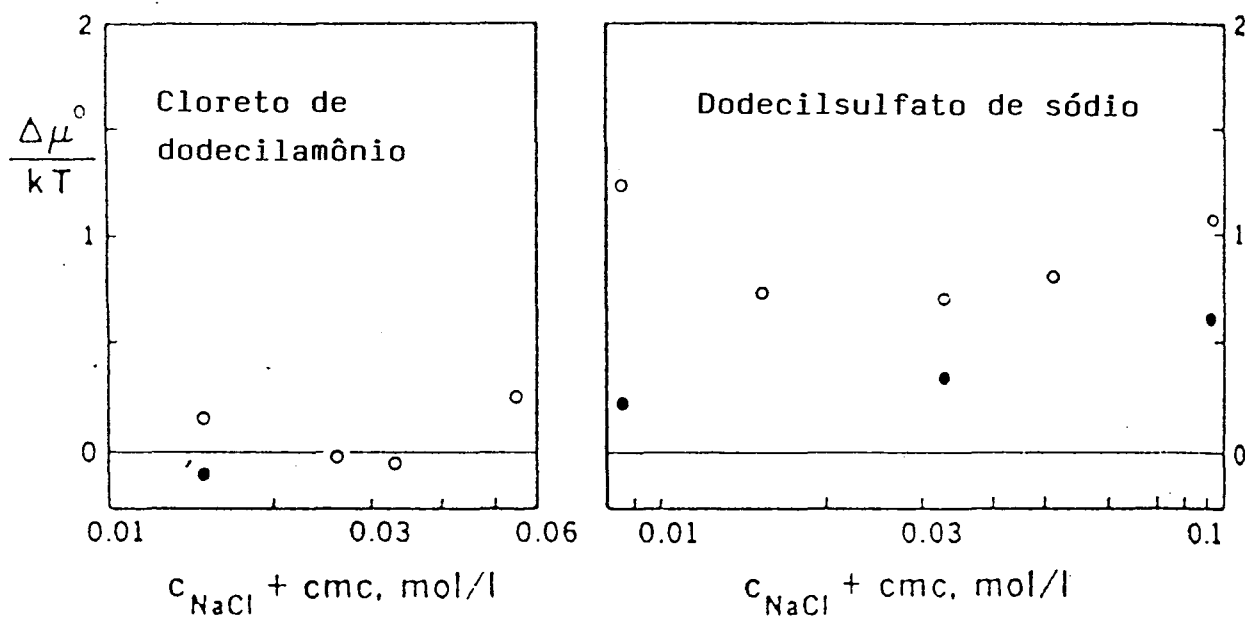


Figura 9. Potencial de adsorção específico de contraíons, $\Delta\mu^{\circ}$, na camada de Stern de micelas em soluções aquosas de cloreto de sódio versus força iônica a 25°C: círculos abertos, carga micelar derivada de medidas de eletroforese; círculos fechados, carga micelar derivada de medidas de condutividade⁽⁵²⁾.

$$v = k_2 A_t I_t = k_m A_m I_m C \bar{V} + k_a A_a I_a (1 - C \bar{V}) \quad (\text{XXXIX})$$

A constante de velocidade de segunda ordem observada é a seguinte:

$$k_2 = \frac{k_m \beta S K_A C}{[K_A C + 1][I_t + X_t K]} + \frac{k_a}{[K_A C + 1]} \quad (\text{XL})$$

Quando o único contraíon presente no sistema micelar é o contraíon reativo ($X_t = 0$ e $I_t = C_t$), a expressão para k_ψ ($k_\psi = k_2 C_t$) reduz-se a:

$$k_\psi = \frac{k_m \beta S K_A C + k_a C}{[1 + K_A C]} \quad (\text{XLI})$$

Esta expressão é análoga à relação de Michaelis-Menten para catálise enzimática e prediz um platô para a velocidade a concentrações elevadas de surfatante.

O modelo de troca iônica foi aplicado a vários sistemas de estudo por Quina e Chaimovich⁽⁵³⁾. Um sistema interessante a analisar é a incorporação de um contraíon reativo pela micela na presença de um contraíon não reativo. A solução contém o tensoativo, o contraíon reativo e o sal. As concentrações destas espécies são dadas, respectivamente, por $|CY|_T$, $|BX|_T$ e $|BY|_T$. As seguintes equações são desenvolvidas:

$$C_t = |CY|_T = C + \text{CMC} \quad (\text{XLII})$$

$$Y_T = |CY|_T + |BY|_T = Y'_m + Y_a \quad (\text{XLIII})$$

$$Y_a = \text{CMC} + \alpha C + |BY|_T + X'_m \quad (\text{XLIV})$$

$$Y'_m = C(1 - \alpha) - X'_m \quad (\text{XLV})$$

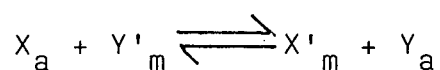
$$|BX|_T = X_T = X_a + X'_m \quad (\text{XLVI})$$

$$X'_m + Y'_m = (1 - \alpha) C \quad (\text{XLVII})$$

As concentrações analíticas X'_m e Y'_m podem ser relacionadas às concentrações locais X_m e Y_m na pseudofase micelar pela equação XLVIII :

$$X_m = \frac{X'_m}{C\bar{V}} \quad (\text{XLVIII})$$

Usando as equações acima na expressão da constante de troca iônica K , correspondente a um equilíbrio do tipo:



tem-se:

$$K = \frac{X'_m}{(X_T - X'_m)} \frac{\alpha C + \text{CMC} + X'_m + |BY|_T}{(1-\alpha)C - X'_m} \quad (\text{XLIX})$$

A elevadas concentrações de tensoativo a razão $\frac{X'_m}{X_a}$ tende a um valor limite dado pela expressão:

$$\frac{X'_m}{X_a} = \frac{K(1-\alpha)}{\alpha} \quad (L)$$

As Figuras 10(a), (b) e (c) mostram, respectivamente, a dependência de X'_m com K , a dependência de X'_m/X_T com X_T e o comportamento de $\frac{X'_m}{C}$ com o aumento da concentração do surfatante, representando, neste caso, a diluição que ocorre com o contração reativo na fase micelar.

Para uma reação bimolecular de um substrato S e um íon reativo x , a expressão para k_ψ é dada por:

$$k_\psi = k_a X_a (S_a/S_T) + k_m X_m (S'_m/S_T), \quad (LI)$$

ou ainda por:

$$k_\psi = \frac{X_T [(k_m/V)(K_S K)(Y'_m/Y_a) + k_a]}{(1 + K_S C)[1 + K(Y'_m/Y_a)]} \quad (LII)$$

A relação k_ψ e X_T é dada na Figura 11 a várias concentrações de surfatante e vários valores de K .

Os modelos apresentados consideram k_m independente de alterações no meio micelar (adição de surfatante, sal, etc ...). Shirahama, com um modelo modificado, propõe a possibilidade de k_m conter um termo Z_i e ψ_0 , se a estabilização relativa do estado de transição é dependente do potencial de superfície ψ_0 . Neste caso, Z_i é a carga do estado de

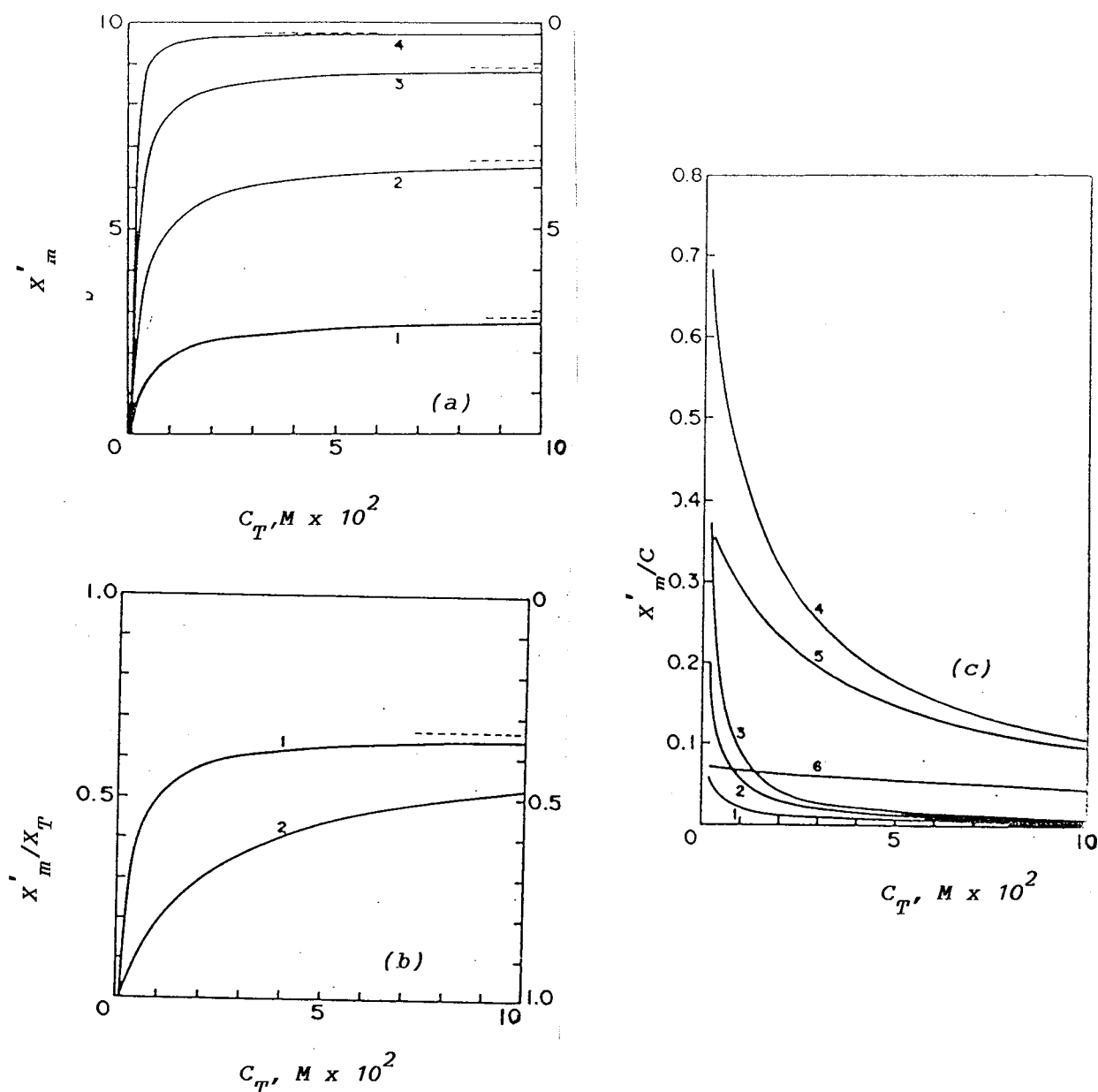


Figura 10. Valores calculados pelo modelo de troca iônica para o sistema de estudo mencionado. Os valores limites para elevadas concentrações de tensoativo são indicados pelas linhas tracejadas.
 (a) Dependência de X'_m com K ; $X_T = 10^{-3} M$, $|BY|_T = 0$. Os valores de K são 0,10 (curva 1), 0,50 (curva 2), 2,00 (curva 3) e 10,00 (curva 4). (b) Dependência de X'_m/X_T com X_T ; $K = 0,50$, $|BY|_T = 0$. Curva 1, $X_T = 10^{-3} M$; curva 2, $X_T = 0,020M$.
 (c) X'_m/C versus $C_{T'}$. Curvas 1-3: $|BY|_T = 0$, $X_T = 10^{-3} M$. Os valores de K são 0,10 (curva 1), 0,50 (curva 2) e 2,0 (curva 3). Curvas 4-6: $K = 0,50$, $X_T = 0,020M$. Os valores de $|BY|_T$ são: $0M$ (curva 4), $10^{-2}M$ (curva 5), e $10^{-1}M$ (curva 6). (53)

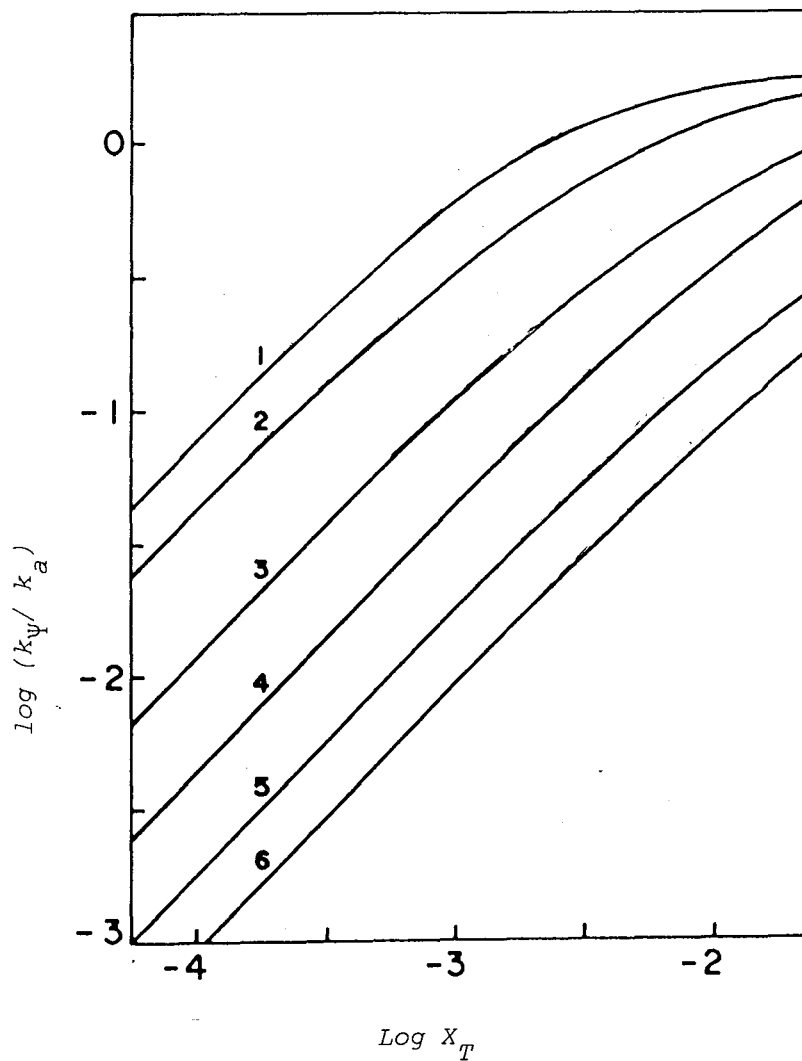


Figura 11. Dependência de $\log(k_{\Psi}/k_a)$ com $\log X_T$. $K_S = 3 \times 10^3 M^{-1}$, $|BY|_T = 0$. Os valores de C_T são $3 \times 10^{-3} M$ (curvas 1-3), $0,04 M$ (curvas 4 e 5) e $0,08 M$ (curva 6). Os valores de K são $2,00$ (curva 1), $0,50$ (curva 2 e 4) e $0,10$ (curvas 3, 5 e 6)⁽⁵³⁾.

transição em relação aos reagentes⁽⁵⁴⁾. Romsted, a partir da constância na diferença entre potencial de Stern e potencial zeta dado por Stigter, conclui que ambos os reagentes e o estado de transição experimentam um potencial invariante com o aumento da concentração de contraíons⁽⁵¹⁾.

O modelo mais usado para avaliar os dados experimentais é o modelo da troca iônica, conhecido por PPIEM (pseudophase ion-exchange model). Apesar de corresponder a muitos sistemas de estudo, o modelo apresenta alguns problemas^(39,55-57). a) Valores medidos de β não são independentes da natureza do contraíon e para ânions muito hidrofílicos β é igual a 0,5. b) O perfil de velocidade calculado pode apresentar mais de uma combinação dos vários parâmetros como β e K . c) O modelo falha em determinadas situações onde o contraíon é muito hidrofílico, como o íon hidroxila e fluoreto.

Em sistemas onde existe apenas o contraíon reativo o modelo prevê que quando houver completa incorporação do substrato a velocidade de reação passa a ser constante. Este comportamento é encontrado para reações com íons como o CN^- e Br^- . No entanto, quando o íon reativo é OH^- ou F^- , a velocidade de reação aumenta com o aumento de concentração do contraíon ou do surfatante, mesmo que o substrato esteja completamente incorporado à micela. Sistemas onde o contraíon do surfatante não é o contraíon reativo também diferem do comportamento esperado pelo modelo a partir de determinada concentração do nucleófilo.

O aumento inesperado na velocidade passa a ser ex

plicado em termos de um aumento em β ⁽⁵⁵⁻⁶⁰⁾ ou na possibilidade de existência de um caminho de reação adicional decorrente do ataque do nucleófilo na fase aquosa ao substrato ligado à micela.

Um aumento na ligação dos contraíons, ou seja, um aumento em β significa considerar que a superfície da micela não é saturada com contraíons. A distribuição do contraíon reativo X^- entre as pseudofases aquosa e micelar é dado pela expressão LIII, que é semelhante a isoterma de Langmuir, onde K'_M é a constante de ligação:

$$K'_M = \frac{X'_m}{X_a (C - X_m)} \quad (\text{LIII})$$

A Figura (12) mostra a variação da neutralização da carga micelar, β , com a concentração do surfatante e K'_M . β varia pouco quando K'_M apresenta um valor elevado. Isto significa que β pode ser considerado aproximadamente constante para uma solução de CTABr com adição de Br^- , por exemplo, ou ainda com a adição de um ânion como o OH^- . A adição de um ânion hidrofílico pode não apresentar efeito sobre a ionização da micela de modo que o modelo da troca iônica é aplicável ⁽⁵⁶⁾.

O significado físico do aumento de β pode ser explicado em termos de crescimento das micelas. Ions hidrofílicos como OH^- ou F^- ligam-se fracamente à micela de modo que a estabilidade micelar é alcançada com baixos números de agregação, onde a repulsão eletrostática entre os grupos

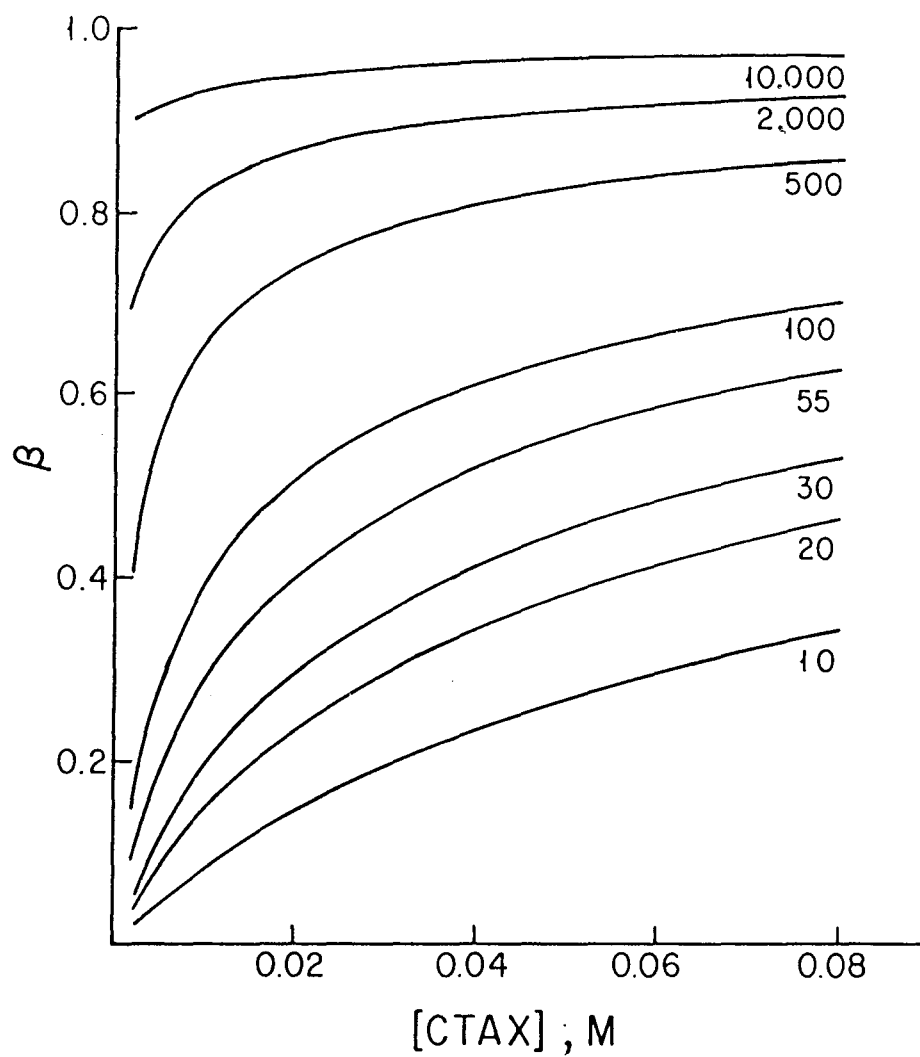


Figura 12. Variação da neutralização da carga dos grupos de ca beça, β , com a concentração do surfatante e constante de ligação do contraíon⁽⁷⁴⁾.

de cabeça é menor. Nestas condições, as micelas podem incorporar substratos hidrofóbicos mas, devido a sua baixa densidade de carga, são incapazes de ligarem fortemente os contraíons. No entanto, quando aumenta a concentração dos contraíons há diminuição na repulsão eletrostática entre os grupos de cabeça e as micelas tendem a crescer e a ligarem mais fortemente ambos substratos e contraíons. O grau de ligação, β , passa a assumir valores mais típicos de micelas iônicas (0,7 - 0,8).

Ânions muito hidrofílicos como OH^- podem não penetrar na superfície micelar de modo que sua interação com a micela exista na camada difusa de Gouy-Chapman (47,62,63). Portanto, a reação na micela pode envolver um íon OH^- na camada difusa de Gouy-Chapman, adjacente a superfície micelar. Um aumento na concentração do ânion nesta região, com o aumento da concentração total dos contraíons, provocaria uma aceleração na velocidade. Esta outra possibilidade de reação é representada na expressão LIV.

$$v = k_a A_a B_a + k_m A_m B_m + k_{a/m} A_m B_a, \quad (\text{LIV})$$

onde $k_{a/m}$ é a constante de velocidade resultante do ataque do íon hidróxido ao substrato incorporado na micela (62,63).

Ionescu e colaboradores (64-67) estudaram reações com OH^- na presença de micelas de CTABr e CTACl e verificaram que a partir de determinada concentração de OH^- o mode-

lo da troca iônica também não era mais válido. Os resultados experimentais foram explicados em termos da presença de um caminho adicional de reação, semelhante a uma catálise por transferência de fase, onde o catalisador transporta o reagente de uma fase para outra. A concentrações relativamente altas de OH^- a catálise observada estaria relacionada a uma catálise por transferência de fase e o termo $k_{a/m} A_m B_a$ seria dominante até o processo ser limitado por barreiras de difusão devido a formação de cristais líquidos. Paralelamente Anianson, com seu modelo dinâmico de micela, conclui que certos contraíons podem aumentar ou diminuir a rugosidade da superfície micelar devido a alteração que provocam no movimento de protrusão dos monômeros. Um aumento no movimento de protrusão expõe o substrato ligado ao monômero a regiões outras, além da camada de Stern⁽⁶⁷⁾.

Hall⁽⁶⁸⁾, preocupando-se em estudar sistemas onde a teoria da troca iônica falhava, propôs um modelo onde não há inclusão de um caminho adicional de reação, nem variação em β . Seu modelo é baseado na formulação de equilíbrio da teoria do estado de transição, aplicada a reações em solução. A dependência da distribuição dos reagentes e complexo ativado entre a fase aquosa e a fase micelar com a composição do meio é descrita por um tratamento termodinâmico de múltiplos equilíbrios⁽⁹⁾.

Uma maneira alternativa de expressar a velocidade de uma reação bimolecular na presença de micelas é dada por:

$$v = k_a m_A m_B + k'_m C_s^m n_A n_B, \quad (\text{LV})$$

onde m_A e m_B são as concentrações de A e B expressas por mol por unidade de quantidade de solvente, C_s^m é a concentração do surfatante micelizado em mol por unidade de quantidade de solvente e n_A e n_B são as razões molares de A e B expressas por mol de surfatante micelizado.

Os coeficientes de partição R_A , R_B e R_2 são definidos por:

$$R_A = \frac{n_A}{m_A} \quad (\text{LVI})$$

$$R_B = \frac{n_B}{m_B} \quad (\text{LVII})$$

$$R_2 = \frac{n_2}{m_2} \quad (\text{LVIII})$$

Supondo que β e 2 representam contraíons, pelo modelo PPIEM, tem-se:

$$n_B + n_2 = \beta \quad (\text{LIX})$$

$$K_{B2} = \frac{n_B m_2}{n_2 m_B}, \quad (\text{LX})$$

onde K_{B2} é a constante de troca iônica.

As concentrações totais dos reagentes são dadas por:

$$C_2 = m_2 + n_2 C_s^m \quad (\text{LXI})$$

$$C_A = m_A + n_A C_S^m \quad (\text{LXII})$$

$$C_B = m_B + n_B C_S^m \quad (\text{LXIII})$$

Considerando que as soluções são diluídas em surfatante, $R_A \approx K_A$, $R_B \approx K_B$ e $R_2 \approx K_2$, as expressões para a velocidade em sistemas com um contraíon e com dois contraíons são dadas, respectivamente, por:

$$v = k_a \left[1 + \frac{k'_m}{k_a} K_A \frac{C_S^m}{m_B} \right] m_A m_B \quad (\text{LXIV})$$

$$v = k_a \left[1 + \frac{k'_m}{k_a} K_A K_{B2} \frac{C_S^m}{m_2} \right] m_A m_B \quad (\text{LXV})$$

Supondo que a reação estudada procede via formação de um complexo ativado, a expressão para a velocidade, segundo a Teoria do Estado de Transição, é dada por:

$$v = k_a^\ddagger m^\ddagger, \quad (\text{LXVI})$$

onde k_a^\ddagger é um termo que inclui a freqüência de passagem do complexo ativado pela barreira e um coeficiente de transmissão, e m^\ddagger é a concentração do complexo ativado.

No equilíbrio, m^\ddagger é relacionado com a concentração dos reagentes pela expressão

$$\mu_A^\ominus + RT \ln m_A \gamma_A + \mu_B^\ominus + RT \ln m_B \gamma_B = \mu^{\ominus\ddagger} + RT \ln m^\ddagger \gamma^\ddagger, \quad (\text{LXVII})$$

onde μ^\ominus representa um potencial químico no estado padrão e

γ , um coeficiente de atividade. Um rearranjo da equação LXVII conduz a:

$$m^\ddagger = \exp \frac{[\mu_A^\ominus + \mu_B^\ominus - \mu^{\ominus\ddagger}]}{RT} \frac{m_A \gamma_A^{m_B} \gamma_B}{\gamma^\ddagger} \quad (\text{LXVIII}),$$

a qual, quando combinada com a equação LXVI, resulta:

$$v = \frac{k_a m_A \gamma_A^{m_B} \gamma_B}{\gamma^\ddagger}, \quad (\text{LXIX})$$

onde $k_a = k_a^\ddagger \exp \frac{[\mu_A^\ominus + \mu_B^\ominus - \mu^{\ominus\ddagger}]}{RT}$ (LXX)

Na presença de micelas a expressão para a velocidade é a seguinte:

$$v = k_a^\ddagger m^\ddagger + k_m^\ddagger C_m^\ddagger \quad (\text{LXXI})$$

Nesta expressão C_m^\ddagger é a concentração dos complexos presentes na micela, expressos por mol por unidade de quantidade de solvente e k_m^\ddagger é a constante micelar análoga a k_a^\ddagger .

Supondo que o complexo ativado esteja em equilíbrio nas duas pseudofases, o coeficiente de partição L^\ddagger é dado por:

$$L^\ddagger = \frac{C_m^\ddagger}{C_S^m m^\ddagger \gamma^\ddagger} \quad (\text{LXXII})$$

e a equação resultante para a velocidade é dada por:

$$v = k_a^\ddagger m^\ddagger \left[1 + \frac{k_m^\ddagger}{k_a^\ddagger} L C_S^m \gamma^\ddagger \right], \quad (\text{LXXIII})$$

onde $k_a^\ddagger m^\ddagger$ pode ser substituído pelas expressões LXVIII e LXX, resultando:

$$v = k_a \left[\frac{1}{\gamma^\ddagger} + \frac{k_m}{k_a^\ddagger} L^\ddagger C_S^m \right] m_A \gamma_A m_B \gamma_B \quad (\text{LXXIV})$$

O produto $m_A \gamma_A$ e $m_B \gamma_B$ são as atividades de A e B na fase aquosa e γ^\ddagger é o coeficiente de atividade do complexo ativado na fase aquosa. De maneira análoga a L^\ddagger , pode ser definida a quantidade L_B por

$$L_B = \frac{n_B}{m_B \gamma_B} \quad (\text{LXXV})$$

onde γ_B representa o efeito provocado pelas micelas sobre a espécie B na fase aquosa. O mesmo vale para o estado de transição. Se B é um contraíon, os termos usualmente empregados ligado e livre correspondem, respectivamente, a $\gamma_B \neq 1$ e $\gamma_B = 1$. As expressões LXIV e LXV são equivalentes a LXXIV quando $\gamma_A = \gamma_B = \gamma^\ddagger = 1$ e se as igualdades a seguir forem satisfeitas:

$$\frac{k'_m K_A}{k_a} \frac{\beta}{m_B} = \frac{k_m^\ddagger}{k_a} L^\ddagger \quad (\text{LXXVI})$$

$$\frac{k'_m}{k_a} K_A K_{B2} \frac{\beta}{m_2} = \frac{k_m^\ddagger}{k_a^\ddagger} L^\ddagger, \quad (\text{LXXVII})$$

ou ainda se:

$$\frac{K_A K_{B2} \beta}{L_m^\ddagger} = \text{constante} \quad (\text{LXXVIII})$$

$$\frac{K_A \beta}{m_B L_m^\ddagger} = \text{constante} \quad (\text{LXXIX})$$

O efeito da composição do meio sobre as constantes de equilíbrio K_A , K_{B2} e L_m^\ddagger ou sobre L_A , L_B e L_m^\ddagger pode ser dado por um tratamento termodinâmico aplicado a micelas de mais de um componente. Para um sistema consistindo de múltiplos equilíbrios, como o mostrado na Figura 13, o tratamento termodinâmico permite calcular as variações nas propriedades termodinâmicas em função da variação na composição do meio (9,69).

Para uma solução de c componentes ($i=1 \rightarrow c$), onde as micelas contém todos os c componentes mas não contém o solvente, o potencial químico de cada espécie i é dado por:

$$\mu_i = \mu_i^\ominus(T,P) + RT \ln m_i \gamma_i, \quad (\text{LXXX})$$

e para as roésimas espécies micelares

$$\mu_r = G_r(T,P) + RT \ln c_r \gamma_r \quad (\text{LXXXI})$$

No equilíbrio:

$$\mu_r = \sum_{i=1}^c N_i^r \mu_i, \quad (\text{LXXXII})$$

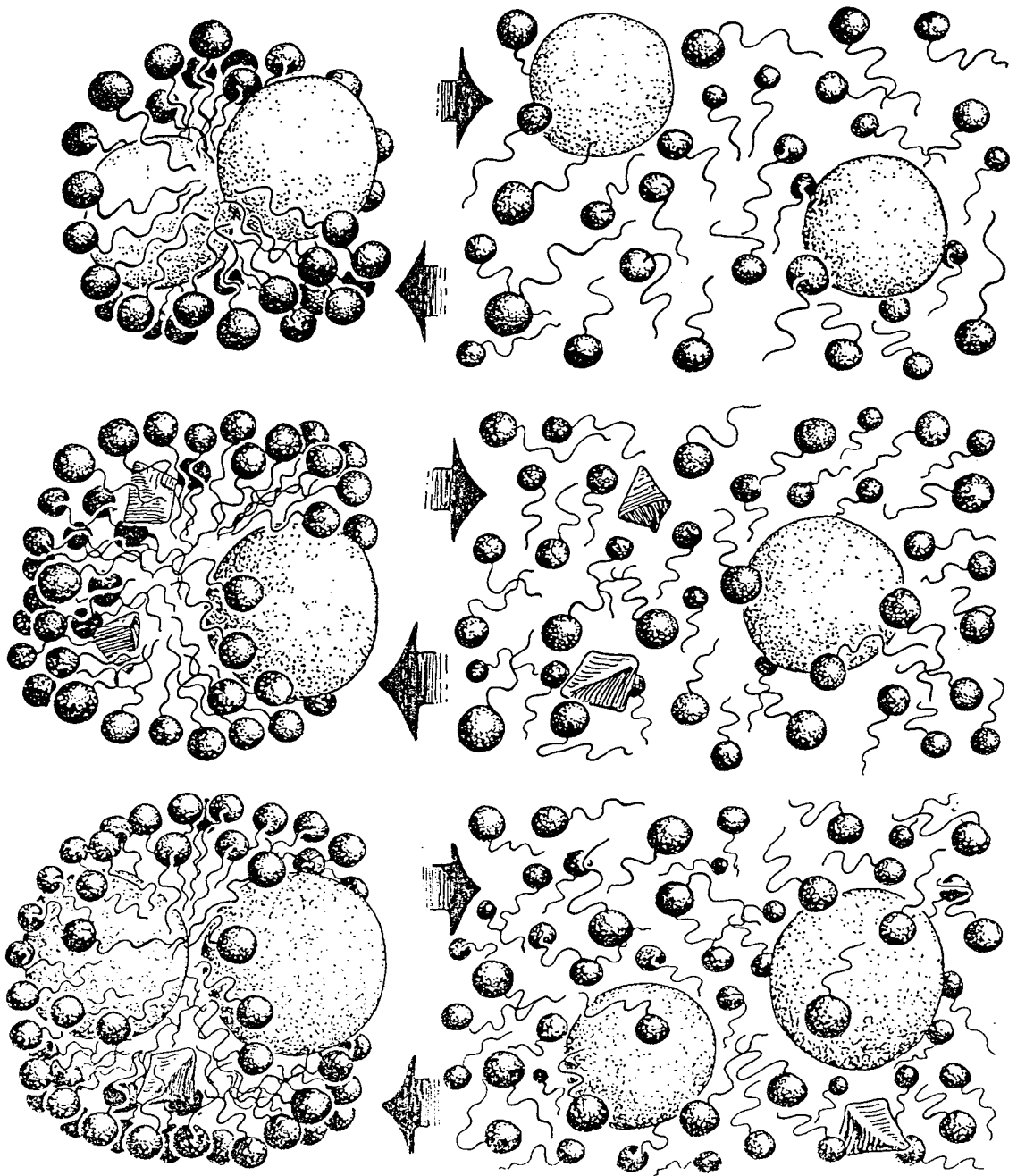


Figura 13. Diagrama mostrando um sistema micelar constituído de múltiplos equilíbrios.

onde N_i^r representa o número de moléculas dos vários componentes para a espécie micelar r .

Substituindo LXXXII em LXXXI :

$$G_r(T,P) = \sum_{i=1}^C N_i^r \mu_i - RT \ln c_r \gamma_r \quad (\text{LXXXIII})$$

Usando as relações dadas a seguir

$$\gamma_r = \frac{c_r}{c_m}, \quad (\text{LXXXIV})$$

$$\bar{G} = \sum_r G_r Y_r \quad (\text{LXXXV})$$

$$\bar{N} = \sum_r Y_r N_i^r \quad (\text{LXXXVI}),$$

e multiplicando LXXXIII por $\sum_r Y_r$ tem-se:

$$\bar{G}(T,P) = \sum_{i=1}^C \bar{N}_i \mu_i - RT \ln c_m \gamma_m \quad (\text{LXXXVII})$$

Com esta simplificação, todas as roésimas espécies são iguais e a concentração destas espécies é igual a concentração micelar, c_m . Um esquema ilustrativo é mostrado na Figura 14.

Multiplicando a expressão LXXXVIII por $\sum_r y_r$, obtém-se a relação LXXXIX

$$dG_r(T,P) = -S_r dT + V_r dP + \sum_i \mu_i dN_i^r \quad (\text{LXXXVIII})$$

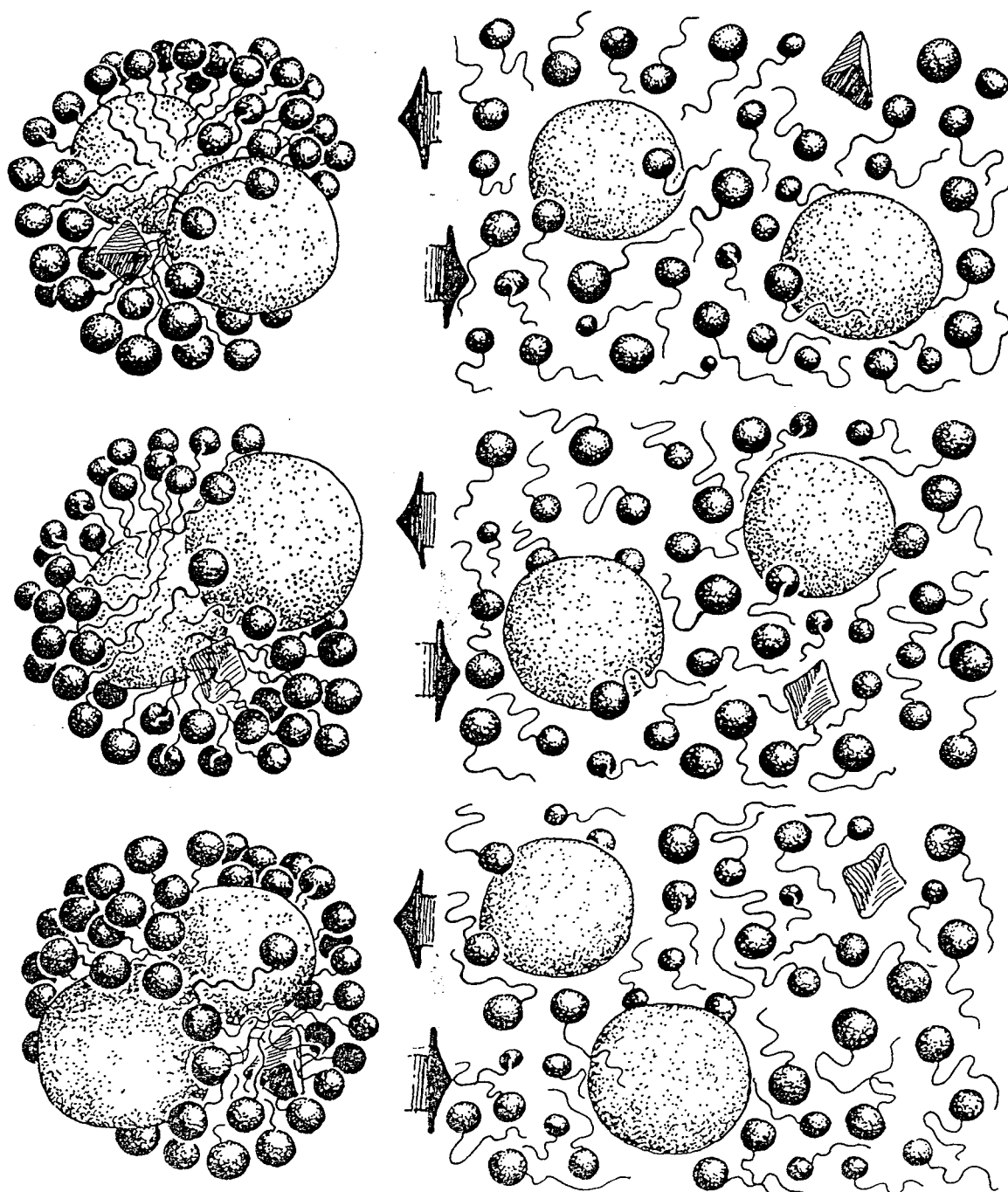


Figura 14. Diagrama mostrando um sistema micelar com número médio de constituintes micelares em equilíbrio.

$$d\bar{G}(T,P) = -\bar{S}dT + \bar{V}dP + \sum_i \bar{N}_i d\mu_i \quad (\text{LXXXIX})$$

Igualando LXXXVII e LXXXIX :

$$0 = \bar{S}dT + \bar{V}dP - \sum_{i=1}^c \bar{N}_i d\mu_i + dRT \ln C_m \gamma_m \quad (\text{XC})$$

A T e P constantes, e fazendo $\gamma_m=1$:

$$0 = \sum_{i=1}^c \bar{N}_i d\mu_i + RT d \ln C_m \quad (\text{XCI})$$

Como

$$d\mu_i = RT d \ln m_i \gamma_i, \quad (\text{XCII})$$

então:

$$d \ln C_m = \sum_i \bar{N}_i d \ln m_i \gamma_i \quad (\text{XCIII})$$

ou, fazendo $\gamma_i = 1$:

$$d \ln C_m = \sum_i \bar{N}_i d \ln m_i \quad (\text{XCIV})$$

A expressão XCIV é a equação de Gibbs-Duhem para um sistema micelar constituído de um surfatante não iônico, onde C_m representa a concentração de micelas, o somatório inclui todos os constituintes micelares, \bar{N}_i é o número médio de moléculas i por micela e γ_i é considerado igual a 1.

Quando o surfatante é iônico, em condições de baixa força iônica do meio, a T e P constantes:

$$d \ln C_m = \sum_i \bar{N}_i d \ln a_i + \sum_r \bar{N}_r d \ln a_r, \quad (\text{XCV})$$

onde a soma sobre i inclui o surfatante e espécies solubilizadas na micela e a soma sobre r inclui os contraíons. Para um sistema composto de um único surfatante, de reagentes e complexo de transição, a expressão XCV é dada por:

$$d \ln C_m = \sum_i \bar{N}_i d \ln a_i + \sum_r \bar{N}_r d \ln a_r + \bar{N}_A d \ln a_A + \bar{N}_B d \ln a_B + \bar{N}^\ddagger d \ln a^\ddagger \quad (\text{XCVI})$$

Desprezando o termo $d \ln C_m^{(9)}$ e dividindo por \bar{N}_1 , o número médio do principal constituinte micelar:

$$d \ln a_1 = - \sum_i n_i d \ln a_i - \sum_r n_r d \ln a_r - n_A d \ln a_A - n_B d \ln a_B - n^\ddagger d \ln a^\ddagger \quad (\text{XCVII})$$

A equação XCVII pode ser reescrita mediante uma transformação de Legendre:

$$d[\ln a_1 + \sum_i n_i d \ln a_i + n_A \ln a_A + n_B \ln a_B + n^\ddagger \ln a^\ddagger] = \sum_i \ln a_i dn_i + \ln a_A dn_A + \ln a_B dn_B + \ln a^\ddagger dn^\ddagger - \sum_r n_r d \ln a_r \quad (\text{XCVIII})$$

Esta expressão conduz a várias relações de Maxwell. Dentre estas, a relação XCIX é bastante útil

$$\left(\frac{\partial \ln L_A}{\partial \ln a_r} \right)_{n_i, n_A, a_s} = \left(\frac{\partial n_r}{\partial n_A} \right)_{a_r, n_i} \quad (\text{XCIX})$$

Nesta expressão n_i inclui n_B e n^\ddagger . O lado esquerdo da igualdade descreve o efeito de adicionar sal sobre L_A e o lado direito descreve o efeito da incorporação de A sobre a ligação dos contraíons. A relação para L^\ddagger é análoga a esta.

Para uma reação bimolecular a teoria do estado de transição e a teoria da troca iônica são concordantes se é válida a expressão LXXVIII, ou seja, se o termo $K_A K_{B2} / L^\ddagger m_2$ independe da concentração de surfatante e eletrólito adicionado. As concentrações elevadas de surfatantes, quando as frações molares dos reagentes e do estado de transição nas micelas são pequenas, β e K_{B2} podem ser considerados constantes. É necessário, então, conhecer a variação de K_A / L^\ddagger com m_2 , ou ainda, determinar o lado direito da equação XCIX. Neste caso, m_2 é o contraíon reativo.

Mediante teoria eletrostática pode ser calculado

$\left(\frac{\partial n_2}{\partial n} \right)_{a_2, n_i}$, onde n é o número médio de espécies solubilizadas na micela. Para aditivos neutros

$$\frac{\partial \ln K_A}{\partial \ln m_2} = \frac{-\alpha (1 - \alpha)}{z} \quad (\text{C})$$

e para aditivos de carga contrária ao surfatante

$$\frac{\partial \ln K_A}{\partial \ln m_2} = - \frac{(1 + 2\alpha)(1 - \alpha)}{z}, \quad (\text{CI})$$

onde z é a razão carga do contraíon/carga do surfatante. O mesmo vale para o estado de transição. As relações C e CI indicam que K_A diminui com o aumento da concentração do contraíon.

Para um sistema constituído de um contraíon com $z = 1$ e de um reagente neutro A, a variação de $K_A/L^\ddagger m_2$ com m_2 é dada por:

$$\frac{\partial \ln \frac{K_A}{L^\ddagger m_2}}{\partial \ln m_2} = -\alpha^2 \quad (\text{CII})$$

Esta equação mostra que para pequenos valores de α ($\approx 0,2$), $\ln \frac{K_A}{L^\ddagger m_2}$ é praticamente constante e a teoria do estado de transição e de troca iônica são concordantes.

Para um sistema onde o contraíon reativo é o único contraíon presente na solução, onde a teoria de troca iônica prevê que k_ψ independe da concentração do contraíon, a teoria de Hall prevê que k_ψ deve aumentar por uma quantidade dada por:

$$\frac{\partial \ln k_\psi}{\partial \ln m_2} = \alpha^2 \quad (\text{CIII})$$

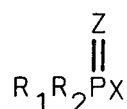
Se α é elevado, as teorias diferem substancialmente, como é o caso de reações com os íons OH^- e F^- . O mesmo vale para sistemas onde um dos contraíons está presente em excesso em relação aos demais.

Para soluções de mais alta força iônica, a equação de Gibbs-Duhén é dada mediante aplicação da teoria de soluções de Kirkwood-Buff⁽⁷⁰⁾. O tratamento é concordante com sistemas onde a concentração do contraíon reativo é bem maior do que a concentração do contraíon do surfatante.

A competição dos contraíons pela superfície micelar foi recentemente tratada por Bunton e Moffatt no modelo PBE (Poisson-Boltzmann Equation)⁽⁷¹⁻⁷³⁾. Neste modelo a ligação dos contraíons é dependente do potencial de superfície da micela, calculado pela equação de Poisson-Boltzmann. Interações não eletrostáticas ou específicas são calculadas por isothermas de Langmuir.

2.3 — Decomposição do p-nitrofenildifenil fosfato na Presença de Surfatantes

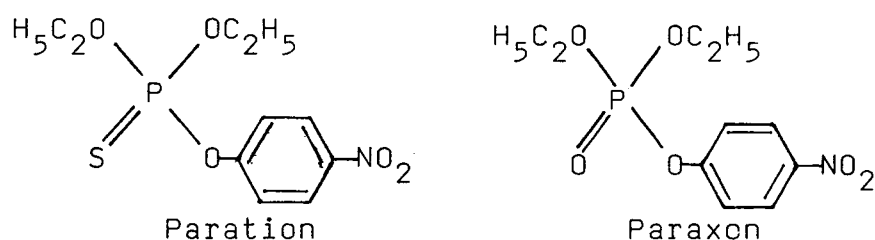
A estrutura I é a representação geral de



(I)

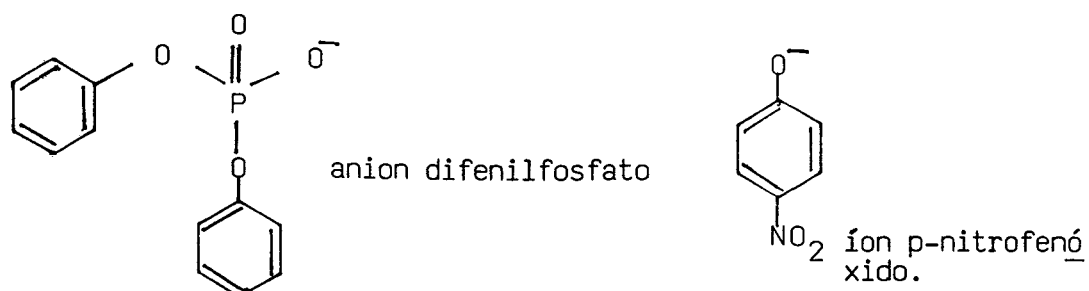
compostos tóxicos organofosforados, onde $Z = O$ ou S , R_1 e R_2 são grupos como RO , R_2N ou R (R é um radical alquil ou aril) e X é o grupo de saída como F ou o íon p-nitrofenóxido⁽⁸⁹⁾. A habilidade destes compostos em inibir enzimas como

acetilcolinesterase e interromper as funções neurológicas formam a base de sua atividade como pesticidas e agentes de guerra química. Alguns pesticidas fosforados e sulfurados mais comuns fazem parte da família do Paraxon e Paration, cujas estruturas são dadas a seguir⁽⁶⁵⁾.



A decomposição destas espécies é de considerável importância e tem atraído a atenção de muitos grupos de pesquisa. Aplicações potencialmente significantes são a limpeza de derramamentos químicos e a descontaminação de equipamentos do exército expostos a agentes de guerra química⁽⁸⁹⁾.

O triéster de fosfato p-nitrofenildifenil fosfato é um substrato modelo muito estudado para testar sistemas que aceleram a ruptura da ligação P-O de compostos organofosforados^(42-44,74-93). Micelas catiônicas decompõem o p-nitrofenildifenil fosfato em meio básico por promover o ataque nucleofílico bimolecular do íon OH^- ao éster, como ilustra a Figura 15⁽⁴²⁻⁴⁴⁾. Os produtos desta reação são o íon p-nitrofenóxido e o ânion difenilfosfato.



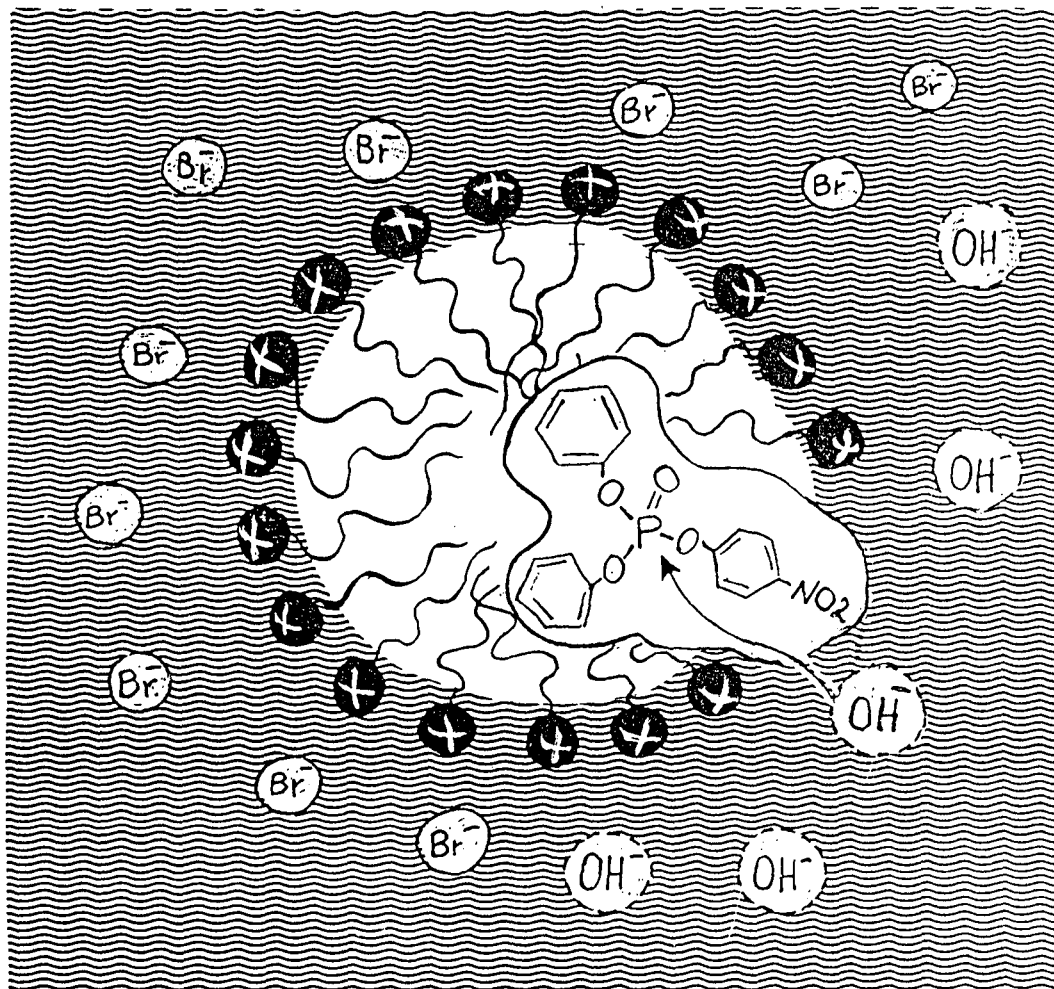
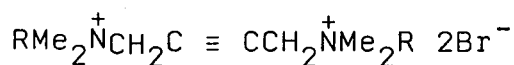
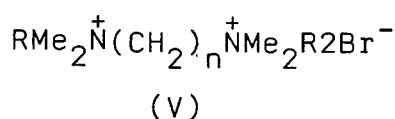
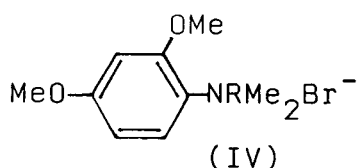
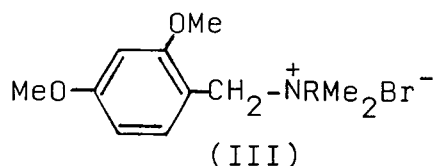
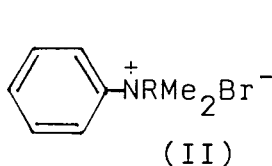


Figura 15. Possível distribuição do substrato na interface micela-
-água e mecanismo de ataque do grupo hidroxila.

Os primeiros estudos de efeito catalítico sobre a hidrólise básica do NIDIF foram feitos em micelas catiônicas de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB)⁽⁴²⁾. Micelas catiônicas de brometo de fenilcetildimetilamônio (II), de brometo de 2,4-dimetoxibenziletildimetilamônio (III) e de brometo de 2,4-dimetoxifenilcetildimetilamônio (IV)⁽⁴³⁾, como também micelas de tensoativos dicatiônicos derivados de etanoaminas, butanoaminas, hexanoaminas e butinoaminas, representados respectivamente pelos compostos (Va), (Vb), (Vc) e (VI), mostraram-se mais eficientes na ruptura da ligação P - O em relação ao CTAB devido aos valores mais baixos de CMC destes tensoativos somado à favorável interação que apresentam com o substrato.

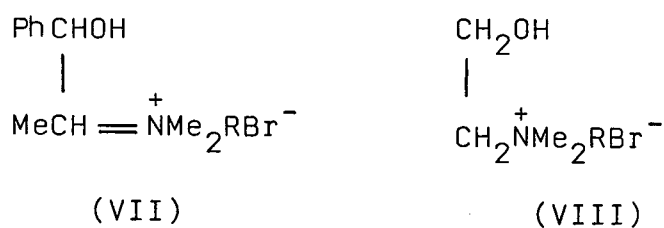


R = cetil; n = 2, 4, 6 para Va, b, c respectivamente.

Outros sistemas micelares estudados aceleram a decomposição do éster por apresentar um grupo nucleofílico quimicamente ligado ao surfatante. Neste caso as micelas são ditas micelas funcionais. Grupos reativos típicos são o imidazol, oxima, hidroxima, hidroxí ou hidroperoxí. Geralmente

estes grupos tem sua participação como nucleófilos quando ionizados. Muitas vezes a reação dos grupos funcionais com o substrato resulta em um produto pouco reativo, de modo que a regeneração do catalisador torna-se lenta. O tratamento quantitativo aplicado a micelas não funcionais é igualmente aplicável a micelas funcionais, sendo, no entanto, necessário considerar a ionização parcial do grupo potencialmente nucleofílico e, se co-micelas estiverem presentes, considerar a diluição do grupo nucleofílico na pseudofase micelar.

Surfatantes funcionalizados com o grupo hidroxil são melhores catalisadores para a decomposição do NIDIF quando comparados aos correspondentes surfatantes não funcionalizados. Micelas de brometo de 1,1-fenilhidroxipropil-2-dimetilalquil amônio (VIII) alquil = $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ⁽⁷⁴⁾ e micelas de brometo de 1-hidroxietil-2-dimetilalquil amônio (VIII, alquil = $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$)⁽⁷⁵⁾, em meio básico, atuam como micelas funcionais. Os grupos hidroxil ionizam em pH elevado ($\text{pK}_a \approx 12,7$), dando origem ao íon reativo alcóxi-do.

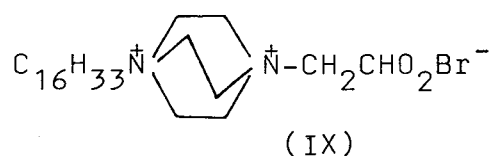


R = alquil

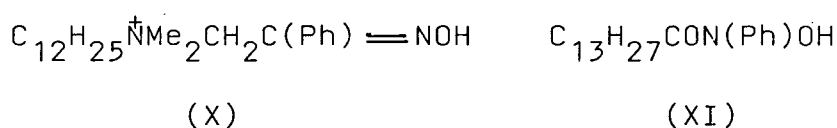
O aumento de velocidade da reação na presença de

micelas de VIII ($R = C_{16}H_{33}$) é de aproximadamente 300 vezes (75).

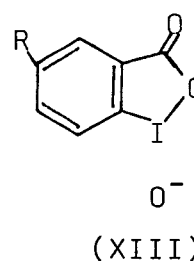
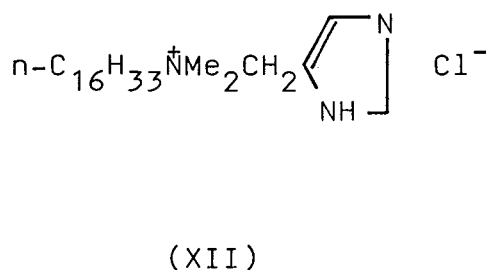
O surfatante funcionalizado (IX) decompõe o éster a um pH bem mais baixo (pH 9). A hidrólise do éster neste pH na presença de IX é 750 vezes mais rápida⁽⁷⁶⁾.

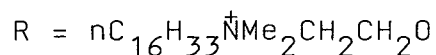


Surfatantes com os grupos funcionais oxima^(77,78) e hidroxima⁽⁷⁸⁾ ionizam a pH elevado, dando origem aos grupos reativos oximato e hidroximato. Comicelas de brometo de 2-hidroximino-2-feniletildimetildodecilamônio (X) e ácido N-fenilmiristohidroximico (XI) com CTAB são eficientes catalisadores para a decomposição do éster NIDIF.

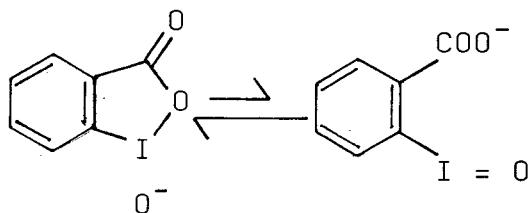


A hidrólise do éster em pH 8 é 400 vezes e 28.500 vezes mais rápida na presença, respectivamente, de micelas de cloreto de 4-imidazolilmetildimetilhexadecilamônio⁽⁷⁹⁾ e de micelas de 5-hexadecildimetil- etiloxiamônio-2-iodosobenzoato⁽⁸⁰⁾.





O grupo 1-óxido-1,2-benziodoxol-3(1H)-3(IH)-um é forma tautomérica cataliticamente ativa do grupo o-iodoso-benzoato.



O grupo o-iodosobenzoato e compostos análogos (81-83), quando solubilizados em solução aquosa de cloreto de cetiltrimetilamonio com pH geralmente 8 também funcionam como catalisadores. Neste caso, a micela não é considerada funcional. Estes grupos também são estudados em sistemas onde encontram-se ligados covalentemente a sílica⁽⁸⁴⁾, a polímeros⁽⁸⁵⁾, ou a dióxido de titânio e nylon⁽⁸⁶⁾.

Alguns surfatantes com duas cadeias alquílicas formam estruturas de bicamadas esféricas ou elípticas conhecidas como vesículas (Figura 16). Estas estruturas são permeáveis a solutos não iônicos e ligam contraíons nas superfícies interna e externa. Vesículas de brometo de dihexadecildimetilamônio (XIV)⁽⁸⁷⁾, vesículas funcionais com o grupo hidroxil como brometo de 1-hidroetil-2-metildihexadecilamônio (XV)⁽⁸⁸⁾, brometo de 1-hidroxi-etil-2-dimetilhexadecilamônio (VIII), brometo de p-hidroxibenzildimetilhexadecilamônio (XVI) comicelizada com CTAB⁽⁸⁹⁾ e vesí-

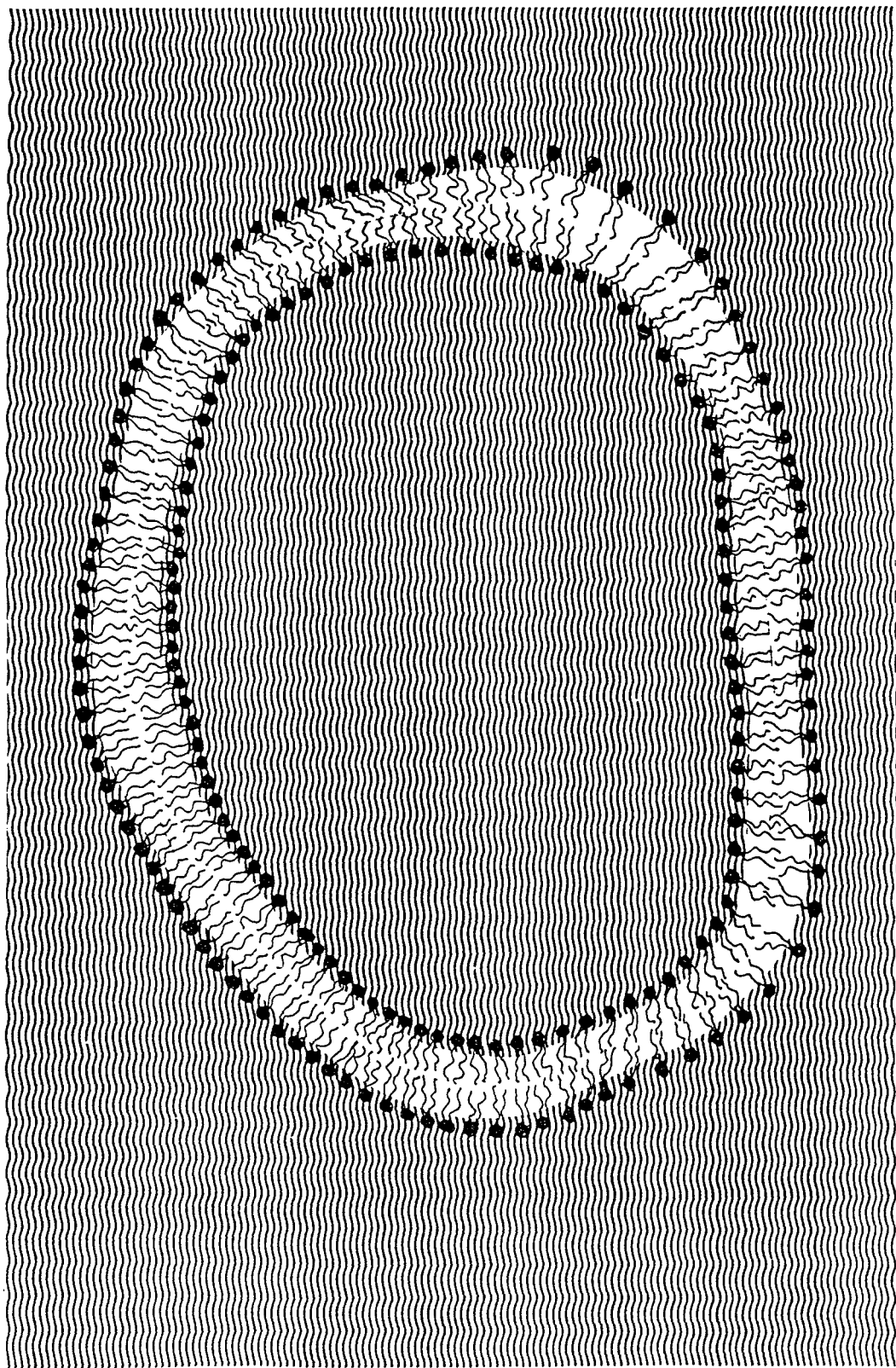
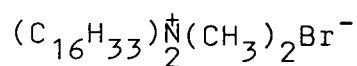
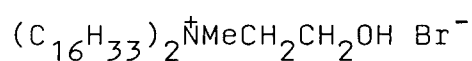


Figura 16. Representação de uma vesícula (31).

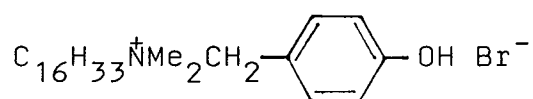
culas funcionalizadas com o grupo iodosobenzoato⁽⁹⁰⁾ catalisam a decomposição do éster. As superfícies interna e externa da vesícula constituem dois meios reacionais distintos e videnciados no processo cinético pela ordem de adição do NIDIF. Se o éster é adicionado antes do íon OH⁻, duas constantes de velocidade passam a existir, uma correspondendo a um processo rápido, atribuído a reação exovesicular e a outra, a um processo lento, atribuído a reação endovesicular. Se o substrato é adicionado à solução de NaOH, somente a reação exovesicular é observada. Neste caso, a velocidade de decomposição do substrato é maior do que a velocidade de passagem do sítio reacional exovesicular para o endovesicular.



(XIV)



(XV)



(XVI)

Os modelos cinéticos desenvolvidos para a reatividade em micelas aquosas são aplicáveis para a reação em vesículas e as causas para o aumento de velocidade têm a mesma origem. Ocorre, no entanto, incerteza no elemento de volume apropriado de reação, especialmente se a vesícula é su

ficientemente permeável para a reação ocorrer em ambas as superfícies. As constantes de velocidade observadas são maiores nas vesículas do que nas micelas normais devido a mais alta concentração dos reagentes nas vesículas.

Microemulsões, tanto quanto micelas e vesículas, catalisam a decomposição do NIDIF. As estruturas estudadas como catalisadores são dispersões de óleo na água na presença de surfatante e cosurfatante⁽⁹¹⁾. Estas dispersões se formam espontaneamente sob mistura e são constituídas por microgotas de diâmetro entre 10 e 60 nm com óleo no seu interior e estabilizadas por uma camada de surfatante e cosurfatante. A solubilidade do NIDIF é maior em microemulsões do que na água. O éster, sendo menos polar do que o reagente nucleofílico, está presente no interior da microgota, enquanto que o nucleófilo está presente na camada de Stern, mais próximo a água. O contato entre os dois, portanto, é reduzido. Eles se encontram mais diluídos na microemulsão em comparação com a micela. O resultado é um meio reacional de grande poder de solubilização do éster, mas de menor efeito sobre a velocidade da reação. Os estudos visam a uma otimização do efeito catalítico, fazendo variar o cosurfatante, como também adicionando diferentes substituintes no nucleófilo empregado, o iodosobenzoato. Os sistemas estudados consistem de microemulsões de hexadieno em água, estabilizados por cloreto de cetiltrimetilamônio e por diferentes cosurfatantes como o 1-butanol, dibutilformamida e Adogen 464⁽⁹²⁾ e de microemulsões de hexadeceno, tolueno e 4-terc-butil tolueno estabilizados em CTAB, com cosurfatantes como 1-metil-2-pirrolidinonas e 1-ciclohexil-2-pirrolidinona⁽⁹³⁾.

3 — PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — Materiais

O composto p-nitrofenildifenilfosfato foi obtido do Professor Fred Menger, da Universidade de Emory, Atlanta, Georgia, Estados Unidos.

Os surfatantes usados, brometo de cetildimetiletilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metil dodecilbenziltrimetilamônio foram fornecidos pela Chem Service, 851 Lincoln Ave., West Chester, Pa., USA.

O hidróxido de sódio foi fornecido pela Merck, Rio de Janeiro, Brasil.

A água usada para as soluções foi deionizada e bi destilada.

3.2 — Preparação das Soluções

As soluções aquosas de tensoativos usadas nas medidas de tensão superficial foram preparadas em balões voluu

métricos de 10 ml, a partir de volumes adequados de soluções estoques de brometo de dilaurildimetilamônio (0,01M), de brometo de cetildimetiletetilamônio (0,01M) e de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (0,1M).

Para o estudo cinético da hidrólise do substrato cada conjunto de soluções de um dado surfatante foram preparadas em balões de 10 ml contendo NaOH. A concentração de hidróxido de sódio variou de 0,0005M a 0,01M. A solução padrão de NaOH foi preparada a partir de pastilhas de base e água deionizada e bidestilada.

3.3 — Medidas de Tensão Superficial e Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC) e de Parâmetros Termodinâmicos de Micelização

As medidas de tensão superficial foram realizadas com um tensiômetro semi-automático Fischer Modelo 21. Para cada conjunto de soluções de um determinado surfatante foram realizadas medidas a 25, 32 e 40°C. As soluções foram mantidas em banho termostaticado, com controle automático de temperatura de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ de precisão por trinta minutos na temperatura desejada antes do início das leituras. A seguir, cada solução foi transferida para uma placa de Petri, com aproximadamente 5 cm de diâmetro, colocada em recipiente termostaticado. As medidas foram realizadas com um anel de platina-irídio com 5,980 cm de circunferência média. Para um certo conjunto de soluções

a uma dada temperatura foi feita a calibração do aparelho com água deionizada e bidestilada.

As medidas foram realizadas em ordem crescente de concentração do surfatante a uma dada temperatura. Para cada solução foram feitas três leituras e a média aritmética dos valores obtidos foi usada para a determinação da CMC.

As concentrações micelares dos surfatantes em solução aquosa nas temperaturas de 25, 32 e 40°C correspondem aos respectivos pontos de inflexão nas curvas dos gráficos de tensão superficial versus concentração^(2,8,10).

Em uma dada temperatura, a energia livre de micelização, ΔG_m° , e a CMC estão relacionadas pela equação:

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

A entalpia de micelização, ΔH_m° , em torno de uma dada temperatura T, é dada pela relação de Van't Hoff:

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

A partir desta equação, a entalpia de micelização corresponde ao produto de R pelo coeficiente angular da reta obtida pelo gráfico do logaritmo da CMC versus o inverso da temperatura.

A entropia de micelização, a uma dada temperatura, é dada pela relação:

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

3.4 — Medidas Cinéticas e Determinação de Constantes de Velocidade e de Parâmetros de Ativação

A hidrólise do substrato foi estudada espectrofotometricamente medindo a velocidade de formação do íon p-nitrofenóxi^o a 4030 Å. Foi usado um espectrômetro Varian DMS 80 com controle de temperatura para o compartimento de porta-cubetas. Um volume de 3 ml de cada solução de estudo foi colocado na cubeta e, após atingido o equilíbrio térmico, 10 ml do substrato foi introduzido com uma microseringa, sob agitação. A formação do íon p-nitrofenóxi^o se manifestou pelo aparecimento de uma cor amarela e pelo aumento da absorbância com o decorrer do tempo (A_T), até um valor máximo constante (A_∞).

A decomposição do NIDIF ocorre na presença de excesso de íon hidróxi^o. Sendo assim, a constante de velocidade observada, k_ψ , é uma constante de pseudo-primeira ordem. Para cada reação, k_ψ foi determinada a partir do gráfico de $\log(A_\infty - A_T)$ versus o tempo de reação. A Figura 17 ilustra um resultado típico para a determinação da constante de velocidade k_ψ para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH (0,001M) e de brometo de dilaurildimetilamônio (0,0025M).

As constantes de velocidade de segunda ordem foram calculadas a partir da relação:

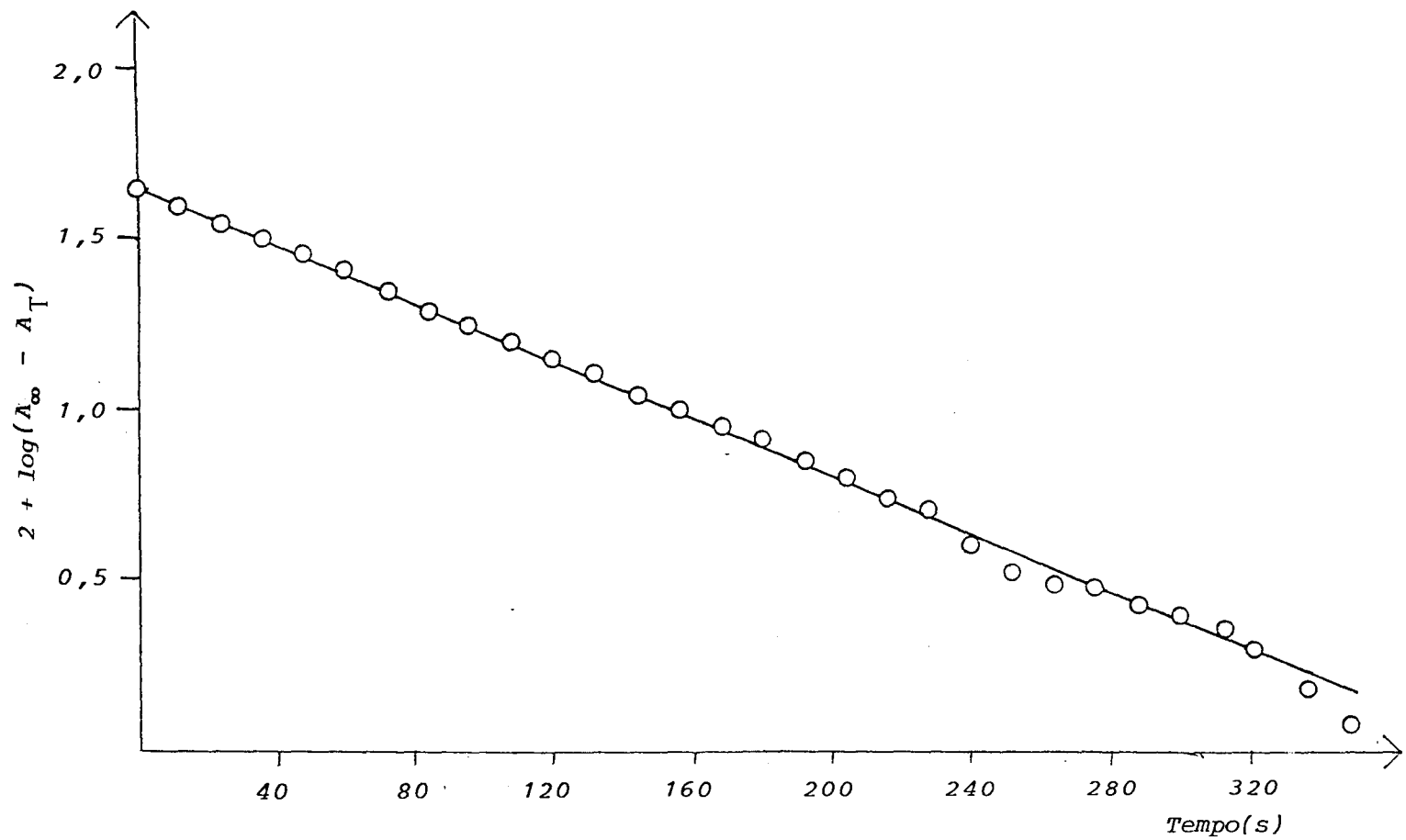


Figura 17. Gráfico de $2 + \log(A_{\infty} - A_T)$ versus $t(s)$ para a hidrólise do *p*-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de brometo de dilaurildimetilamônio (0,0025M) e de NaOH (0,001M).

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

Os parâmetros de ativação foram calculados a partir de constantes de velocidade de pseudoprimeira ordem (k_ψ) determinadas a 15, 20, 25, 30 e 35°C. Para o cálculo, foram usadas as relações obtidas da Teoria do Estado de Transição^(94,95).

Usando as relações CVIII e CIX a energia de ativação de Arrhenius, correspondente a parcela $\Delta H^\ddagger + RT$, e a entalpia de ativação (ΔH^\ddagger) podem ser obtidas do gráfico do logaritmo de k_ψ versus o inverso da temperatura.

$$\frac{d \ln k_\psi}{d(1/T)} = \frac{-(\Delta H^\ddagger + RT)}{R} \quad (\text{CVIII})$$

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{CIX})$$

A entropia de ativação é dada pela relação:

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303R} = \log k_{25} - \log \frac{ek}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303RT} \quad (\text{CX})$$

onde:

k_{25} = constante experimental e 25°C

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

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

$$R = 1,987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

A energia livre de ativação pode ser calculada pela relação:

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

4 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Propriedades Termodinâmicas dos Surfatantes Brometo de Cetildimetiletilamônio, Brometo de Dilaurildimetilamônio e Cloreto de Metildodecilbenziltrimetilamônio em Solução Aquosa.

Os valores obtidos experimentalmente para a tensão superficial das soluções aquosas dos surfatantes estudados encontram-se nas Tabelas II até X. Os gráficos correspondentes as Figuras 18 até 20 mostram o comportamento da tensão superficial com a concentração de surfatante e aqueles correspondentes as Figuras 21 até 24, com o logaritmo da concentração de surfatante. Os gráficos evidenciam um decréscimo na tensão superficial com o aumento de temperatura e com a concentração de surfatante.

Na Tabela XI, encontram-se os valores de CMC dos surfatantes em solução aquosa a temperaturas de 25, 32 e 40°C. A Tabela XII resume os valores dos parâmetros termodinâmicos de micelização para os sistemas estudados.

Os valores experimentais de CMC contém um erro médio de $\pm 8,0\%$ e, conseqüentemente, os valores de ΔG_m^0 con

Tabela II - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de surfatante ($M \times 10^3$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($M \times 10^3$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,0	0,80	46,2
0,20	61,9	0,85	45,8
0,30	58,8	0,90	44,8
0,40	55,2	0,95	44,7
0,50	52,2	1,00	44,6
0,60	50,4	1,20	44,0
0,65	49,1	1,30	43,6
0,70	46,3	1,40	43,4
0,75	46,1		

Tabela III - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO A 32°C.

Concentração de surfatante ($M \times 10^3$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($M \times 10^3$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,3		
0,20	59,7	0,80	44,8
0,30	56,8	0,85	44,0
0,40	52,9	0,90	44,2
0,50	50,9	0,95	43,4
0,60	48,2	1,00	43,3
0,65	47,0	1,20	42,3
0,70	46,1	1,30	42,7
0,75	45,7	1,40	42,3

Tabela IV - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de surfatante ($M \times 10^3$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($M \times 10^3$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,7		
0,20	56,0	0,80	45,2
0,30	55,7	0,85	43,4
0,40	51,5	0,90	43,9
0,50	48,9	0,95	43,6
0,60	47,4	1,00	43,1
0,65	46,1	1,20	41,8
0,70	45,4	1,30	41,8
0,75	45,0	1,40	42,2

Tabela V - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO A 25°C.

Concentração de surfatante ($M \times 10^4$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($M \times 10^4$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,0		
0,05	67,5	0,35	44,5
0,07	61,2	0,40	43,1
0,10	57,3	0,45	43,2
0,13	54,6	0,50	41,5
0,15	53,0	0,55	41,1
0,20	49,3	0,60	41,2
0,25	48,3	0,65	40,2
0,30	46,4		

Tabela VI - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO A 32°C.

Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^4$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^4$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,3		
0,05	63,9	0,35	42,8
0,07	57,0	0,40	41,9
0,10	53,2	0,45	41,7
0,13	51,1	0,50	40,9
0,15	49,1	0,55	40,0
0,20	46,9	0,60	39,8
0,25	45,5	0,65	39,8
0,30	44,4		

Tabela VII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^4$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^4$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,7		
0,05	60,5		
0,07	54,9	0,35	40,6
0,10	51,2	0,40	40,3
0,13	45,9	0,45	39,6
0,15	46,8	0,50	39,4
0,20	41,9	0,55	39,3
0,25	43,2	0,60	39,2
0,30	41,7	0,65	39,0

**Tabela VIII - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLO-
RETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO A 25°C.**

Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^2$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^2$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	72,0		
0,05	63,6	0,65	44,9
0,07	60,4	0,70	44,0
0,10	58,7	0,75	43,9
0,15	55,5	0,80	43,6
0,20	53,4	0,85	43,3
0,25	51,7	0,90	42,6
0,30	49,9	0,95	42,4
0,35	48,8	1,00	42,3
0,40	48,1	1,10	41,5
0,45	47,2	1,20	41,4
0,50	46,4	1,50	41,2
0,55	45,8	2,00	41,0
0,60	45,2		

**Tabela IX - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLO-
RETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO A 32°C.**

Concentração e surfatante ($\text{M} \times 10^2$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($\text{M} \times 10^2$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	71,3		
0,05	62,6	0,65	43,8
0,07	58,3	0,70	43,4
0,10	57,3	0,75	43,0
0,15	54,2	0,80	42,6
0,20	52,0	0,85	42,7
0,25	50,6	0,90	42,0
0,30	48,8	0,95	41,8
0,35	47,6	1,00	41,8
0,40	47,0	1,10	41,0
0,45	46,3	1,20	40,7
0,50	45,4	1,50	41,1
0,55	44,8	2,00	40,7
0,60	44,6		

Tabela X - TENSÃO SUPERFICIAL DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO A 40°C.

Concentração de surfatante ($M \times 10^2$)	Tensão Superficial (dinas/cm)	Concentração de surfatante ($M \times 10^2$)	Tensão Superficial (dinas/cm)
0,00	69,7		
0,05	58,9	0,65	42,0
0,07	55,9	0,70	41,5
0,10	54,7	0,75	41,5
0,15	51,8	0,80	41,2
0,20	49,0	0,85	40,6
0,25	47,1	0,90	40,6
0,30	46,0	0,95	40,5
0,35	45,0	1,00	40,4
0,40	44,5	1,10	40,0
0,45	44,4	1,20	40,0
0,50	43,1	1,50	40,0
0,55	42,4	2,00	39,8
0,60	42,8		

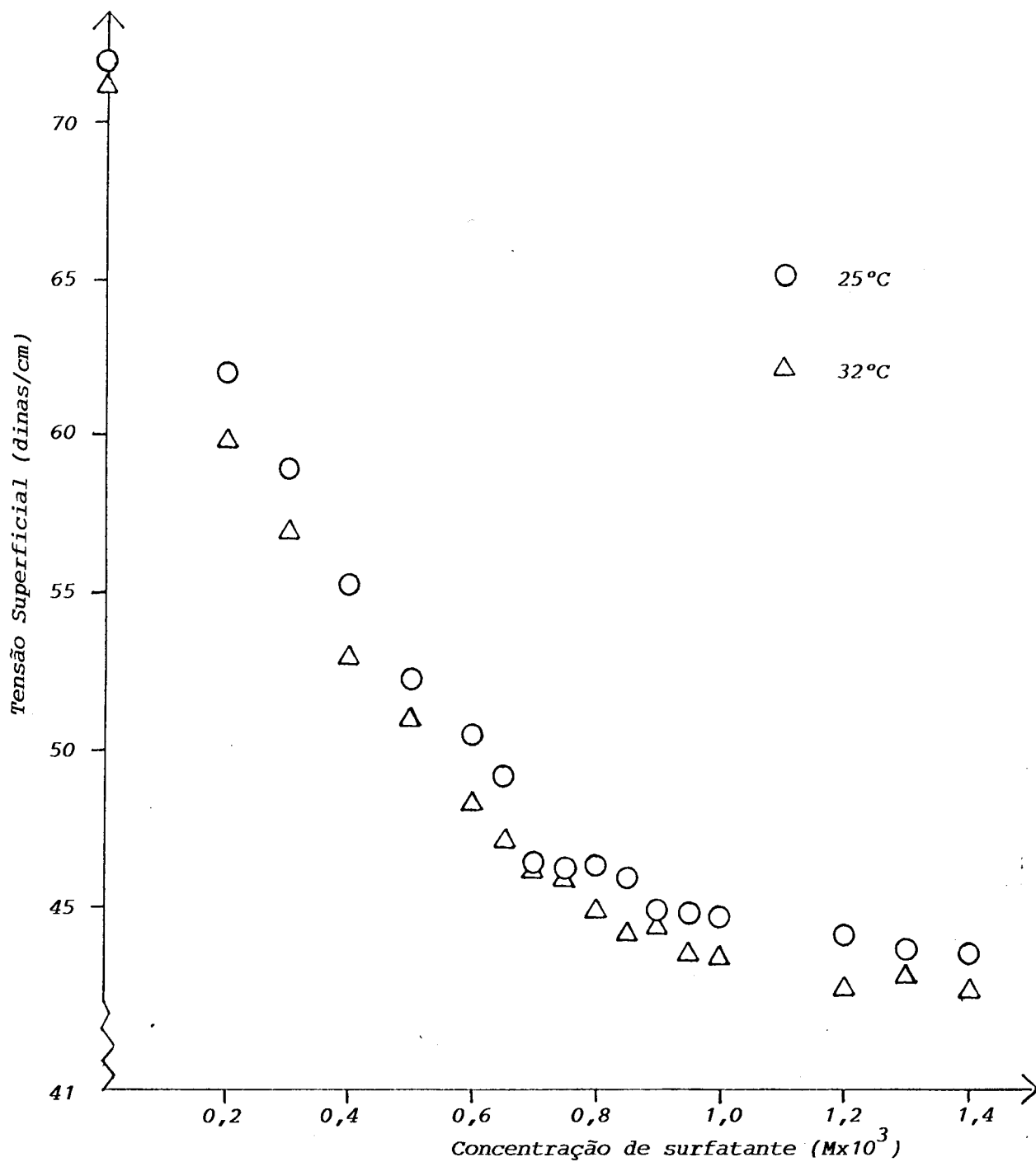


Figura 18. Gráfico de tensão superficial versus concentração de brometo de cetildimetiletilamônio em solução aquosa a 25 e 32°C.

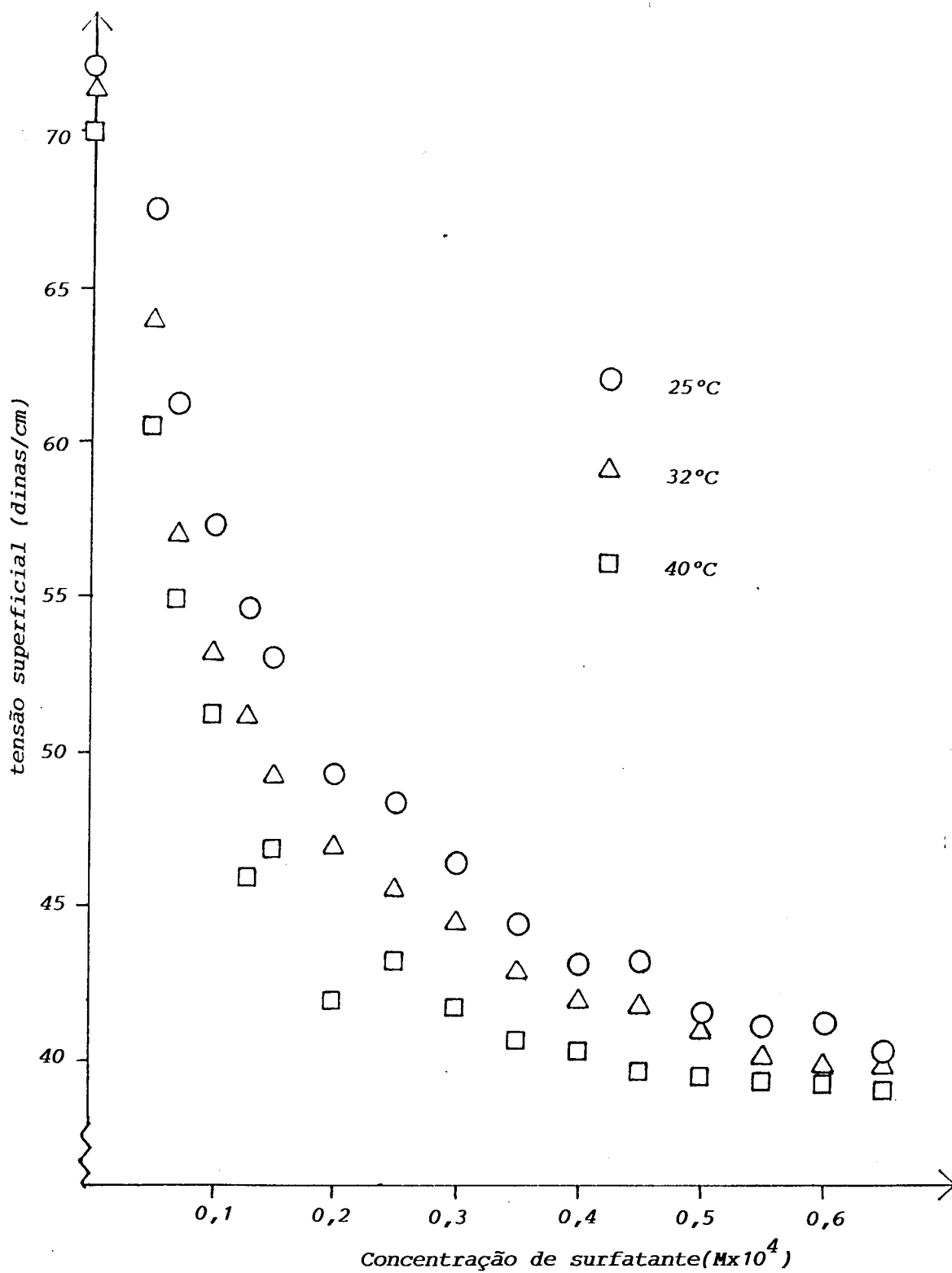


Figura 19. Gráfico da tensão superficial versus concentração de brometo de dilaurildimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C.

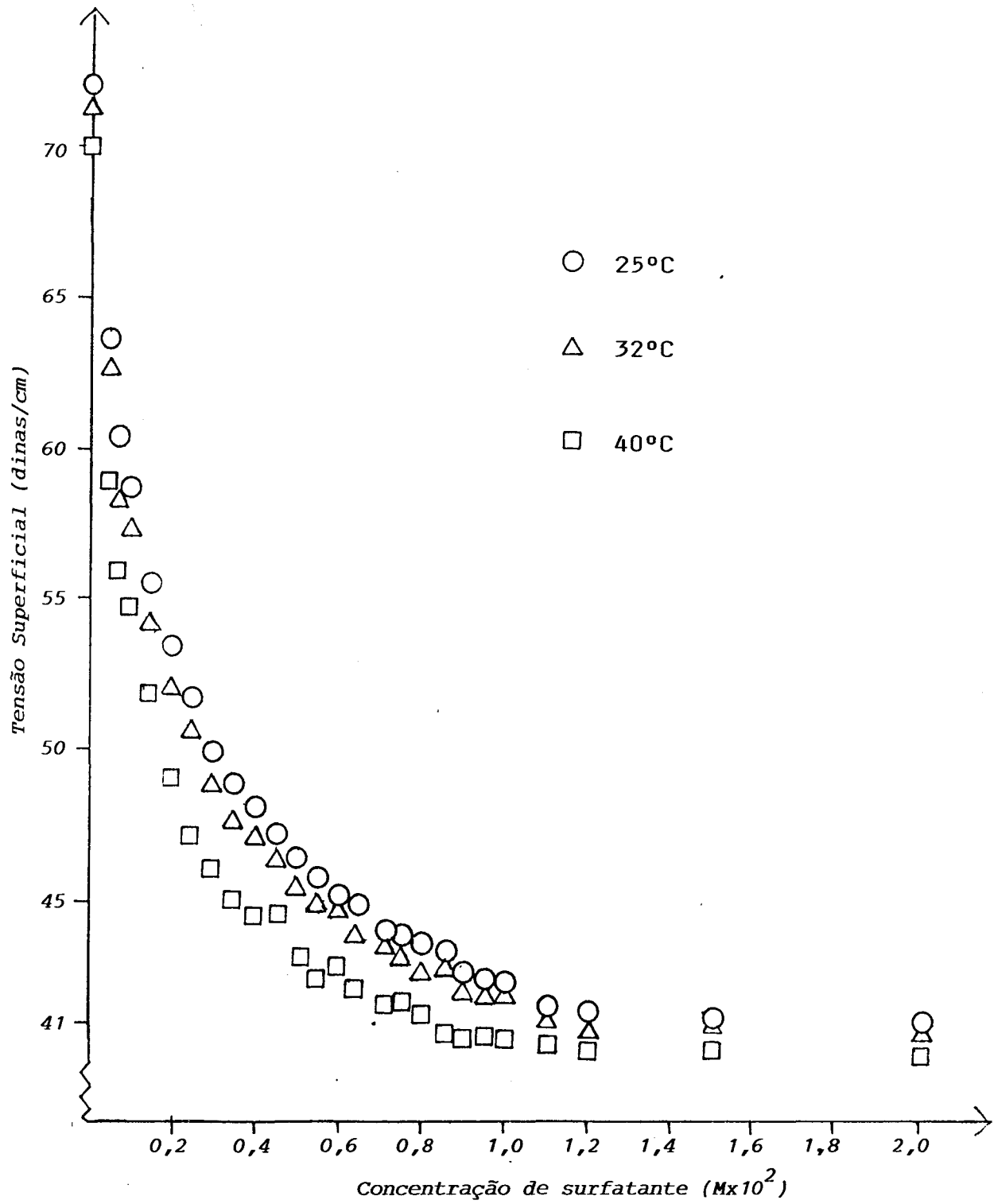


Figura 20. Gráfico da tensão superficial versus concentração de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C.

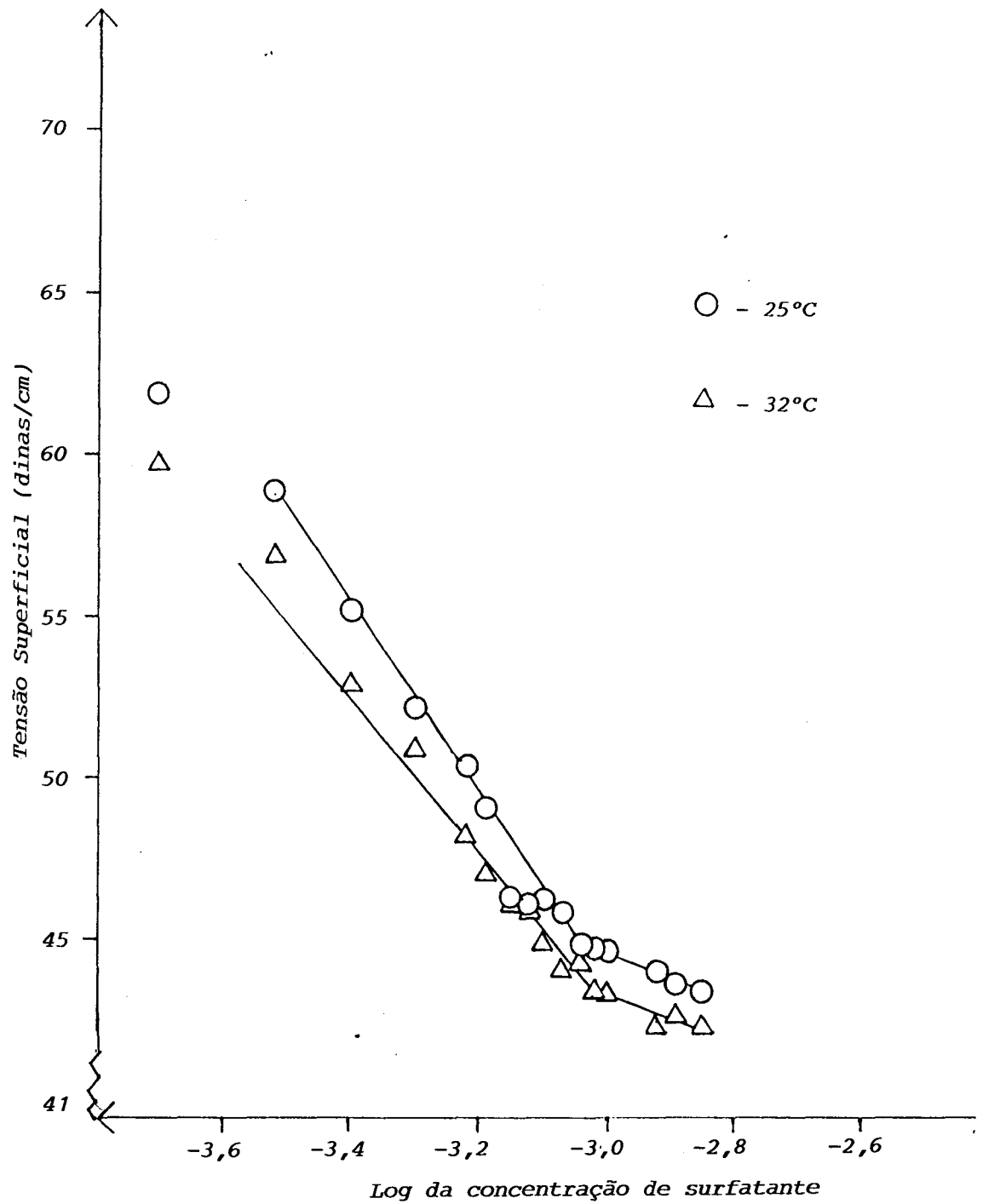


Figura 21. Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de brometo de cetildimetiletilamônio em solução aquosa a 25 e 32°C.

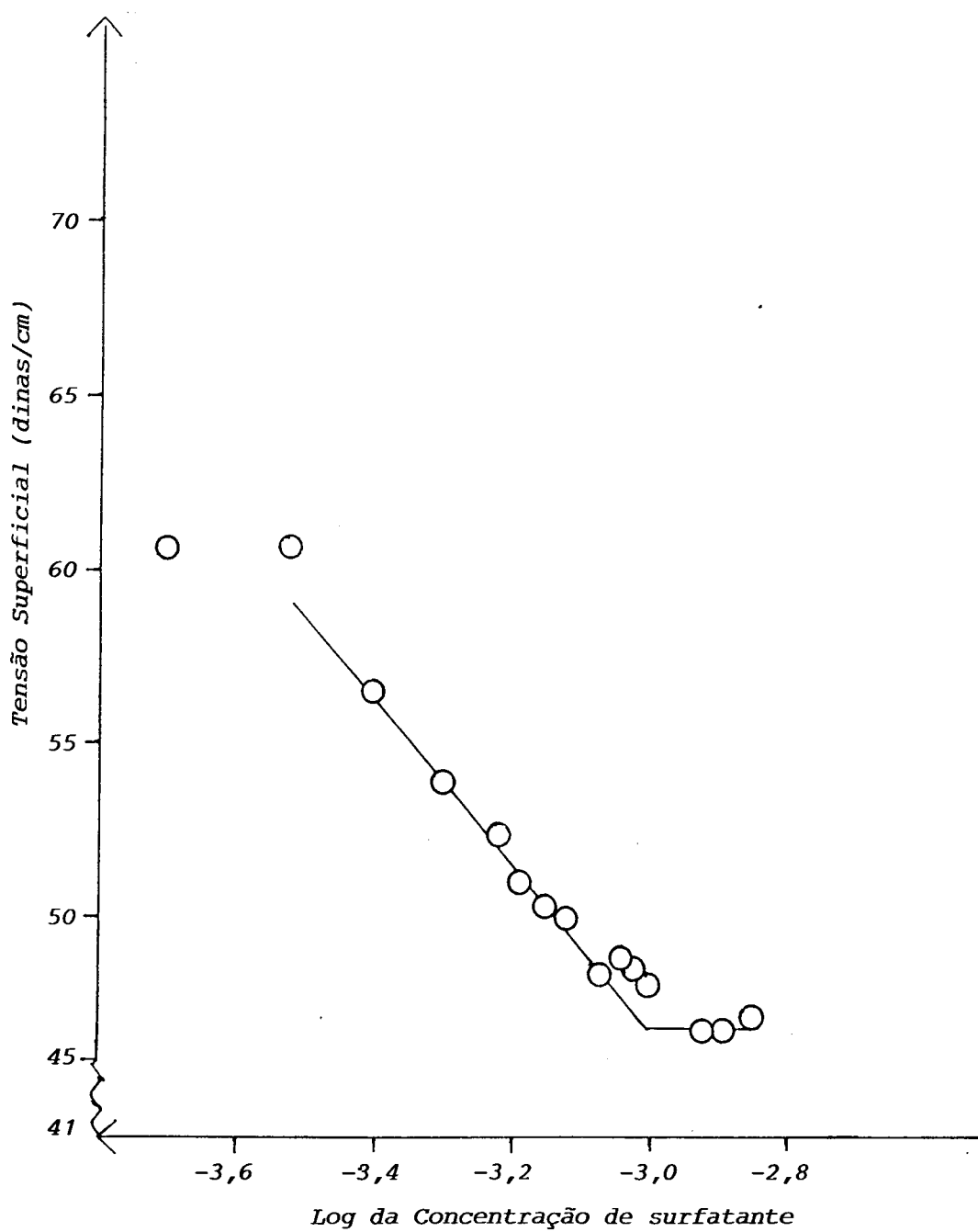


Figura 22. Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de brometo de cetildimetiletilamônio em solução aquosa a 40°C.

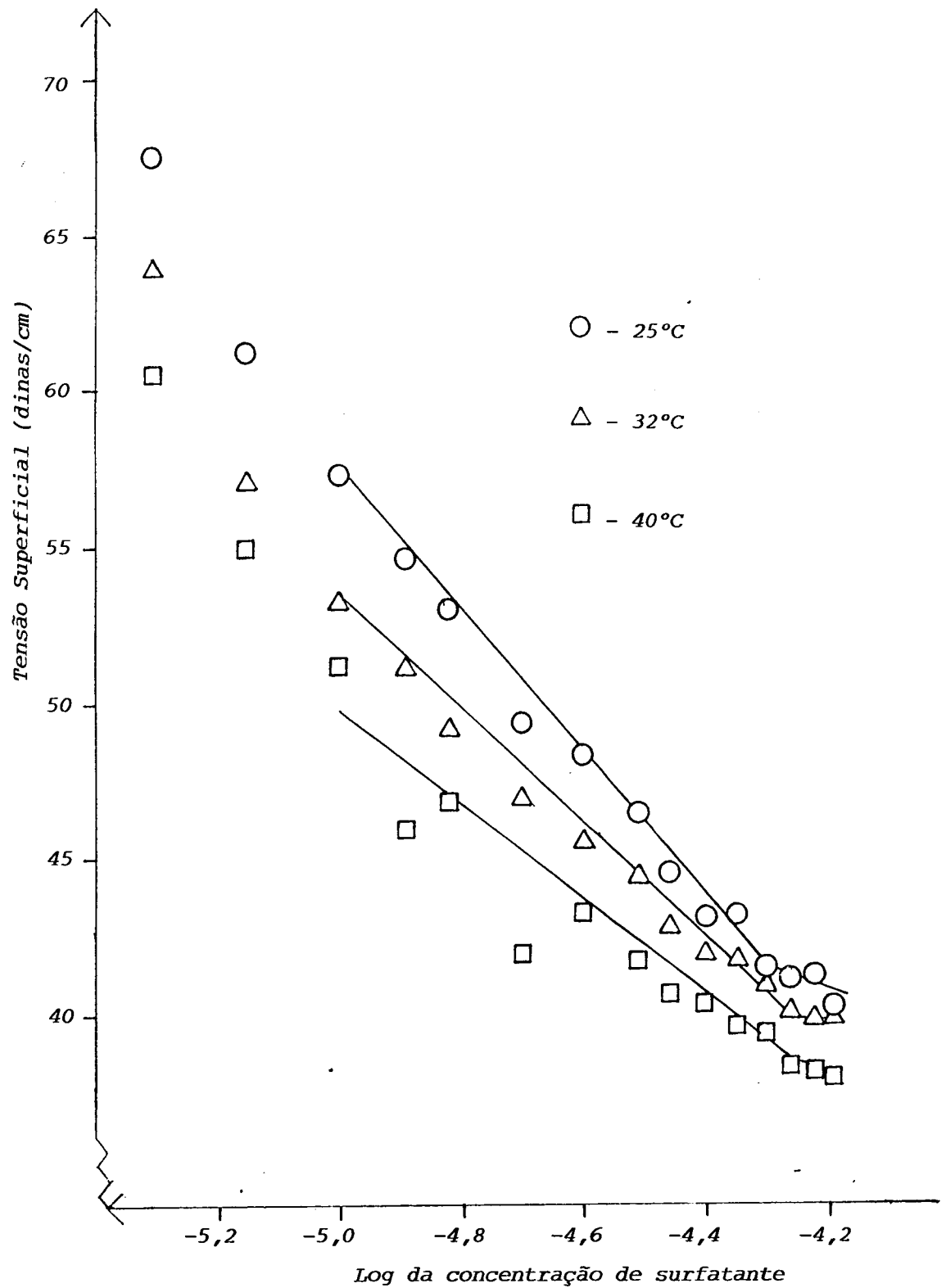


Figura 23. Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de brometo de dilaurildimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C.

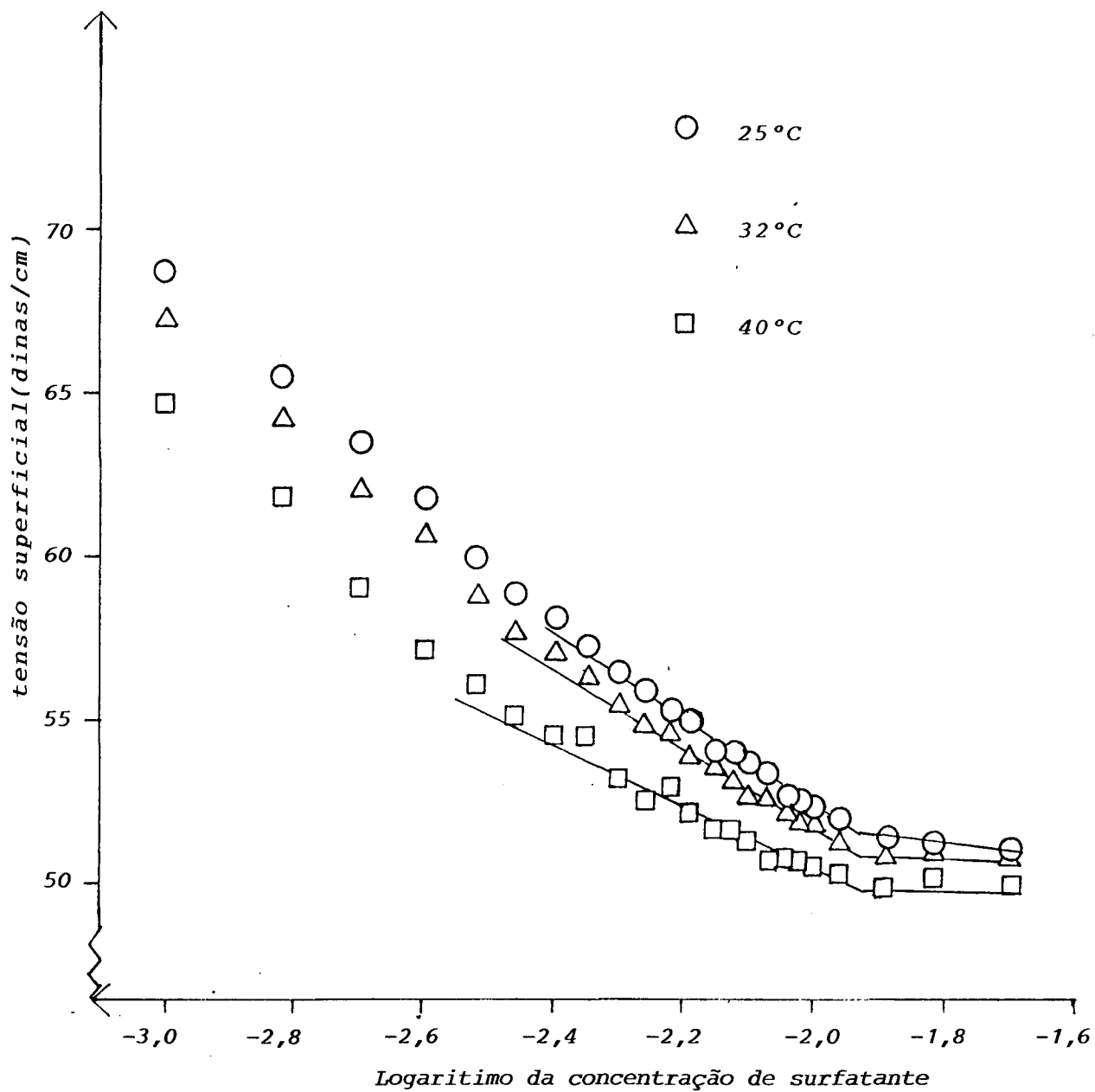


Figura 24. Gráfico da tensão superficial versus logaritmo da concentração de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio em solução aquosa a 25, 32 e 40°C.

Tabela XI - CMC EM SOLUÇÃO AQUOSA DOS SURFATANTES BROMETO DE CETILDIMETILAMÔNIO (I), BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO (II) E CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO (III) NAS TEMPERATURAS INDICADAS.

Surfatante	T (°C)		
	25	32	40
I	$9,05 \times 10^{-4} \text{M}$	$9,3 \times 10^{-4} \text{M}$	$1,0 \times 10^{-4} \text{M}$
II	$4,93 \times 10^{-5} \text{M}$	$5,27 \times 10^{-5} \text{M}$	$5,4 \times 10^{-5} \text{M}$
III	$1,12 \times 10^{-2} \text{M}$	$1,15 \times 10^{-2} \text{M}$	$1,15 \times 10^{-2} \text{M}$

Tabela XII - PARÂMETROS TERMODINÂMICOS PARA A FORMAÇÃO DE MICELAS DE BROMETO DE CETILDIMETILAMÔNIO (I), DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO (II) E DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO (III) A 25°C.

Surfatante	ΔG_m° (kcal/mol)	ΔH_m° (kcal/mol)	ΔS_m° (u e)	$T\Delta S_m^\circ$ (kcal/mol)
I ^(a)	-4,15	-1,37	9,33	2,78
I ^(b)	-6,53	-1,37	17,3	5,16
II ^(a)	-5,87	-1,12	16,0	4,75
II ^(b)	-8,25	-1,12	23,9	7,13
III ^(a)	-2,66	-0,82	6,17	1,84
III ^(b)	-5,04	-0,82	14,3	4,22

(a) Concentração no estado-padrão em mol/litro

(b) Concentração no estado-padrão em fração molar.

tém um erro de $\pm 0,05$ kcal/mol. A linearização da curva \ln CMC versus $1/T$ confere um erro médio de $\pm 0,3$ kcal no valor de ΔH_m° . Os valores calculados de ΔS_m° apresentam um erro de $\pm 1,1$ u.e.

Da análise da Tabela XII pode-se concluir que as interações hidrofóbicas são mais intensas para o brometo de dilaúridimetilamônio, formando agregados a concentrações mais baixas de surfatante. Também é evidente que o termo entrópico, para todos os surfatantes é aquele que apresenta maior contribuição na formação de micelas, justificado pelo comportamento da água frente a estes solutos (6,11,15). As variáveis relacionadas à estruturação da água em torno das moléculas de surfatantes, ou ainda, à hidratação destas moléculas, influenciam diretamente na energia livre de micelização. Alguns estudos mostram que existe uma dependência linear entre ΔG_m° e a área da cavidade criada na água pela presença de solutos apolares (96,97). Quanto maior a cavidade criada na água, tanto mais negativa é a energia livre de transferência destes solutos da água para o líquido puro. Deste modo, é interessante avaliar os resultados obtidos de ΔG_m° em termos de modificações que os surfatantes causam na estrutura da água.

Os valores de energia livre de micelização dos sistemas aquosos estudados estão em acordo com os valores obtidos na literatura para tensoativos de estruturas semelhantes, como mostram os dados a seguir. Na Tabela XIII encontram-se a CMC e a energia livre de micelização (ΔG°) para alguns deles (7,8,33,98,99).

Os surfatantes brometo de cetildimetilamônio e brometo de cetiltrimetilamônio apresentam valores bastante próximos de ΔG_m° , $-4,15$ kcal/mol e $-4,14$ kcal/mol, respectivamente, indicando que as diferenças estruturais nas partes hidrofílicas não conduzem a alterações significativas na formação dos agregados.

As séries homólogas do brometo de alquiltrimetilamônio e do cloreto de alquiltrimetilamônio, conforme análise da Tabela XIII, evidenciam a dependência de ΔG_m° com o comprimento de cadeia alquílica. Os tensoativos na sua maioria exibem uma relação linear entre ΔG_m° e o número de átomos de carbono. A Figura 25 mostra a dependência de ΔG_m° com o comprimento de cadeia para a série homóloga do brometo de alquiltrimetilamônio (curva 1). A comparação do valor de ΔG_m° do surfatante brometo de dilaurildimetilamônio, $-5,87$ kcal/mol, com estes dados permite concluir que a introdução de uma segunda cadeia alquílica, ou de onze grupos $-\text{CH}_2$, no surfatante brometo de dodeciltrimetilamônio não ocasiona um simples efeito aditivo de número de carbonos (curva 2). Um valor mais elevado de ΔG_m° para o brometo de dilaurildimetilamônio pode ser explicado em termos de redução na interface hidrocarboneto-água, causada pela associação das duas cadeias alquílicas⁽⁶⁾. A cavidade criada na água por este surfatante apresenta aproximadamente a mesma área superficial de um surfatante na série homóloga com uma cadeia de 20 átomos de carbono.

O valor encontrado para a energia livre de micelização do cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio po-

Tabela XIII - CMC E ΔG_m° DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE ALGUNS SURFATANTES NA TEMPERATURA DE 25°C.

Surfatante	CMC ($M \times 10^3$)	ΔG_m° (kcal/mol)
Brometo de Cetiltrimetilamônio ⁽³³⁾	0,92	-4,1
Brometo de Dodeciltrimetilamônio ⁽⁸⁾	15	-2,5
Brometo de Deciltrimetilamônio ⁽⁸⁾	65	-1,6
Cloreto de Cetiltrimetilamônio ^(98,99)	1,32	-3,94
Cloreto de Dodeciltrimetilamônio ⁽⁷⁾	20,3	-2,31
Cloreto de Deciltrimetilamônio ⁽⁹⁹⁾	61,1	-1,66

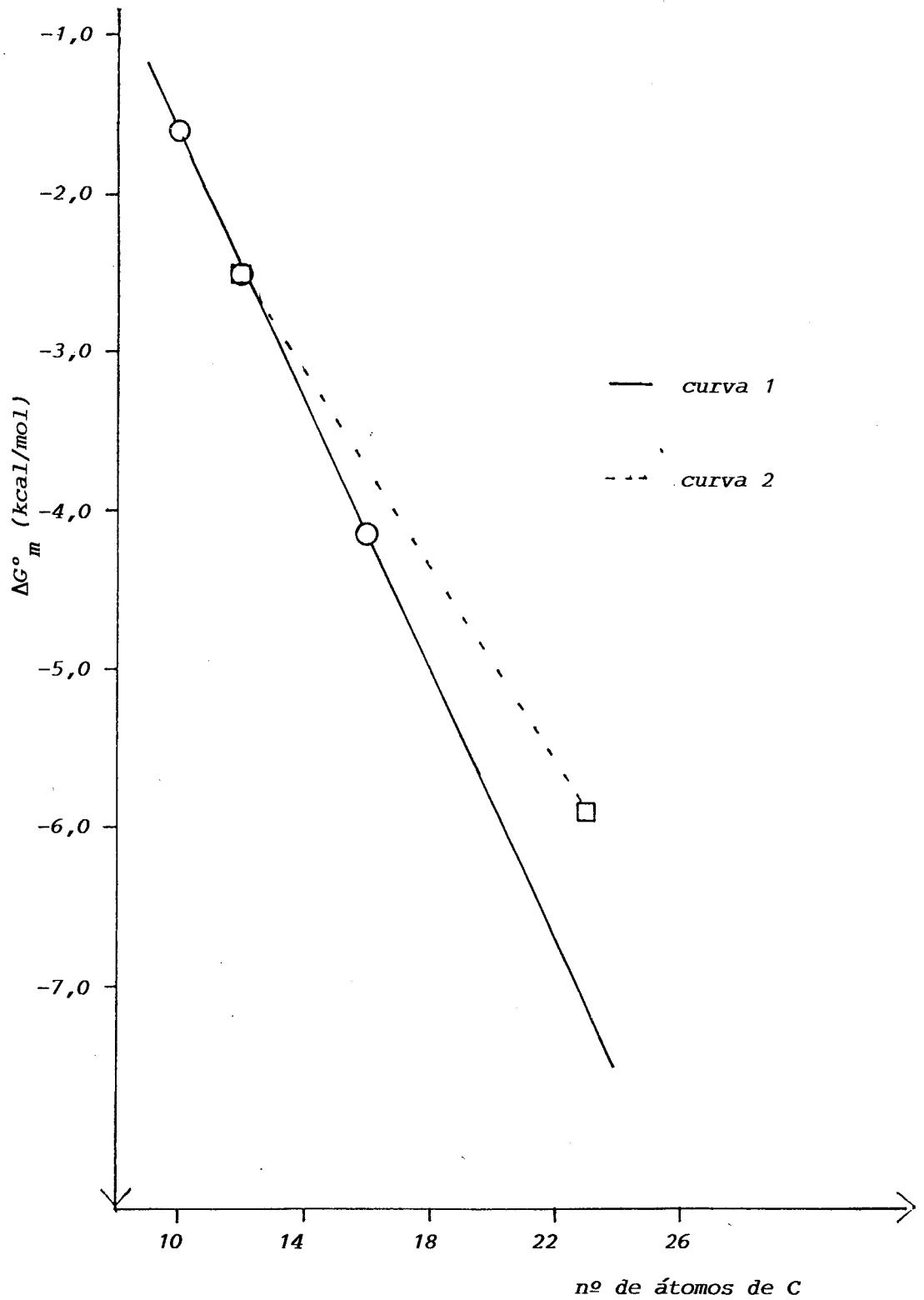


Figura 25. Gráfico da energia livre de micelização versus número de átomos de carbono a 25°C. Curva 1: série homóloga do brometo de alquitrimetilamônio. Curva 2: efeito da adição de uma segunda cadeia alquílica em um surfatante da série homóloga com uma cadeia de 12 átomos de C.

de ser comparado com os dados da literatura a partir do gráfico da Figura 26 e da Tabela XIV. O gráfico desta figura mostra a relação linear entre ΔG_m° e o número de átomos de carbono para a série homóloga do cloreto de alquiltrimetilamônio. Na Tabela XIV encontram-se alguns valores de área de cavidade criada na água como também a solubilidade de alguns solutos. Conforme mostra esta tabela, um anel benzênico é mais solúvel em água do que um sistema alifático de aproximadamente o mesmo tamanho. A contribuição a energia livre de micelização por área de superfície de cavidade criada pelo benzeno é menor do que aquela criada por solutos alifáticos. Sistemas alifáticos e aromáticos não podem ser plotados em uma mesma curva ΔG_m° versus área de superfície. Deste modo, deve ser esperado um valor de energia livre de micelização superior a $-4,40$ kcal/mol, valor este equivalente a substituição de um anel benzênico por aproximadamente três grupos $-CH_2$. O valor obtido para o cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio é de $2,49$ kcal/mol $\pm 0,05$ kcal/mol. A tendência a micelização deste surfatante é superior a do surfatante cloreto de dodeciltrimetilamônio ($G_m^\circ = -2,31$ kcal/mol), conforme Figura 26. A adição de um anel benzênico à cadeia de hidrocarbonetos na posição dada pelo cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio não conduz a alterações significativas no valor de ΔG_m° .

A comparação entre as séries homólogas da Tabela XIII evidencia ainda a influência do contraíon no processo de agregação. Contraíons mais hidrofóbicos favorecem a micelização. Geralmente a micelização é favorecida na ordem

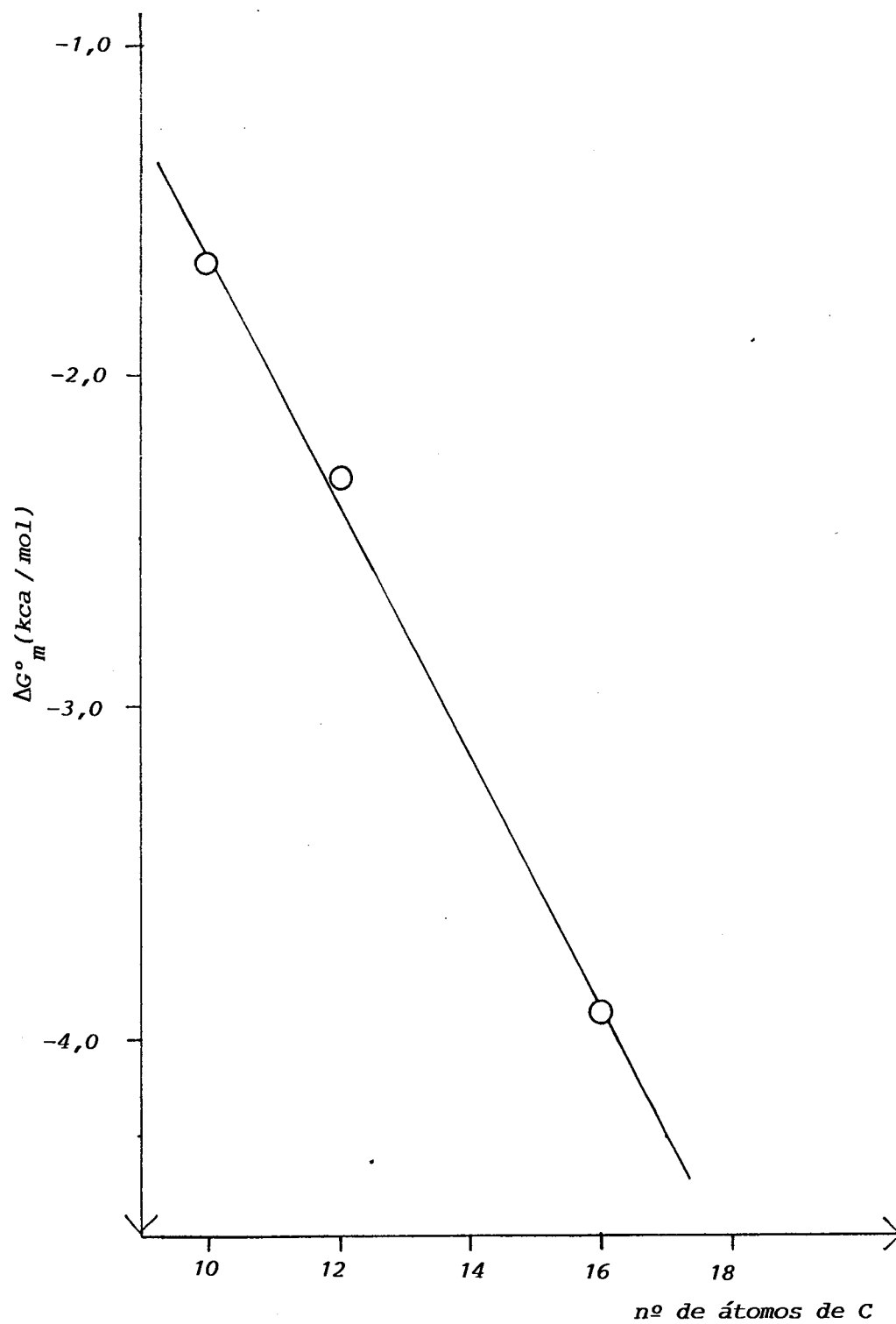


Figura 26. Gráfico da energia livre de micelização versus número de átomos de C para a série homóloga do cloreto de alquiltrimetilamônio a 25°C.

Tabela XIV - SOLUBILIDADE DE ALGUNS SOLUTOS APOLARES EM ÁGUA A 25°C⁽⁹⁶⁾.

Soluto	$-\log(s)^{(a)}$	Área da cavidade (Å ²)
metano	2,816	152,36
etano	2,696	191,52
propano	2,848	223,35
n-butano	2,975	255,15
benzeno	1,637	240,71

$\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ (7). Estudos mostram que a habilidade em promover a agregação é paralela à habilidade em romper os "icebergs" de Frank e Evans⁽⁹⁸⁾. Contraíons como o brometo, em comparação com o cloreto, podem apresentar maior facilidade em "quebrar" a estrutura da água, sendo capazes de aproximarem-se mais da superfície das micelas, reduzindo em maior grau a carga micelar.

Em resumo, dos três surfatantes estudados, o brometo de dilaurildimetilamônio é aquele que apresenta interações hidrofóbicas mais intensas e forma cavidades de maior área superficial na água. A "desidratação" que acompanha a formação das micelas deste surfatante ocorre em maior extensão que nos demais, de modo que nas micelas deste surfatante as interações entre as cadeias de hidrocarbonetos devem ser mais acentuadas, ou seja, o interior "oleoso" deve estar mais livre de contato com a água. Pode-se dizer que as micelas de brometo de dilaurildimetilamônio são as mais eficientes em solubilizar solutos hidrofóbicos em comparação com os demais sistemas estudados aqui.

4.2 - Constantes de velocidade e parâmetros de ativação para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetiletilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio a várias concentrações de NaOH.

4.2.1 - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem e perfis de velocidade para a hidrólise alcalina do éster de fosfato.

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) e de segunda ordem (k_2) para a hidrólise do éster de fosfato na presença de NaOH e dos surfatantes estudados encontram-se nas Tabelas XV até XXVIII.

O erro médio para o valor das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem é de $\pm 10\%$.

Os perfis de velocidade em função da concentração de surfatante e de NaOH encontram-se nas Figuras 27 até 30. A análise destas figuras permite concluir que a adição de surfatantes modifica o meio reacional, acelerando a decomposição do éster de fosfato. As curvas de velocidade podem ser interpretadas em termos de mudanças nas concentrações dos reagentes na fase micelar⁽³⁸⁻⁷³⁾. Os máximos de velocidade, a uma dada concentração de NaOH, correspondem a incorporação quase completa do substrato e a adição posterior de surfatante apenas serve para diluir o contríon reativo na camada de Stern (Figura 10(c)). Os gráfi-

Tabela XV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,001M) NA PRESENÇA DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO

Brometo de Cetildimetil- etilamônio (M)	$k_{\Psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{l}{mol}$)
0,0005	1,93	1,93
0,0010	6,05	6,05
0,0015	7,48	7,48
0,0020	6,08	6,08
0,0025	6,17	6,17
0,0030	4,62	4,62
0,0035	4,49	4,49
0,0040	4,43	4,43
0,0050	2,44	2,44
0,0060	2,32	2,32

Tabela XVI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,0020M) NA PRESENÇA DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO.

Brometo de cetildimetil- etilamônio (M)	$k_{\Psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{l}{mol}$)
0	0,600	0,300
0,0005	4,85	2,42
0,0010	8,55	4,28
0,0015	7,72	3,86
0,0020	5,63	2,82
0,0025	5,63	2,82
0,0030	5,40	2,70
0,0035	4,60	2,30
0,0040	2,34	1,17
0,0050	3,40	1,70
0,0060	2,70	1,35

Tabela XVII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
 p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓ
 XIDO DE SÓDIO (0,003M) NA PRESENÇA DE BROMETO
 DE CETILDIMETILETILAMÔNIO

Brometo de cetildimetil- etilamônio (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0,0005	8,88	2,96
0,0010	18,5	6,17
0,0015	18,6	6,20
0,0020	17,6	5,87
0,0025	18,0	6,00
0,0030	15,5	5,17
0,0035	16,1	5,37
0,0040	14,3	4,77
0,0050	13,3	4,43
0,0060	12,2	4,07

Tabela XVIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,005M) NA PRESENÇA DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO

Brometo de cetildimetil- etilamônio (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
	0,720	0,144
0,0005	25,1	5,02
0,0010	54,1	10,8
0,0015	57,2	11,4
0,0020	59,5	11,9
0,0025	59,8	12,0
0,0030	54,2	10,8
0,0035	50,9	10,2
0,0040	47,0	9,4
0,0050	45,2	9,02
0,0060	45,4	9,08

Tabela XIX - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
 p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓ-
 XIDO DE SÓDIO (0,01M) NA PRESENÇA DE BROMETO
 DE CETILDIMETILETILAMÔNIO

Brometo de cetildimetil- etilamônio (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0	1,44	0,144
0,0005	52,7	5,27
0,0010	106	10,6
0,0015	124	12,4
0,0020	120	10,5
0,0025	116	11,6
0,0030	105	10,5
0,0035	95,0	9,5
0,0040	92,5	7,32
0,0050	71,6	7,16

Tabela XX - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,0005M) NA PRESENÇA DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO.

Brometo de dilaurildimetilamônio (M)	$k_{\Psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0,0001	2,40	4,80
0,0004	3,12	6,24
0,0006	3,64	7,28
0,0008	3,64	7,28
0,0010	3,58	7,16
0,0015	2,61	5,22
0,0018	2,67	5,34
0,0020	2,60	5,20
0,0025	2,19	4,38
0,0030	1,54	3,08
0,0050	0,915	1,83

Tabela XXI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
 p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓ-
 XIDO DE SÓDIO (0,0008M) NA PRESENÇA DE BROME-
 TO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO

Brometo de dilaurildime- tilamônio (M)	$k_{\Psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0,0002	4,87	6,09
0,0004	8,06	10,1
0,0006	7,06	8,82
0,0008	7,93	9,91
0,0010	7,68	9,60
0,0015	6,50	8,12
0,0018	6,53	8,16
0,0020	6,78	8,48
0,0025	6,10	7,62
0,0030	5,80	7,25
0,0050	4,29	5,36

Tabela XXII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO
 p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓ-
 XIDO DE SÓDIO (0,001M) NA PRESENÇA DE BROME-
 TO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO

Brometo de dilaurildime- tilamônio (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0,0002	5,89	5,89
0,0004	10,0	10,0
0,0006	11,0	11,0
0,0008	12,1	12,1
0,0010	12,0	12,0
0,0015	11,4	11,4
0,0018	10,4	10,4
0,0020	10,9	10,9
0,0025	9,73	9,73
0,0030	10,2	10,2
0,0050	8,54	8,54

Tabela XXIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,002M) NA PRESENÇA DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO

Brometo de dilaurildimetilamônio (M)	$k_{\Psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0	0,600	0,300
0,0002	11,4	5,7
0,0004	12,0	6,00
0,0006	13,0	6,5
0,0008	13,8	6,9
0,0010	14,9	7,45
0,0015	13,1	6,55
0,0018	13,7	6,85
0,0020	13,1	6,55
0,0025	12,2	6,10
0,0030	13,3	6,65
0,0050	10,5	6,25

Tabela XXIV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,005M) NA PRESENÇA DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO

Brometo de dilaurildimetilamônio (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0	0,720	0,144
0,0004	50,8	10,2
0,0006	72,8	14,8
0,0008	85,4	17,1
0,0010	88,5	17,7
0,0015	79,4	15,9
0,0020	82,6	16,5
0,0025	68,0	13,6
0,0030	58,6	11,7
0,0050	47,7	9,50

Tabela XXV - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,003M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO

Cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (M)	$k_{\Psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0,004	10,4	3,47
0,006	19,2	6,40
0,008	20,8	6,93
0,010	20,0	6,67
0,015	17,5	5,83
0,020	16,0	5,33
0,025	13,6	4,53
0,030	10,7	3,57
0,040	9,50	3,17

Tabela XXVI - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,005M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO.

Cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio		
(M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0	0,720	0,144
0,004	16,6	3,32
0,006	44,4	8,88
0,008	45,5	9,10
0,010	47,5	9,50
0,015	45,0	9,00
0,020	38,7	7,74
0,025	30,6	6,12
0,030	32,0	6,40
0,040	24,2	4,84

Tabela XXVII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,008M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO

Cloreto de metildodecilben- ziltrimetilamônio	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
(M)		
0,004	36,3	4,54
0,006	48,0	6,00
0,008	63,6	7,95
0,010	69,6	8,70
0,015	60,2	7,52
0,020	48,6	6,08
0,025	43,2	5,40
0,030	40,8	5,10
0,040	33,7	4,21

Tabela XXVIII - CONSTANTES DE VELOCIDADE PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,01M) NA PRESENÇA DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO

Cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio		
(M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_2 (s ⁻¹ $\frac{1}{\text{mol}}$)
0	1,44	0,144
0,004	42,0	4,20
0,006	61,3	6,13
0,008	72,2	7,22
0,009	87,1	8,71
0,015	85,0	8,50
0,020	75,0	7,50
0,025	67,1	6,71
0,030	60,1	6,01
0,040	48,4	4,84

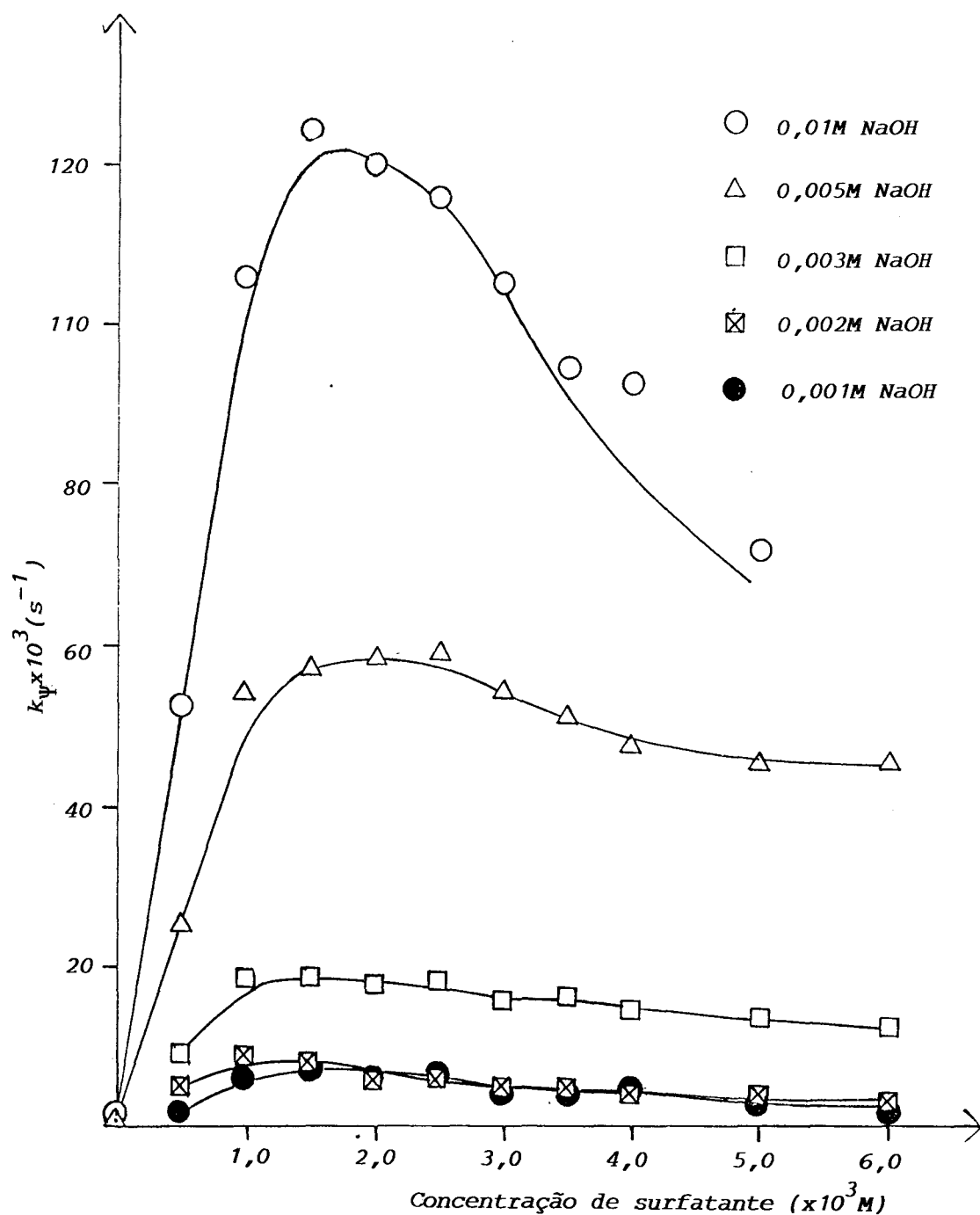


Figura 27. Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e de brometo de cetildimetiletilamônio.

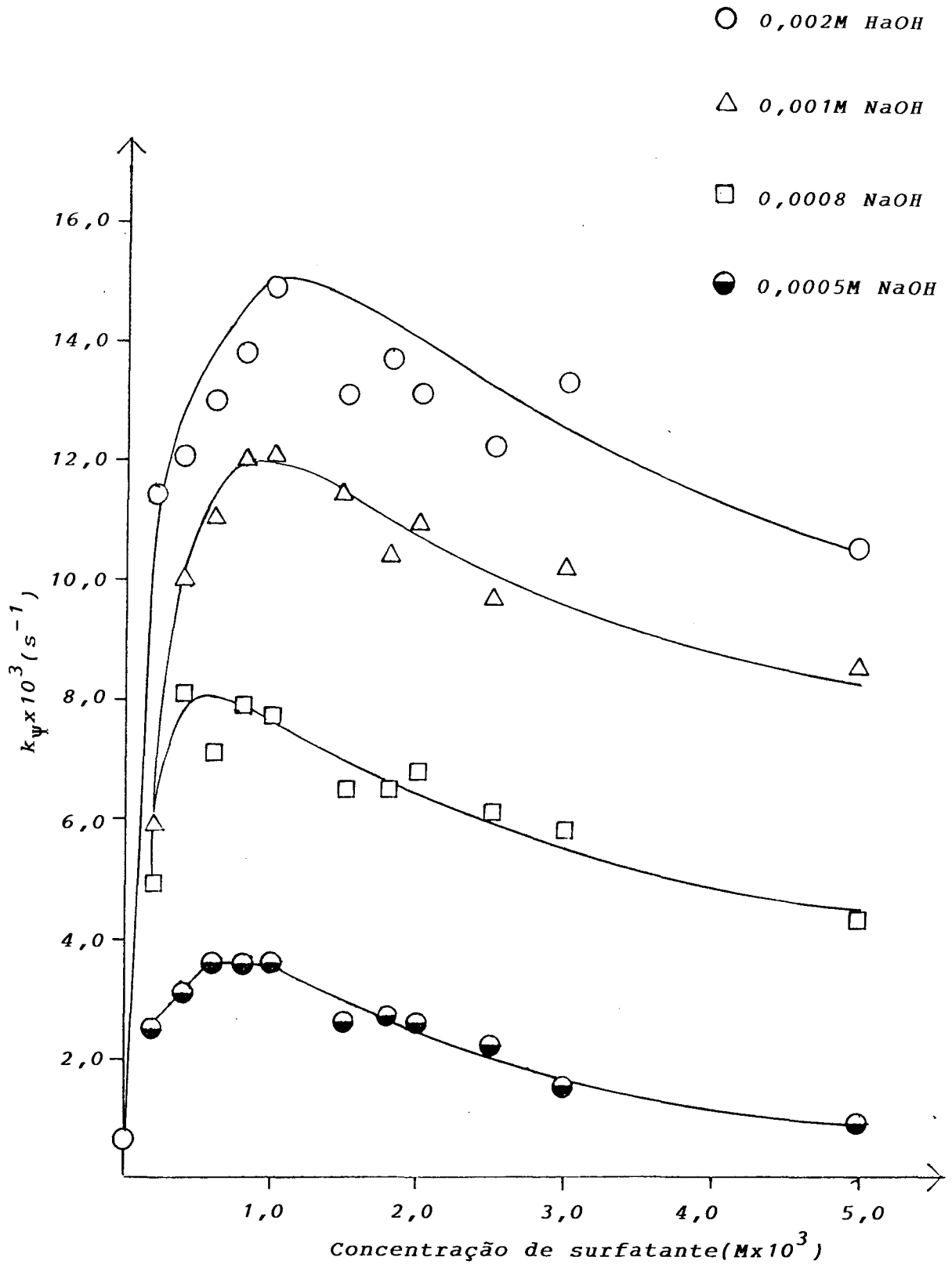


Figura 28. Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_{ψ}) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do *p*-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e brometo de dilaurildimetilamônio.

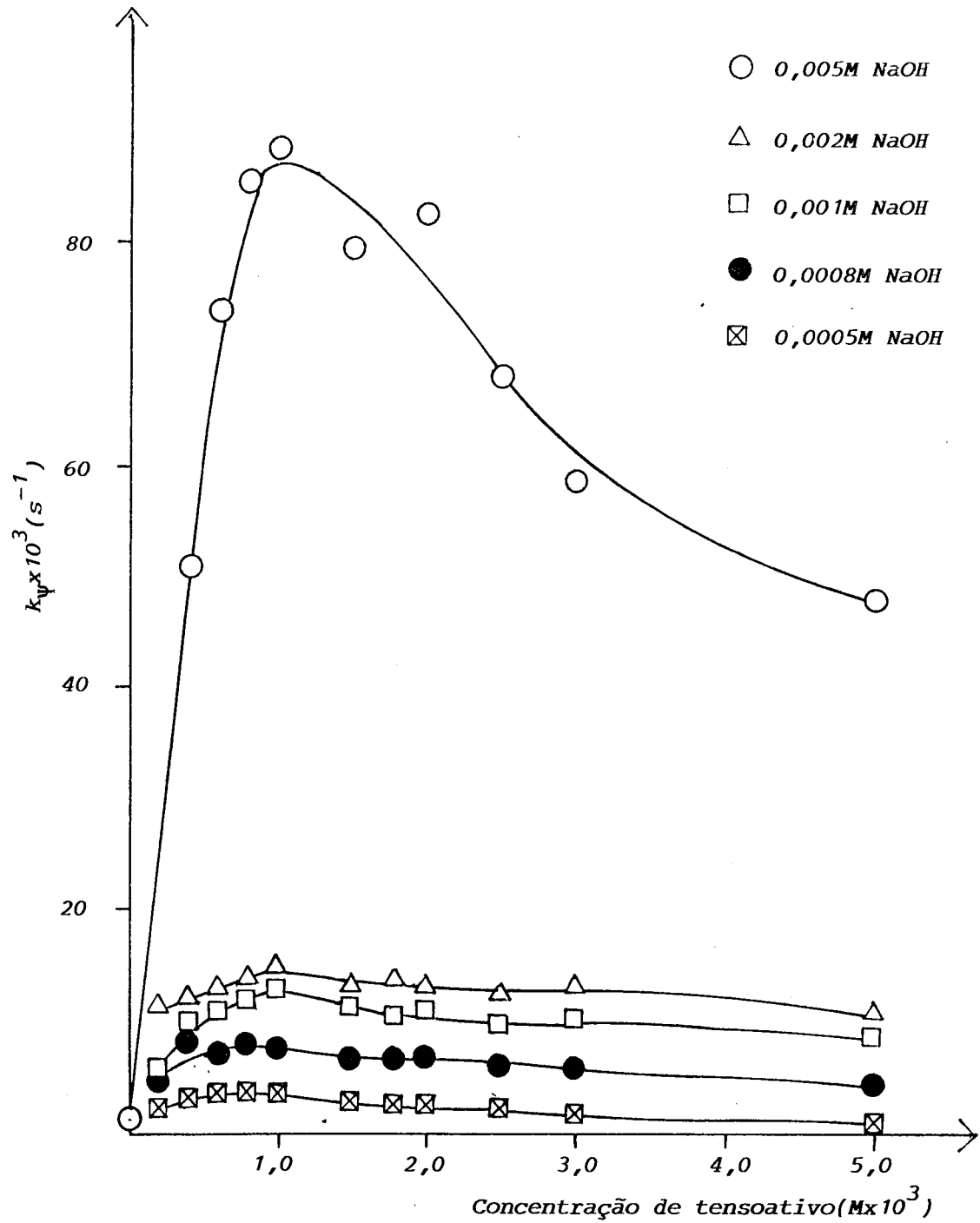


Figura 29 · Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e de brometo de dilaurildimetilamônio.

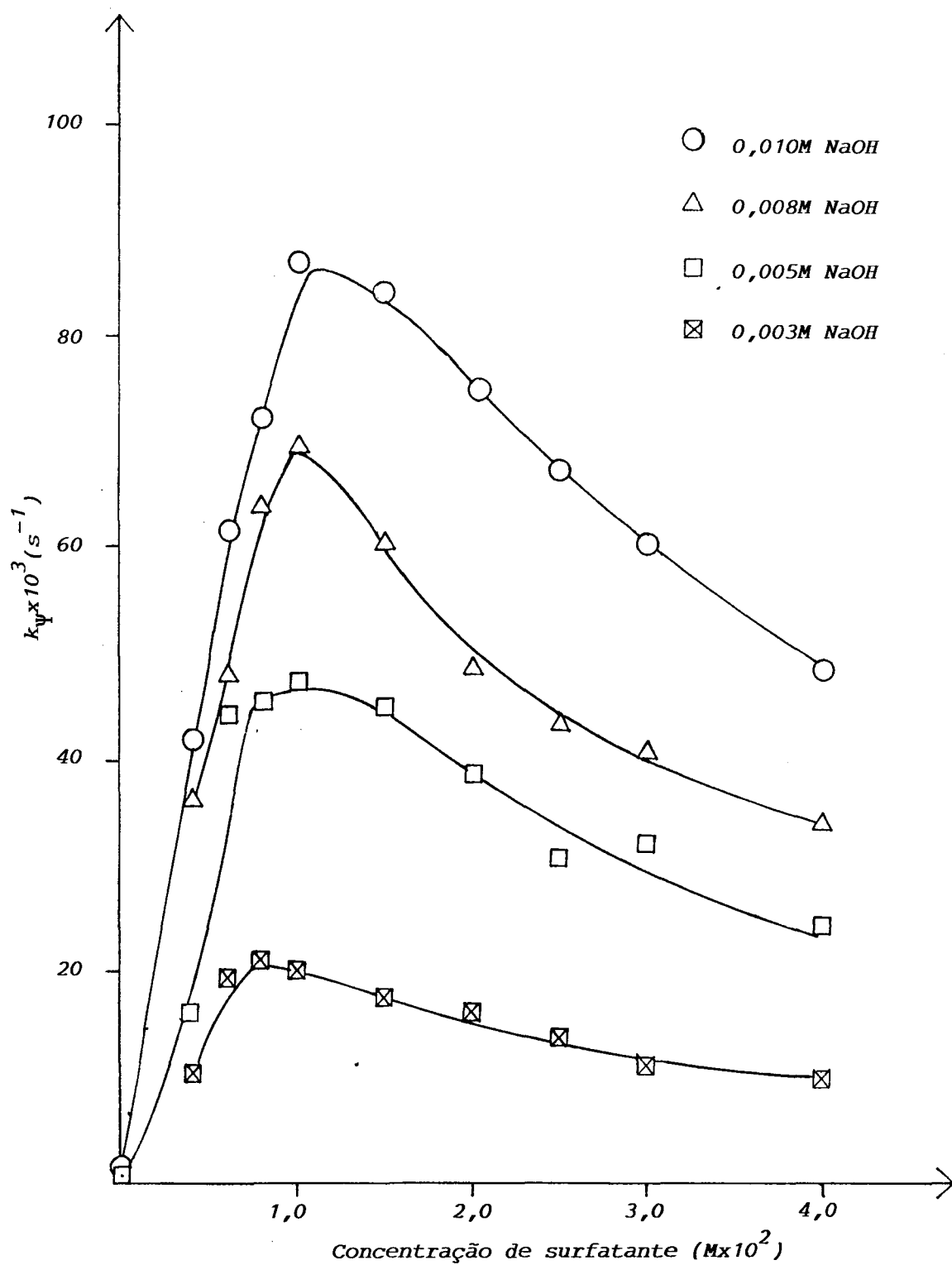


Figura 30. Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_p) versus a concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH e de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio.

cos também evidenciam que a mais baixas concentrações de NaOH o decréscimo da constante de velocidade é mais suave, possivelmente devido a menor influência que as micelas adicionais causam na distribuição do íon OH^- na fase micelar, nesta faixa de concentração.

As mudanças provocadas no meio reativo pela adição de íons OH^- , a uma mesma concentração de surfatante, podem ser analisadas a partir da Tabela XXIX. Os dados obtidos evidenciam um aparente aumento em k_2 à medida que a concentração de NaOH aumenta. Possivelmente a adição de NaOH nesta faixa de concentração altera o meio reacional por aumentar a concentração do contraíon reativo na fase micelar.

Os efeitos catalíticos dos três surfatantes podem ser comparados a partir das Figuras 31 e 32. Os máximos de velocidade correspondem a máximas concentrações dos reagentes na fase micelar. O gráfico da Figura 31 mostra que o surfatante brometo de dilaurildimetilamônio tem maior efeito sobre a velocidade de decomposição do éster de fosfato do que o surfatante brometo de cetildimetiletilamônio. As constantes máximas de velocidade são, respectivamente, $8,80 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ e $5,90 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$. A presença de duas cadeias de hidrocarbonetos no surfatante brometo de dilaurildimetilamônio leva a formação de agregados a concentrações mais baixas de tensoativo, fazendo com que a velocidade de incorporação do substrato pelas micelas deste tensoativo seja mais rápida do que a velocidade de incorporação pelas micelas do brometo de cetildimetiletilamônio. Quando praticamente todo substrato

Tabela XXIX - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE SEGUNDA ORDEM ($s^{-1}l/mol$) PARA A DECOMPOSIÇÃO DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO A 25°C NA PRESENÇA DE BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO (0,0020M), I, DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO (0,0010M), II, E DE CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO (0,010M), III, A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE NaOH

Concentração de NaOH (M)	Surfatante		
	I	II	III
0,0005		7,16	
0,0008		9,6	
0,0010	6,08	13,1	
0,0020		7,45	
0,0003	5,87		6,67
0,005	11,9	17,7	9,50
0,008			6,96
0,01	10,8		8,71

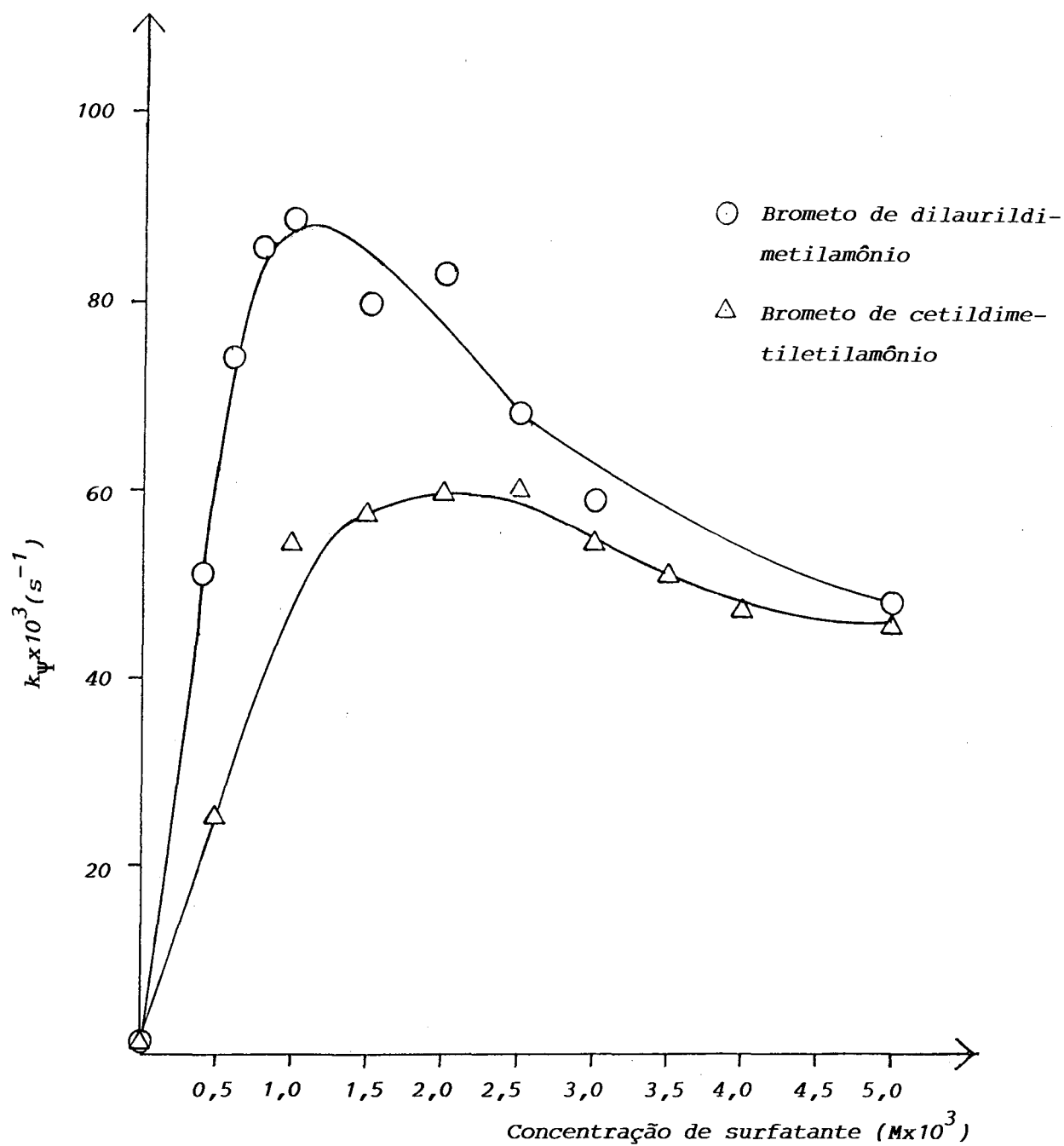


Figura 31. Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus concentração de surfatante para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato à 25°C na presença de NaOH (0,005M) e dos surfatantes brometo de cetildimetilamônio e brometo de dilaurildimetilamônio.

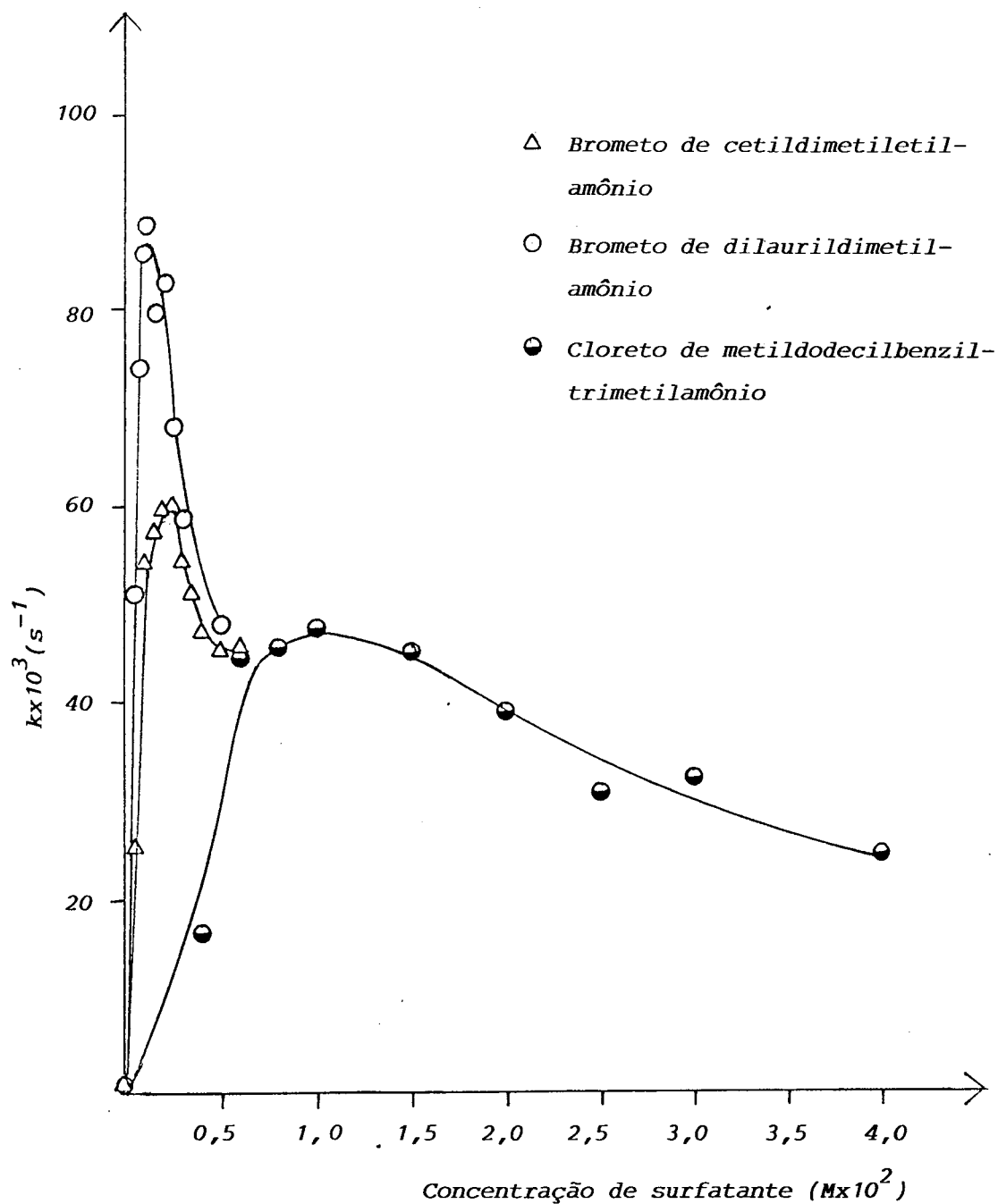


Figura 32. Gráfico da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus concentração de surfatante para a hidrólise do *p*-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH (0,005M) e dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio.

está solubilizado, a concentração do contraíon reativo na fase micelar é maior do que a concentração deste contraíon nas micelas do surfatante brometo de cetildimetiletílamônio, pois a concentração total de íons brometo é maior para este surfatante nas mesmas condições de incorporação do substrato. A máxima concentração do contraíon reativo na fase micelar é, portanto, obtida com o surfatante brometo de dilaurildimetílamônio. O surfatante cloreto de metildecilbenziltrimetílamônio é aquele que apresenta menor efeito sobre a velocidade de reação, como mostra o gráfico na Figura 32. O contraíon não reativo cloreto compete menos favoravelmente pela superfície das micelas do que o contraíon brometo, porém, a concentração de íons OH^- na fase micelar para este surfatante é menor em condições de completa incorporação do substrato. O valor mais elevado de CMC para este último surfatante faz com que a incorporação do substrato ocorra a concentrações mais elevadas de surfatante, onde a diluição do íon reativo OH^- na fase micelar é maior do que a diluição nos demais surfatantes.

4.2.2 - Parâmetros de ativação para a hidrólise alcalina do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH e de surfatantes

A Tabela XXX resume os resultados experimentais para k_{ψ} a 15, 25 e 35°C na presença de NaOH a várias concentrações e do surfatante brometo de dilaurildimetílamônio.

Tabela XXX - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES E TEMPERATURAS

NaOH (M)	T (K)		
	288	298	308
0,0005	$9,31 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	$2,67 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$6,13 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
0,0008	$2,64 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$6,78 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1,21 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
0,0010	$3,68 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1,09 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$1,29 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$
0,0020	$5,96 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$	$1,31 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$2,06 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

Na Tabela XXXI encontram-se os valores de k_{ψ} a 15, 20, 25, 30 e 35°C na presença de NaOH 0,005M e dos surfatantes brometo de cetildimetiletílamônio, brometo de dilaúridimetílamônio e cloreto de metildodecílbenziltrimetílamônio. As Figuras 33 e 34 representam os gráficos correspondentes $\ln k$ versus $1/T(K)$. Os parâmetros de ativação foram resumidos nas Tabelas XXXII e XXXIII, para os dois casos respectivamente.

O valor médio do erro na determinação da energia de ativação é de 0,5 kcal/mol.

De acordo com a Tabela XXXII, os parâmetros termodinâmicos diminuem com a adição de NaOH. A energia livre de ativação, por exemplo, varia de 21,1 kcal/mol a 20,0 kcal/mol. Estes dados são concordantes com a conclusão dada anteriormente (Tabela XXIX) de que a adição de NaOH aparentemente aumenta a constante de velocidade de segunda ordem, alterando o meio reacional.

A Tabela XXXIII evidencia decréscimos significativos nos parâmetros de ativação com a adição de surfatantes. A energia livre de ativação diminui em média 3kcal/mol na presença dos surfatantes. O efeito catalítico provocado pelas micelas destes tensoativos pode ser visto como resultado da contribuição preponderante do termo entálpico. Atrações eletrostáticas entre o ânion nucleofílico e a micela catiônica reduzem a entalpia de ativação, estabilizando o estado de transição em relação aos reagentes. O termo entrópico contribui para aumentar a energia de ativação na fase micelar. Isto é devido ao decréscimo na mobilidade do

Tabela XXXI - CONSTANTES DE VELOCIDADE DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (0,005M) NA PRESENÇA DOS SURFATANTES BROMETO DE CETILDIMETILTILAMÔNIO (I), BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO (II) E CLORETO DE METILDODECILBENZILTRIMETILAMÔNIO (III) A VÁRIAS TEMPERATURAS.

Surfatante	T (K)				
	288	293	298	303	308
-	$1,79 \times 10^{-4}$	$4,53 \times 10^{-4}$	$7,22 \times 10^{-4}$	$1,06 \times 10^{-3}$	$1,34 \times 10^{-3}$
I	$2,83 \times 10^{-2}$	$3,57 \times 10^{-2}$	$4,97 \times 10^{-2}$	$6,88 \times 10^{-2}$	$7,99 \times 10^{-2}$
II	$2,90 \times 10^{-2}$	$4,32 \times 10^{-2}$	$5,07 \times 10^{-2}$	$4,48 \times 10^{-2}$	$5,68 \times 10^{-2}$
III	$1,71 \times 10^{-3}$	$2,35 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$2,81 \times 10^{-2}$	$4,66 \times 10^{-2}$

Tabela XXXII - PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO A VÁRIAS CONCENTRAÇÕES E NA PRESENÇA DE 0,002M DE BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO.

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.e)
0,0005	16,4	15,9	21,1	-17,6
0,0008	13,7	13,2	20,4	-24,4
0,0010	14,4	13,8	20,2	-21,4
0,0020	14,1	13,5	20,0	-22,0

Tabela XXXIII - PARÂMETROS DE ATIVAÇÃO PARA A HIDRÓLISE DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO COM H₂O₂ DRÓXIDO DE SÓDIO (0,005M) E NA PRESENÇA DE SURFATANTES

surfatante	Concentração do surfatante (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 (kcal/mol)
		14,7	13,48	22,33	-29,7
Cloreto de metil- decilbenziltrimeti- lamônio	0,012	8,46	7,86	19,57	-39,3
Brometo de cetildi- metiletilamônio	0,0018	9,0	8,41	19,23	-36,3
Brometo de dilauril- dimetilamônio	0,0010	9,71	9,12	19,22	-33,9

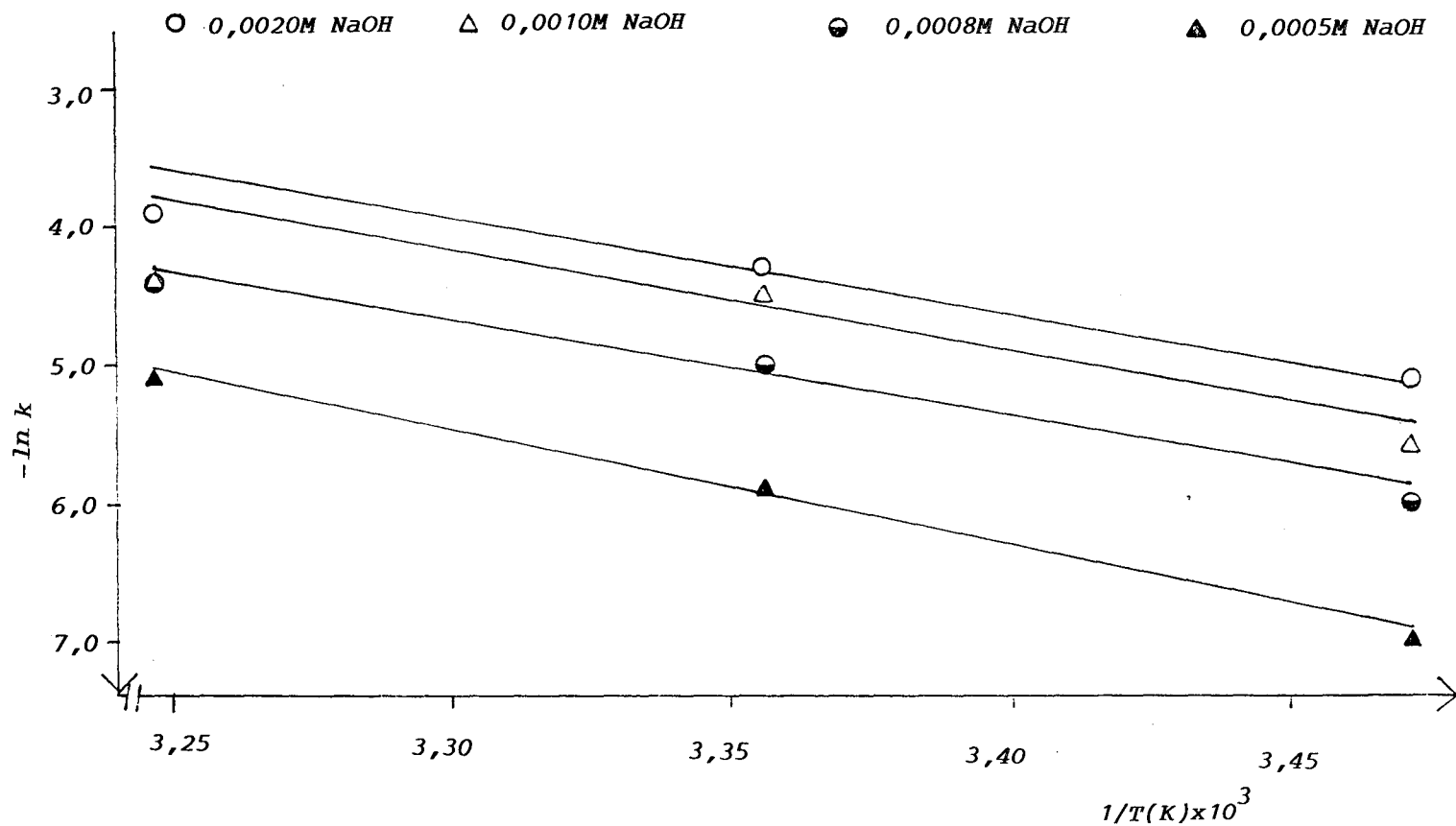


Figura 33. Gráfico do logaritmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus o inverso da temperatura para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH e do surfatante brometo de dilaurildimetilamônio (0,002M).

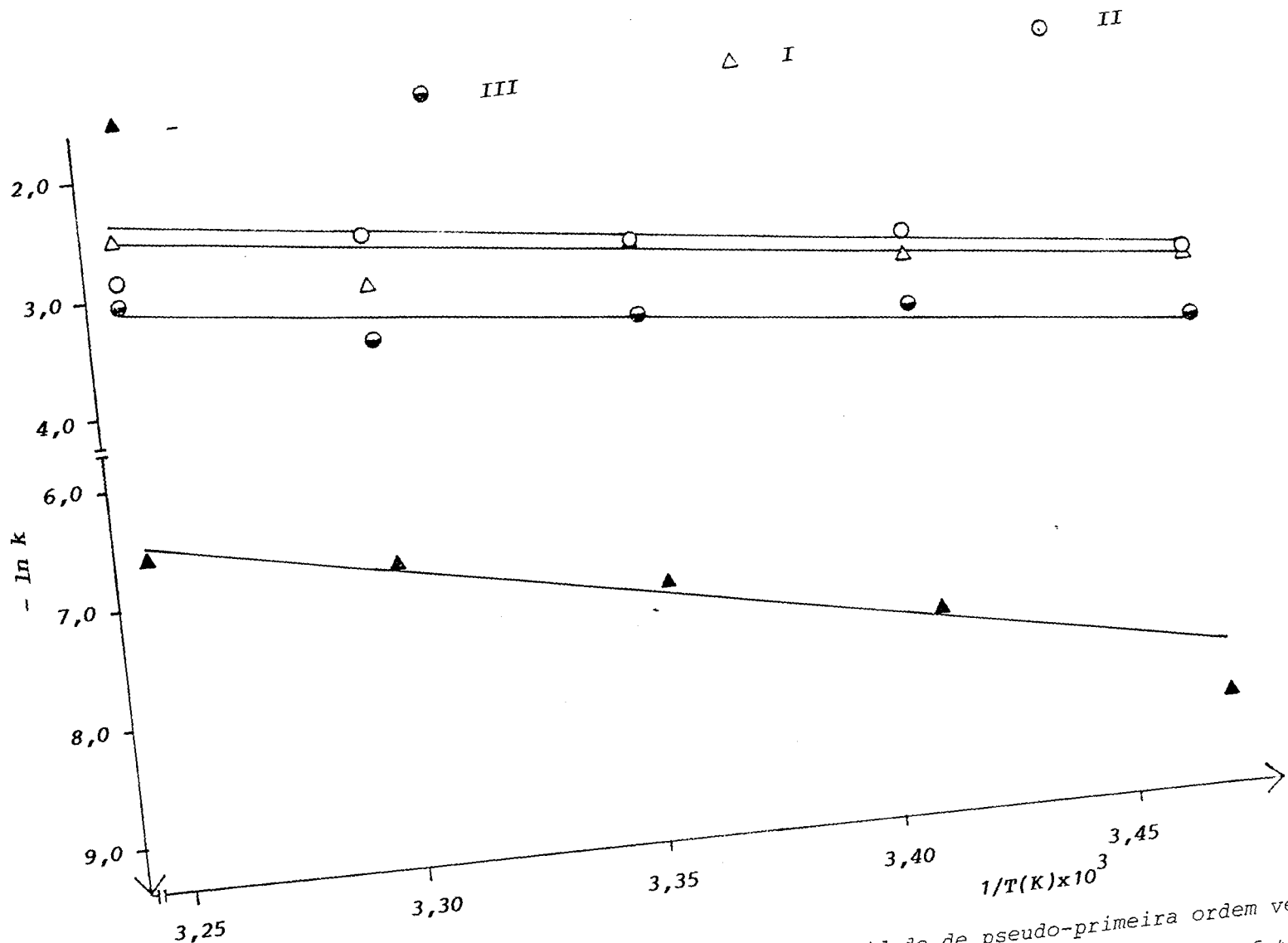


Figura 34. Gráfico do logaritmo da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem versus o inverso da temperatura para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH (0,005M) na ausência e na presença dos surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio^(I), brometo de dilaurildimetilamônio^(II) e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio^(III).

substrato solubilizado na micela, pois valores de ΔS^\ddagger mais negativos indicam uma maior estruturação do estado de transição.

4.2.3 - Comparação dos resultados cinéticos obtidos com resultados já existentes na literatura

A Tabela XXXIV resume os valores de constantes de velocidade para a hidrólise do éster de fosfato na ausência e na presença dos surfatantes estudados. Os valores entre parênteses para os surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio correspondem as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem obtidas experimentalmente na presença de 0,01M de NaOH (Tabelas XVIII e XXVI) e o valor para o surfatante brometo de dilaurildimetilamônio corresponde a um valor calculado, considerando que nesta concentração de base o efeito catalítico é aproximadamente igual a 120. O aumento significativo na velocidade de reação da decomposição do éster é evidenciado na comparação entre os valores de constante de velocidade na ausência e na presença dos surfatantes e os correspondentes efeitos catalíticos ($k_\psi/k_{a'}$). O efeito catalítico provocado pelos surfatantes indica que na presença de brometo de cetildimetiletilamônio a velocidade de decomposição do éster é aproximadamente 80 vezes maior, na presença de brometo de dilaurildimetilamônio é 120 vezes maior e na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio

Tabela XXXIV - FATORES CATALÍTICOS (k_{ψ}/k_a) PARA REAÇÕES DE DECOMPOSIÇÃO DO p-NITROFENILDIFENILFOSFATO NA PRESENÇA DOS SURFATANTES BROMETO DE CETILDIMETILETILAMÔNIO (I) BROMETO DE DILAURILDIMETILAMÔNIO (II) E CLORETO DE METILDO-DECILBENZILTRIMETILAMÔNIO (III) A 25°C E NA PRESENÇA DE 0,005M DE NaOH^(a)


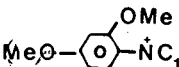
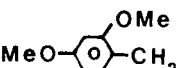

Surfatante	Concentração do surfatante (M)	$k_{\psi} \times 10^3$ (s ⁻¹)	k_{ψ}/k_a
		0,720(1,40)	
$C_{16}H_{33}Me_2CH_2CH_2\overset{\dagger}{N}Br^-$	0,0018	59,0(122)	82
$(C_{16}H_{33})_2Me_2\overset{\dagger}{N}Br^-$	0,0010	88,0(171)	122
$CH_3C_{12}H_{25}PhCH_2Me_2\overset{\dagger}{N}Cl^-$	0,012	47,0(90,0)	65

(a) Os valores entre parênteses correspondem à concentração de NaOH igual a 0,01M.

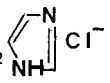
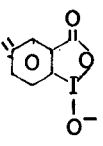

é 60 vezes maior.

A Tabela XXXV resume os resultados da literatura para a decomposição do éster de fosfato na presença de micelas normais, funcionais e de vesículas. Para efeitos de comparação também foram incluídos na tabela os resultados deste trabalho. O valor máximo obtido para k_{ψ} com o surfatante brometo de cetildimetilamônio, $12,2 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, é bastante próximo ao valor encontrado na literatura para o CTAB, igual a $12,4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, como esperado, dada a semelhança nas estruturas destes surfatantes. O efeito catalítico do surfatante brometo de cetildimetilamônio é comparável ao efeito do CTAB e ainda ao efeito de outros surfatantes como o brometo de fenilcetildimetilamônio, o brometo de 2,4-dimetoxifeniletildimetilamônio e do surfatante funcionalizado brometo de 1,1-fenilhidroxipropil-2-dimetildodecilamônio, onde as constantes de pseudo-primeira ordem são, respectivamente, $11,7 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, $11,4 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ e $12,8 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$. A presença de duas cadeias alquílicas no surfatante brometo de dilaurildimetilamônio conduz a um aumento na velocidade de reação muito maior do que o aumento causado pelo surfatante correspondente, com apenas uma cadeia de hidrocarbonetos. O surfatante brometo de dodeciltrimetilamônio apresenta uma constante de velocidade de pseudo-primeira ordem igual a $1,65 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$, aproximadamente 10 vezes menor do que o valor para k_{ψ} do brometo de dilaurildimetilamônio. O efeito catalítico deste surfatante é maior do que o efeito de todos os sistemas encontrados na literatura, de apenas uma cadeia de hidrocarbonetos. Em termos de extensão de ca

Tabela XXXV - CONSTANTES DE VELOCIDADE OBSERVADAS PARA A DECOMPOSIÇÃO DO ÉSTER DE FOSFATO NA PRESENÇA DE MICELAS (1), MICELAS FUNCIONAIS (2) E VESÍCULAS (3) A 25°C EM 0,01M DE NaOH, EXCETO QUANDO HOUVER OUTRAS ESPECIFICAÇÕES.

Surfatante	Concentração do surfatante (Mx10 ⁴)	k _ψ (s ⁻¹ x10 ²)	Ref.
		0,000925 ^(a)	79
		0,00109 ^(b)	76
C ₁₀ H ₂₁ Me ₃ N ⁺ Br ⁻	750	0,52	79
C ₁₂ H ₂₅ Me ₃ N ⁺ Br ⁻	150	1,65	75
C ₁₆ H ₃₃ Me ₃ N ⁺ Br ⁻	15,0	12,4	73
 N ⁺ C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ Br ⁻	10,0	11,7	43
 MeO-C ₆ H ₁₀ (OMe)-N ⁺ C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ Br ⁻	12,0	11,4	43
 MeO-C ₆ H ₁₀ (OMe)-CH ₂ -N ⁺ C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ Br ⁻	5,0	5,6	44
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ (CH ₂) ₂ N ⁺ Me ₂ C ₁₆ H ₃₃ ² Br ⁻	0,5	7,2	44
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ (CH ₂) ₄ N ⁺ Me ₂ C ₁₆ H ₃₃ ² Br ⁻	2	14,5	44
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ (CH ₂) ₆ N ⁺ Me ₂ C ₁₆ H ₃₃ ² Br ⁻	3	13,5	44
C ₁₀ H ₂₁ Me ₂ N ⁺ CH(Me)CH(Ph)OHBr ⁻	180	4,8	74
C ₁₂ H ₂₅ Me ₂ N ⁺ CH(Me)CH(Ph)OHBr ⁻	50	12,8	74
C ₁₂ H ₂₅ Me ₂ N ⁺ CH ₂ CH ₂ OHBr ⁻	120,0	40,1	75
C ₁₆ H ₃₃ Me ₂ N ⁺ CH ₂ CH ₂ OHBr ⁻	20,0	150	75
C ₁₆ H ₃₃ N ⁺  N ⁺ CH ₂ CHOBr	30,0	0,82 ^(b)	76
C ₁₂ H ₂₅ N ⁺ Me ₂ CH ₂ C(Ph)=NOH		37 ^(c)	77

Continuação

$C_{13}H_{27}CON(Ph)OH$	-	16 ^(c)	78
$n-C_{16}H_{33}\dot{N}Me_2CH_2$  Cl^-	20	0,37 ^(a)	79
$C_{16}H_{33}\dot{N}Me_2CH_2CH_2O$ 	40,0	114 ^(d)	80
$(n-C_{16}H_{33})_2\dot{N}(CH_3)_2Br^-$	5,0	62 ^(c)	87
$(n-C_{16}H_{33})_2\dot{N}MeCH_2CH_2OHBr^-$	5,0	113	88
	6,0	0,093 ^(b)	89
$C_{16}H_{33}\dot{N}Me_2CHCH_2OHBr^-$	8,0	0,20 ^(b)	89
$C_{16}H_{33}\dot{N}Me_2CH_2$  $OHBr^-$	40,0	2,4 ^(f)	89

(a) pH 8 (b) pH 9 (c) comicelas surfatante/CTAB igual a 1/5
 (d) pH 8, comicelas com $2 \times 10^{-4} M$ de CTACl (e) $[OH^-] = 0,1 M$ (f)
 pH 9, comicelas surfatante/CTAB igual a 1/1.

tálise, este surfatante é o mais eficiente catalisador entre os sistemas com micelas normais. O surfatante cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio acelera a reação em níveis comparáveis ou até mesmo superiores a alguns sistemas catalíticos, como é o caso dos surfatantes brometo de 2,4-dimetoxibenzilcetildimetilamônio e brometo de 1,1-fenilhidroxipropil-2-dimetildecilamônio, com valores para k_{ψ} , respectivamente, iguais a $5,6 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ e $4,8 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$. Os surfatantes estudados aqui mostram-se eficientes catalisadores, acelerando a decomposição do éster de fosfato a níveis semelhantes ou até mesmo superiores aos sistemas catalíticos com micelas normais encontrados na literatura.

Os valores experimentais obtidos para os parâmetros de ativação estão de acordo com outros já descritos na literatura^(100,101). Para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de 0,01M de NaOH e de CTAB, a energia de ativação encontrada foi igual a 10,5 kcal/mol e ΔS^{\ddagger} foi igual a -28,0 u.e.⁽¹⁰⁰⁾. A reação de decomposição do éster do fosfato p-nitrofeniletilfosfato de lítio com NaOH (0,05M) na presença de CTAB apresentou valores para a energia de ativação e ΔS^{\ddagger} iguais a 14,2 kcal/mol e -26,4 u.e., respectivamente⁽¹⁰¹⁾. O efeito favorável da entalpia de ativação na presença de micelas para a reação de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato também é obtido para outras reações na presença de micelas^(102,103).

4.3 - Aplicação do Modelo de Troca Iônica

Os modelos de catálise micelar consideram a distribuição dos reagentes entre a fase micelar e aquosa com a reação ocorrendo em ambas as fases. Os perfis de velocidade obtidos para a decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de NaOH e de micelas de brometo de cetildimetilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio podem ser avaliados em termos de concentração dos reagentes nas pseudofases micelar e aquosa e das constantes de velocidade em cada pseudofase. De acordo com os modelos de catálise, variações no meio reacional com a adição de surfatante e de íon hidróxido alteram apenas as concentrações dos reagentes na fase micelar, permanecendo invariável a constante de velocidade nesta fase. O modelo desenvolvido por Romsted⁽⁵¹⁾ considera que a superfície micelar comporta-se em relação aos íons reativos e inertes de maneira análoga a uma resina de troca iônica. Para um número limitado de sítios, dado pelo grau de ionização α da micela, os íons ligam-se a superfície micelar de modo específico. De acordo com este modelo o grau de ionização independe da concentração ou natureza dos contraíons e seu valor varia de 0,1 a 0,3, dependendo dos métodos experimentais empregados.

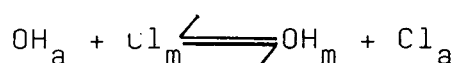
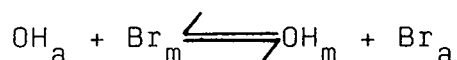
A relação teórica entre a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} , e a concentração total do íon reativo X_T , segundo o modelo de troca iônica, é dada pela equação (LII). A relação k_{ψ} versus OH_T para os sistemas estu

dados com os contraíons não reativos brometo e cloreto correspondem, respectivamente, às expressões CXII e CXIII, dadas a seguir:

$$k_{\Psi} = \frac{OH_T [(k_m/\bar{V})K_S K_{OH/Br} Br'_m/Br'_a + k_a]}{(1+K_S C)[1+K_{OH/Br} Br'_m/Br'_a]}, \quad (CXII)$$

$$k_{\Psi} = \frac{OH_T [(k_m/\bar{V})K_S K_{OH/Cl} Cl'_m/Cl'_a + k_a]}{(1+K_S C)[1+K_{OH/Cl} Cl'_m/Cl'_a]}, \quad (CXIII)$$

Nestas expressões, $K_{OH/Br}$ e $K_{OH/Cl}$ relacionam-se aos equilíbrios:



onde os índices m e a correspondem, respectivamente, a fase micelar e aquosa. A concentração total de íons hidróxido é representada por OH_T , \bar{V} é o volume molar do surfatante, K_S , a constante de solubilidade do substrato, C , a concentração de surfatante micelizado e k_m e k_a são, respectivamente, as constantes de velocidade na fase micelar e aquosa.

Em concentrações de surfatante menores do que a CMC, de acordo com o modelo, a reação de decomposição do éster o corre quase exclusivamente na fase aquosa e, portanto, a expressão para k_{Ψ} é dada por:

$$k_{\Psi} = k_a \text{OH}_T \quad (\text{CXIV})$$

O substrato p-nitrofenildifenilfosfato é bastante insolúvel em água, de modo que, a concentrações superiores a CMC dos tensoativos estudados, este substrato encontra-se praticamente solubilizado na fase micelar. Para o surfatante brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), por exemplo, K_s vale $2 \times 10^4 \text{M}^{-1}$ (104). Considerando um valor próximo a este para os sistemas estudados, tem-se $K_s C \gg 1$, já que as concentrações dos surfatantes micelizados empregadas nos cálculos são próximas ou superiores a 10^{-3} . Com estas considerações, as expressões CXII e CXIII podem ser reduzidas a formas mais simples, dadas a seguir:

$$k_{\Psi} = \frac{k_m}{C\bar{V}} \text{OH}_T \frac{K_{\text{OH}/\text{Br}} \text{Br}'_m / \text{Br}_a}{(1 + K_{\text{OH}/\text{Br}} \text{Br}'_m / \text{Br}_a)} \quad (\text{CXV})$$

$$k_{\Psi} = \frac{k_m}{C\bar{V}} \text{OH}_T \frac{K_{\text{OH}/\text{Cl}} \text{Cl}'_m / \text{Cl}_a}{(1 + K_{\text{OH}/\text{Cl}} \text{Cl}'_m / \text{Cl}_a)} \quad (\text{CXVI})$$

Os valores teóricos das constantes de pseudo-primeira ordem, k_{Ψ} , são calculados fazendo-se variar ou a concentração de NaOH, ou a concentração de surfatante e estimando-se valores para k_m , a constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar. As constantes de troca iônica $K_{\text{OH}/\text{Br}}$ e $K_{\text{OH}/\text{Cl}}$ são iguais a 0,08 e 0,14, respectivamente, valores estes calculados por Quina e Chaimovich (105). O volume efetivo por mol de surfatante micelizado, \bar{V} , corresponde, em primeira aproximação, ao volume molar do surfatante

e pode ser calculado conhecendo-se a densidade das micelas. Diferentes surfatantes apresentam aproximadamente a mesma densidade micelar e seu valor varia entre 0,9 e 1,1 g/cm³ (51). Exemplos de cálculos mais relevantes estão apresentados no Apêndice I. Para os surfatantes brometo de cetildimetiletilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio \bar{V} é igual a 0,37 l/mol e para o brometo de dilaurildimetilamônio \bar{V} é igual a 0,46 l/mol. As concentrações de brometo e cloreto na fase micelar são calculadas de acordo com Quina e Chaimovich⁽⁵³⁾, usando um valor de 0,2 para o grau de ionização α . As expressões para o cálculo destas concentrações são dadas a seguir:

$$\text{Br}_m = (1 - \alpha)C - \text{OH}_m \quad (\text{CXVII})$$

$$\text{Br}_a = \alpha C + \text{CMC} + \text{OH}_m, \quad (\text{CXVIII})$$

onde:

$$\text{OH}_m = \frac{(-A_1) + [(A_1)^2 + 4(1 - K_{x/y}) \text{OH}_T K_{x/y} (1 - \alpha)C]^{1/2}}{[2(1 - K_{x/y})]} \quad (\text{CXIX})$$

e

$$A_1 = \alpha C + \text{CMC} + K_{x/y} \text{OH}_T + (1 - \alpha)C K_{x/y} \quad (\text{CXX})$$

$K_{x/y}$, nestas expressões, é representado por $K_{\text{OH}/\text{Br}}$ e $K_{\text{OH}/\text{Cl}}$ nos sistemas catalíticos com contraíons Br^- e OH^- e nos sistemas catalíticos com contraíons Cl^- e OH^- , respectivamente.

As Figuras 35, 36 e 37 ilustram a comparação dos resultados experimentais obtidos para a decomposição do éster de fosfato em função da concentração do íon hidróxido a

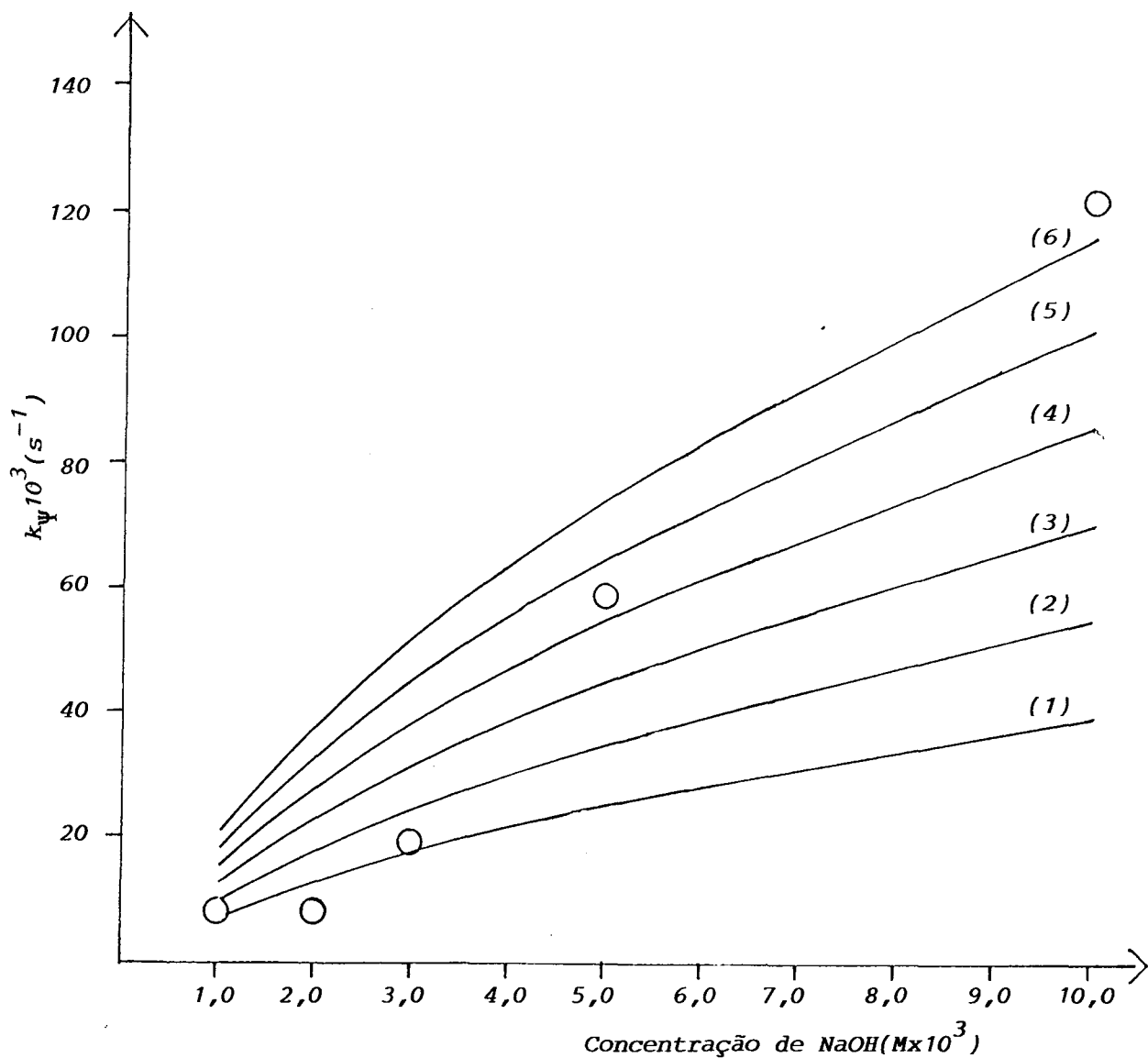


Figura 35. Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do *p*-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetiletilamônio 0,0018M versus concentração de hidróxido (O). As curvas 1,2,3,4, 5, e 6 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação CXIV, usando valores para k_m de $0,05\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,09\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,11\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,13\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $0,15\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

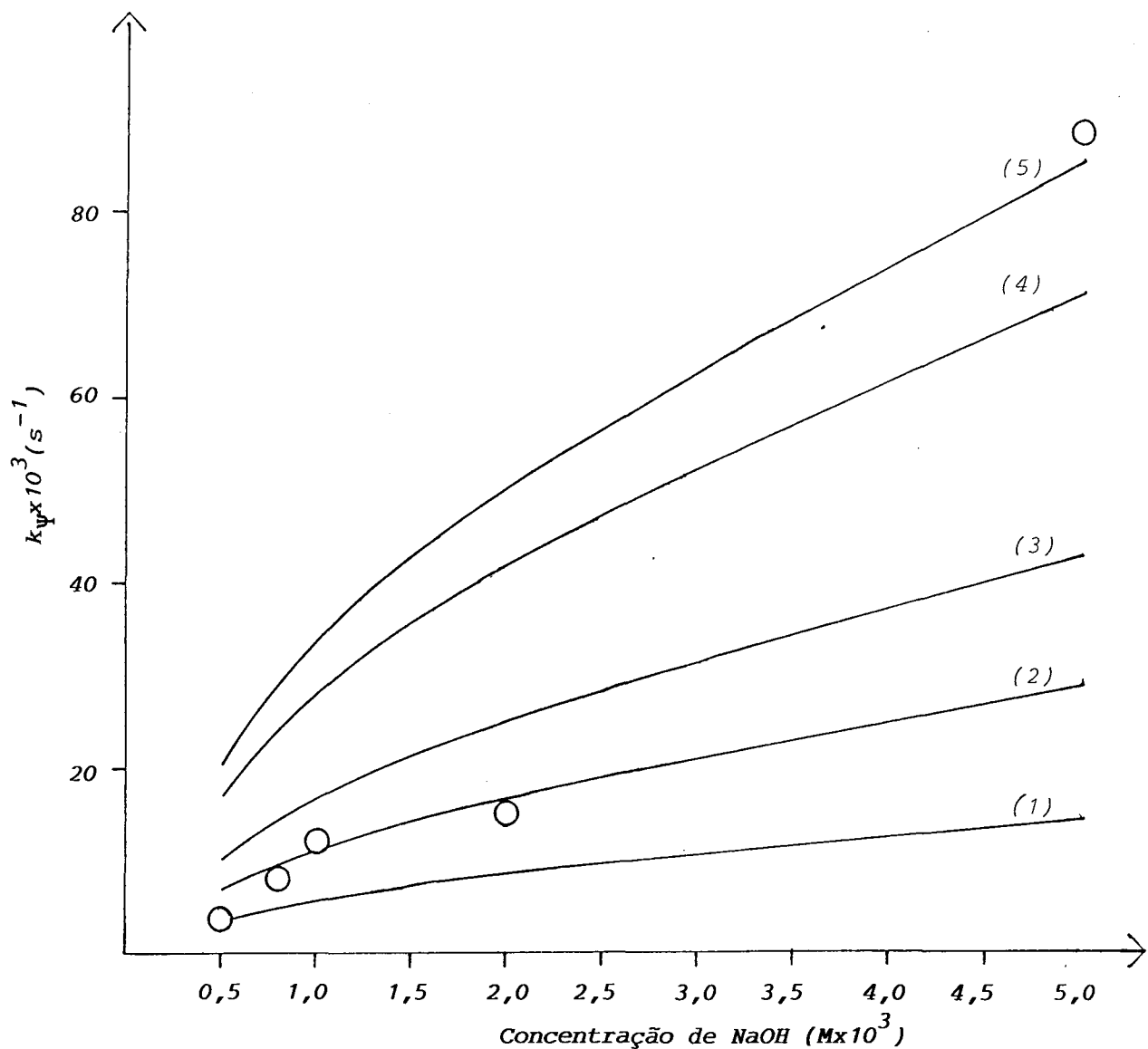


Figura 36. Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do *p*-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de dilaurildimetilamônio 0,0010M versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1,2,3,4 e 5 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação CXIV, usando valores para k_m de $0,02M^{-1}s^{-1}$, $0,04M^{-1}s^{-1}$, $0,06M^{-1}s^{-1}$, $0,10M^{-1}s^{-1}$ e $0,12M^{-1}s^{-1}$.

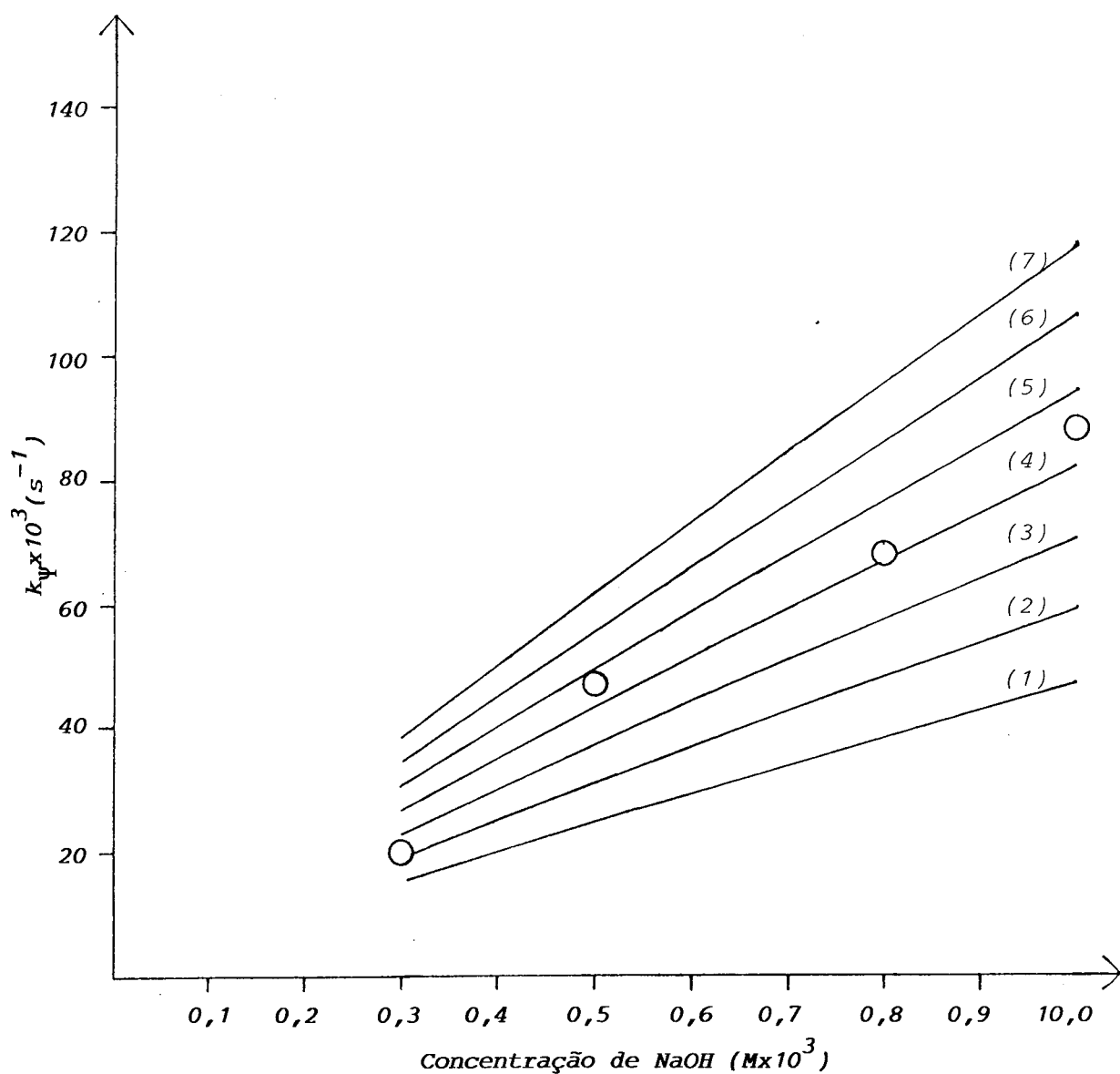


Figura 37. Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio $0,012\text{M}$ versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1,2,3,4,5,6 e 7 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação CXV, usando valores para k_p de $0,20\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,25\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,30\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,35\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,40\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $0,45\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $0,50\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

uma dada concentração de tensoativo com os valores obtidos através das equações CXV e CXVI, para uma faixa de variação de k_m . A Figura 38 ilustra a comparação dos resultados experimentais com os teóricos calculados pelas equações CXIV e CXVI, usando-se um valor ótimo de k_m a uma dada concentração de hidróxido e fazendo-se variar a concentração de tensoativo.

A análise das Figuras 35, 36 e 37 evidencia um aumento em k_m , a constante de segunda ordem na fase micelar. Para as micelas de brometo de cetildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio, k_m varia, respectivamente, de 0,05 a $0,15M^{-1}s^{-1}$, 0,02 a $0,12M^{-1}s^{-1}$ e 0,2 a $0,5M^{-1}s^{-1}$. Estas variações nas constantes de velocidade na fase micelar indicam que o modelo de troca iônica não é satisfatório para avaliar os resultados experimentais obtidos, já que k_m deveria ser constante. Um aumento na constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar também é encontrado em outros sistemas de estudo que apresentam contraíons reativo como o íon hidróxido e inerte como os íons cloreto e brometo^(64-67,106). As reações de desidrocloreção do DDT, DDD e DDM em meio básico na presença de CTAB, por exemplo, tem sua constante de velocidade aumentada com o aumento da concentração de hidróxido acima de 0,01M. Este aumento foi explicado considerando-se a existência de uma reação entre o substrato na fase micelar e os íons hidróxido na fase aquosa ou ainda, considerando-se uma mudança na reatividade do substrato à medida que aumenta a concentração de base. A elevadas concentrações de base a micela passaria a ser uma

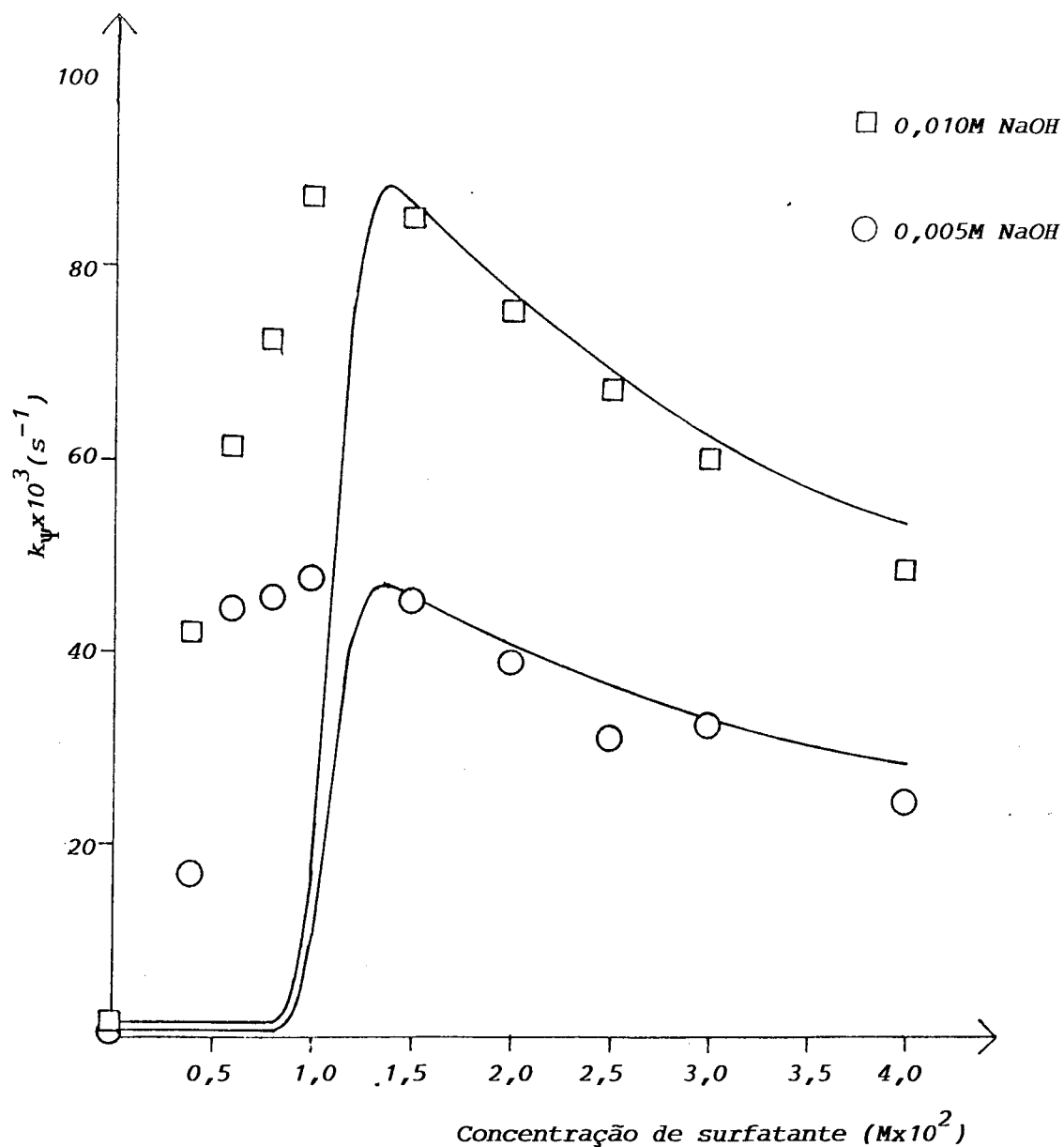


Figura 38. Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de decomposição do *p*-nitrofenil-difenilfosfato na presença de cloreto de metildodecilbenzil-trimetilamônio e de NaOH. As curvas 1 e 2 representam as tentativas ótimas de ajuste com a equação (CXVI), usando um valor para k_m igual a $0,4M^{-1}s^{-1}$. Os pontos representam dados experimentais.

micela de CTAOH⁽¹⁰⁶⁾. Embora a concentração máxima de hidróxido usada neste trabalho seja igual a 0,01M, também foi encontrada variação em k_m , comprometendo, deste modo, a aplicabilidade do modelo também em concentrações baixas de base.

Na Figura 38, considerando k_m o mesmo para os dois perfis de velocidade nas concentrações de hidróxido iguais a 0,005 e 0,010M, os valores experimentais e teóricos, calculados pelas equações CXIV e CXVI, concordam entre si acima da CMC mas divergem consideravelmente quando a concentração de tensoativo é inferior à concentração micelar crítica. A falha do modelo na região onde a concentração do tensoativo é inferior a CMC, ocorre geralmente quando os substratos são muito hidrofóbicos^(107,108), sendo capazes de induzir a micelização ou formar agregados submicelares.

De um modo geral, a aplicabilidade do modelo está relacionada a dificuldade em avaliar uma relação entre a concentração dos reagentes na fase micelar e alterações no meio reacional, quando os parâmetros que possibilitam esta relação, como a CMC, o grau de ionização α , a constante de troca iônica $K_{x/y}$ e a constante de ligação do substrato K_s , são determinados de modo independente, ou seja, em condições diferentes das do meio reacional e considerados invariáveis com adição de surfatante e eletrólitos.

Como já foi mencionado anteriormente, o modelo apresenta problemas, mas descreve ou explica adequadamente algumas reações, especialmente aquelas onde as propriedades micelares são pouco afetadas pelas espécies que participam da reação.

4.4 - Aplicação do Modelo de Hall

Hall estudou a relação entre k_{ψ} , a constante de velocidade observada, e a composição do meio, baseando-se na Teoria do Estado de Transição e na Teoria de Múltiplos Equilíbrios de sistemas micelares. Para uma reação bimolecular em solução diluída, o modelo descreve a distribuição dos reagentes e do estado de transição na fase micelar e aquosa a partir de parâmetros como K_A , a constante de equilíbrio do substrato A, L^{\ddagger} , a constante de equilíbrio do estado de transição, $K_{x/y}$ a constante de troca iônica e α , o grau de ionização da micela. Neste modelo, a adição de eletrólitos ou de surfatante altera K_A e L^{\ddagger} , porém $K_{x/y}$ e α permanecem constantes. A relação teórica entre a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{ψ} , e a concentração do íon reativo é dada pela equação CIII. Esta relação é válida para sistemas com um único contraíon ou com um contraíon em excesso. A partir da equação CIII os valores de k_{ψ} previstos pelo modelo de Hall são dados pela expressão CXXI.

$$\ln \frac{k_{\psi}}{k_{\psi\text{ref}}} = \alpha^2 \ln \frac{m_2}{m_{2\text{ref}}} \quad (\text{CXXI})$$

A Figura 39 ilustra a comparação entre os resultados experimentais de k_{ψ} e os valores obtidos através da equação CXXI para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetiletílamônio (0,0018M)

em função da concentração de hidróxido. A constante de ionização é considerada igual a 0,2 e m_2 é calculado usando-se as expressões dadas por Quina e Chaimovich⁽⁵³⁾ (CXIX e CXX). O aumento previsto pelo modelo para k_ψ difere daquele obtido experimentalmente. Segundo o modelo, k_ψ praticamente não varia quando os valores de α são pequenos. Uma variação maior é obtida quando α assume valores mais elevados. Os resultados levam à suposição de que as micelas do brometo de cetildimetiletílamônio na presença de NaOH nesta faixa de concentração apresentam uma constante de ionização maior do que 0,2. Nas condições do experimento, as micelas de brometo de cetildimetiletílamônio podem estar muito próximas a micelas de hidróxido de cetildimetiletílamônio. O valor de α obtido seguindo o Modelo de Hall é de, aproximadamente, 0,9, indicando que o contraíon nas micelas é predominantemente o hidróxido.

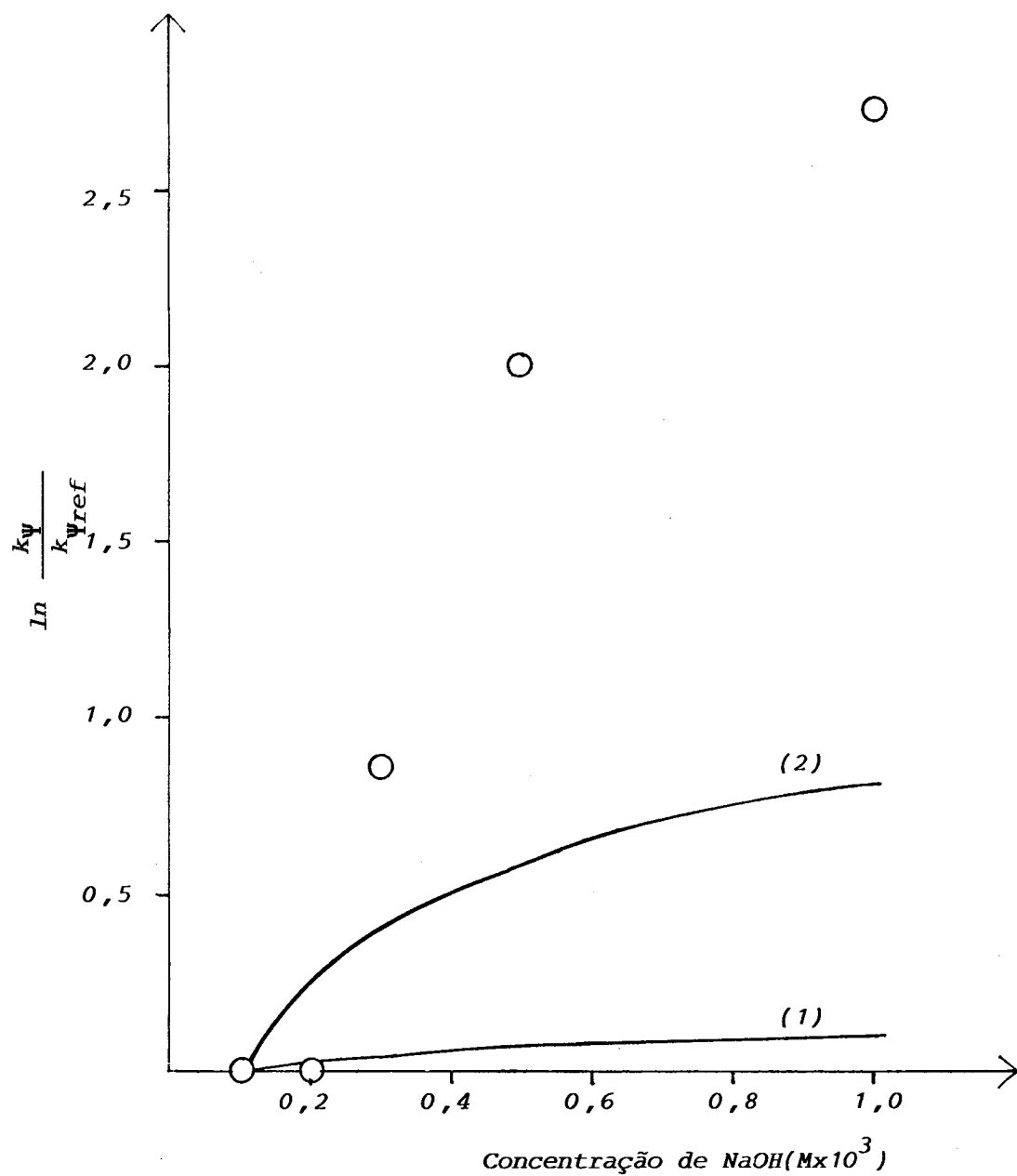


Figura 39. Gráfico $\ln \frac{k_{\psi}}{k_{\psi_{ref}}}$ experimental versus concentração de NaOH para a hidrólise do *p*-nitrofenildifenilfosfato na presença de brometo de cetildimetiletilamônio (0,0018M) versus concentração de hidróxido (0). As curvas 1 e 2 representam os valores calculados pelo modelo de Hall, onde α é igual a 0,2 e 0,6, respectivamente.

5 — CONCLUSÕES

Os surfatantes estudados brometo de cetildimetil-etilamônio, brometo de dilaurildimetilamônio e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio formam micelas em soluções aquosas a 25°C. A concentração micelar crítica (CMC), e os parâmetros termodinâmicos como ΔG_m° , ΔH_m° e ΔS_m° obtidos experimentalmente para estes surfatantes estão em acordo com suas estruturas e com dados presentes na literatura. O surfatante brometo de dilaurildimetilamônio é aquele que apresenta interações hidrofóbicas mais intensas ($\Delta G_m^\circ = -5,87$ kcal/mol), formando micelas a mais baixas concentrações de tensoativo. Este surfatante apresenta duas cadeias hidrofóbicas e sua estrutura é semelhante a fosfolipídios, componentes comuns de membranas biológicas. A energia livre de micelização do brometo de cetildimetiletetilamônio ($\Delta G_m^\circ = -4,15$ kcal/mol) é aproximadamente igual a do brometo de cetiltrimiletetilamônio, dadas as semelhanças nas suas estruturas. As interações hidrofóbicas mais fracas correspondem ao cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio ($\Delta G_m^\circ = -2,66$ kcal/mol). Um dos fatores que contribui para este valor de energia li-

vre de micelização é a presença do contraíon cloreto, menos hidrofóbico que o contraíon brometo e, portanto, menos favorável ao processo de agregação.

A hidrólise básica do p-nitrofenildifenilfosfato é acelerada na presença de micelas dos tensoativos. Os efeitos catalíticos dos surfatantes brometo de dilaurildimetilamônio (120 vezes), brometo de cetildimetiletilamônio (80) e cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (60) são superiores aos de muitos catalisadores encontrados na literatura. Os parâmetros cinéticos como a energia de ativação, E_a e a energia livre de ativação, ΔG^\ddagger , apresentam um decréscimo na presença de surfatantes na ordem de 5 kcal/mol e de 3 kcal/mol, respectivamente. O catalisador brometo de dilaurildimetilamônio mostrou-se o mais eficiente. De acordo com os mecanismos de catálise existentes na literatura, a maior concentração local dos reagentes ocorre nas micelas deste catalisador, já que o mesmo forma agregados a concentrações bem mais baixas de tensoativo em relação aos demais, onde a diluição do contraíon reativo é menos significativa.

Os valores de constantes de velocidade de pseudo primeira ordem calculados pelos modelos atuais concordam com os valores obtidos experimentalmente, apenas em determinadas condições de reação. O tratamento quantitativo dos resultados segundo os modelos não conduz a um entendimento mais abrangente do mecanismo de catálise micelar.

O éster de fosfato p-nitrofenildifenilfosfato é um composto tóxico com estrutura semelhante a de pesticidas e de "gases de guerra". Os resultados obtidos neste trabalho

podem ser somados a estudos anteriores e encontrar aplicações práticas na prevenção da poluição do meio ambiente por agrotóxicos como também na descontaminação de áreas expostas a agentes de guerra química.

6 — REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) TANFORD, C. Organizational Consequences of the Hydrophobic Interaction. Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci), 98 (586): 343-356, 1987.
- (2) IONESCU, L.G. Surfactants and Micelles Monograph, University of Detroit, Detroit, Michigan, 1976.
- (3) IONESCU, L.G. & CZERNIAWSKI B.J. Interaction of Ferriprotoporphyrin IX with Cetyltrimethylammonium Bromide. Rev. Roumaine Biochim., 18, 103, 1981.
- (4) MITTAL, K.L., MUKERJEE, P. The Wide World of Micelles. In: Micellization, Solubilization and Microemulsions, K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, v. 1, 19, 1977.
- (5) HINZE, W.L. Use of Surfactante and Micellar Systems in Analytical Chemistry. In: Solution Chemistry of Surfactants. K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, v. 1, 1979.
- (6) TANFORD, C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranas, John Wiley, New York, 1973.
- (7) LINDMAN, B. & WENNERSTROM, H. Micelles-Amphiphile Aggregation in Aqueous Solution, In: Topics in Current Chemistry. Springer-Verlag, Berlin, v. 87, 1980.

- (8) FENDLER, J.H. & FENDLER, E.J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. Academic Press, Inc., New York, 1975.
- (9) HALL, D.G. Thermodynamics of Solutions of Ideal Multi-Component Micelles. Trans Faraday Soc., 66(570):1351-1358, 1970.
- (10) HIEMENZ, P.C. Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, INC., New York and Basel, 2nd edition, 1986.
- (11) TANFORD, C. The Hydrophobic Effect and the Organization of Living Matter, Science, 200(2):1012-1018, 1978.
- (12) MOROI, Y. Mass Action Model of Micelles Formation: Its Application to Sodium Noddecyl Sulfate Solution. J. Colloid Interface Sci., 122(2): 308-314, 1988.
- (13) CHEVALIER, Y.; ZEMB, T. The Structure of Micelles and Microemulsions. Rep. Prog. Phys. 53:279-371, 1990.
- (14) JONES, M.N. Biological Interfaces. American Elsevier Publishing Company, Inc, New York, 1975.
- (15) HUYSKENS, P.L.; SIEGEL, G.G. Fundamental Questions about Entropy IV. The Hydrophobicity of Alkanes: A Nearly pure Entropic Effect. Bull Soc. Chim. Belg. 97(11-12):825-830, 1988.
- (16) IONESCU, L.G. The Entropy of Some Simple Gas-Water Clathrates, Rev. Roumaine Chim., 23:45-53, 1978.
- (17) PRIVALOV, P.L.; GILL, S.J. The Hydrophobic Effect: a Reappraisal. Pure & Appl. Chem., 6(16):1097-1104, 1989.

- (18) ANACKER, E.W.; GHOSE, H.M. Counterions and Micelle Size. II. Light Scattering by Solutions of Cetylpyridinium Salts. J. Am. Chem. Soc., 90(12):3161-3166, 1968.
- (19) SCHICK, M.J. Nonionic Surfactants Physical Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1987.
- (20) SEPULVEDA, L. & CORTÉS, J. Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles with Different Counterions. J. Phys. Chem. 89(24): 5322-5324, 1985.
- (21) BONILHA, J.B.S.; GEORGETTO, R.M.Z.; ABUIN, E.; LISSI, E.; QUINA, F. Exchange between Alkylammonium and Sodium Ions at the Surface of Dodecylsulfate Micelles. J. Colloid and Interface Sci., 135(1): 238-245, 1990.
- (22) UNDERWOOD, A.L. & ANACKER, E.W. Organic Counterions as Probes of the Micellar Surface. J. Colloid Interface Sci., 117(1): 296-298, 1987.
- (23) RUCKENSTEIN, E. & BEUWEN, J.A. Effect of Counterion Binding on Micellization. Langmuir, 4(1): 77-90, 1988.
- (24) IONESCU, L.G. Quasi-elastic Light Scattering of Cetyltrimethylammonium bromide in Aqueous Salt Solutions. Quim. Nova, 8:191-192, 1985.
- (25) TOKUHIRO, T.; IONESCU, L.G. Temperature Effect on Molecular Dynamics in Micellar System. Proton Spin-Lattice. Relaxation Study of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethylsulfoxide Solutions, in Solution Chemistry of Surfactants, K.L. Mittal, Ed., Plenum Press, New York, 1979, V. 1. p. 487-496.

- (26) MALLIARIS, A. Fluorescence Probing in Aqueous Micellar Systems: an Overview. International Reviews in Physical Chemistry, 7(2):95-121, 1988.
- (27) MALLIARIS, A. Static Fluorescence Quenching in the Study of Micellar Systems. Propr. Colloid & Polymer Sci 73:161-166, 1987.
- (28) MALLIARIS, A.; LANG, J.; ZANA, R. Dynamic Behaviour of Fluorescence Quenchers in Cetyltrimethylammonium Chloride Micelles. J. Chem. Soc., Faraday Trans 82: 109-118, 1986.
- (29) BOENS, N.; LUO, H.; VAN DER AUWERAER, M.; REEKMANS, S.; C. DE SCHRYVER, F.; MALLIARIS, A. Simultaneous Analysis of Fluorescence Decay Curves for the One-Step Determination of the Mean Aggregation Number of Aqueous Micelles. Chem. Phys. Letters 146(3,4): 337-342, 1988.
- (30) ORTONA, O.; VITAGLIANO, V.; ROBINSON, B.H. Dye Interactions with Surfactants in Colloidal Dispersions. J. Colloid Interface Sci. 125(1):271-278, 1988.
- (31) FENDLER, J.H. Membrane Mimetic Chemistry. Chem. Eng. News 62(1):25-38, 1984.
- (32) MENGER, F.M. On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res. 12(4):111-117, 1979.
- (33) IONESCU, L.G.; ROMANESCO, L.S.; NOME, F. The Effect of Cosolvents on the Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Aqueous Solutions. In: Mittal, K.L., & Lindman B. Eds., Surfactants in Solutions, Plenum Publishing, 1984, v.2, 789-804.

- (34) TOKUHIRO, T.; IONESCU, L.G.; FUNG, D.S. Effect of Intermolecular Interactions on the Formation of Micelles. Proton Spin-Lattice Relaxation Study in Water-Dimethylsulfoxide Solutions of Hexadecyltrimethylammonium Bromide. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75: 975-984, 1979.
- (35) ANIANSSON, G.E.A. Dynamics and Structure of Micelles and the Other Amphiphile Structures. J. Phys. Chem. 82: 2805, 1978.
- (36) FROMHERZ, P. Micelle Structure: A Surfactant-Block Model. Chem. Phys. Lett., 77(3): 460-465, Feb.1981.
- (37) UEHARA, H. The Micellar Structure of Ionic Surfactants. Kinki Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku. 22:5-13, 1988.
- (38) CORDES, E.H. Kinetics of Organic Reactions in Micelles. Pure and Applied Chemistry, 50(7):617-625, 1978.
- (39) BUNTON, C.A.; CERICHELLI, G.; SAVELLI, G. Do Aqueous Micelles Catalyze Bimolecular Ionic Reactions? Bol. Soc. Chil. Quim., 35(1):121-128, 1990.
- (40) BUNTON, C.A. Micellar Catalysis and Inhibition. Sources of Rate Enhancements in Functional and Nonfunctional Micelles. In: Solution Chemistry of Surfactants, K. L. Mittal, Ed., Plenum Press, v. 2, 1979.
- (41) JENCKS, W.P. Binding Energy, Specificity, and Enzymic Catalysis: The Circe Effect. Advan. Enzymol., 43: 219-410, 1975.
- (42) BUNTON, C.A. & ROBINSON, L. Micellar Effects Upon the Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate with Hydroxide and Fluoride Ions. J. Org. Chem. 34(4): 773-780, 1969.

- (43) BUNTON, C.A.; ROBINSON, L.A.; SEPULVEDA, L. Structural Effects Upon Catalysis by Cationic Micelles. J. Org. Chem. 35(1):108-114, 1970.
- (44) BUNTON, C.A.; ROBINSON, L.; SCHAAK, S.; STAM, M.F. Catalysis of Nucleophilic Substitutions by Micelles of Dicationic Detergents. J. Org. Chem., 36(16): 2346-2350, 1971.
- (45) BUNTON, C.A. Electrolyte Effects on Micellar Catalysis. In: Reaction Kinetics in Micelles. E. Cordes, Eds., Plenum Press, 1973.
- (46) BUNTON, C.A. & ROMSTED, L.S. In "The Chemistry of Acid Derivatives", Patai, S., Ed., Wiley Interscience: New York, Suppl. B. Part 2, Chapter 17, p.945-1020, 1979.
- (47) BUNTON, C.A. & SAVELLI, G. Organic Reactivity in Aqueous Micelles and Similar Assemblies. Adv. Phys. Org. Chem., 22:213-309, 1986.
- (48) MENDER, F.M. & PORTNOY, C.E. On the Chemistry of Reactions Proceeding Inside Molecular Aggregates. J. Am. Chem. Soc., 89(18):4698-4703, 1967.
- (49) MARTINEK, K.; YATSIMIRSKI, A.K.; LEVASHOV, A.V. BEREZIN, I.V. The Kinetic Theory and the Mechanisms of Micellar Effects on Chemical Reactions. In: Micelization, Solubilization, and Microemulsions, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, v.2, 1977.
- (50) SHIRAHAMA, K. A Formulation of Chemical Kinetics in Micellar Solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 48(10): 2673-2676, 1975.
- (51) ROMSTED, L.S. A General Kinetic Theory of Rate Enhancements for Reactions Between Organic Substrates

and Hydrophilic Ions in Micellar Systems. In: Micelization, Solubilization, and Microemulsions, K. L. Mittal, Ed. Plenum Press, v.2, 1977.

- (52) STIGTER, D. On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles. J. Phys. Chem. 68(12): 3603-3611, 1964.
- (53) QUINA, F.H. & CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Am. Chem. Soc., 83(4): 1844-1850, 1979.
- (54) SHIRAHAMA, K. Analysis of the Effect of Added Electrolyte on the Micellar Catalysis. Bull. Chem. Soc. Japan, 49(10): 2731-2734, 1976.
- (55) AL-LOHEDAN, H. & BUNTON, C.A. Ion Binding and Micellar Effects Upon Reactions of Carboxylic Anhydrides and Carbonate Esters. J. Org. Chem. 47(7): 1160-1166, 1982.
- (56) BUNTON, C.A.; GAN, L.; MOFFATT, J.R.; ROMSTED, L.S.; SAVELLI, G. Reaction in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. Test of the Pseudophase Model for Kinetics. J. Phys. Chem., 85(26): 4118-4125, 1981.
- (57) VERA, S. & RODENAS, E. Inhibition Effect of Cationic Micelles on the Basic Hydrolysis of Aromatic Esters. Tetrahedron, 42(1): 143-149, 1986.
- (58) VERA, S. & RODENAS, E. Reaccion de Hidrolisis Basica de Esteres Aromaticos Cargados Negativamente en Fase Micelar. Modelo Ionico. An. Quim., 84(2): 174-178, 1988.

- (59) RODENAS, E. & VERA, S. Iterative Calculation Method for Determining the Effect of Counterions on Acetylsalicylate Ester Hydrolysis in Cationic Micelles. J. Phys. Chem., 89(3):513-516, 1985.
- (60) CHAIMOVICH, H.; CUCCOVIA, I.M.; BUNTON, C.A.; MOFFATT, J.R. Variation of Counterion Binding in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. J. Phys. Chem., 87(19):3584-3586, 1983.
- (61) AL-LOHEDAN, H. Reaction of N-Alkyl-2-bromopyridinium Ion in Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. J. Phys. Chem. 91(17):4524-4527, 1987.
- (62) BUNTON, C.A.; ROMSTED, L.S.; SAVELLI, G. Tests of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis: Its Partial Failure. J. Am. Chem. Soc., 10(5):1253-1259, 1979.
- (63) GONSALVES, M.; PROBST, S.; REZENDE, M.C.; NOME, F.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D. Failure of the Pseudophase Model in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Acetals and p-Methoxybenzaloxime Esters in the Presence of an Anionic Micelle. J. Phys. Chem. 89(7):1127-1130, 1985.
- (64) IONESCU, L.G. & NOME, F. On the Validity of the Pseudo Phase Model for Micellar Catalysis. In: Surfactants in Solution, K.L.Mittal, & B. Lindman, Eds., Plenum Press, v.2, 1984.
- (65) IONESCU, L.G.; MIGUEZ, M.J.B.; KID, B.J. Failure of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis Decomposition of a Phosphate Ester in the Presence of Cetyltrimethylammonium Chloride (CTACl). Atual. Fis. Quím. Org. 2:89-102, 1984.
- (66) IONESCU, L.G. RUBIO, D.A.R.; AIDO, T.M.H. Micellar

Catalyzed of a Phosphate Ester at High Hydroxide Ion Concentration. Failure of the Pseudo Phase Model. Anais da Primeira Conferência de Físico-Química Orgânica, Imprensa Universitária, UFSC, Florianópolis, S.C., 1982, p.217-229.

- (67) NOME, F.; RUBIRA, A.F.; FRANCO, C.; IONESCU, L.G. Limitations of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(1 (p-chlorophenyl)ethane and Some of Its Derivatives. J.Phys. Chem. 86(10):1881-1885, 1982.
- (68) HALL, D.G. Micellar Effects on Reaction Rates and Acid-Base Equilibria. J. Phys. Chem. 91(16):4287-4297, 1987.
- (69) HALL, D.G. Thermodynamics of Solutions of Ideal Multi-Component Micelles. Part 2. Trans. Faraday Soc., 66(570):1359-1368, 1970.
- (70) HALL, D.G. Kirkwood-Buff Theory of Solutions. Trans. Faraday Soc., 67:2516-2524, 1971.
- (71) BUNTON, C.A. & MOFFATT, J.R. Micellar Effects Upon Substitutions by Nucleophilic Anions. J. Phys. Chem. 92(10):2896-2902, 1988.
- (72) BUNTON, C.A. & MOFFATT, J.R. Micellar Reactions of Hydrophilic Ions: A Coulombic Model. J. Phys. Chem., 89(20):4166-4169, 1985.
- (73) BUNTON, C.A. & MOFFATT, J.R. Ionic Competition in Micellar Reactions: A Quantitative Treatment. J. Phys. Chem. 90(4):538-541, 1986.
- (74) BUNTON, C.A.; ROBINSON, L.; STAM, M. The Hydrolysis of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate Catalyzed by a

- Nucleophilic Detergent. J. Am. Chem. Soc. 95(25): 7393-7400, 1970.
- (75) BUNTON, C.A. & IONESCU, L.G. Hydrolysis of Di- and Trisubstituted Phosphate Esters Catalyzed by Nucleophilic Surfactants. J. Am. Chem. Soc., 95(9): 2912-2917, 1973.
- (76) MENGER, F.M. & PERSICHETTI, R.A. Two New Amphiphilic Catalysts for Ester Hydrolysis. J. Org. Chem., 52: 3451-3452, 1987.
- (77) BUNTON, C.A.; HAMED, F.H.; ROMSTED, L.S. Predicted Rate Enhancements of Dephosphorylation in Functional Oximate Comicelles. Tetrahedron Lett., 21:1217-1218, 1980.
- (78) BUNTON, C.A.; HAMED, F.H.; ROMSTED, L.S. Quantitative Treatment of Reaction Rates in Functional Micelles and Comicelles. J. Phys. Chem. 86(11):2103-2108, 1982.
- (79) BROWN, J.M.. BUNTON, C.A.; DIAZ, S.; IHARA, Y. Dephosphorylation in Functional Micelles. The Role of the Imidazole Group. J. Org. Chem., 45(21):4169-4174, 1980.
- (80) MOSS, R.A.; KIM, K.Y.; SWARUP, S. Efficient Catalytic Cleavage of Reactive Phosphates by an o-Iodosobenzoate Functionalized Surfactant. J. Am. Chem. Soc., 108(4): 788-793, 1986.
- (81) MOSS, R.A.; CHATTERJEE, S.; WILK, B. Organoiodinane Oxyanions as Reagents for the Cleavage of a Reactive Phosphate. J. Org. Chem., 51(22):4303-4307, 1986.
- (82) MOSS, R.A.; WILK, B.; KROGH-JESPERSEN, K.; BLAIR, J.T.; WESTBROOK, J.D. Organoiodinane Reagents for Phosphate

- Cleavage: Experimental and Computational Studies. J. Am. Chem. Soc., 111(1):250-258, 1989.
- (83) KATRITZKY, A.R.; DUELL, B.L.; DURST, H.D.; KNIER, B.L. Substituted o-Iodoso- and o-Iodoxybenzoic Acids: Synthesis and Catalytic Activity in the Hydrolysis of Active Phosphorus Esters and Related Systems. J. Org. Chem. 53(17):3972-3978, 1988.
- (84) MOSS, R.A.; CHUNG, Y.; DURST, H.D.; HOVANEC, J.W. Silica Functionalized with Iodosobenzoate for the Catalytic Cleavage of Reactive Phosphates. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1350-1352, 1989.
- (85) MOSS, R.A.; BOLIKAL, D.; DURST, H.D.; HOVANEC, J.W. Polymer-Bound Iodosobenzoate Reagentes for the Cleavage of Reactive Phosphates. Tetrahedron Letters, 29(20):2433-2436, 1988.
- (86) MOSS, R.A. & CHUNG, Y. Immobilized Iodosobenzoate Catalysts for the Cleavage of Reactive Phosphates. J. Org. Chem. 55(7):2064-2069, 1990.
- (87) MOSS, R.A. & HUI, Y. The Screening of Endovesicular Reactions by Cholesterol. Tetrahedron Lett., 24(37): 3961-3964, 1983.
- (88) MOSS, R.A.; IHARA, Y.; BIZZIGOTTI, G.O. Separability of Endovesicular and Exovesicular Reactions. J. Am. Chem. Soc. 104(26):7476-7478, 1982.
- (89) MOSS, R.A. & IHARA, Y. Cleavage of Phosphate Esters by Hydroxyl-Functionalized Micellar and Vesicular Reagents. J. Org. Chem., 48(4):588-592, 1983.
- (90) MOSS, R.A. & CANGULI, S. Iodosobenzoate-Functionalized Surfactant Vesicles: Adjustable Reactivity in Reactive

Phosphate Cleavage. Tetrahedron Lett., 30(16):2071-2074, 1989.

- (91) MACKAY, R.A. & HERMAN, S.K. Phosphate Ester-Nucleophile Reactions in Oil-in-Water Microemulsions. J. Phys. Chem. 85(6):739-744, 1981.
- (92) BURNSIDE, B.A.; KNIER, B.L.; MACKAY, R.A.; DURST, H.D.; LONGO, F.R. Catalytic Hydrolysis of Phosphate Esters in Microemulsions. 4. p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate Hydrolysis Catalyzed by Iodosobenzoate and Some of Its Derivatives. J. Phys. Chem. 92(15):4505-4510, 1988.
- (93) GARLICK, S.M.; DURST, H.D.; MACKAY, R.A.; HADDAWAY, K.G.; LONGO, F.R. Catalytic Hydrolysis of Phosphate Esters in Microemulsions. VII. 1-Alkyl-2-pyrrolidinones as Cosurfactants. J. Colloid Interface Sci. 135(2):508-519, 1990.
- (94) MOORE, J.W. & PEARSON, R.G. Kinetics and Mechanism. John Wiley & Sons, Wiley-Interscience, p.137-188, 1981.
- (95) MASKILL, H. The Arrhenius Equation. Education in Chemistry, 27(4):111-114, 1990.
- (96) HERMANN, R.B. Theory of hydrophobic bonding. II. The correlation of hydrocarbon solubility in water with solvent cavity surface area. J. Phys. Chem. 76(19):2754-2759, 1972.
- (97) HARRIS, S.M.J.; HIGUCHI, T.; RYTTING, J.H. Thermodynamic group contributions from ion pair extraction equilibria for use in the prediction of partition coefficients. Correlation of surface area with group contributions. J. Phys. Chem., 77(22): 2694-2703, 1973.

- (98) GAMBOA, C.; RÍOS, H.; SEPÚLVEDA, L. Effect of the nature of counterions on the sphere-to-rod transition in cetyltrimethylammonium micelles. J. Phys. Chem., 93 (14), 5540-5543, 1989.
- (99) MUKERJEE, P. & MYSELS, K.J. Critical Micelle Concentration of Aqueous Surfactant Systems, National Bureau of Standards, NSRDS-NBS 36, Washington, D.C., USA, 1971.
- (100) BUNTON, C.A.; FARBER, S.J.; FENDLER, E.J. The hydrolysis of nitrophenyl diphenyl phosphate. J.Org.Chem., 33(1):29-33, 1968.
- (101) RUBIO, D.A.R. Estudo do efeito salino sobre a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de lítio na presença de micelas a concentrações altas de hidróxido de sódio. Florianópolis, UFSC, Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, 1981. Dis. Mestr.Ciências.
- (102) BUNTON, C.A. & ROBINSON, L. Micellar effects upon nucleophilic aromatic and aliphatic substitution. J. A. Chem. Soc., 90(22):5972-5979, 1968.
- (103) REDDY, I.A.K. & KATIYAR, S.S. Micellar effects on the reaction of ethyl violet carbocation with hydroxide ion. In: Solution behavior of surfactants: theoretical and applied aspects. K.L. Mittal & E.J. Fendler, Eds., Plenum Press, v.2, 1017-1024, 1982.
- (104) BUNTON, C.A.. FRANKSON, J.; ROMSTED, L.S. Reaction of p-nitrophenyl diphenyl phosphate in cetyltrimethylammonium fluoride. Apparent failure of the pseudophase model for kinetics. J. Phys. Chem. 84 (20): 2607-2611, 1980.
- (105) 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., 93(14):1851-1854, 1979.

- (106) RUBIRA, A.F. Catálise micelar da degradação de pesticidas da família do DDT. Curso de pós-graduação em físico-química, 1980. UFSC, Florianópolis. Diss. Mestr. Cienc.
- (107) BUNTON, C.A.; ROMSTED, L.A.; SMITH, H.J. Quantitative treatment of micellar catalysis of reactions involving hydrogen ions. J. Org. Chem., 93(22):4299-4303.
- (108) BUNTON, C.A. CARRASCO, N.; HUANG, S.K.; PAIK, C.H.; ROMSTED, L.A. Reagent distribution and micellar catalysis of carbocation reactions. J. A. Chem. Soc. 100(17): 5420-5425, 1978.

A P Ê N D I C E

Aplicação do Modelo de Troca Iônica

- Dados:

$$d_{\text{micela}} = 1\text{g/cm}^3$$

$$\bar{M}_{\text{surfatante}} = 368,15\text{g}$$

$$\bar{V} = 0,37$$

$$\text{CMC} = 0,0112$$

$$C_T = 0,0008\text{M}$$

$$K_{\text{OH/Cl}} = 0,14$$

$$\alpha = 0,2$$

a) Cálculo de k_{ψ} para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio (0,012M) e de NaOH.

- Expressões de A_1 , OH_m , Cl_m e Cl_a a partir das relações (CXVIII), (CXIX) e (CXX).

$$A_1 = 0,0114496 + 0,14H_T$$

$$OH_m = \frac{-A_1 + \sqrt{A_1^2 + 0,0003082240H_T}}{1,72} \quad 1/2$$

$$Cl_m = 0,00064 - OH_m$$

$$Cl_a = 0,01136 + OH_m$$

- Tabela de Resultados de $k_\psi \times 10^3 (s^{-1})$

	k_m ($s^{-1} \frac{1}{mol}$)	OH_T (M)		
	0,003	0,005	0,008	0,010
0,20	1,53	2,48	3,84	4,69
0,25	1,91	3,11	4,80	5,86
0,30	2,29	3,73	5,76	7,03
0,35	2,67	4,35	6,72	8,21
0,40	3,06	4,97	7,68	9,38
0,45	3,44	5,59	8,64	10,6
0,50	3,82	6,21	9,6	11,7

b) Cálculo de k_ψ para a hidrólise do p-nitrofenildifenilfosfato a 25°C na presença de NaOH (0,005M e 0,010M) e de cloreto de metildodecilbenziltrimetilamônio:

- Expressões de A_1 , OH_m , Cl_m e Cl_a a partir das relações (CXVII), (CXVIII), (CXIX) e (CXX)

$$1) OH_T = 0,005M$$

$$A_1 = 0,312 C + 0,0119$$

$$OH_m = \frac{-A_1 + \sqrt{A_1^2 + 0,0019264 \times C}}{1,72} \quad 1/2$$

$$Cl_m = 0,8C - OH_m$$

$$Cl_a = 0,2C + 0,0112 + OH_m$$

$$2) \text{OH}_T = 0,010\text{M}$$

$$A_1 = 0,312C + 0,0126$$

$$\text{OH}_m = \frac{A_1 + A_1^2 + 0,0038528 \times C^{1/2}}{1,72}$$

$$\text{Br}_m = 0,8 C - \text{OH}_m \quad \text{Br}_a = 0,2C + 0,0112 + \text{OH}_m$$

- Tabela de Resultados de $k_\psi \times 10^3 (\text{s}^{-1})$

$$1. \text{OH}_T = 0,005\text{M}$$

k_m ($\text{s}^{-1} \frac{1}{\text{mol}}$)	C_T (M)					
	0,012	0,015	0,020	0,025	0,030	0,040
0,4	4,97	4,58	4,06	3,64	3,32	2,81

$$2. \text{OH}_T = 0,010\text{M}$$

k_m ($\text{s}^{-1} \frac{1}{\text{mol}}$)	C_T (M)					
	0,012	0,015	0,020	0,025	0,030	0,040
0,4	9,38	8,62	7,62	6,86	6,26	5,31