

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE TROCA IÔNICA EM UM SISTEMA MICELAR

Tese submetida à Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciências.

Sebastião Átila Fonseca Miranda

Janeiro de 1985

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PE  
LO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

M. Graça Nascimento  
Prof. Maria da Graça Nascimento, Dra.

Orientadora

Rosendo Augusto Yunes  
Prof. Rosendo Augusto Yunes, Dr.

Coordenador

BANCA EXAMINADORA

M. Graça Nascimento  
Prof. Maria da Graça Nascimento, Dra.

Faruk Nome  
Prof. Faruk Jose Nome Aguilera, Dr.

Hugo Alejandro Gallardo Olmedo  
Prof. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo, Dr.

Dedico este trabalho a meus pais, por me terem conduzido até ao ponto de fazer um trabalho como este.

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço em primeiro lugar, a Deus, por permitir que este trabalho fosse escrito em tão curto tempo. "EU IREI ADIANTE DE TI, ENDIREITAREI OS CAMINHOS TORTUOSOS, QUEBRAREI AS PORTAS DE BRONZE E DESPEDAÇAREI AS TRANCAS DE FERRO" (Is.45:2)
- Agradeço também, a Prof. Maria da Graça pela assistência contínua, auxiliando em tudo e com isso o trabalho acelerou-se. Também nela, não percebi orgulho ou sentimento de superioridade e agradeço a Deus por tê-la conhecido.
- Ao Faruk que, assim como a Maria da Graça, auxiliou-me bastante e também por outras preocupações que tem tido comigo.
- Ao Hugo, pelo grande favor que prestou-me.
- Aos demais colegas, que não vou citar nomes para não cometer injustiça, mas que colaboraram do início ao final do curso.
- Finalmente, agradeço a CAPES, ao CNPq e FINEP, sem o auxílio dos quais, não seria possível a realização deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

	pág.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Objetivos.....	1
1.2 - Surfactantes.....	1
1.3 - Formação de Micelas.....	3
1.4 - Estrutura.....	4
1.5 - Modelos Físico-Químicos.....	7
1.5.1 - Modelo de ROMSTED.....	9
1.5.2 - Modelo de BUNTON.....	12
1.5.3 - Modelo de QUINA-CHAIMOVICH.....	14
 CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	 18
2.1 - Materiais e Métodos.....	18
2.2 - Obtenção dos Dados Cinéticos.....	19
 CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	 22
3.1 - Propriedades do CTAOH.....	22
3.2 - Reação de Desidrocloração.....	22
3.3 - Efeito da Variação da Concentração do Brometo, Cloreto, Fluoreto, Acetato e Nitrato à Concentrações de CTAOH e KOH, na Reação de Desidrocloração do DDT e DDD.....	23
3.4 - Aplicação do Modelo de ROMSTED na Determinação das Contantes de Troca Iônica.....	24
 CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES.....	 60
 BIBLIOGRAFIA .....	 61

## ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
TABELA I - Efeito da concentração de KBr sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	29
TABELA II - Efeito da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	31
TABELA III - Efeito da concentração de KF sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	33
TABELA IV - Efeito da concentração de KNO <sub>3</sub> sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	35
TABELA V - Efeito da concentração de CH <sub>3</sub> COOK sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	37
TABELA VI - Efeito da concentração de KBr sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.....	39
TABELA VII - Efeito da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.....	41

TABELA VIII	- Efeito da concentração de KF sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.....	43
TABELA IX	- Efeito da concentração de KNO <sub>3</sub> sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.....	45
TABELA X	- Efeito da concentração de CH <sub>3</sub> COOK sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.....	47
TABELA XI	- Constantes de troca iônica para os diversos sistemas estudados.....	49
TABELA XII	- Determinação das constantes de troca iônica entre contraíons não reativos.....	51
TABELA XIII	- Efeito da concentração de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sobre a velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	52
TABELA XIV	- Efeito da concentração de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.....	54
TABELA XV	- Efeito da concentração de K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.....	56
TABELA XVI	- Efeito da concentração de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sobre a cons-	

tante de velocidade de desidrocloração do DDD  
com base em presença de CTAOH a 250C..... 58

## INDICE DE FIGURAS

	pág.
Figura 1 - Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactantes.....	5
Figura 2 - Representação esquemática de um corte na micela esférica de HARTLEY.....	6
Figura 3 - Representação esquemática de um corte na micela de a) Micela de STIGTER b) Micela de MENGER.....	8
Figura 4 - Espectros de absorção no UV dos compostos: a) DDE, $5,3 \cdot 10^{-5} M$ b) DDT, $7,8 \cdot 10^{-4} M$ e $2,5 \cdot 10^{-5} M$ .....	20
Figura 5 - Espectros de absorção no UV em MeOH a 25°C dos compostos DDD $1,2 \cdot 10^{-3} M$ e DDMU $3,8 \cdot 10^{-5} M$ .....	21
Figura 6 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a desidrocloração do DDT em CTAOH a 25°C em função de $Br^-$ .....	25
Figura 7 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a desidrocloração do DDD em CTAOH a 25°C em função da concentração de $Br^-$ ...	26
Figura 8 - Determinação da constante de troca iônica $K_{Br/OH}$	

	para a desidrocloreção do DDT segundo o modelo de ROMSTED.....	30
Figura 9	- Determinação da constante de troca iônica $K_{Cl/OH}$ para a desidrocloreção do DDT segundo o modelo de ROMSTED.....	32
Figura 10	- Determinação da constante de troca iônica $K_{F/OH}$ para a desidrocloreção do DDT segundo o modelo de ROMSTED.....	34
Figura 11	- Determinação da constante de troca iônica $K_{NO_3/OH}$ para a desidrocloreção do DDT segundo o modelo de ROMSTED.....	36
Figura 12	- Determinação da constante de troca iônica $K_{OAc/OH}$ para a desidrocloreção do DDT segundo o modelo de ROMSTED.....	38
Figura 13	- Determinação da constante de troca iônica $K_{Br/OH}$ para a desidrocloreção do DDD segundo o modelo de ROMSTED.....	40
Figura 14	- Determinação da constante de troca iônica $K_{Cl/OH}$ para a desidrocloreção do DDD segundo o modelo de ROMSTED.....	42
Figura 15	- Determinação da constante de troca iônica $K_{F/OH}$ para a desidrocloreção do DDD segundo o modelo de ROMSTED.....	44

Figura 16 - Determinação da constante de troca iônica $K_{NO_3/OH}$ para a desidrocloração do DDD segundo o modelo de ROMSTED.....	46
Figura 17 - Determinação da constante de troca iônica $K_{OAc/OH}$ para a desidrocloração do DDD segundo o modelo de ROMSTED.....	48
Figura 18 - Comparação dos dados obtidos com o dados encontrados na literatura. Onde, $K_{X/OH}^L$ corresponde aos dados da literatura e $\bar{K}_{X/OH}$ corresponde aos dados obtidos.....	50
Figura 19 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion $CO_3^{=}$ para a desidrocloração do DDT.....	53
Figura 20 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion $SO_4^{=}$ para a desidrocloração do DDT.....	55
Figura 21 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion $CO_3^{=}$ para a desidrocloração do DDD.....	57
Figura 22 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion $SO_4^{=}$ para a desidrocloração do DDD.....	59

## RESUMO

Foram determinadas as constantes de troca iônica usando os dados cinéticos da reação de desidrocloração do 1,1-bis-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano (DDT) e do 1,1-bis-(p-clorofenil)-2,2-dicloroetano (DDD). As constantes de velocidade, para as reações acima descritas, foram medidas na presença de hidróxido de cetiltrimetilamônio (CTAOH) usando quantidades crescentes dos íons brometo, cloreto, nitrato, acetato, sulfato e carbonato.

Os dados obtidos com os monoânions podem ser descritos por um formalismo simples de troca iônica. A ordem das constantes de troca iônica dos ânions estudados com o ânion hidróxido é  $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ . Para os diânions foi observado um desvio do comportamento teórico. Este desvio pode ser racionalizado em termos de mudanças nos coeficientes de atividade e a inclusão de um termo quadrático nas equações de troca iônica.

## ABSTRACT

Ion exchange constants were determined using the kinetic data of the dehydrochlorination reaction of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethane (DDT) and of 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane (DDD). The pseudo-first-order rate constant, for the reactions described above, were determined in the presence of cetyltrimethylammonium hydroxide (CTAOH) using increasing amounts of bromide, chloride, fluoride, nitrate, acetate, sulfate and carbonate ions.

The experimental data with the monoanions are well described by a simple ion-exchange formalism. The ion exchange constants decrease in the following order :  $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ . With the dianions a deviation from the theoretical behavior was observed, which can be rationalized in terms of changes in activity coefficient and inclusion of a quadratic term in the ion exchange equations.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Objetivos

São diversas as aplicações dos surfactantes, dentre e - las, podemos destacar a detergência, a inibição de corrosão, lu - brificação, flotação de minérios, preparação de emulsões nas in - dústrias de alimentos e farmacêuticas, na solubilização de com - postos orgânicos (1).

No campo da Química , sua utilização é na catálise de muitas reações orgânicas e inorgânicas, para as quais existem vã rios modelos Físico-Químicos. Estes modelos precisam da medida das constantes de troca iônica na superfície das micelas, estas constantes, no entanto, são escassas na literatura e também seus valores variam dependendo muito do sistema em que são medidas. Es te trabalho destina-se a fazer medidas de constantes de troca iô nicas usando como sistema duas reações bastante conhecidas e es tudadas, que são as reações de desidrocloração do 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloro etano (DDT) e do 1,1-bis(p-clorofenil) - 2,2-dicloro etano (DDD).

### 1.2 - Surfactantes

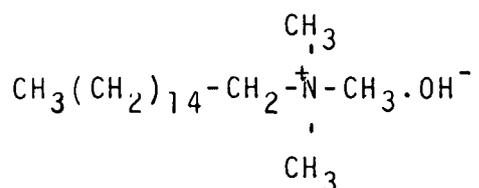
Anfifílicos são compostos que como o próprio nome diz a apresentam em sua estrutura molecular duas regiões, uma hidrofôbi ca e outra hidrofílica. Pertencentes ao grupo dos anfifílicos en contramos os surfactantes também conhecidos como detergentes, que em geral apresentam como parte hidrofôbica uma longa cadeia (cau-

da) de hidrocarboneto e, como parte hidrofílica um grupo polar ou iônico (cabeça). Dependendo da sua estrutura química, os anfifílicos classifican-se em catiônicos, aniônicos, não-iônicos e zwitteriônicos.

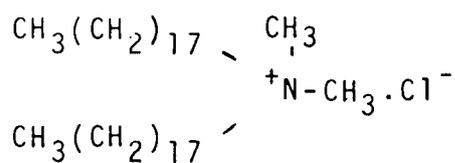
Como exemplo tem-se:

#### a) Catiônicos

Hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH)

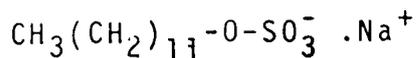


Cloreto de dimetildioctadecilamônio

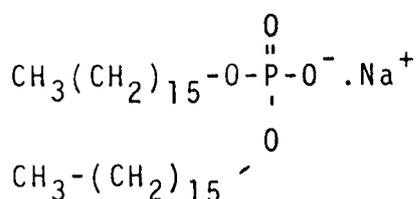


#### b) Aniônicos

Dodecil sulfato de sódio



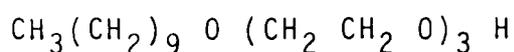
Dicetil fosfato de sódio



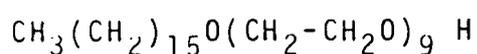
#### c) Não Iônicos

Os mais comuns são os polioxietilenos ou polioxipropilenos

Polioxietileno (3) decanol

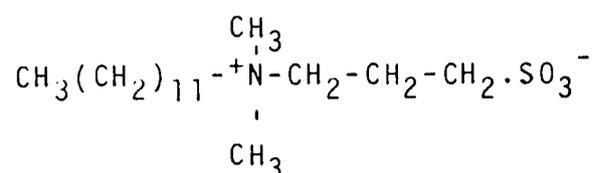


Polioxietileno (9) hexadecanol

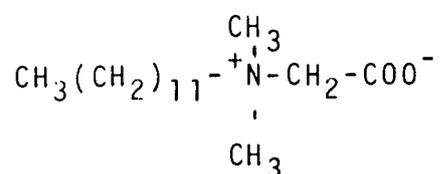


#### d) Zwitteriônicos

3-(N,N-dimetil-N-docecilamônio)-propano-1-sulfonato



N-dodecil-N,N-dimetilglicina



### 1.3 - Formação de Micelas

Quando os surfactantes iônicos estão em água, a baixas concentrações, funcionam como se fossem eletrólitos fortes, ou seja, dissociam-se por completo, sendo que, os não iônicos funcionam como uma molécula orgânica qualquer. À medida que se aumenta a concentração do surfactante, este tende a formar agregados coloi

dais chamados micelas.

A formação de micelas é devida ao equilíbrio existente entre as forças atrativas, pelas quais são responsáveis as regiões hidrofóbicas de cada monômero e a destruição da estrutura da água, e as forças repulsivas dos grupos hidrofílicos (2,3).

As micelas encontram-se em equilíbrio dinâmico com seus monômeros, sendo que, o tempo de meia vida de um monômero na micela é da ordem de microsegundos (4). A concentração mínima de surfactante em que começa a haver a formação de micelas, é chamada de concentração micelar crítica (CMC). A determinação da CMC pode ser feita através de medidas de propriedades físicas, tais como: tensão superficial, índice de refração, pressão de vapor, condutividade elétrica, etc. Quando se plota uma destas propriedades versus a concentração de surfactante (Figura 1), há uma mudança bem definida na propriedade física, donde obtem-se a CMC.

#### 1.4 - Estrutura

Existe ainda muito o que esclarecer com respeito ao número de agregação, conformação de cadeia, viscosidade interior, sítios de adsorção, penetração de água, e conseqüentemente, sobre tamanho e forma das micelas.

Hartley e outros, propuseram uma forma esférica para a micela (5,6) (Figura 2), onde as cadeias hidrofóbicas juntavam-se no interior, fazendo com que esta parte da micela se assemelhasse a uma parafina, a região hidrofílica era forçada para fora e ficava na superfície da micela em contato com a água.

Stigter (7) propôs um modelo de micelas em soluções diluídas como sendo um agregado esférico composto de três partes: a) as

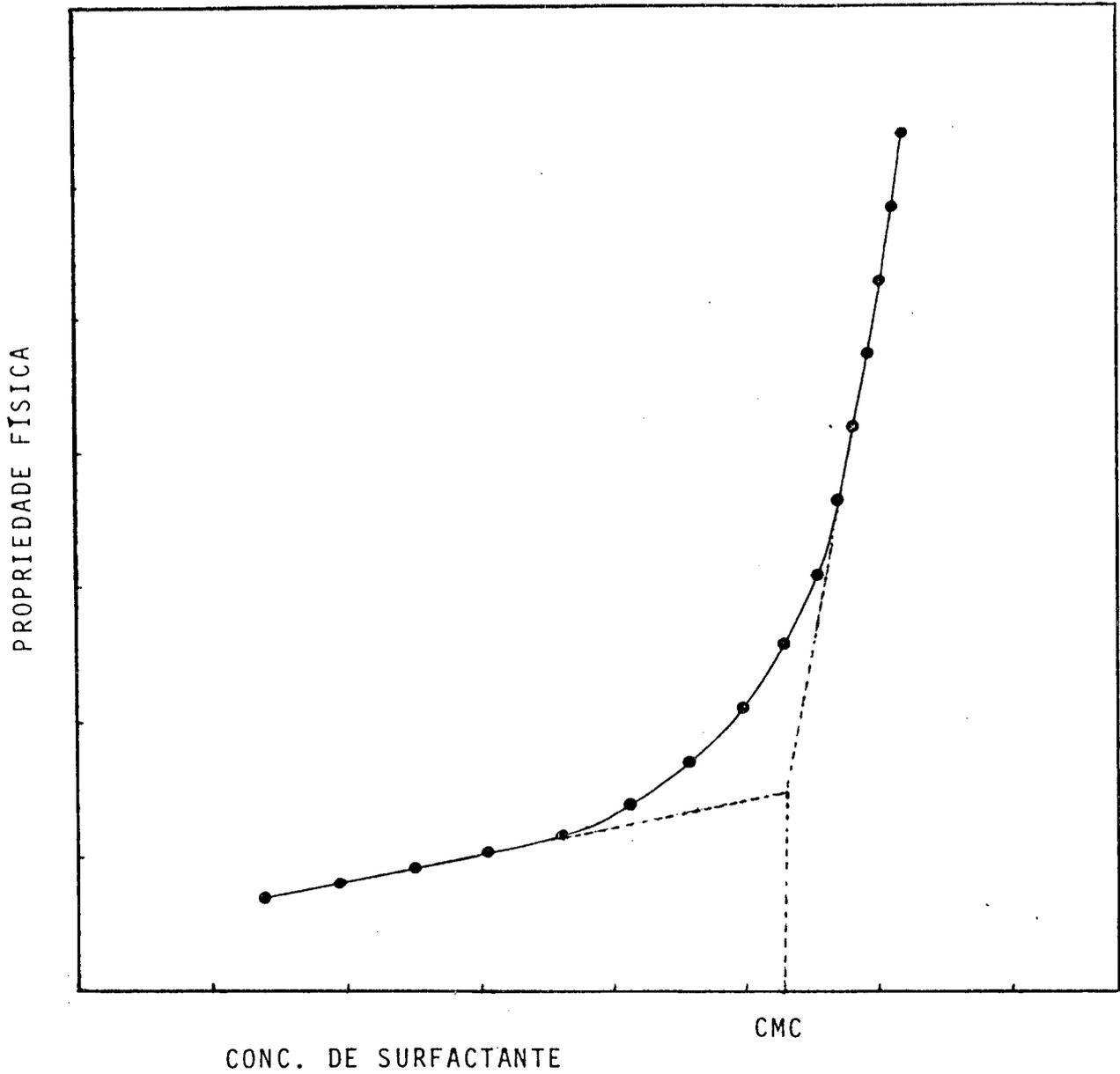


FIGURA 1 - Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante.

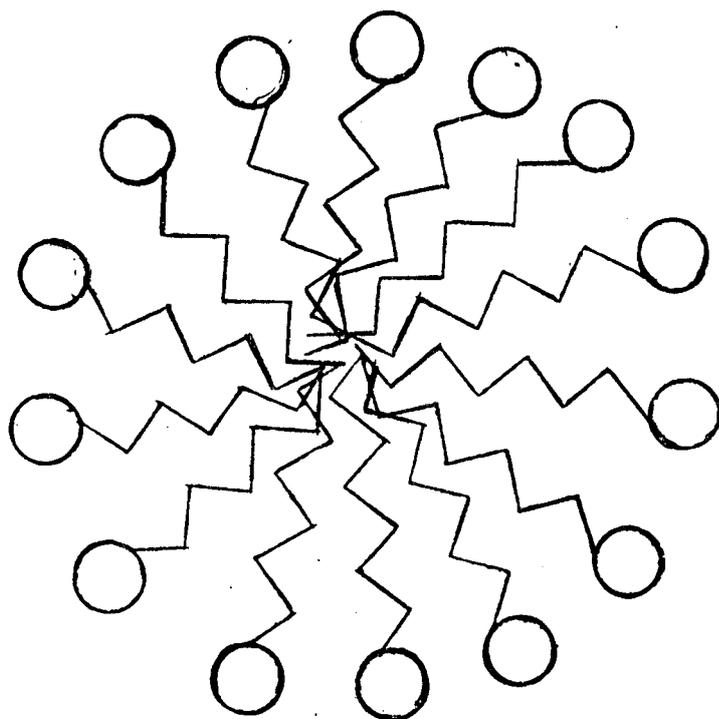


FIGURA 2 - Representação esquemática de um corte na micela esférica de HARTELEY.

cadeias de hidrocarbonetos (região hidrofóbica); b) a parte hidrofílica do surfactante, os contraíons e a água de hidratação (camada de Stern); c) uma dupla camada elétrica que contém os íons dissociados, neutralizando a carga residual (camada de Gouy-Chapman) (Figura 3a). Neste modelo, o raio da região hidrofóbica era aproximadamente igual ao comprimento da cadeia de hidrocarbonetos e a espessura da camada de Stern era aproximadamente o diâmetro do grupo polar hidratado. O modelo de Stigter não satisfazia algumas exigências experimentais de penetração de água e sítios de solubilização de compostos orgânicos aromáticos. Menger (8), procura resolver estes problemas propondo um modelo chamado "exame poroso" (Figura 3.b). Neste modelo, é muito difícil diferenciar as regiões da micela, como no de Stigter, o que se pode dizer, é que a parte da micela com características parafínicas corresponde a somente uma faixa entre 15 e 20% do volume total da micela. Saindo desta região, existe uma mistura de cadeias hidrocarbônicas, água e contraíons, sendo que os contraíons existem em maior quantidade na superfície da micela. Devido a esta distribuição, não é possível falar de camada de Stern, e sim de região de Stern.

### 1.5. Modelos Físico-Químicos

Antes de 1973 as reações catalizadas por micelas eram tratadas de maneira análoga às reações catalizadas por enzimas. A partir daí, Berezin e colaboradores (9) desenvolveram um tratamento cinético baseado no modelo de pseudo fase, no qual a solução consiste de duas fases, uma aquosa e outra micelar. Neste sistema de duas fases a reação pode ocorrer na fase aquosa, na fase micelar, ou em ambas ao mesmo tempo; existindo uma distribuição defi-

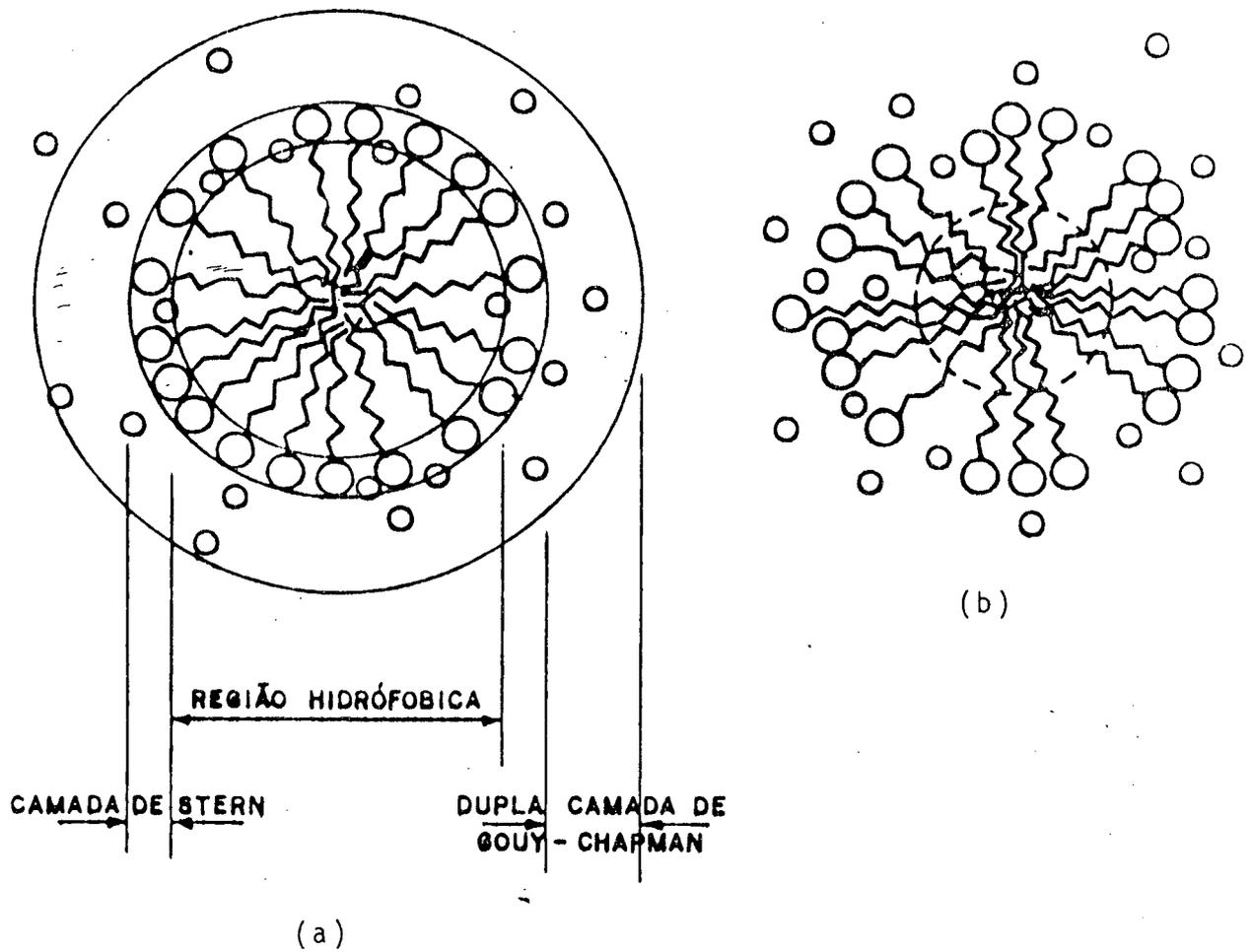


FIGURA 3 - Representação esquemática de um corte na Micela de STIGTER (a) e na Micela de MENER (b)

nida dos reagentes entre as duas fases. Vários outros modelos teóricos foram desenvolvidos, todos baseados no modelo de pseudo fase. A seguir, apresentar-se-ã alguns deles.

### 1.5.1 - Modelo de Romsted (10)

Neste modelo, considera-se que a camada de Stern está saturada com respeito aos seus contraíons hidrofílicos e que, o grau de ionização  $\alpha$  (que é responsável pela distribuição de contraíons entre as fases micelar e aquosa), não muda com a força iônica, nem com a concentração do surfactante, sendo que a temperatura tem que permanecer constante. O comprimento da cadeia do surfactante, juntamente com a estrutura do grupo de cabeça, também devem permanecer constante.

Supõe-se que um substrato orgânico A está distribuído entre as fases micelar e aquosa, obedecendo a seguinte função de distribuição:

$$P_A = \frac{A_m}{A_w} \quad (1)$$

onde,

m = indica a fase micelar

w = indica a fase aquosa

$P_A$  é a constante de distribuição e as concentrações são expressas em moles/litro.

A concentração total de A ( $A_t$ ) em todo o volume da solução é dado por:

$$A_t = A_m C_D V + A_w (1 - C_D V) \quad (2)$$

onde,

$$C_D = C_t - \text{CMC}$$

$C_D$  = Concentração do surfactante micelizado

$C_t$  = Concentração total de surfactante

CMC = Concentração micelar crítica

$V$  = Volume parcial molar do surfactante

$C_D V$  = Fração de volume da fase micelar

$(1 - C_D V)$  = Fração de volume da fase aquosa

Do outro substrato, o íon hidrofílico I, juntamente com o contra-íon hidrofílico X, cuja concentração é igual a concentração total de surfactante mais a concentração de um sal adicionado do tipo MX, encontram-se na camada de Stern (na qual a concentração de contra-íons é considerada constante), obedecendo a seguinte expressão:

$$I_m + X_m = \beta S = \text{Constante} \quad (4)$$

$\beta$  = Grau de ligação dos contra-íons na camada de Stern =  $(1 - \alpha)$

$S$  = Densidade molar da fase micelar expressa em moles de surfactante por litro de fase micelar.

Considera-se que os dois contra-íons transferem-se rapidamente entre as fases micelar e aquosa,

$$I_m + X_w \rightleftharpoons I_w + X_m \quad (5)$$

e que a sua distribuição pode ser expressa pela constante de troca iônica:

$$K_{X/I} = \frac{I_w X_m}{I_m X_w} \quad (6)$$

a concentração total de cada íon no sistema é:

$$I_t = I_m C_D V + I_w (1 - C_D V) \quad (7)$$

$$X_t = X_m C_D V + X_w (1 - C_D V) \quad (8)$$

Assumindo que todas as espécies difundem-se entre as fases mais rapidamente que a velocidade de reação em cada fase, a velocidade média de reação sobre todo o volume é:

$$\frac{dp}{dt} = k_2 A_t I_t = k_m A_m I_m C_D V + k_w A_w I_w (1 - C_D V) \quad (9)$$

$k_2$  = Constante de segunda ordem observada

$k_w$  = Constante de velocidade para a reação em fase aquosa

$k_m$  = Constante de velocidade para a reação em fase micelar

Combinando as equações 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 9 e fazendo a consideração que  $I_t \gg I_m C_D V$  (o que faz com que este modelo seja aplicado apenas a sistemas de baixas concentrações micelares) e também que  $P_A \gg 1$  (pois o substrato A prefere estar na micela do que em água), chega-se a seguinte equação:

$$k_2 = \frac{k_m k_a BS (C_t - CMC)}{[k_a (C_t - CMC) + 1] [I_t + X_t K_X/I]} + \frac{k_w}{[k_a (C_t - CMC) + 1]} \quad (10)$$

onde,

$$k_a = P_A V$$

A equação (10) prediz também uma simples relação linear entre  $\frac{1}{k_2}$  e  $X_t$  para um sal, contanto que:

$$\frac{k_m k_a BS (C_t - CMC)}{[I_t + X_t K_X/I]} \gg k_w \quad \text{se a reação ocorre na micela}$$

Quando esta condição é satisfeita, a equação (10) pode ser rearranjada para dar:

$$\frac{1}{k_2} = \frac{[k_a (C_t - CMC) + 1]}{k_a (C_t - CMC) k_m BS} I_t + \frac{[k_a (C_t - CMC) + 1] K_X/I}{k_a (C_t - CMC) k_m BS} X_t \quad (11)$$

e quando  $k_a (C_t - CMC) \gg 1$ , de maneira que:

$$\frac{k_a (C_t - \text{CMC}) + 1}{k_a (C_t - \text{CMC})} \rightarrow 1$$

então a equação (11) reduz-se a:

$$\frac{1}{k_2} = \frac{I_t}{k_m \beta S} + \frac{K_{X/I}}{k_m \beta S} X_t \quad (12)$$

Com a equação (12), pode-se calcular a constante de troca iônica ( $K_{X/I}$ ), fazendo um plote de  $\frac{1}{k_2}$  versus  $X_t$  e dividindo-se o coeficiente angular pelo coeficiente linear.

### 1.5.2 - Modelo de Bunton (11)

Este modelo considera que a transferência de reagentes entre as fases micelar e aquosa é mais rápida que a reação química, ou seja, há uma distribuição definida dos reagentes entre as pseudo fases e também que as propriedades das micelas não são afetadas pela incorporação dos reagentes.

Assumindo que em uma micela iônica a camada de Stern está saturada de contraíons e que,  $M_N^S$  e  $M_X^S$  são concentrações dos contraíons reativos N e não reativos X na camada de Stern, medidos em termos de razões de contraíons para "cabeça" do grupo iônico da micela:

$$M_N^S + M_X^S = \beta \quad (13)$$

$$M_N^S = [N]_m / [D_n] \quad (14)$$

$$M_X^S = [X]_m / [D_n] \quad (15)$$

$C_D$  = Concentração molar de surfactante micelizado

$[N]_m$  = Concentração molar de N na micela escrita em termos do volu

me total da solução

$[X]_m$  = Concentração molar de X na micela escrita em termos do volume total da solução

e que a distribuição de concentrações é dada por:

$$K = \frac{[N]_0 M^S_X}{M^S_N [X]_0} \quad (16)$$

onde,

$[N]_0$  = Concentração molar de N em água

$[X]_0$  = Concentração molar de X em água

Usando-se também a equação obtida por Berezin (9) no modelo da pseudo fase

$$k_\psi = \frac{k'_0 + k'_m k_s C_D}{1 + k_s C_D} \quad (17)$$

onde,

$k_\psi$  = Constante de velocidade observada na presença de micelas

$k'_0$  = Constante de velocidade de formação do produto na fase aquosa

$k'_m$  = Constante de velocidade de formação do produto na fase micelar

$k_s$  = Constante de associação do substrato

$C_D$  = Concentração de surfactante micelizado

E fazendo-se algumas simplificações, como:

$[N]_0 \approx [N]_t$  ou seja, que quase não existem moléculas de N nas micelas, chega-se:

$$k_\psi = \frac{k_0 [N]_0 + k_m k_s M^S_N C_D}{1 + k_s C_D} \quad (18)$$

ou,

$$k_{\psi} = \frac{k_0 [N]_0 + k_m k_s [N]_m}{1 + k_s C_D} \quad (19)$$

onde,

$$k'_0 = k_0 [N]_0 \quad (20)$$

$$k'_m = k_m M_N^S \quad (21)$$

Estas equações têm forma simples, pelo fato de que a concentração de nucleófilo micelizado ser expressa em termos de razão molar e a constante de segunda ordem  $k_m$ , inclui as concentrações com a razão molar.

### 1.5.3 - Modelo de Quina-Chaimovich (12) (Troca Iônica)

As considerações feitas para este modelo são:

1. As interações íon - íon e íon-"cabeça polar" na superfície micelar são não cooperativas, o que faz com que, o tratamento seja feito num equilíbrio de troca entre os íons da superfície micelar e os íons da fase aquosa e que dependem apenas do número de íons em um dado agregado, bem como na fase aquosa.
2. As velocidades de troca iônica são rápidas quando comparadas com o tempo em que se processa a reação de interesse (13).
3. Para um mesmo detergente, o grau de ionização,  $\alpha$ , não depende da concentração do surfactante, nem da natureza e concentração das espécies iônicas e está relacionado com o número de contraíons ligados a micela (M) pela expressão  $M = \bar{N}(1 - \alpha)$ , onde  $\bar{N}$  é número de agregação da micela.

4. As atividades das várias espécies iônicas presentes em solução são tratadas em termos de suas concentrações analíticas (moles/litro de solução).

Também, é possível, descrever a troca de íons entre a fase micelar e a fase aquosa pelo equilíbrio:



tem-se que,

$$K_{X/Y} = \frac{X_b \cdot Y_f}{X_f \cdot Y_b} \quad (23)$$

onde b e f se referem respectivamente aos íons ligado e livre e  $K_{X/Y}$  é o coeficiente de seletividade.

Agora ver-se-á como fica o conceito de troca iônica em soluções micelares.

1. A ligação do íon reativo na micela e na ausência de tampão.

Considerando uma solução micelar que contenha concentração analítica DY de detergente e BX de contraíons reativos, em presença ou não de um sal comum BY, para a qual tem-se as seguintes equações apropriadas:

$$C_T = DY = C_D + CMC \quad (24)$$

$$C_T = \text{Concentração total de detergente}$$

$$Y_T = DY + BY = Y_b + Y_f \quad (25)$$

$$Y_f = \alpha C_D + CMC + BY + XB \quad (26)$$

$$Y_b = (1 - \alpha) C_D - X_b \quad (27)$$

$$BX = X_T = X_f + X_b \quad (28)$$

$X_T$  = Concentração total dos íons reativos X

Substituindo 26-28 em 23 tem-se:

$$K_{X/Y} = \frac{X_B}{(X_T - X_B)} \frac{\alpha C_D + CMC + X_B + B_Y}{(1-\alpha)C_D - X_B} \quad (29)$$

Quando as concentrações de detergente tornam-se altas, pode-se ter um comportamento limite na equação (29):

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} K_{X/Y} = \frac{X_B}{(X_T - X_B)} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{X_B}{X_F} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (30)$$

A qual prediz que a razão  $X_B/X_F$ , pode tender a um valor limite. Como geralmente as concentrações analíticas das espécies reativas e a CMC dos detergentes comumente empregados são baixas, para este limite ser alcançado, basta que, as concentrações de detergentes sejam relativamente altas na ausência de sais comuns.

Se for conhecido,  $K_{X/Y}$  da equação (29) é possível calcular  $X_B$ . Rearranjando-a corretamente, tem-se:

$$X_B = \frac{\{-(A_1 + B_Y) + [(A_1 + B_Y)^2 + 4(1 - K_{X/Y}) X_T \cdot K_{X/Y} (1 - \alpha) C_D]^{1/2}\}}{2(1 - K_{X/Y})} \quad (31)$$

onde,

$$A_1 = \alpha C_D + CMC + K_{X/Y} X_T + (1 - \alpha) C_D K_{X/Y} \quad (32)$$

2. Reação bimolecular entre um substrato neutro e um íon X univalente reativo de cargas opostas a do anfifílico.

O tratamento cinético em condições de pseudo primeira ordem ( $X_T \gg S_T$ ) da constante de velocidade observável ( $k_\psi$ ) é dado por: (2,9 e 10)

$$k_{\psi} = k_2^0 X_F \frac{S_F}{S_T} + k_2^M \bar{X}_B \frac{S_B}{S_T} \quad (33)$$

$$\bar{X}_B = \frac{X_B}{(C_D - \bar{V})} \quad (34)$$

onde,

$k_{\psi}$  = Constante de velocidade observável de pseudo primeira ordem para a solução micelar

$k_2^0$  = Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa

$k_2^M$  = Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar

$S_B$  = Concentração analítica do substrato ligado

$S_F$  = Concentração analítica do substrato livre

$S_T$  = Concentração analítica total do substrato

$\bar{V}$  = Volume efetivo por mol de detergente micelizado

Na ausência de tampão, a concentração total de íon reativo ( $X_T$ ) é constante. Então a equação que descreve o sistema é a equação (35)

$$k_{\psi} = \frac{X_T [(k_2^M / \bar{V}) (K_S K_{X/Y}) (Y_B / Y_F) + k_2^0]}{(1 + K_S C_D) [1 + K_{X/Y} (Y_B / Y_F)]} \quad (35)$$

A equação (35) prediz que para um dado substrato, a velocidade de reação aumenta com o aumento da concentração do surfactante, passando por um máximo e crescendo a partir de um certo valor  $C_D$ .

## CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Materiais e Métodos

Os compostos, 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2 - tricloetano (DDT) e 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2-dicloroetano (DDD), foram adquiridos da Aldrich Chemical Company. A pureza do DDT e DDD foi testada por análise através de cromatografia em camada delgada, utilizando-se como adsorvente a sílica gel da Merck HF<sub>254</sub>, tipo 60 e como eluente o éter de petróleo DAB 7 da Merck, faixa de ponto de ebulição 40-60°C e considerada satisfatória.

Os espectros obtidos no ultra-violeta do DDT e DDD são consistente com a literatura (14,15) e estão nas figuras 4 e 5. As soluções estoque de DDT e DDD foram preparadas em metanol (Merck) em concentrações  $10^{-2}$ M, e a de KOH e dos demais sais foram preparadas em água, em concentrações de  $5,7 \cdot 10^{-2}$ M e 0,105M respectivamente. O CTAOH (Hidróxido de cetil trimetilamônio) foi obtido a partir do CTABr (Brometo de cetil trimetilamônio), usando-se para isso uma coluna com uma resina de troca iônica - III (Ionenaustauscher-III) da Merck. A resina foi colocada na coluna e lavada com soluções concentradas de hidróxido de potássio, até que a alíquota coletada não precipitasse mais cloreto (pois a resina havia sido colocada na coluna em presença de solução de HCl concentrada), em solução de nitrato de prata e ácido nítrico. A seguir, a coluna foi bem lavada com água destilada até pH 7. Após isto, a solução de CTABr com concentração aproximadamente 0,05M foi passada lentamente pela coluna e sempre tomando-se alíquotas da solução estoque e testando-se com nitrato de prata e ácido nítrico até não se observar mais pre -

sença de cloreto ou brometo. Titulou-se a solução de CTAOH contra uma solução de ácido clorídrico padrão, obtendo-se com isso, uma concentração para solução estoque de CTAOH igual a 0,047M. Esta solução bem fechada e guardada a baixa temperatura manteve-se até o final dos trabalhos com a mesma concentração.

## 2.2 - Obtenção dos Dados Cinéticos

A determinação dos dados cinéticos espectrais foi realizada no compartimento termostaticado do espectrofotômetro ultravioleta visível Shimadzu UV-210. Um termoregulador HAAKE FJ nº 73914 mantinha a temperatura constante, através de um fluxo contínuo de água à temperatura de  $25,0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Os substratos DDT e DDD eram colocados nas soluções cinéticas, usando-se uma microseringa S.G.E. de 50microlitros.

As reações de desidrocloração do DDT e DDD foram estudadas em condições de pseudo primeira ordem, com desaparecimento do DDT e aparecimento de DDE (Figura 4) a 260nm e desaparecimento de DDD com aparecimento de DDMU (Figura 5) a 252nm. As constantes de pseudo primeira ordem ( $k_p$ ) foram determinadas através de um computador D-8001 da Dismac, utilizando-se um método iterativo de minimização do erro.

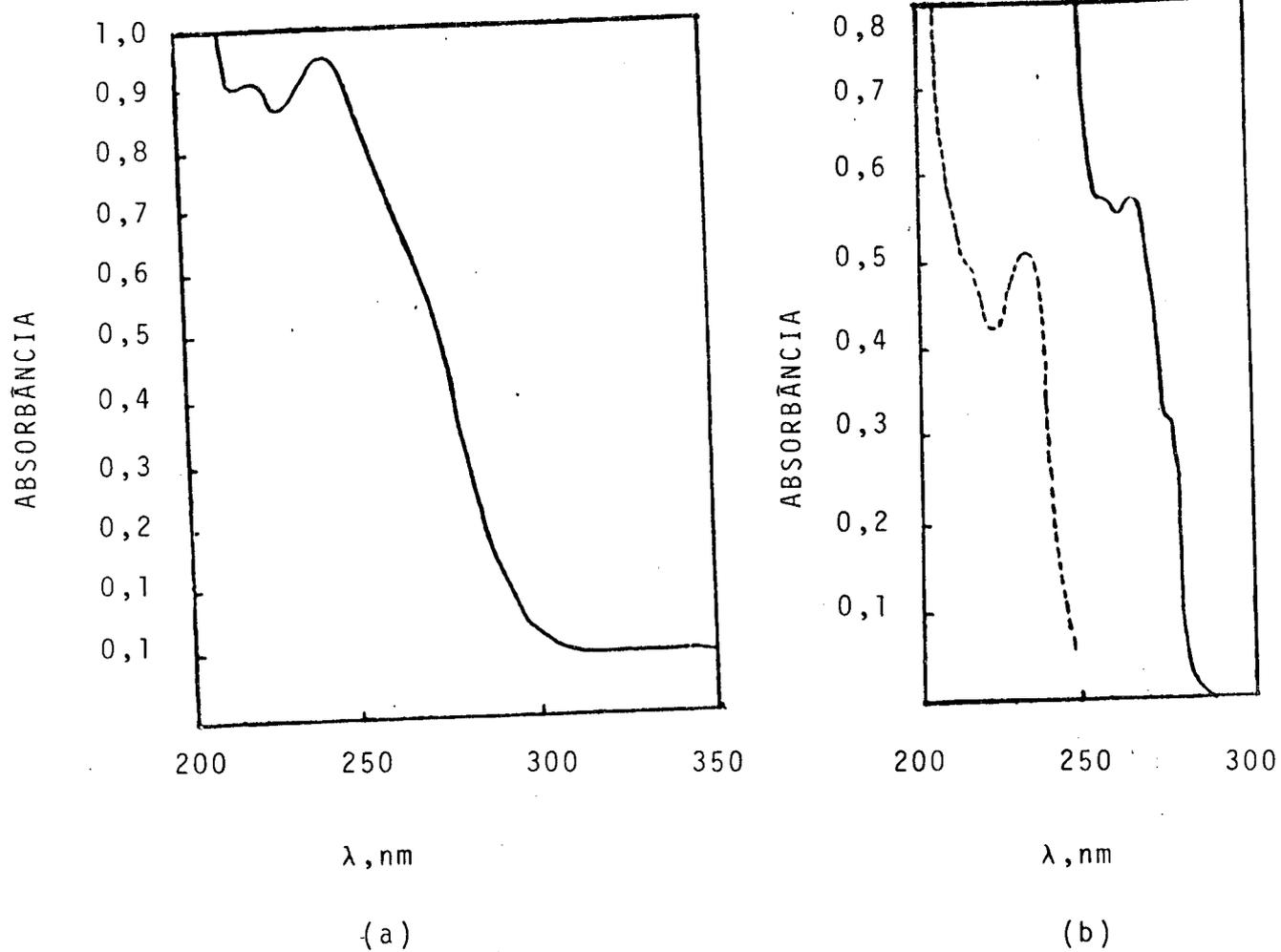


FIGURA 4 - Espectros de absorção no UV dos compostos: a) DDE,  $5,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$ ; b) DDT,  $7,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$  (—) e  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$  (---) em metanol a  $25^\circ \text{C}$ .

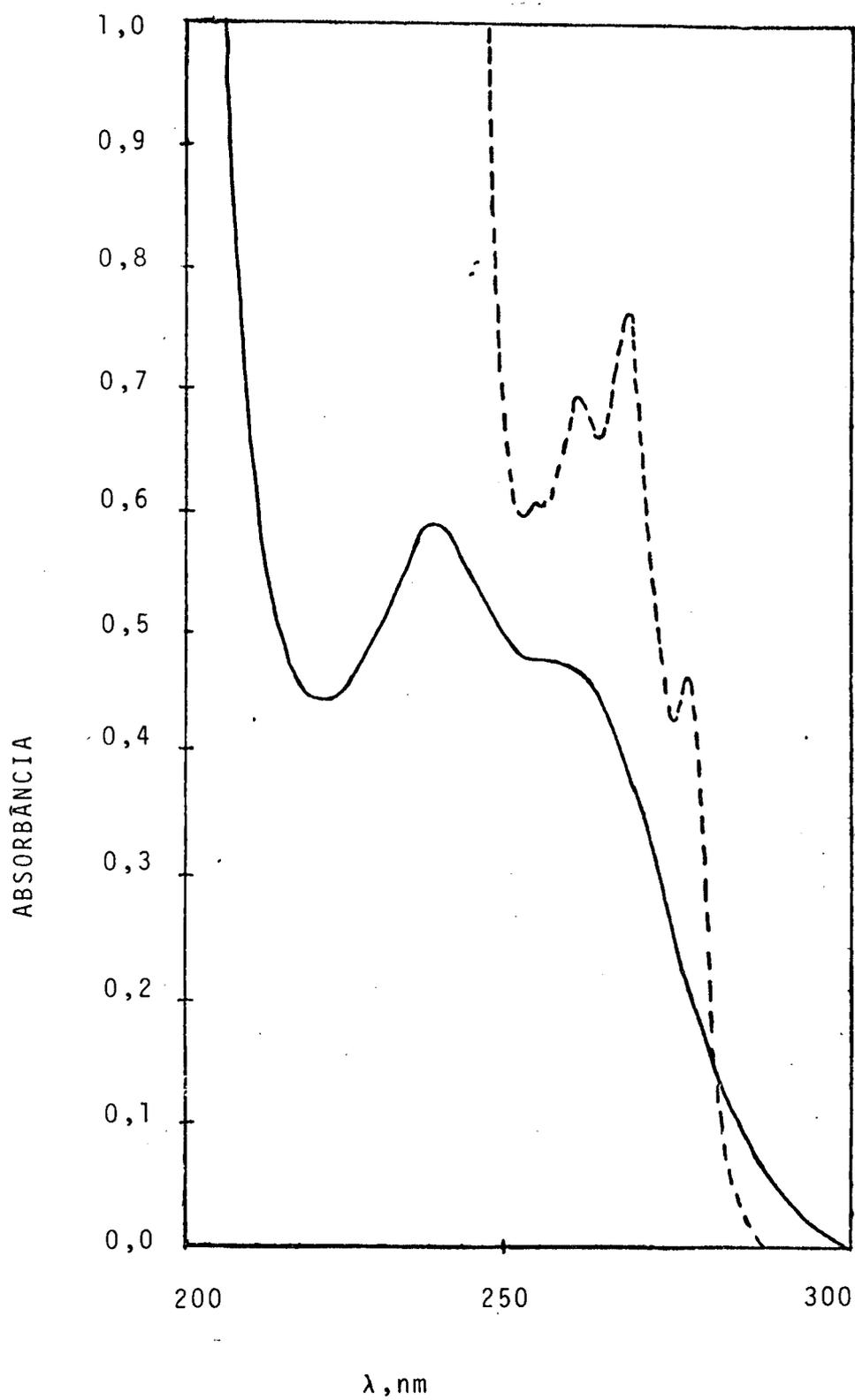


FIGURA 5 - Espectros de absorção no UV em MeOH a 25°C dos compostos DDD (---)  $1,2 \cdot 10^{-3}$  M e DDMU (—)  $3,8 \cdot 10^{-5}$  M em metanol a 25°C.

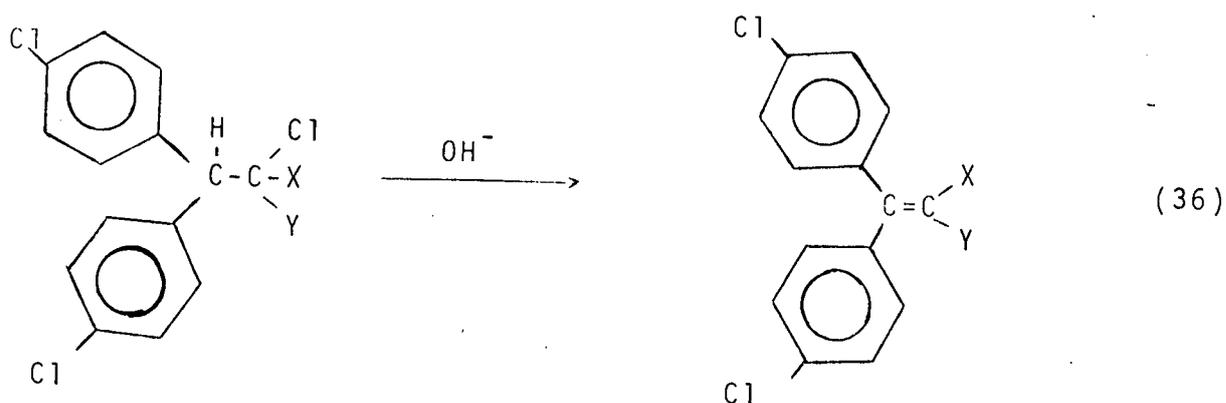
## CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Propriedades do CTAOH

O CTAOH é um surfactante cuja concentração micelar crítica (CMC), determinada por condutividade, é estimada em  $1,08 \cdot 10^{-3} M$ , o que coincide com o mesmo valor quando determinada tensiometricamente. O seu grau de ligação de contraíons  $\beta$  assume valor de 0,4, que é muito baixo em relação aos demais surfactantes encontrados na literatura e faz com que o grau de dissociação ( $\alpha=1-\beta$ ) seja bastante alto e isto provavelmente pode significar a presença de agregados do tipo "submicelar" ou seja, micelas de pequeno número de agregação (16).

3.2 - Reação de Desidrocloração

A reação de desidrocloração dos pesticidas DDT e DDD em presença de hidróxido está descrita na equação (36)



DDT: X = Y = Cl

DDE : X = Y = Cl

DDD: X = Cl; Y = H

DDMU: X = Cl; Y = H

Esta reação é de primeira ordem com respeito ao pesticida e de primeira ordem com respeito ao hidróxido.

Já é bastante conhecido que esta reação é eficientemente catalisada por micelas catiônicas como CTABr e micelas funcionais CHEDAB (Brometo de hexadecildimetil-2-hidroxi-etilamônio), para as quais se observa um decréscimo na constante de velocidade de pseudo primeira ordem com o aumento da concentração de surfactante. No caso do CTABr passava-se antes por um máximo com posterior inibição (17).

Em presença de CTAOH a constante de velocidade de pseudo primeira ordem aumenta com o aumento da concentração de surfactante, até chegar a um patamar (16).

### 3.3 - Efeito da Variação da Concentração de Brometo, Cloreto, Fluoreto, Acetato e Nitrato à Concentrações Constantes de CTAOH e KOH, na Reação de Desidrocloração do DDT e DDD.

Já tem sido verificado que a adição de brometo (em forma de KBr), a sistemas micelares de CTAOH, para reações de desidrocloração de DDT e DDD, faz com que a constante de velocidade de pseudo primeira ordem sofra diminuição, passando o sistema a comportar-se semelhantemente ao CTABr, a partir do momento em que a concentração de brometo de potássio iguala-se a de CTAOH (16).

O que se verifica na realidade, é que não são para o brometo, mas também quando sais de cloreto, fluoreto, acetato e nitrato são adicionados ao sistema mencionado acima, a constante de pseudo primeira ordem sofre uma diminuição de maneira análoga a do brometo; o que já era de se esperar, pois já é bem conhecido que a catálise micelar pode ser inibida ou até mesmo praticamente

suprimida por adição de sais no meio reacional (3). Nas tabelas de 1 a 10 estão os dados obtidos para a inibição da reação de desidrocloração do DDT e DDD. As tabelas 1 e 6 e as figuras 6 e 7, mostram os resultados obtidos quando se adicionam concentrações crescentes de KBr.

### 3.4 - Aplicação do Modelo de Romsted na Determinação das Constantes de Troca Iônica.

Como visto anteriormente, a equação (12) possibilita a determinação das constantes de troca iônica. Inicialmente, a equação será adaptada a nomenclatura deste sistema. Sabendo-se que:

$$k_2 = \frac{k_\psi}{OH_T} \quad \text{então,}$$

$$OH_T/k_\psi = \frac{OH_T}{k_m BS} + \frac{K_{X/OH}}{k_m BS} X_T$$

onde,

$$X = Br, Cl, F, OAc, NO_3 \quad \text{ou}$$

$$1/k_\psi = \frac{OH_T}{k_m BS OH_T} + \frac{K_{X/OH}}{k_m BS OH_T} X_T$$

Foram feitos plotes individuais de  $1/k_\psi$  versus  $X_T$  para cada X e encontram-se nas figuras de 8 a 17.

Na equação acima tem-se que:

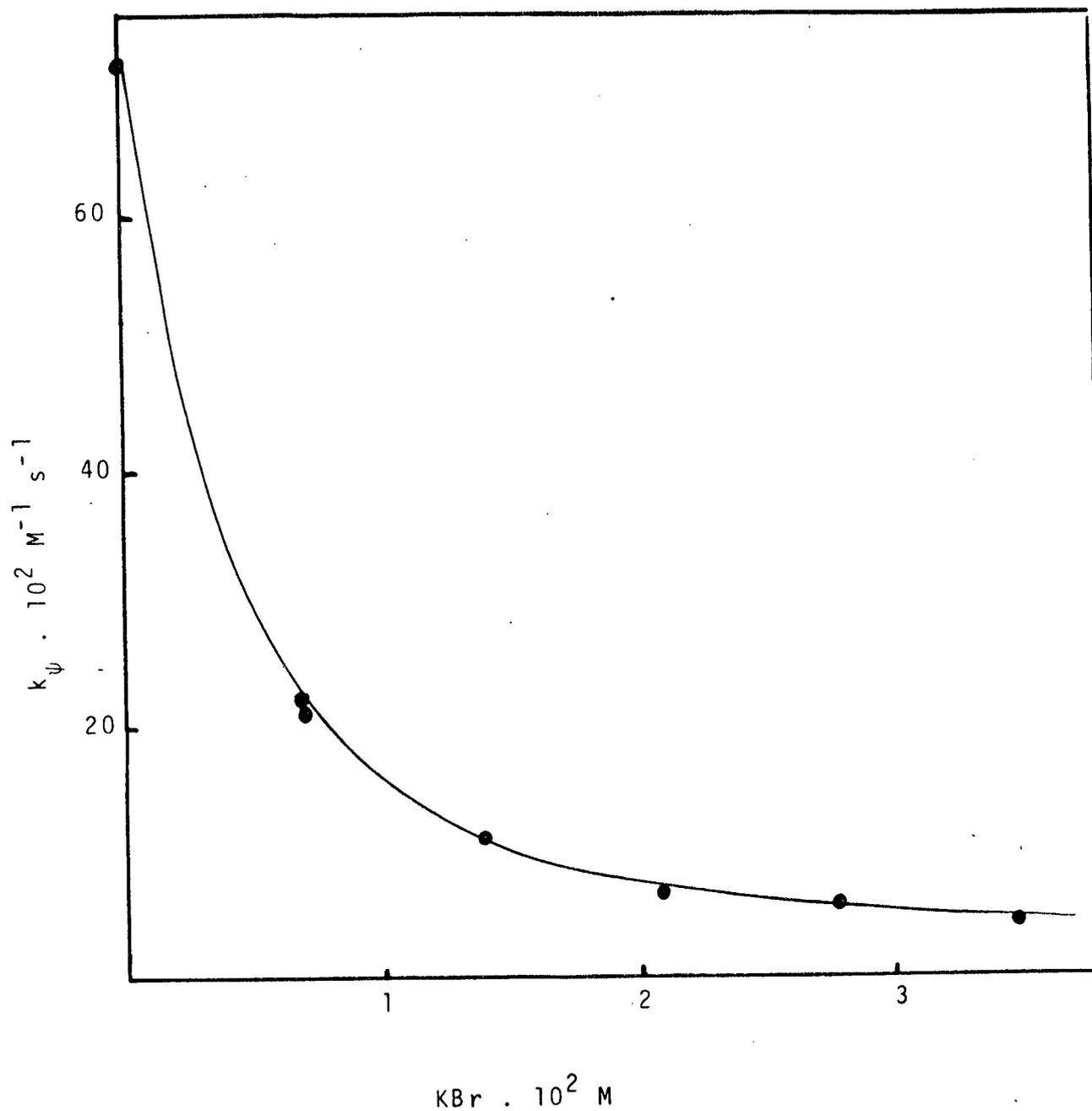


FIGURA 6 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a desidrocloração do DDT em CTAOH a 25°C em função da concentração de  $\text{Br}^-$ .

$$\text{KOH} = 1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{CTAOH} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

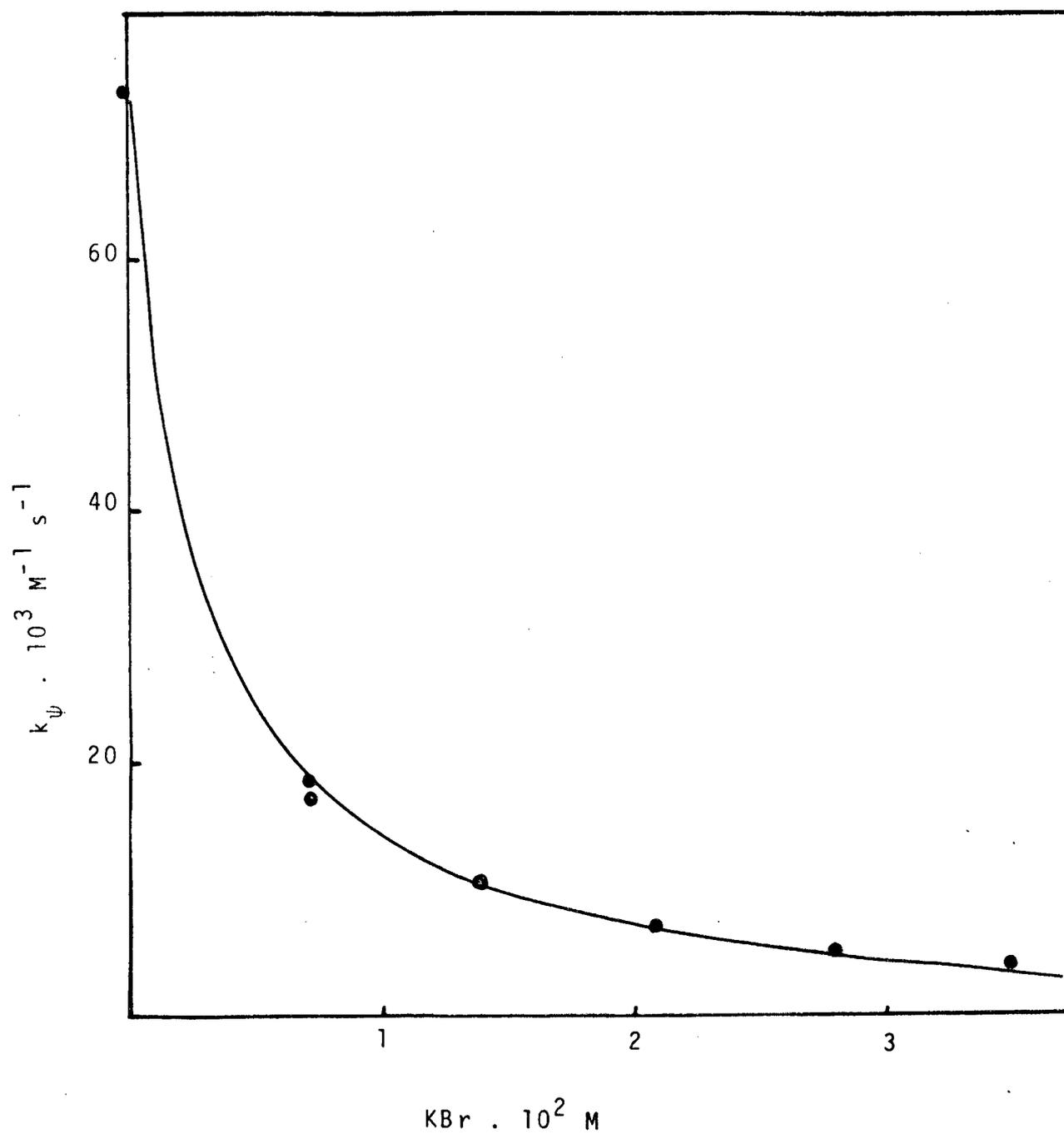


FIGURA 7 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a desidrocloreção do DDD em CTAOH a 25°C em função da concentração de  $\text{Br}^-$ .  $\text{KOH} = 1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$      $\text{CTAOH} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{Coeficiente angular} = \frac{K_{X/OH}}{k_m \beta S OH_T}$$

$$\text{Coeficiente linear} = \frac{OH_T}{k_m \beta S OH_T}$$

de onde tira-se que:

$$\frac{\text{Coeficiente angular}}{\text{Coeficiente linear}} = \frac{K_{X/OH}}{OH_T} \quad \text{ou}$$

$$K_{X/OH} = \frac{\text{Coeficiente angular}}{\text{Coeficiente linear}} OH_T$$

Com esta relação foram obtidos os valores de  $K_{X/OH}$  para cada ânion (X) em ambas as reações de desidrocloração do DDT e DDD. Estes valores encontram-se na tabela 11. Nesta tabela, também tem-se os valores médios entre os dois sistemas, bem como os valores obtidos na literatura (18) através de um método que se baseia no fato de que o espectro UV de alguns ânions aromáticos (S) em solução aquosa muda quando o meio passa a ser de solução micelar de CTABr (19).

A tabela 11 mostra que estes resultados concordam razoavelmente bem com os dados obtidos por Sepulveda e col. (18). Isto pode ser verificado graficando (Figura 18) as constantes de troca iônica da tabela 11, cujo coeficiente de correlação encontrado (0,999) justifica a validade dos dados obtidos.

Resultados obtidos por outros pesquisadores (20, 21, 22 e 23), mostram uma grande variedade de resultados. Por exemplo, para KBr/OH encontramos valores de : 21(18), 13(20), 12(21), 7,0 (22) e 31(23). Obviamente os resultados obtidos neste trabalho, não correlacionam-se com os outros autores para os ânions estu-

dados.

Uma tentativa de aplicar o modelo apresentado anteriormente à determinação de constante de troca iônica para diânions (carbonato e sulfato, tabelas 13, 14, 15 e 16, figuras 19, 20, 21 e 23), resulta em uma relação não linear e sugere que equações que consideram a natureza específica de troca iônica entre diânions deve ser considerada.

Combinando os dados obtidos na tabela 11 entre diferentes constantes de troca iônica segundo a equação (37), foram calculadas as constantes de troca iônica para os demais ânions (Tabela 12). Nossos resultados concordam razoavelmente com os dados obtidos na literatura (18).

$$K_{X/Y} = \frac{K_{X/OH}}{K_{Y/OH}} = \frac{\frac{X_m \cdot OH_w}{X_w \cdot OH_m}}{\frac{Y_m \cdot OH_w}{Y_w \cdot OH_m}} = \frac{X_m Y_w}{X_w Y_m} \quad (37)$$

TABELA I - Efeito da concentração de KBr sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

KBr. 10 <sup>2</sup> M	$k_{\psi} \cdot 10^3 s^{-1}$	1/k <sub>ψ</sub> .s
0	72,00	13,88
0,69	22,10	45,24
0,69	21,14	47,29
1,39	11,27	88,66
1,39	11,28	88,60
2,09	07,57	131,95
2,09	07,70	129,86
2,79	05,91	168,94
2,79	05,90	169,45
3,48	04,72	211,70
3,48	04,99	200,32

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} M$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} M$

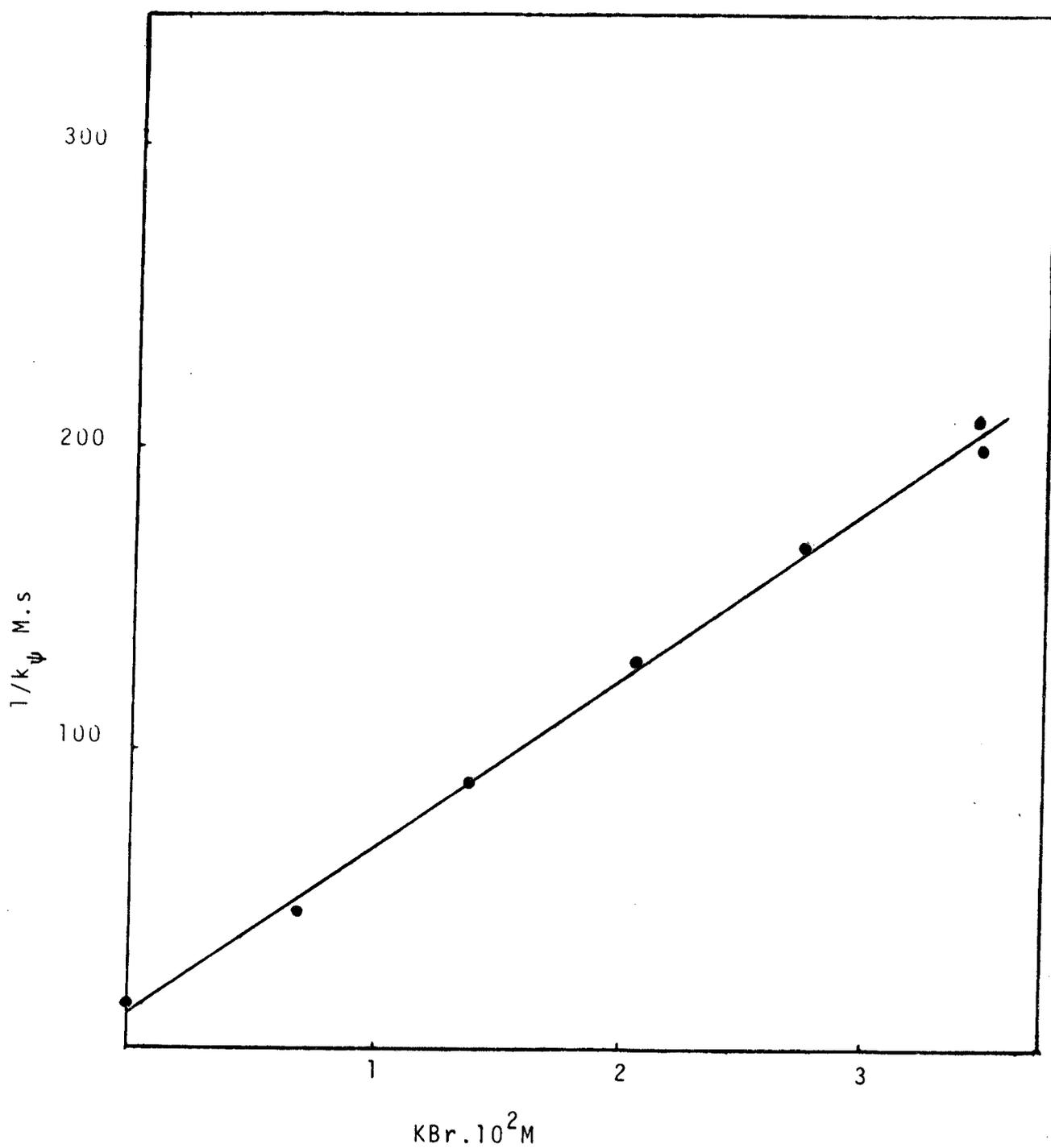


FIGURA 8 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{Br/OH}$  para a desidrocloração do DDT se gundo o modelo de ROMSTED.

TABELA II - Efeito da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C <sup>a</sup>.

NaCl.10 <sup>2</sup> M	$k_{\psi} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	1/ $k_{\psi} \cdot \text{s}$
0	72,00	13,88
0,69	30,68	32,59
0,69	28,97	34,51
1,39	23,09	43,30
2,09	15,60	64,10
2,79	12,70	78,74
2,79	12,70	78,74
2,79	11,40	87,71
3,48	10,80	92,59
3,48	10,30	97,08

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

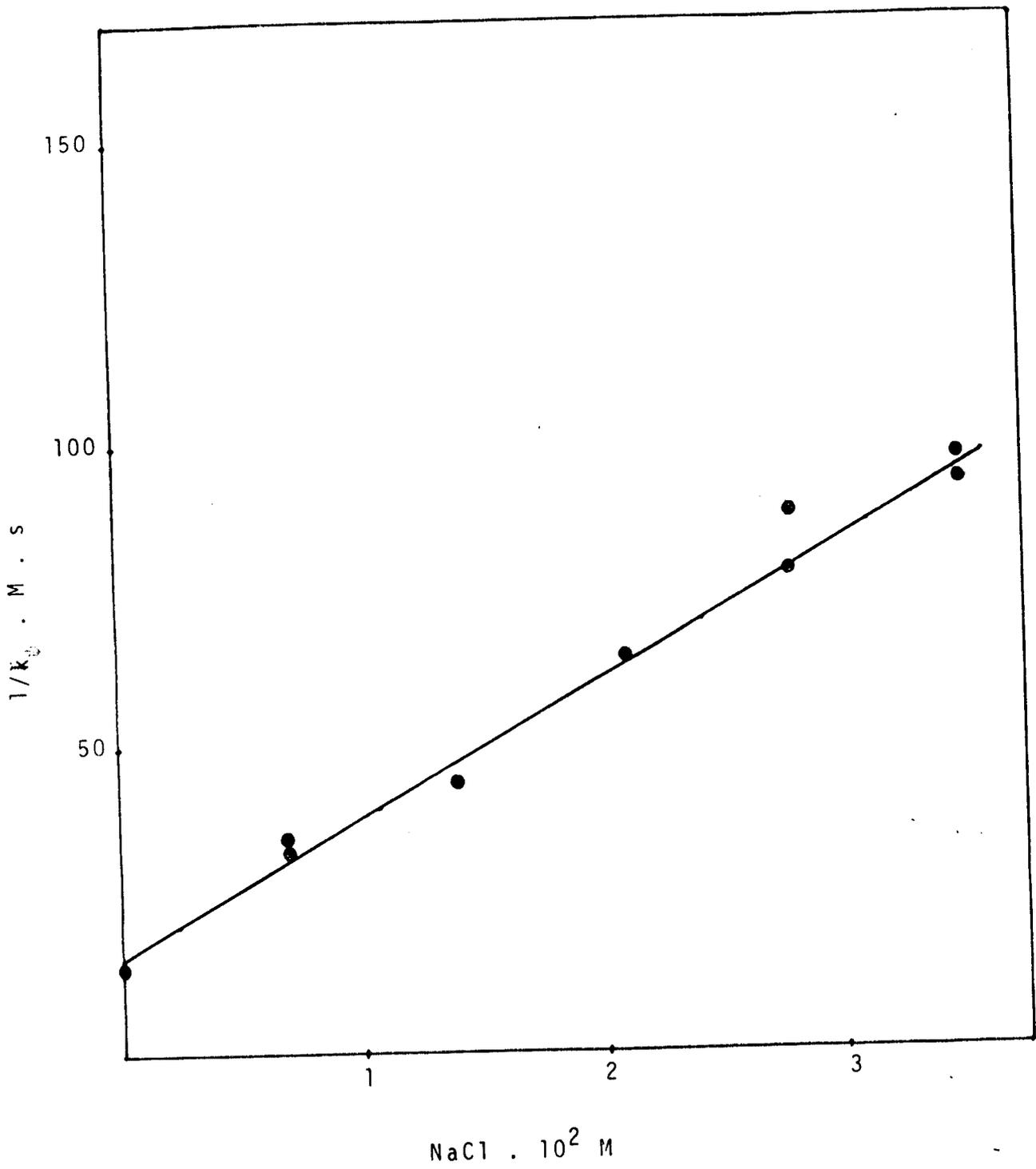


FIGURA 9 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{Cl/OH}$  para a desidrocloreção do DDT segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA III - Efeito da concentração de KF sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

KF . 10 <sup>2</sup> M	k <sub>ψ</sub> .10 <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	1/k <sub>ψ</sub> .s
0	72,00	13,88
0,69	45,18	22,13
13,9	39,19	25,51
1,39	38,49	25,98
2,09	34,93	28,62
2,79	30,59	32,69
3,48	28,60	34,96

a) CTAOH = 7,6.10<sup>-3</sup>M ; KOH = 1,89.10<sup>-2</sup>M

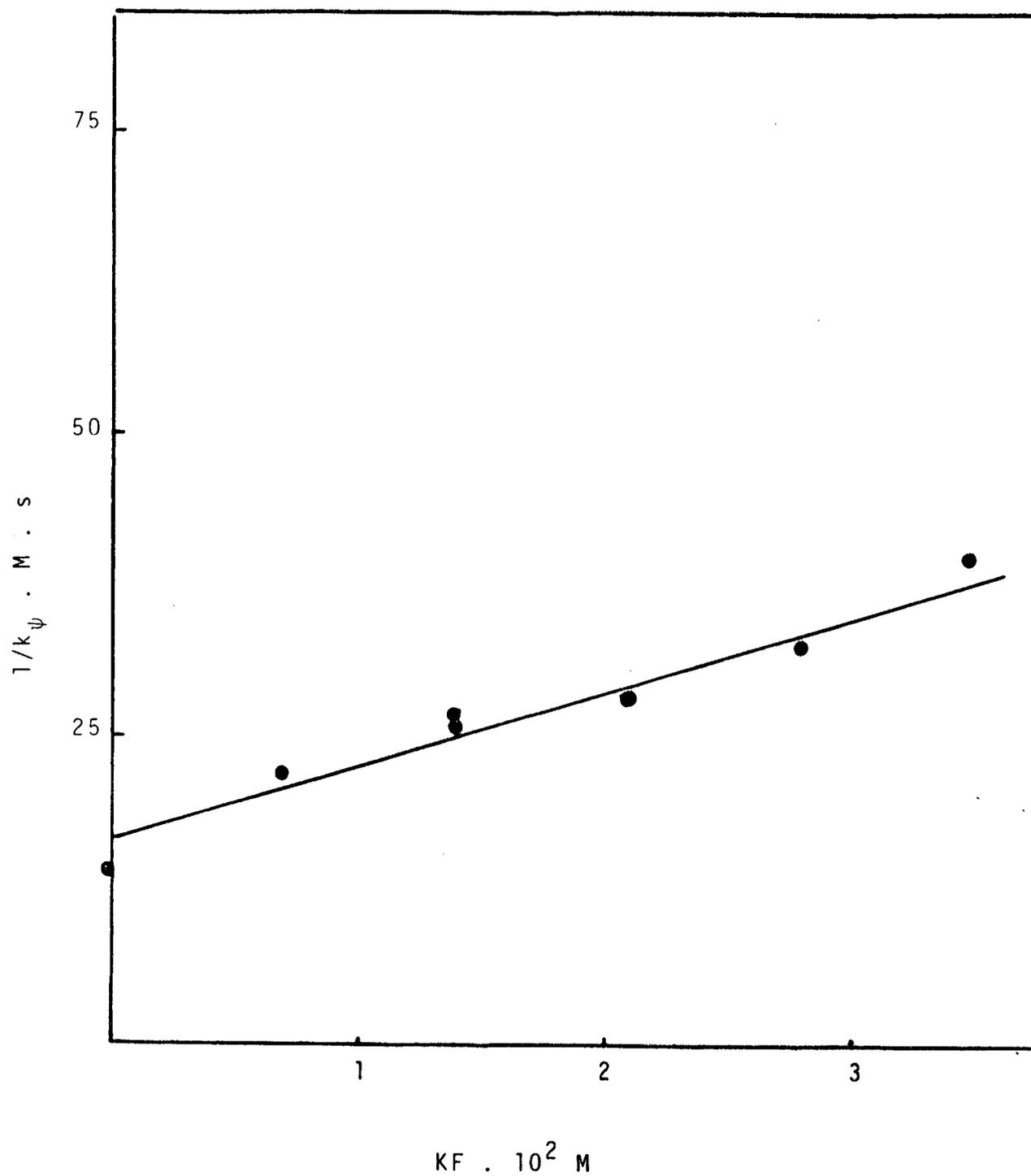


FIGURA 10 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{F/OH}$  para a desidrocloração do DDT segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA IV - Efeito da concentração de  $\text{KNO}_3$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a  $25^\circ\text{C}$  <sup>a</sup>.

$\text{KNO}_3 \cdot 10^2 \text{M}$	$k_\psi \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$	$1/k_\psi \cdot \text{s}$
0	72,00	13,88
0,34	17,74	56,36
0,34	17,66	56,62
0,69	14,09	70,97
0,69	14,02	71,32
1,39	07,18	139,87
1,39	06,37	156,98
2,09	04,50	222,22
2,79	03,60	277,77
2,79	03,78	264,55

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} \text{M}$

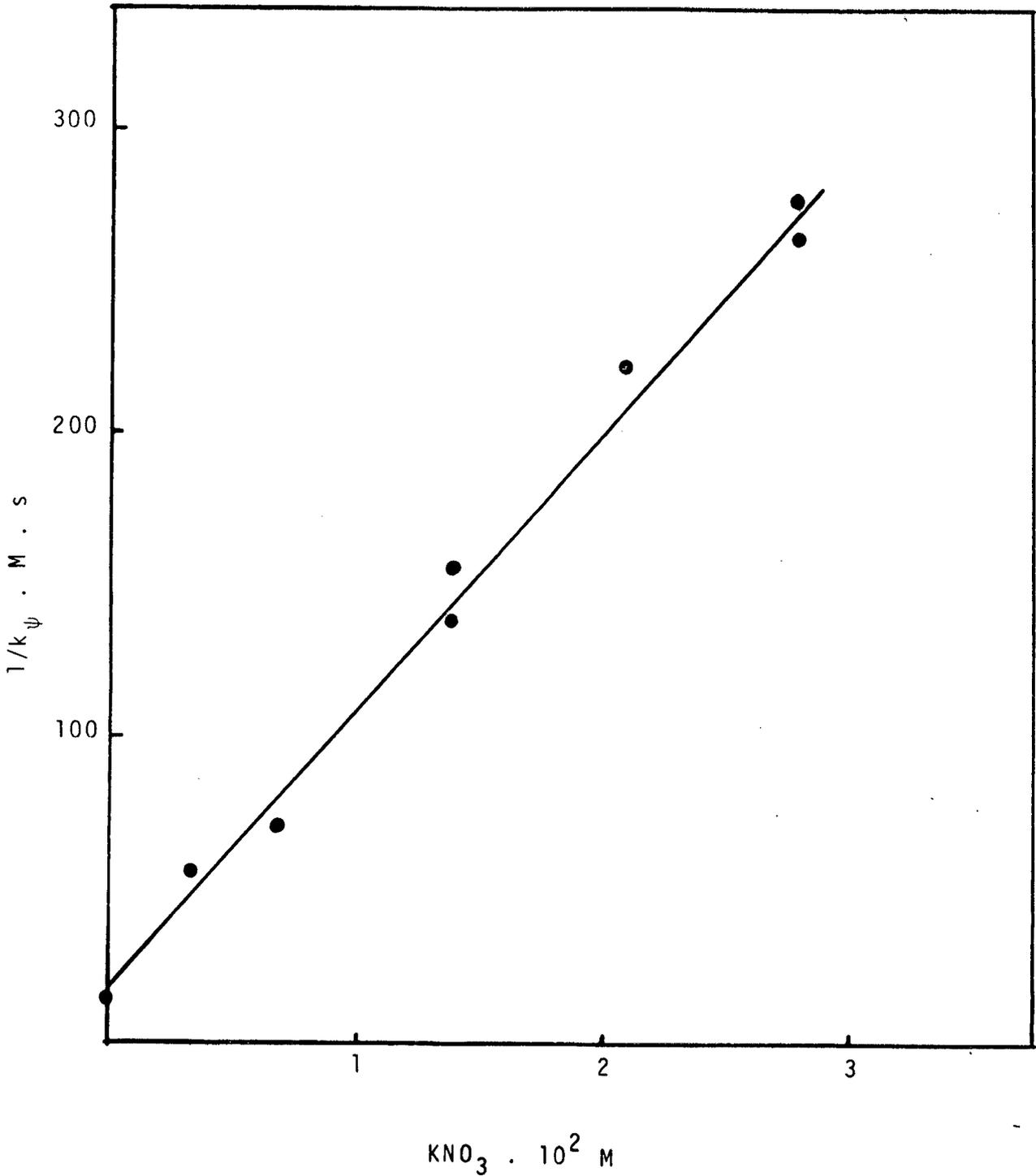


FIGURA 11 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{NO_3/OH}$  para a desidrocloração do DDT segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA V - Efeito da concentração de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de  $\text{CTAOH}$  a  $25^\circ\text{C}$  <sup>a</sup>.

$\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 10^2 \text{M}$	$k_\psi \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$	$1/k_\psi \cdot \text{s}$
0	72,00	13,88
0,69	43,49	22,99
0,69	42,39	23,59
1,39	26,38	37,90
1,39	28,96	34,53
2,09	24,85	40,24
2,09	22,60	44,30
2,79	19,40	51,62
3,48	17,20	58,27

a)  $\text{CTAOH} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ;  $\text{KOH} = 1,89 \cdot 10^{-2} \text{M}$

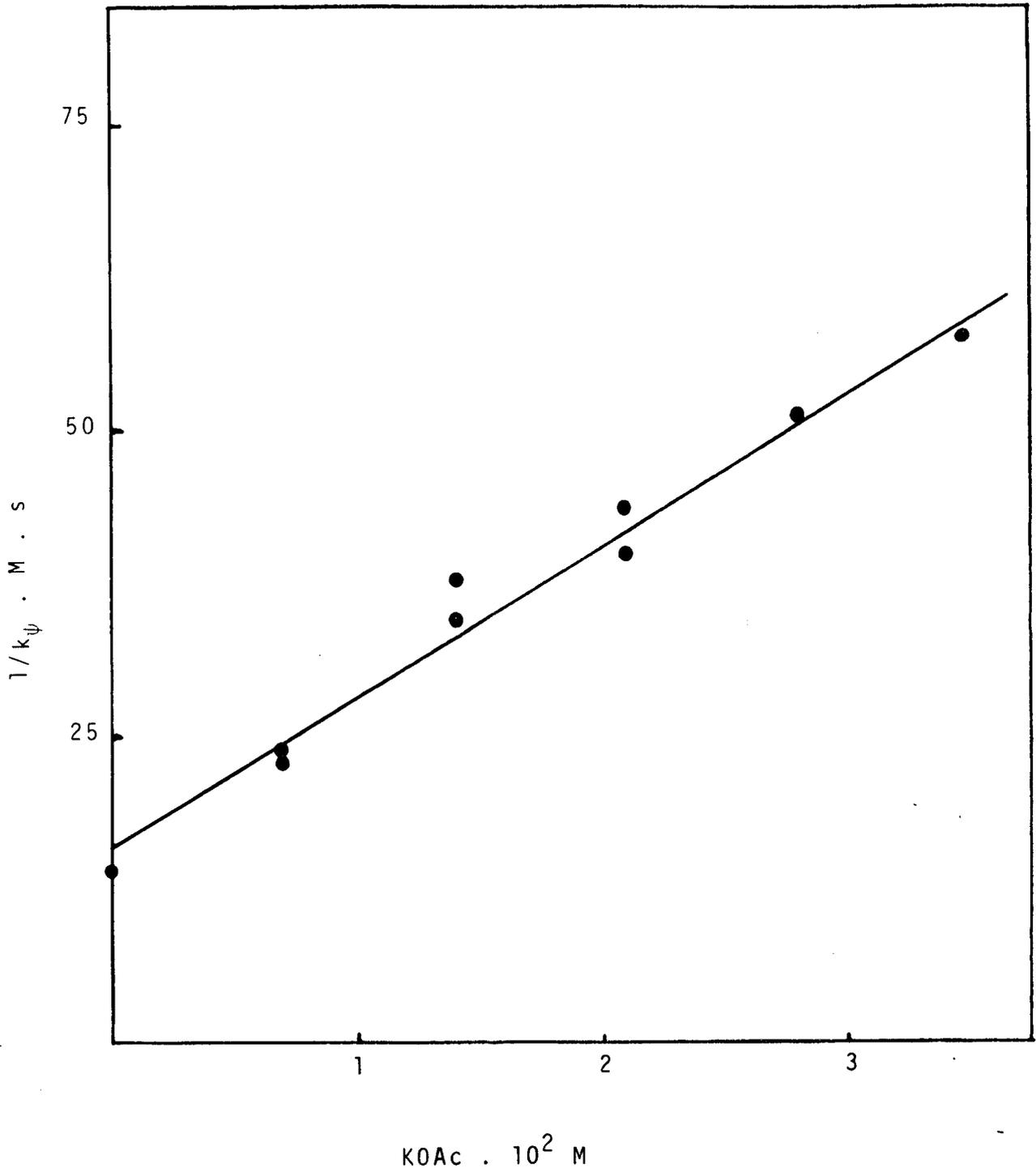


FIGURA 12 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{\text{OAc/OH}}$  para a desidrocloração do DDT segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA VI - Efeito da concentração de KBr sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

KBr. 10 <sup>2</sup> M	$k_{\psi} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	1/ $k_{\psi} \cdot \text{s}$
0	73,62	135,82
0,69	18,79	532,19
0,69	17,47	572,40
1,39	10,64	939,84
2,09	07,10	1408,45
2,09	07,18	1392,75
2,79	05,28	1893,93
2,79	05,33	1876,17
3,48	04,07	2457,00

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

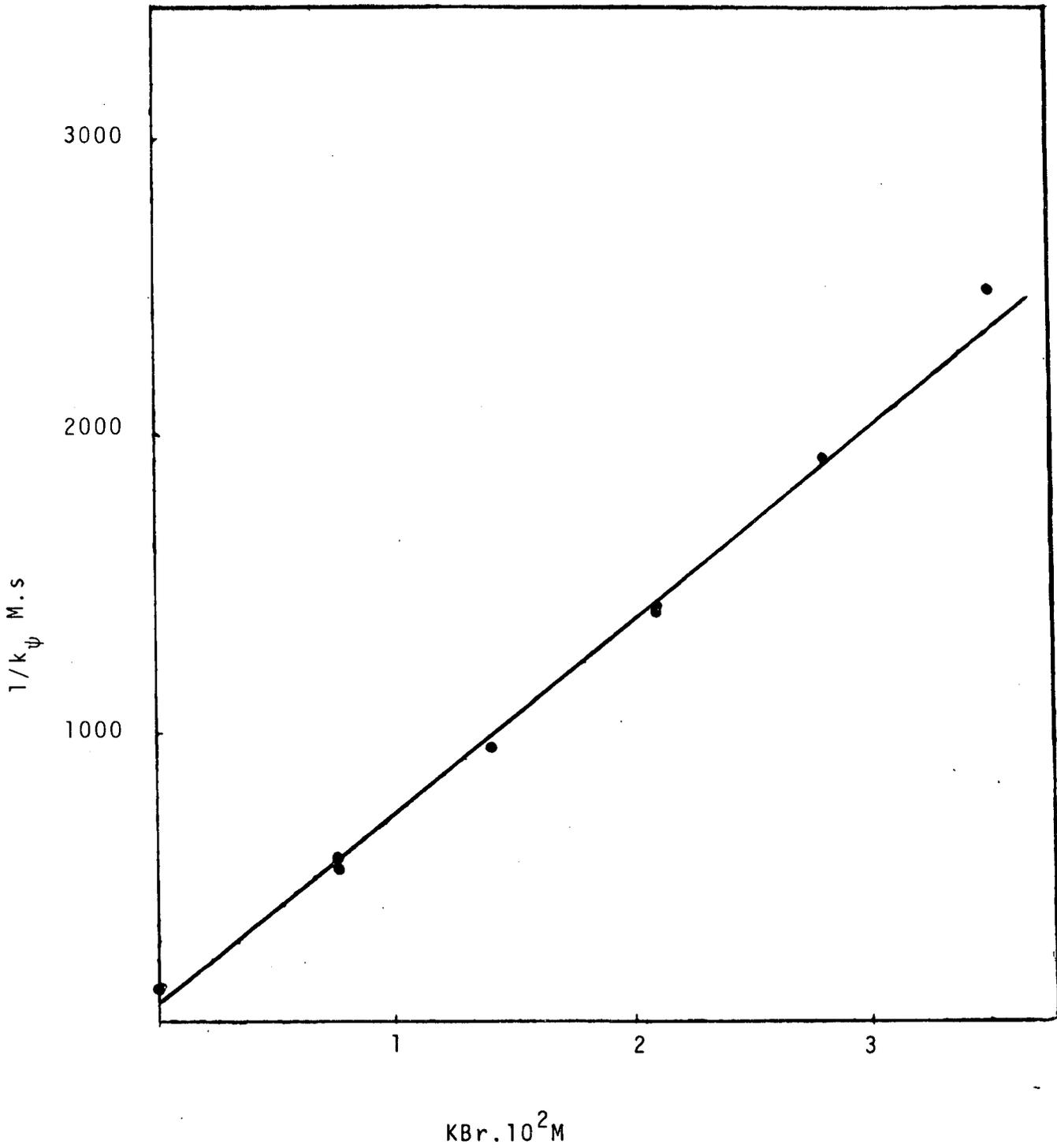


FIGURA 13 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{Br/OH}$  para a desidrocloreção do DDD segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA VII - Efeito da concentração de NaCl sobre a constante de velocidade de desidrocloreção do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

NaCl.10 <sup>2</sup> M	$k_{\psi} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	1/ $k_{\psi} \cdot s$
0	73,62	135,82
0,69	36,09	277,09
0,69	36,00	277,77
1,39	24,76	403,87
1,39	23,79	420,34
2,09	18,19	549,75
2,09	27,78	562,42
2,79	14,04	712,25
3,48	11,74	851,78
3,48	11,89	841,04

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

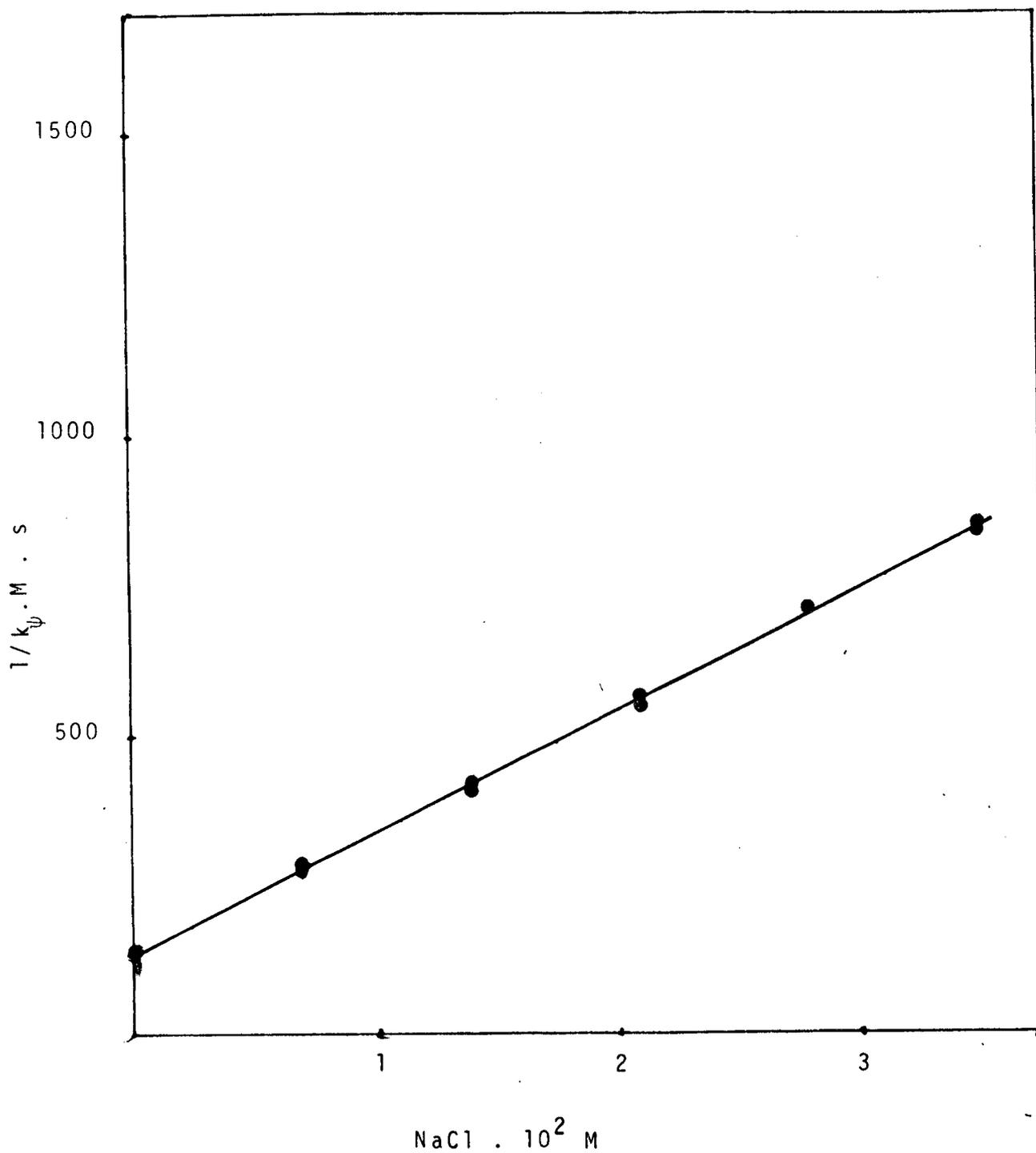


FIGURA 14 - Determinação da contante de troca iônica  $K_{\text{Cl}/\text{OH}}$  para a desidrocloreção do DDD segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA VIII - Efeito da concentração de KF sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

$KF \cdot 10^2 M$	$k_{\psi} \cdot 10^4 s^{-1}$	$1/k_{\psi} \cdot s$
0	73,62	135,82
0,69	63,95	156,37
0,69	61,34	163,02
1,39	53,35	187,43
1,39	51,69	293,46
2,09	47,33	211,28
2,09	46,37	215,65
2,79	42,21	236,91
3,48	37,58	266,09

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} M$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} M$

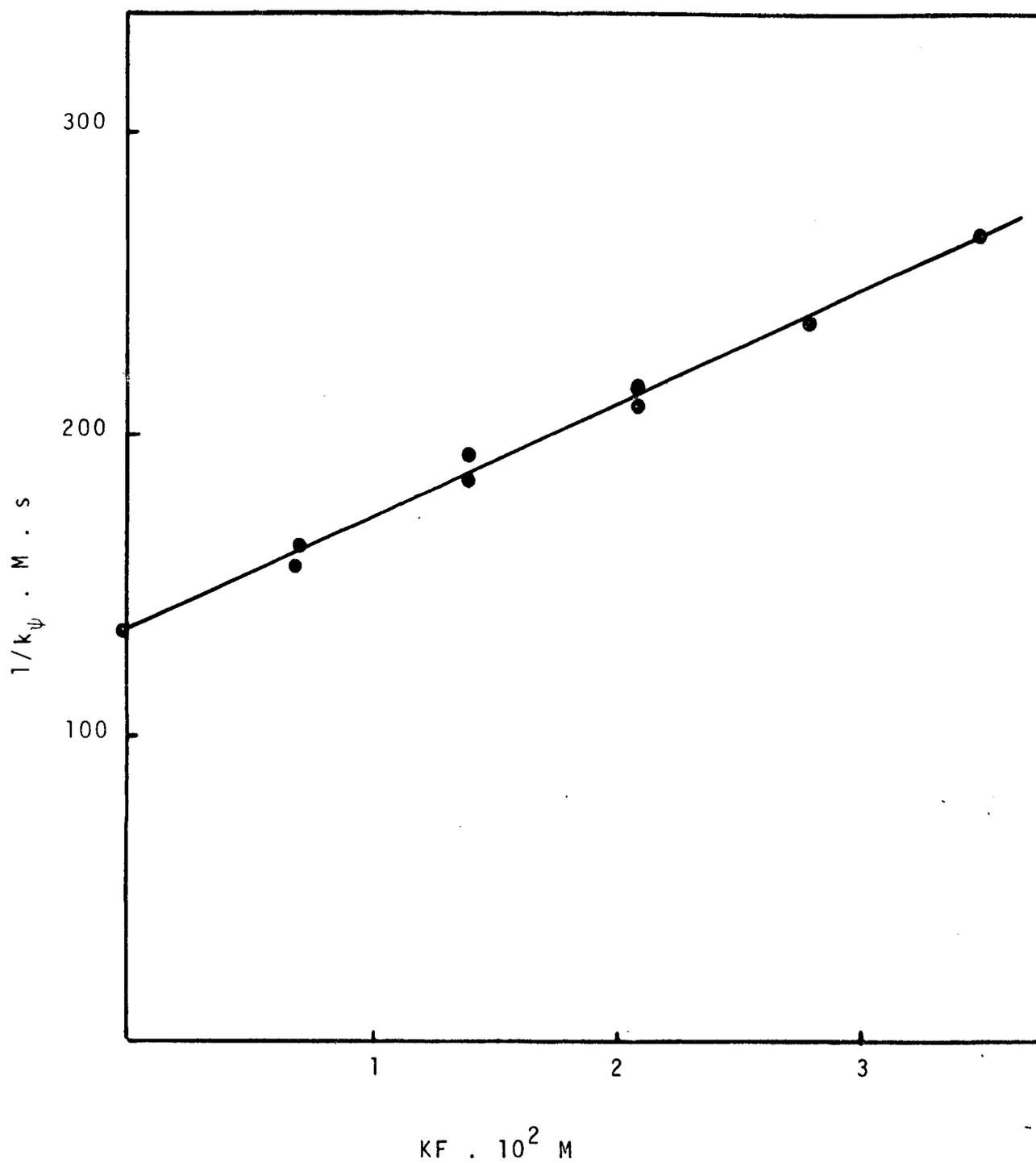


FIGURA 15 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{F/OH}$  para a desidrocloreção do DDD segundo modelo de ROMSTED.

TABELA IX - Efeito da concentração de  $\text{KNO}_3$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a  $25^\circ\text{C}$  <sup>a</sup>.

$\text{KNO}_3 \cdot 10^2 \text{M}$	$k_\psi \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1/k_\psi \cdot \text{s}$
0	73,62	135,82
0,69	18,76	533,04
1,39	08,48	1179,24
2,09	05,52	1811,59
2,79	04,07	2457,00
3,48	03,69	2710,02

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} \text{M}$

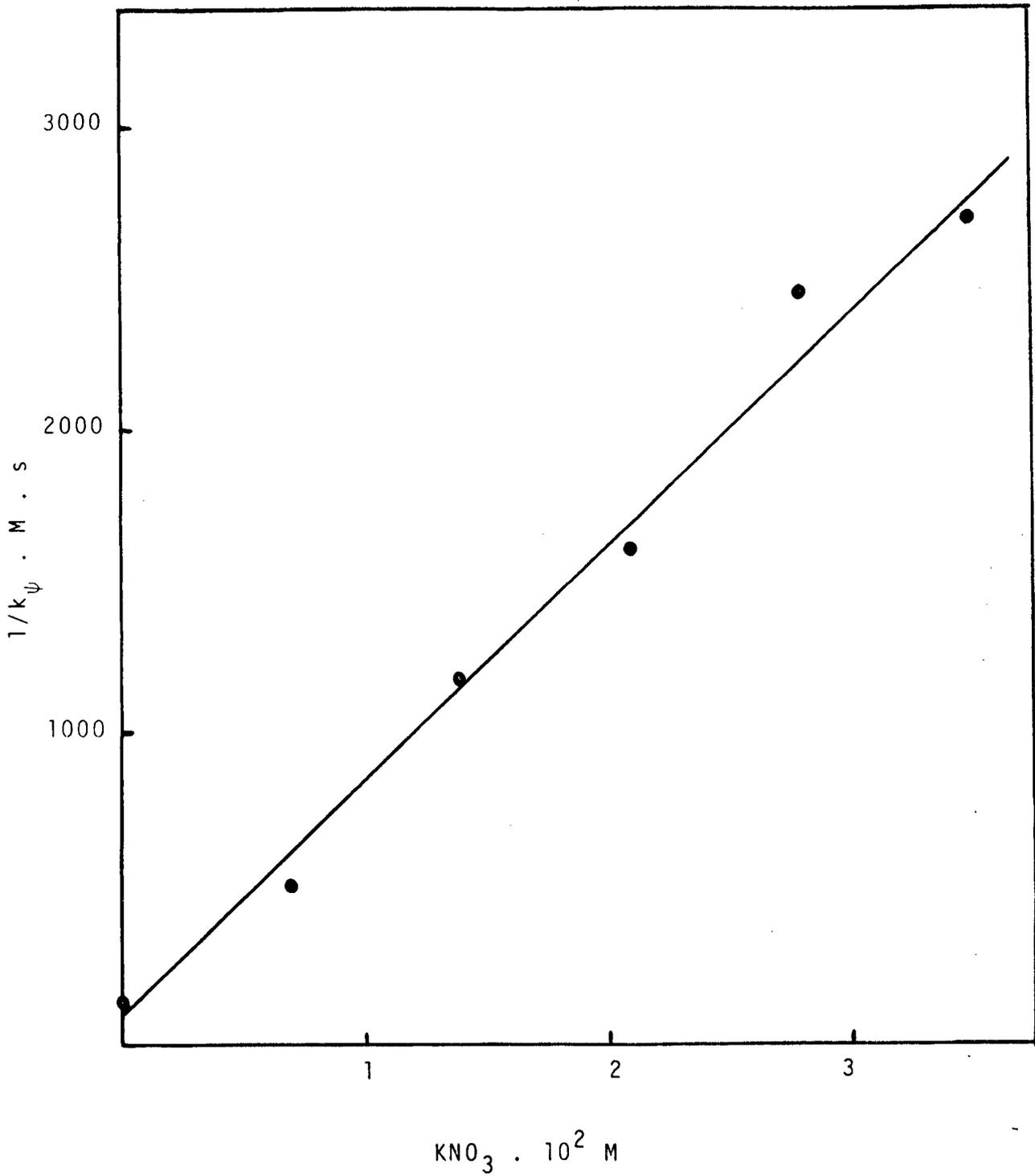


FIGURA 16 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{NO_3/OH}$  para a desidrocloração do DDD segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA X - Efeito da concentração de  $\text{CH}_3\text{COOK}$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de  $\text{CTAOH}$  a  $25^\circ\text{C}$  <sup>a</sup>.

$\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 10^2 \text{M}$	$k_\psi \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$1/k_\psi \cdot \text{s}$
0	73,62	135,82
0,69	60,60	165,01
1,39	42,03	237,92
1,39	47,28	211,50
2,09	36,42	274,57
2,09	36,55	273,59
2,79	31,71	315,35
2,79	31,73	315,15
3,48	27,60	362,31
3,48	27,57	362,71

a)  $\text{CTAOH} = 7,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$  ;  $\text{KOH} = 1,89 \cdot 10^{-2} \text{M}$

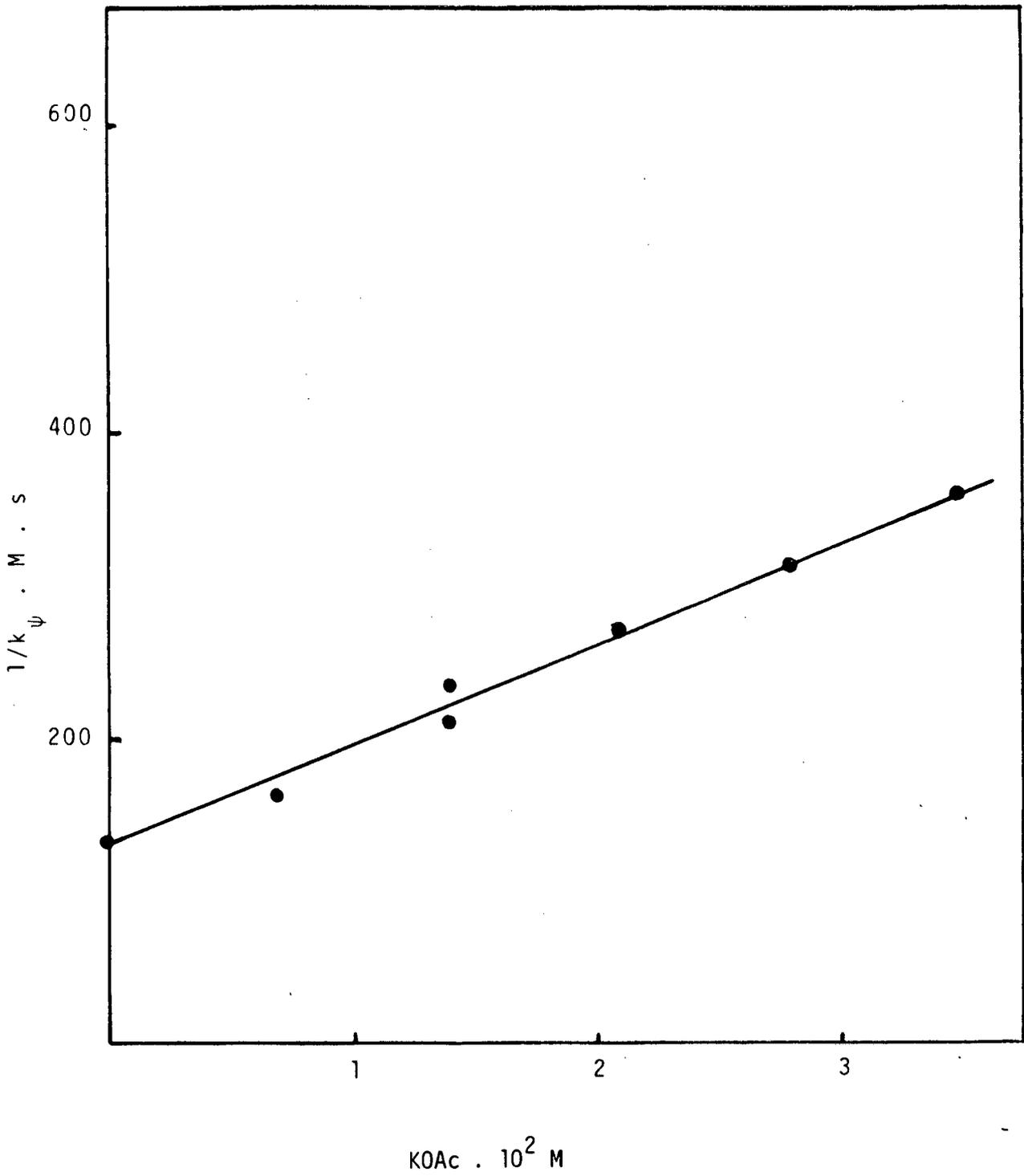


FIGURA 17 - Determinação da constante de troca iônica  $K_{OAc/OH}$  para a desidrocloração do DDD segundo o modelo de ROMSTED.

TABELA XI - Constante de troca iônica para os diversos sistemas estudados.

$\bar{X}$	$K_{X/OH}$ DDT	$K_{X/OH}$ DDD	$\bar{K}_{X/OH}^a$	$K_{X/OH}^{\ell b}$
Br	14,40	20,16	17,28	21
Cl	3,97	4,08	4,02	4,2
F	0,90	0,72	0,81	0,98
NO <sub>3</sub>	14,34	21,76	18,05	23
CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	2,13	1,35	1,74	2,0

a) Valores médios da constante de troca iônica entre DDT e DDD.

b) Dados de referência (18) incluídos para fins comparativos.

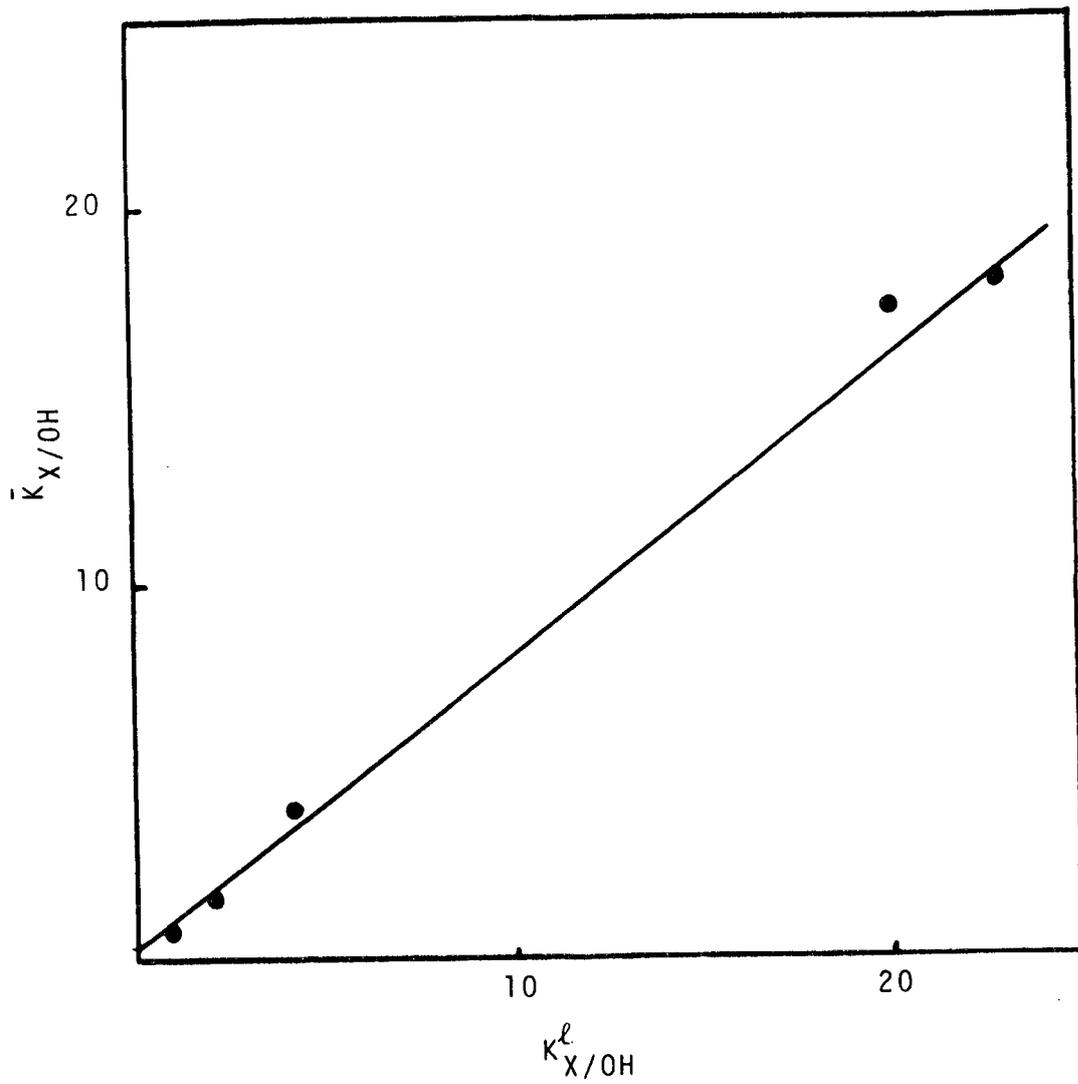


FIGURA 18 - Comparação dos dados obtidos com os dados encontrados na literatura. Onde,  $K_{X/OH}^l$  corresponde aos dados da literatura, e  $\bar{K}_{X/OH}$  corresponde aos dados obtidos.

TABELA XII - Determinação das constantes de troca iônica entre contraíons não reativos.

	$K_{Br/OH}$ 17,28	$K_{Cl/OH}$ 4,02	$K_{F/OH}$ 0,81	$K_{NO_3/OH}$ 18,05	$K_{OAc/OH}$ 1,74
$K_{Br/OH}$ 17,28	$K_{Br/Br}$ 1,00	$K_{Cl/Br}$ 0,232	$K_{F/Br}$ 0,046	$K_{NO_3/Br}$ 1,044	$K_{OAc/Br}$ 0,100
$K_{Cl/OH}$ 4,02	$K_{Br/Cl}$ 4,29	$K_{Cl/Cl}$ 1,00	$K_{F/Cl}$ 0,201	$K_{NO_3/Cl}$ 4,49	$K_{OAc/Cl}$ 0,432
$K_{F/OH}$ 0,81	$K_{Br/F}$ 21,33	$K_{Cl/F}$ 4,96	$K_{F/F}$ 1,00	$K_{NO_3/F}$ 22,28	$K_{OAc/F}$ 2,15
$K_{NO_3/OH}$ 18,05	$K_{Br/NO_3}$ 0,957	$K_{Cl/NO_3}$ 0,222	$K_{F/NO_3}$ 0,044	$K_{NO_3/NO_3}$ 1,00	$K_{OAc/NO_3}$ 0,096
$K_{OAc/OH}$ 1,74	$K_{Br/OAc}$ 9,93	$K_{Cl/OAc}$ 2,31	$K_{F/OAc}$ 0,465	$K_{NO_3/OAc}$ 10,37	$K_{OAc/OAc}$ 1,00

TABELA XIII - Efeito da concentração de  $K_2CO_3$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a  $25^\circ C$  <sup>a</sup>.

$K_2CO_3 \cdot 10^2 M$	$k_\psi \cdot 10^2 s^{-1}$	$1/k_\psi \cdot s$
0	7,20	13,88
0,69	2,21	45,24
0,69	1,89	52,91
1,39	1,79	55,86
1,39	1,75	57,14
2,09	1,25	80,00
2,09	1,13	88,49
2,79	1,18	84,74
2,79	1,24	80,64
3,48	0,97	103,09
3,48	1,10	90,90

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} M$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} M$

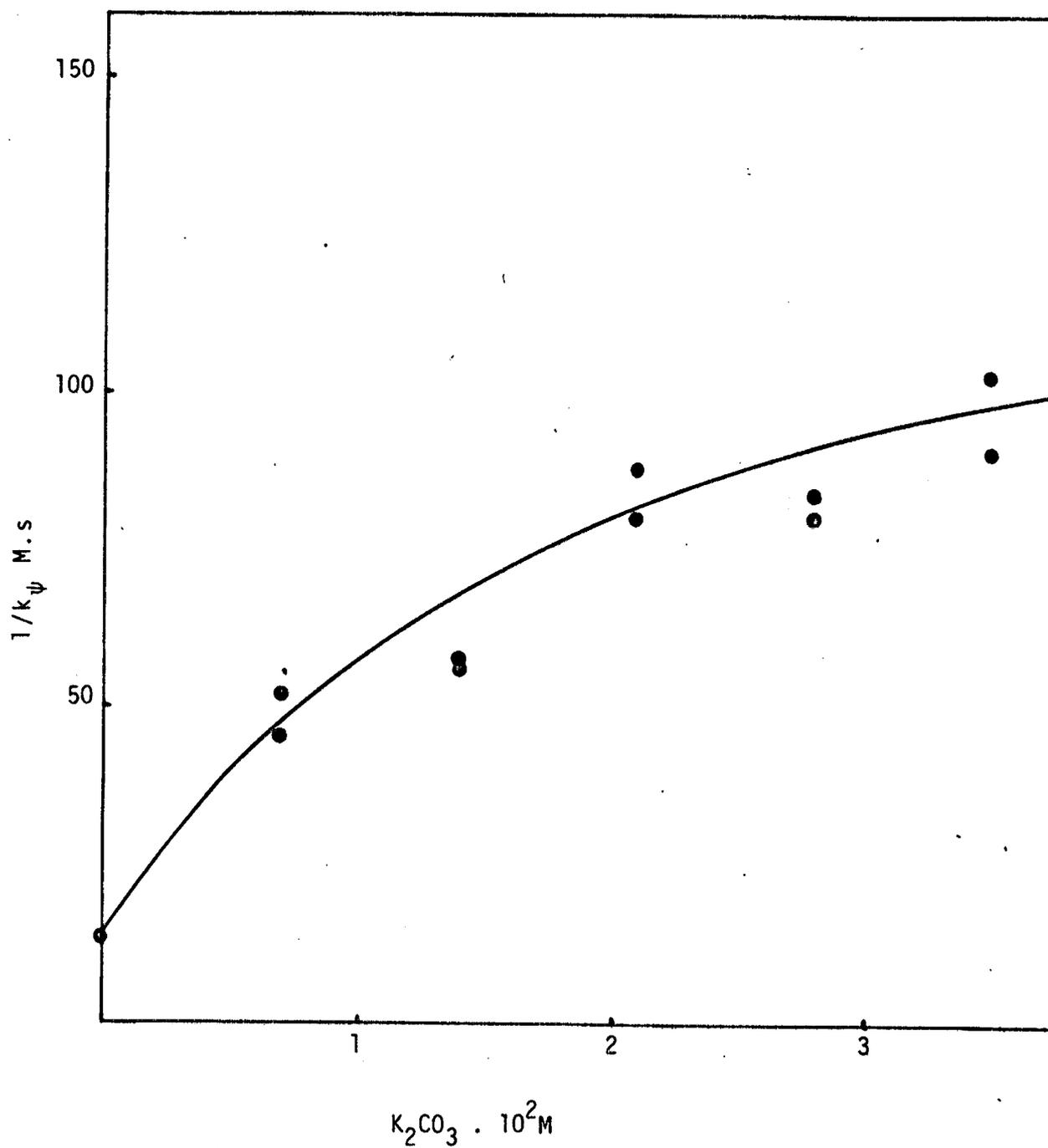


FIGURA 19 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion  $CO_3^{=}$ , para a desidrocloreção do DDT.

TABELA XIV - Efeito da concentração de  $K_2SO_4$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

$K_2SO_4 \cdot 10^2 M$	$k_\psi \cdot 10^2 s^{-1}$	$1/k_\psi \cdot s$
0	7,20	13,88
0,69	1,34	74,62
0,69	1,25	80,00
1,39	0,99	101,01
1,39	0,92	108,69
2,09	0,86	116,27
2,09	0,87	114,94
2,79	0,71	140,84
2,79	0,74	135,13
3,48	0,65	153,84
3,48	0,67	149,25

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} M$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} M$

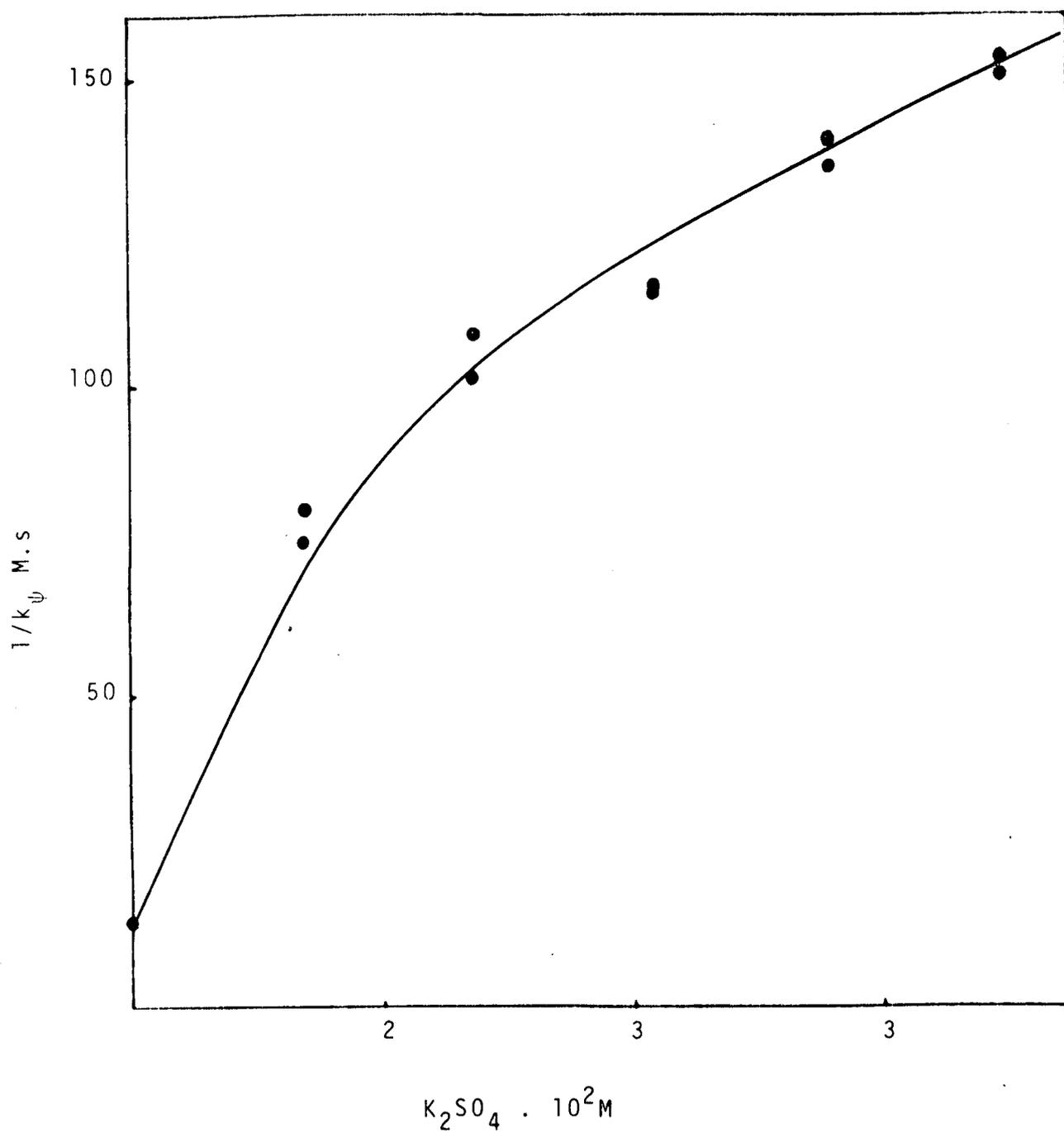


FIGURA 20 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion  $SO_4^{2-}$  para a desidroclo<sub>o</sub>ração do DDT.

TABELA XV - Efeito da concentração de  $K_2CO_3$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a  $25^\circ C^a$ .

$K_2CO_3 \cdot 10^2 M$	$k_\psi \cdot 10^3 s^{-1}$	$1/k_\psi \cdot s$
0	7,36	135,80
0,69	2,12	471,69
0,69	2,11	473,93
1,39	1,64	609,75
1,39	1,67	598,80
2,09	1,41	709,21
2,09	1,36	735,29
2,79	1,28	781,25
2,79	1,22	819,67
3,48	1,09	917,43
3,48	1,06	943,39

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} M$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} M$

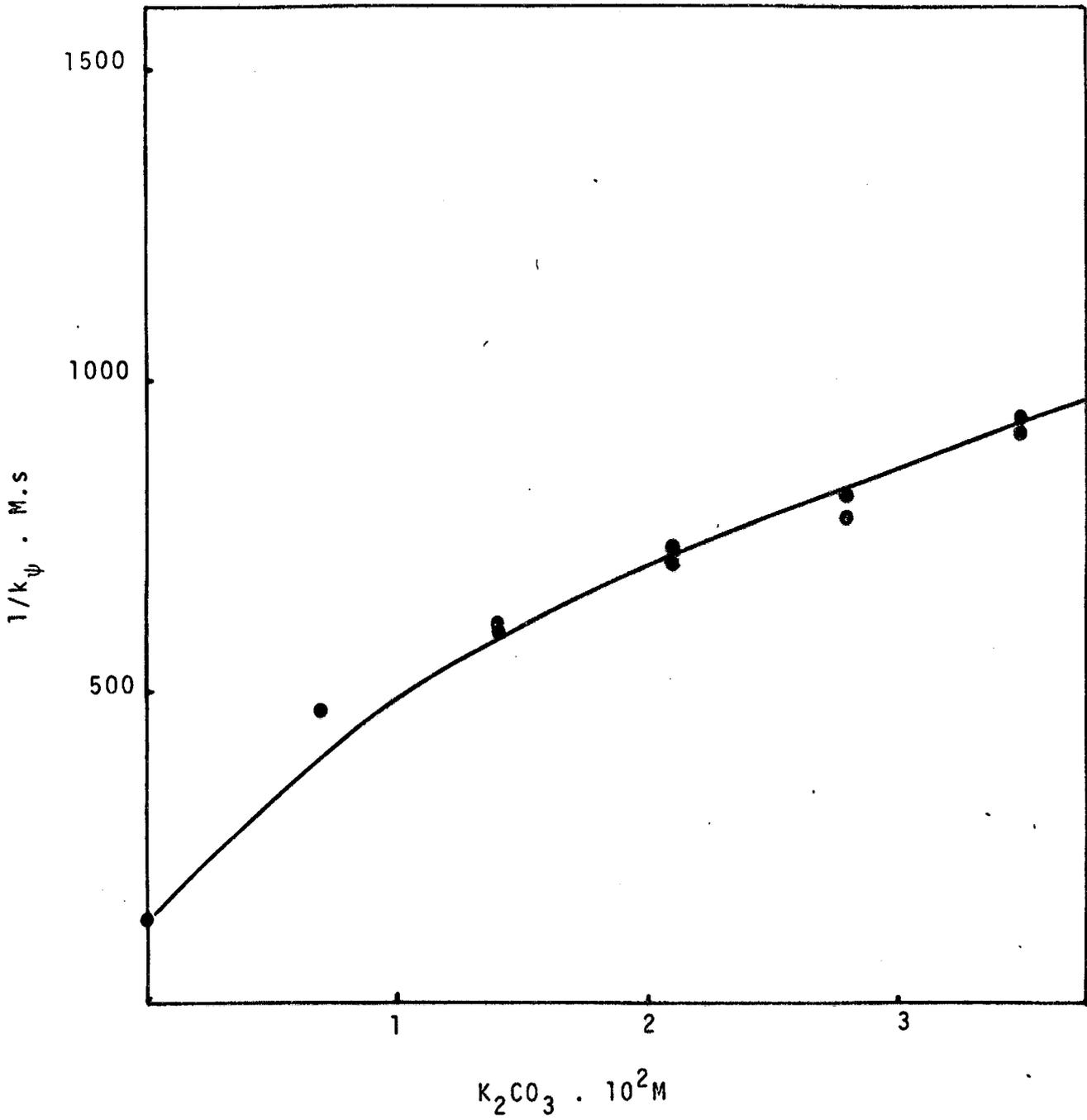


FIGURA 21 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o diânion  $CO_3^{=}$  para a desidrocloração do DDD.

TABELA XVI - Efeito da concentração de  $K_2SO_4$  sobre a constante de velocidade de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C<sup>a</sup>.

$K_2SO_4 \cdot 10^2 M$	$k_\psi \cdot 10^3 s^{-1}$	$1/k_\psi \cdot s$
0	7,36	139,80
0,69	2,21	452,48
0,69	2,22	450,45
1,39	1,54	649,35
1,39	1,55	645,16
2,09	1,23	813,00
2,09	1,44	694,44
2,79	1,02	980,39
2,79	1,02	980,39
3,48	0,99	1010,01
3,48	0,93	1075,26

a) CTAOH =  $7,6 \cdot 10^{-3} M$  ; KOH =  $1,89 \cdot 10^{-2} M$

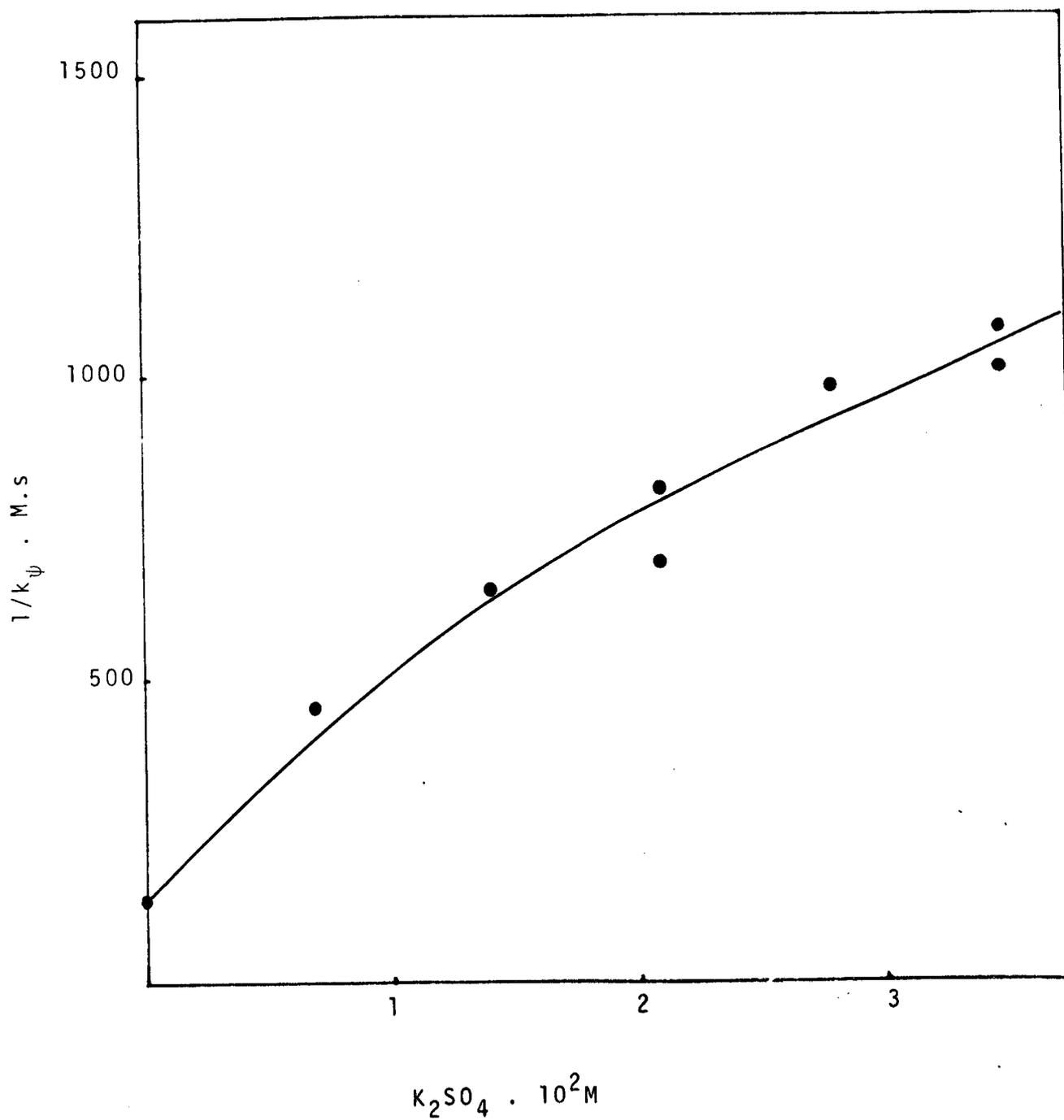


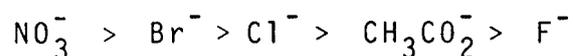
FIGURA 22 - Variação do inverso da constante de pseudo primeira ordem com o ânion  $\text{SO}_4^{=}$ , para a desidroclooração do DDD.

## CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES

As principais conclusões tiradas deste trabalho estão e numeradas abaixo:

1 - As micelas cujo contra-íon é o íon reativo (como é o caso do CTAOH nas reações estudadas), em geral, servem como sistema para o cálculo de constantes de troca iônica.

2 - A ordem das constantes de troca iônica dos ânions utilizados, com o ânion hidróxido foi:



3 - O sistema não é efetivo para diânions (ex: sulfato, carbonato).

4 - Os resultados obtidos concordam com os da literatura, reforçando a validade do método utilizado.

5 - Com os dados obtidos, foi possível calcular as constantes de troca iônica para os demais ânions.

## BIBLIOGRAFIA

1. MITTAL, K L.; MUKERJEE, P. The Wide World of Micelles in "Micellization, Solubilization and Microemulsions" K.L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 1, 1977.
2. TANFORD, C. "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes" John Wiley and Sons, New York, 1973.
3. FENDLER, J.H. and FENDLER, E. J. in "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems" Academic Press, New York, 1975.
4. LANG, I., EYRING, E.M. Kinetic of the Dissociation of Nonionic Detergent Micelles by a Temperature-Jump Technique, J. Polym. Sci., Part A-2, 10(1), 82, 1972.
5. HARTLEY, G.S. Application of the Debye-Huckel Theory to Colloidal Electrolytes. Trans Faraday Soc., 31:31, 1935.
6. IBIDEM. State of Solution of Colloidal Electrolytes. Quart. Revs., Chem. Soc. , 2:152, 1948.
7. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants. II. Specificity of Head Groups, Micelle Structure. J. Phys. Chem., 78:2480, 1974.
8. MENGER, F.M. On the Structure of Micelles. Chem. Res., 12,111, 1979.

9. ROMSTED, L.S. in "Micellization, Solubilization and Microemulsions" K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, vol. 2, p. 507, 1977.
10. ROMSTED, L.S. "Ph. D. Thesis"; Indiana University, 1975.
11. BUNTON, C.A. Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions, Sci. Eng., 20:1-56, 1979.
12. QUINA, F.H.; CHAIMOVICH, H., Ion Exchange in Micellar Solutions, J. Phys. Chem., 83:1844, 1979.
13. ALMGREN, M., ANIANSSON, E. A.; WALL, S.N., in "Micellization, Solubilization and Microemulsions", Vol. 1, K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
14. SADTLER RESEARCH LABORATORIES IN., nº 47 UV.
15. SADTLER RESEARCH LABORATORIES IN., nº 5898 UV.
16. STADLER, E. em "Catálise Micelar: Falha do Modelo de Pseudo-fase para catálise micelar quando o contraíon é o íon reativo!" 1981 (Tese de Mestrado) UFSC.
17. RUBIRA, A.F. em "Catálise Micelar da degradação de Pesticidas da Família do DDT" 1980 (Tese de Mestrado) UFSC.
18. BARTET, D.; GAMBOA, C. and SEPULVEDA, L., Association of Anions to Cationic Micelles., J. Phys. Chem., 85,1429, 1981.

19. SEPULVEDA, L., Absorbances of Solutions of Cationic Micelles and Organic Anions., J. Colloid Interface Sci., 46(3) , 372, 1974.
20. CHAIMOVICH, H.; BONILHA, J.B.S.; POLITI, M. J.; and QUINA, F. H., Ion Exchange in Micellar Solutions. 2. Bending of Hydroxide Ion to Positive Micelles., J. Phys. Chem., 83(14), 1851 (1979).
21. BUNTON, C.A.; HONG, Y-S. and ROMSTED, L.S. in "Solution Behavior of surfactants: Theoretical and Applied Aspects"; K.L. Mittal and E.J. Fendler Editors, Vol. 2, p. 1137 , Plenum Press, New York, 1982.
22. PLAISANCE , M. and TER-MINASSIAN-SARAGA, L., Spread Insoluble Cationic Polysoap Monolayers I. Specificity of Counterion Binding and Surface Potential., J. Colloid Interface Sci., 56, 33, 1976.
23. SAMUELSON, O. "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry"; p. 71, John Wiley and Sons, New York, 1963.