

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

REAÇÕES EM MICROEMULSÕES: DESIDROCLORAÇÃO DO DDT  
E DERIVADOS.

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

IVANA DE ALMEIDA SILVA

FLORIANÓPOLIS  
SANTA CATARINA - BRASIL  
MAIO - 1986.

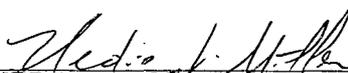
ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Dr.  
ORIENTADOR



Prof. HEDIO JOSÉ MULLER, Dr.  
COORDENADOR

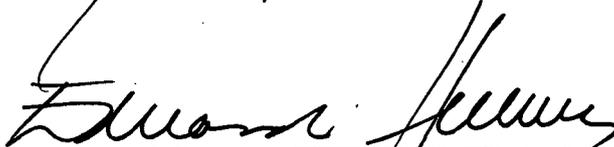
BANCA EXAMINADORA:



Prof. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA, Dr.



Prof. DINO ZANETTE, Dr.



Prof. JUAN JACOB EDUARDO HUMERES ALLENDE, Dr.

A minha mãe, Edna

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk Nome por sua eficiente e segura orientação e por ter me ensinado dentre muitas coisas a ter "paciência com a ciência".

- Ao professor Dino Zanette pelo auxílio no decorrer da parte experimental.

- Aos colegas da Pós-Graduação em Físico-Química e aos funcionários da secretaria da Físico-Química Graça, Jadir e Leonete, pelo bom ambiente de trabalho e auxílio em muitas situações.

- A CAPES, CNPq e Universidade Federal de Santa Catarina pelo auxílio financeiro.

THE LOGICAL SONG

SUPERTRAMP

When I was young, it seemed that life was so wonderful,  
a miracle, oh it was beautiful, magical.

And all the birds in the trees, well they'd be singing  
so happily, joyfully, playfully, watching me.

But then they sent me away to teach me how to be sensible,  
logical, responsible, practical.

And they showed me a world where I could be so dependable,  
clinical, intellectual, cynical.

There are times when all the world's asleep, the questions  
run too deep for such a simple man.

Won't you please, please tell me we've learned, I know it  
sounds absurd but please tell me who I am.

Now watch what you say or they'll be calling you a radical,  
liberal, fanatical, criminal.

Won't you sign up your name, we'd like to feel you're  
acceptable, respectable, presentable, a vegetable!

At night, when all world's asleep the questions run so deep  
for such a simple man.

Won't you please, please tell me what we've learned, I know  
it sounds absurd but please tell me who I am.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1	Microemulsões, Definição .....	1
1.2	Detergentes, Definição .....	2
1.3	Microemulsões, Histórico .....	4
1.4	Microemulsões, Estrutura e Propriedades .....	5
1.5	Diagramas de Fase .....	8
1.6	Microemulsões, Tratamento Cinético .....	9
1.7	Reações de Eliminação do DDT e Análogos .....	13
1.8	Objetivos .....	15

## CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1	Materiais e Métodos .....	16
2.2	Obtenção dos Diagramas de Fase .....	16
2.3	Obtenção dos Dados Cinéticos .....	19

## CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1	Diagramas de Fase .....	20
3.2	Dados Cinéticos .....	20
3.3	Modelo Cinético para as Reações de Desidrocloração do DDT e DDD.....	46

## CAPÍTULO IV - CONCLUSÕES .....

## CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS .....

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1 - Representação esquemática de uma microemulsão do tipo W/O .....	2
Figura 2 - Representação esquemática de uma microemulsão do tipo O/W .....	3
Figura 3 - Diagrama de fase pseudo-ternário para a mistura formada por água(W), óleo mineral(O), e emulsificante formado por 40%SDS e 60% de n-pentanol(S).	10
Figura 4 - Diagrama de fase para a mistura ternária formada por água(W), n-hexano(H) e isopropanol(I).....	11
Figura 5 - Espectro de absorção no UV dos compostos: a)DDE $5.3 \times 10^{-5}M$ ; b) DDT $7.8 \times 10^{-4}M(-)$ e $2.5 \times 10^{-5}M(--)$ em metanol a $25^{\circ}C$ .....	17
Figura 6 - Espectros de absorção no UV em MeOH a $25^{\circ}C$ dos compostos DDD( $--$ ) $1.2 \times 10^{-3}M$ e DDMU( $-$ ) $3.8 \times 10^{-5}M$ .	18
Figura 7 - Diagrama de fase pseudo-ternário para a mistura n-octano, emulsificante(CTABr+ n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1.26) (E) e $H_2O$ .....	21
Figura 8 - Diagrama de fase pseudo-ternário para a mistura n-octano, emulsificante(CTABr+ n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1.26) (E) e solução aquosa de KOH 0.1N.....	22
Figura 9 - Diagrama de fase pseudo-ternário para a mistura n-octano, emulsificante(CTABr+ n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1.26) (E) e solução aquosa de KOH 0.5N.....	23
Figura 10 - Diagrama de fase pseudo-ternário para a mistura n-octano, emulsificante(CTABr+ n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1.26) (E) e solução aquosa de KOH 1.0N.....	24

- Figura 11 - Efeito da variação da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto no diagrama de fase com valores  $\phi_o = 0,111$ ;  $\phi_i = 0,803$  e  $\phi_w = 0,086$  ..... 2 8
- Figura 12 - Efeito da variação da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto do diagrama de fase com valores  $\phi_o = 0,018$  ;  $\phi_i = 0,135$  e  $\phi_w = 0,847$ ..... 30
- Figura 13 - Efeito da variação de n-butanol na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante as concentrações de n-octano, detergente e KOH..... 3 2
- Figura 14 - Efeito da variação do volume da fase orgânica na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo a razão emulsionante e fase aquosa constantes..... 3 4
- Figura 15 - Efeito da variação da razão  $\phi_o/\phi_w$  na velocidade da reação de desidrocloração do DDT à concentrações constantes de emulsionante..... 3 7
- Figura 16 - Efeito da variação do volume da fase aquosa na reação de desidrocloração do DDD mantendo constante a razão emulsionante/n-octano..... 3 9
- Figura 17 - Efeito da variação do volume da fase aquosa na reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/n-octano..... 41
- Figura 18 - Efeito da variação do volume da fase aquosa na reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/n-octano..... 4 3
- Figura 19 - Efeito da variação do volume da fase aquosa na reação de desidrocloração do DDT mantendo constante emulsionante/n-octano..... 4 5

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela I - Comportamento e aplicações de Surfactantes em função do Balanço-Hidrofílico-Lipofílico.....	7
Tabela II - Contribuição de diferentes grupos funcionais no Balanço-Hidrofílico-Lipofílico.....	8
Tabela III - Efeito da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto no diagrama de fase com valores $\phi_o=0,111$ ; $\phi_i=0,803$ e $\phi_w=0,086$ a 25°C.....	27
Tabela IV - Efeito da variação da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto do diagrama de fase com valores $\phi_o=0,018$ $\phi_i=0,135$ e $\phi_w=0,847$ a 25°C.....	29
Tabela V - Efeito da variação da concentração de n-butanol na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constantes a concentração de n-octano, KOH e emulsionante a 25°C.....	31
Tabela VI - Efeito do aumento do volume de fase orgânica na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/fase aquosa a 25°C.....	33
Tabela VII - Efeito da variação da razão $\phi_o/\phi_w$ na velocidade da reação de desidrocloração do DDT a concentração constante de emulsionante a 25°C.....	36
Tabela VIII - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/n-octano a 25°C.....	38
Tabela IX - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/n-octano=7.24 a 25°C .....	40

Tabela X - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/n-octano=3.3 a 25°C.....	42
Tabela XI - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante/n-octano =1.90 a 25°C.....	44

## ABREVIATURAS

DDT = 1,1,1-Tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano.

DDD = 1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano.

DDM = 1-Cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano.

DDE = 1,1-Dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano.

DDMU = 1-Cloro-2,2-bis(p-clorofenil)etano.

CTABr = Brometo de hexadeciltrimetilamônio.

$K_{I/E}$  = Constante de troca iônica.

$K_2$  = Constante de velocidade de segunda ordem.

$K_{2s}$  = Constante de velocidade de segunda ordem na superfície.

$k$  = Constante de velocidade de pseudo primeira ordem.

$K_{if}$  = Constante de velocidade de segunda ordem na interfase.

## RESUMO

As reações de desidrocloração dos compostos DDT e DDD foram estudadas em microemulsões formadas por CTABr, n-butanol, n-octano e soluções aquosas de KOH.

Foram feitas caracterizações de diagramas de fase para verificação das regiões correspondentes a microemulsões usando diferentes concentrações de KOH, encontrando-se com isso uma diminuição da região monofásica com o aumento da concentração do KOH.

As reações de desidrocloração tanto do DDT como do DDD mostraram um aumento linear da constante de velocidade de pseudo primeira ordem em função do aumento da concentração de KOH e decaimento da constante em função da adição de álcool e da adição de óleo ao sistema.

Um comportamento parabólico da constante de pseudo primeira ordem em função da variação da fração de volume da solução aquosa de KOH foi observado.

Com base no formalismo de troca iônica proposto por MACKAY e CHAIMOVICH-QUINA foi desenvolvido um modelo teórico que permite ajustar os dados experimentais.

## ABSTRACT

The dehydrochlorination reactions of DDT and DDD have been studied in microemulsions formed by CTABr, n-butanol, n-octane and aqueous solutions of KOH.

The phase diagrams for the microemulsions were characterized at different concentrations of KOH and a decrease of the monofasic region was observed as the concentration of KOH increased.

The dehydrochlorination reactions of both DDT and DDD showed a first order dependence on hydroxide ion concentration. A decrease of the pseudo-first order rate constant was observed when either n-butanol or n-octane was added to the system.

The pseudo-first order rate constant showed a parabolic dependence of the volume fraction of KOH in the system.

Based on the ion exchange formalism proposed by MACKAY, QUINA and CHAIMOVICH a theoretical model that explains the experimental results was developed.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

### 1.1 - MICROEMULSÕES, DEFINIÇÃO.

Microemulsões são sistemas transparentes compostos de moléculas anfifílicas e dois líquidos imissíveis tais como água e óleo.

Esses sistemas podem ser descritos como uma dispersão de um dos componentes (água ou óleo) no outro, separados por um filme de moléculas anfifílicas (interfase).

As moléculas anfifílicas responsáveis pela homogeneização da mistura óleo/água normalmente são moléculas de detergente (surfactante) e moléculas de álcool ou amina (co-surfactante).

Quando o co-surfactante é um álcool seu grupo alquila possui de 4 a 12 átomos de carbono<sup>(1)</sup>

A mistura (surfactante +co-surfactante) é chamada de emulsionante.

As microemulsões, podem ser do tipo água em óleo (w/o) ou do tipo óleo em água (o/w). As do tipo w/o são descritas como soluções formadas de microgotas com moléculas de água no centro, estabilizadas por uma camada de surfactante e co-surfactante (interfase) e moléculas de óleo na fase contínua (fig.1). As do tipo o/w terão óleo no centro da microgota e água na fase contínua (fig.2). As microemulsões do tipo o/w são comparadas as micelas normais, as do tipo w/o são comparadas às micelas inversas.

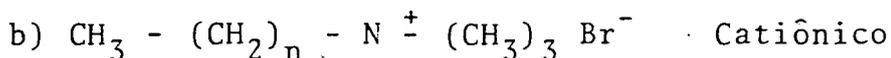
### 1.2 - DETERGENTES, DEFINIÇÃO.

Detergente são moléculas anfifílicas que apresentam propriedades hidrofóbicas e hidrofílicas.

A porção hidrofóbica é uma cadeia parafínica contendo de 8 a 18 átomos de carbono. A porção hidrofílica pode ser catiônica, aniônica, não iônica e zwitteriônica. Como exemplo temos:



n-alkil sulfato de sódio



brometo de n-alkiltrimetilamônio

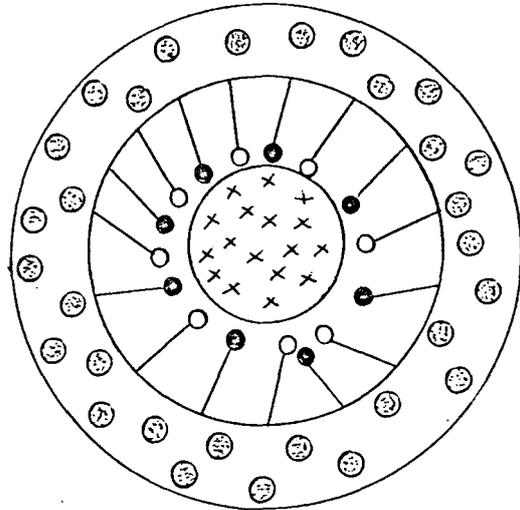


FIGURA 1 - Representação esquemática de uma microgota de uma microemulsão do tipo W/O,  
(⊗) representa moléculas de óleo,  
(x) representa moléculas de água  
(—●) representa moléculas do co-surfactante,  
(—○) representa moléculas do surfactante.

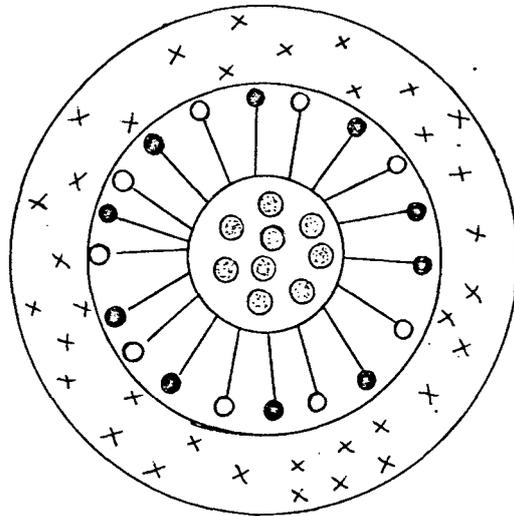
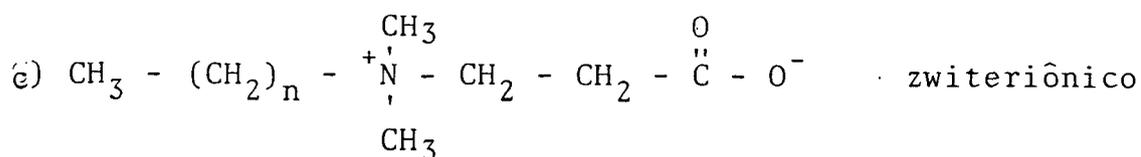
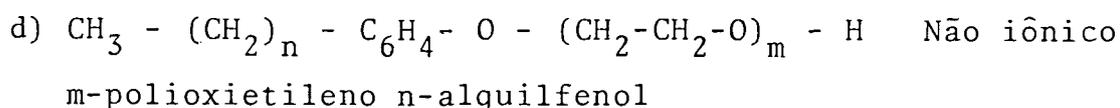


FIGURA 2 - Representação esquemática de uma microgota de uma microemulsão do tipo O/W,  
(X) representa moléculas de água  
(⊙) representa molécula de óleo  
(—●) representa moléculas de co-surfactante,  
(—○) representa moléculas de surfactante.



N-(3-proprionato) - N-alquil-N,N-dimetilamônio



### 1.3 - MICROEMULSÕES, HISTÓRICO.

A primeira microemulsão foi provavelmente preparada por George Rodawald em St. Louis (USA) em 1928<sup>(1)</sup>. Ele preparou uma dispersão de cêra de carnaúba em água.

Schulman<sup>(1)</sup> em 1943 denominou essa dispersão (cêra/água) de dispersão w/o e comparou-a com as hidro-micelas oléopáticas.

A pesquisa sobre esses sistemas começou em 1938, com a Boyle Midway Division of American Home Products Corporations. Nessa companhia Doc Banden e Jack Hohnstine desenvolveram um oleato de trietanolamina da emulsão de cêra de carnaúba que formava a base para o old English e Aeromax que tinham a mesma ação das fórmulas para pisos de cêra.

Subsequentemente foi desenvolvida a microemulsão de cêra de ouri curi, cêra de Carnaúba sintética e outros materiais. Em 1958 Schulman deu a esses sistemas o nome de microemulsão<sup>(1)</sup>.

Ele juntamente com outros professores de química metalúrgica da Universidade de Colúmbia desenvolveram trabalhos sobre esses sistemas.

Em seguida houve a publicação de dois artigos teóricos a respeito da formação e da estrutura das microemulsões<sup>(1)</sup>.

Vale salientar que as emulsões de cêra de carnaúba de Rodawald precederam os emulsificantes comerciais não iônicos tais como os Spans e os Tweens por mais de dez anos.

Podemos dizer que a técnica de preparar microemulsões de cêra carnaúba praticamente deu início aos processos industriais atuais.

Na década de 40 foram desenvolvidas para o comércio de bebidas as microemulsão de óleos aromáticos baseadas em emulsionantes não iônicos da classe dos cosméticos. Também na década de 40 apareceram as microemulsões de pesticidas de cupins e baratas<sup>(1)</sup>.

Dando um salto no tempo, encontraremos atualmente muitos estudos em microemulsões, tanto na área industrial (cosméticos, petróleo, farmacologia) bem como na área de pesquisas acadêmicas e científicas. Nesses estudos foram observados sistemas que exibem propriedades de microe

mulções na ausência de detergente (2). Como exemplo podemos citar o sistema formado por n-hexano, água e 2-propanol. (2,3)

Tanto as microemulsões com detergente como as sem detergentes são capazes de solubilizar reagentes insolúveis em solventes orgânicos e reagentes orgânicos simultaneamente:

A utilização das microemulsões com detergente como solvente para reações químicas tem sido explorada bem mais do que as microemulsões sem detergente.

Porém se o objetivo é o isolamento de produtos as microemulsões sem detergente tem vantagem sobre as microemulsões com detergente, sendo o motivo o fato que uma larga amostra de detergente pode complicar o isolamento de um produto.

#### 1.4 - MICROEMULSÕES, ESTRUTURA, E PROPRIEDADES.

O diâmetro das partículas das microemulsões é na ordem de  $100\text{Å}$ , a espessura da interfase é  $20-30\text{Å}$  e sua área interfacial é em torno de  $10^9\text{cm}^2/\text{l}$ , (17) valores esses bem diferentes dos encontrados nas emulsões (macroemulsões) que possuem diâmetro das partículas na ordem de  $10\mu\text{m}$  (27) e das micelas cujo, diâmetro das partículas é na ordem de  $30-50\text{Å}$ .

Enquanto as emulsões requerem trabalho mecânico para sua formação as microemulsões se formam espontaneamente, sugerindo que sejam termodinamicamente estáveis.

Quanto a outras propriedades físico-químicas, temos, que são ópticamente transparentes (embora exibam o efeito Tyndall com luz visível), são mecanicamente estáveis, isotrópicas e possuem baixa viscosidade (1).

Experiências feitas com espectroscopia de fluorescência (19) e transferência de carga (19) sugerem que as microemulsões possuem uma polaridade mais baixa do que a água e semelhante às micelas.

As microemulsões têm recebido a atenção de muitos pesquisadores devido a propriedades importantes tais como, sua baixa tensão interfacial e sua área interfacial consideravelmente grande.

Segundo Bavíere, Shal e colaboradores, (6) a superfície das microemulsões consistiria de um filme misto de surfactante e de álcool, estando o álcool distribuído entre as pseudo fases (água e óleo) e a interfase, enquanto que o surfactante estaria localizado unicamente na interfase de microemulsão.

Entretanto, Dupayrat<sup>(7)</sup> mostrou recentemente que o isopropanol não é, absorvido na camada interfacial de tensoativo. Já o n-butanol e o ter-butanol são diferentes, eles se absorvem na interfase consensada.

Segundo essas observações, parece que o número de átomos de carbono do álcool é um fator determinante na distribuição do álcool entre as pseudofases (água e óleo) e a interfase. Sendo esta distribuição muito importante para a estabilidade das microemulsões.

Outra propriedade interessante das microemulsões é sua capacidade de inversão w/o  $\rightleftharpoons$  o/w sem que haja alguma descontinuidade aparente embora com a inversão ocorra mudanças nas propriedades do sistema. Gennes e Taupin<sup>(8)</sup> dão uma boa explicação físico-química desse fenômeno.

Na prática a inversão w/o  $\rightleftharpoons$  o/w ocorre com uma adição maior de um dos componentes (água ou óleo) ou por mudança do emulsionante<sup>(1)</sup>. Um dos meios de confirmação da inversão seria a condutividade elétrica que foi estudada em detalhes por Lagues e co-autores<sup>(9)</sup>.

Estudos de equilíbrio de fase<sup>(10)</sup> mostraram que a estabilidade das microemulsões depende do tipo de surfactante, do óleo e da razão em peso surfactante/co-surfactante. Também a adição de um sal inorgânico simples exerce uma forte influência no equilíbrio das pseudo fases.

Em trabalho feito com microemulsões de benzeno e água estabilizadas com oleato de potássio<sup>(11)</sup>, Shulman observou que o tamanho da cadeia carbônica do álcool foi fator importante no controle do tamanho das gotas, de modo que, acima do álcool decílico nenhuma microemulsão se formava com esse sistema.

Muitos artigos<sup>(8)</sup> teóricos sobre as propriedades desses sistemas tem sido publicados, mas somente alguns estudos experimentais tem sido realizados para discrever sua estrutura devido a necessidade de técnicas físicas um tanto complexas tais como microscopia eletrônica, espalhamento de luz, espalhamento de neutrons e difração de raio-x.

É muito importante a predição do tipo de estabilidade da microemulsão que um conjunto de constituintes produzirá. Uma das regras que envolve a estabilidade das microemulsões é a que diz que "a fase no qual o agente estabilizante é mais solúvel é a fase externa"<sup>(12)</sup>.

Acontece que a natureza anfifílica, de muitos agentes emulsionantes (particularmente substâncias tenso-ativas não iônicas) pode ser expressa em termos de uma escala empírica conhecida como HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) representada por números. Esses números foram introduzidos por Griffin<sup>(12)</sup> e são designados em uma escala unidimensional de ação do surfactante (Tab.I)<sup>28</sup>.

TABELA I - Comportamento e Aplicações de Surfactantes em Função do Balanço-Hidrofílico-Lipofílico

SOLUBILIDADE DO SURFACTANTE (comportamento em água)	NÚMERO HLB	APLICAÇÕES
Nenhuma dispersibilidade em água.	{ 0	
Pouca dispersibilidade (dispersão leitosa e instável).	{ 2 } { 4 } { 6 }	Emulsificante para emulsões W/O
Dispersão leitosa e estável (solução de translúcida à clara)	{ 8 } 10 } { 12	Agente umedecedor Agente umedecedor Detergente
Solução Clara	{ 14 16 18	Detergente Solubilizante "

Normalmente as substâncias tenso-ativas menos hidrofílicas recebem os menores valores HLB<sup>(13)</sup>.

Para termos uma idéia do sistema HLB, vamos supor que se deseja preparar uma emulsão do tipo O/W, onde as fases óleo e água sejam emulsificadas por Span 65 (triestearato de sorbitol) e Tween 60 (monoestearato sorbitan). O Span 65 tem HLB = 2,1 e o Tween 60 tem HLB = 14,9. Depois de muitas tentativas de preparo é encontrado que a melhor emulsão é obtida com 80% de Tween 60 e 20% de Span 65. Logo o HLB desse sistema será:  $(0,8 \times 14,9) + (0,2 \times 2,1) = 12,3$ .

Partindo desse valor, independentemente dos surfactantes usados, a melhor emulsão será sempre aquela onde o HLB seja 12,3. Embora nesse exemplo tenha sido usada uma emulsão, o raciocínio é o mesmo para microemulsões.

Davies<sup>(14)</sup> reforçou a aplicação dos números HLB desenvolvendo uma lista de números HLB para diferentes grupos funcionais (Tab.II)<sup>(28)</sup>.

GRUPOS HIDROFÍLICOS	HLB	GRUPOS LIPOFÍLICOS	HLB
SO <sub>4</sub> Na	38,7	$\left. \begin{array}{l} \text{CH}^- \\ \text{CH}_2^- \\ \text{CH}_3^- \\ \text{CH} = \end{array} \right\}$	-0,475
COOK	21,1		-0,475
COONa	19,1		"
Sulfonato (em torno de)	11,0		"
N (amina terciária)	9,4		"
Ester (anel sorbitan)	6,8	CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - O -	- 0,15
Ester (livre)	2,4		
COOH	2,1		
OH (livre)	1,9		
O-	1,3		
OH (anel sorbitan)	0,5		

O número HLB empírico para um dado surfactante é calculado adicionando 7 à soma algébrica dos valores do HLB para cada grupo do surfactante.

Seja por exemplo o álcool/cetílico, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH, o HLB correspondente será: 7 + 1,9 + 16 (-0,475) = 1,3.

Várias fórmulas diferentes já foram propostas para calcular os números HLB a partir de dados referentes à composição da emulsão ou microemulsão.

Esses números podem ser determinados experimentalmente, por exemplo a partir do ponto, de turvação.<sup>(13,15)</sup> No preparo comercial de emulsões, os números HLB são usados com vantagem tal como indicação inicial sobre o emulsionante, dispensando assim a realização de outros testes.

De posse do número HLB o próximo passo é encontrar o tipo de emulsionante que melhor se combine com o óleo. Naturalmente as porções hidrofóbicas do surfactante que são similares à estrutura química do óleo são vistas com certa prioridade.

### 1.5 - DIAGRAMA DE FASE

As associações entre os componentes água, surfactante e co-surfactante formam a base da estrutura das microemulsões.

Teoricamente para microemulsões de quatro componentes (água, óleo, surfactante e co-surfactante) o diagrama de fase seria repre-

sentado por um tetraedro regular, porém na prática para facilitar a visualização faz-se um triângulo equilátero e num dos vértices coloca-se o emulsionante (surfactante + co-surfactante).

A figura 3 mostra o diagrama de fase obtido para uma microemulsão formada por uma mistura de SCS e pentanol (40:60 w/w) como emulsionante, óleo mineral e água. No diagrama a área B corresponde a região na qual existem microemulsões do tipo O/W. A figura 4 contém o diagrama correspondente a uma microemulsão sem detergente formada por água, 2-propanol e hexano. A área A corresponde a microemulsões turvas (quando agitadas) e que eventualmente se dividem em duas fases, a região B consiste em microemulsões transparentes e estáveis que contém gotas de água dispersas numa fase contínua de óleo, sendo que as áreas C e D são soluções transparentes de fase única.

#### 1.10 - MICROEMULSÕES, TRATAMENTO CINÉTICO

As microemulsões não exercem efeitos consideráveis em reações monomoleculares, já que para essas reações uma mudança na composição da microemulsão e/ou adição de sais não altera a velocidade da reação (10).

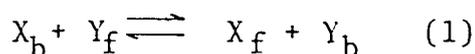
A catálise por microemulsões em reações bimoleculares geralmente é tratada em termos do aumento da concentração de reagentes na pseudofase orgânica em forma análoga aos modelos existentes para catálise micelar.

Mackay introduziu o conceito de volume de fase  $\phi$  (16,17), que é o volume dos solutos orgânicos (surfactante, co-surfactante e óleo) relativo ao volume da solução). A introdução de  $\phi$  permite corrigir as constantes de velocidade observadas assumindo que o substrato estaria na pseudofase orgânica e o íon nucleófilo estaria na pseudofase aquosa.

Porém uma correção desse tipo pode ser inadequada quando temos um nucleófilo não iônico e relativamente hidrofóbico.

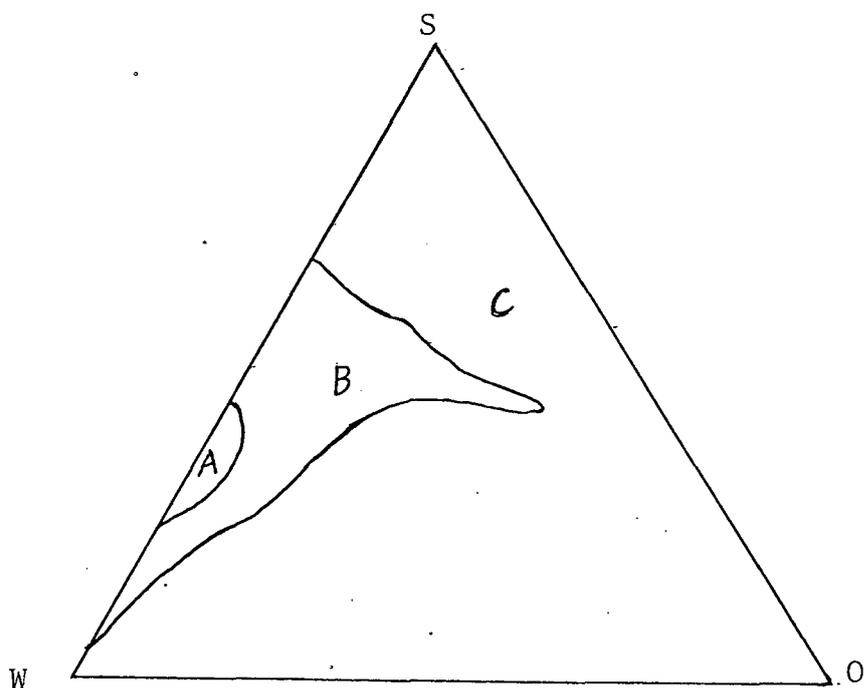
Em anos recentes um modelo de troca iônica (21,22) na pseudofase tem sido usado para explicar a reação entre substratos contidos na microgota e os nucleófilos iônicos na pseudofase aquosa.

Nesse modelo de troca iônica a ligação de contra-íons é tratada no ponto de vista de um equilíbrio da forma:

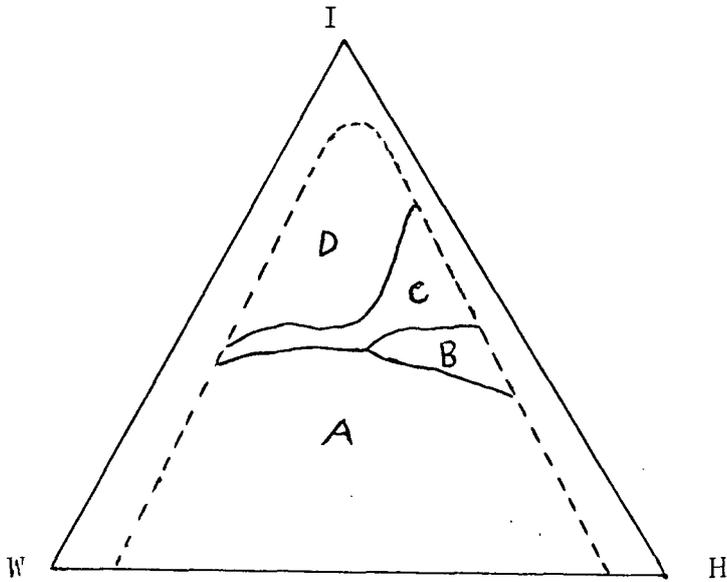


onde, X = representa o co-íon

Y = representa o contra-íon (íon reativo ou nucleófilo)



(16)  
FIGURA 3 - Diagrama de fase para a mistura pseudo-ternária formada por água (W) , óleo mineral (O) e emulsificante formado por 40% SCS de n-pentanol (S)



(3)  
FIGURA 4 - Diagrama de fase para a mistura ternária formada por água (W), n-hexano (H) e isopropanol (I).

Os subscritos b e f significam ligado e livre respectivamente.

Esse modelo prediz que a constante de velocidade na microemulsão em relação a água dependerá não somente do grau de dissociação do co-íon ( ) mas também da natureza do nucleófilo. Já um outro modelo chamado modelo do efetivo potencial de superfície<sup>(21)</sup> considera que a distribuição do nucleófilo depende somente de  $\alpha$  e atribui qualquer diferença à localização da região de reação.

Negligenciando coeficientes de atividade, a constante de troca iônica para a equação (1) será:

$$K_{IE} = (X_f) (Y_b) / (X_b) (Y_f) \quad (2)$$

Onde as concentrações entre parentesis indicam moles/litro na pseudofase aquosa f e na microgota b.

As concentrações estequiométricas em moles/litro no volume da solução entre colchetes são:

$$[X_f] = (X_f) (1-\phi) \quad (3a)$$

$$[X_t] = (X_f) (1-\phi) + (X_b) \phi_s \quad (3b)$$

Onde  $\phi_s$  é o volume da região de reação e o subscrito t significa total.

Equações similares são feitas para o contra-íon Y (nucleófilo):

$$\text{Usando a eq. (3) e } \alpha = [X_f] / [X_t] \quad (4)$$

na eq. (2) e rearranjando temos:

$$[Y_t] / (Y_b) = \phi_s (1+K_b) K_b \quad (5)$$

$$\text{onde, } K_b = K_{IE} (1 - \alpha) / \alpha \quad (6)$$

Nas equações acima é assumido que a amostra de nucleófilo ligado  $Y_b$  é muito menor que a amostra de co-íon ligado  $X_b$ , fato esse verdadeiro se  $K_{IE} \ll 1$  e/ou  $[X] \gg [Y]$ .

A constante de segunda ordem total será:

$$k_2 = k_1 / [Y_t] \quad (7)$$

onde  $k_1$  é a constante de pseudo primeira ordem observada.

A constante de velocidade de segunda ordem na superfície será:

$$k_{2s} = k_1 / (Y_b) \quad (8)$$

Uma vez que a espessura da superfície da região de reação ( $s$ ) é muito menor que o raio da microgota ( $r$ ) temos:

$$\phi_s = 3(s/r)\phi \quad (9)$$

Combinando as expressões para  $k_{2s}$ ,  $\phi_s$  com a eq. (5), temos:

$$k_{2s} = k_2 \frac{(1 + K_b)}{K_b} 3(s/r)\phi \quad (10)$$

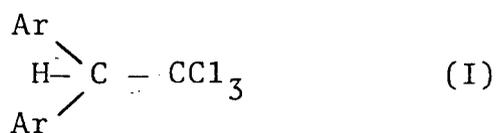
Onde temos a dependência da constante de velocidade na superfície em relação a  $\alpha$ .

### 1.7 - REAÇÕES DE ELIMINAÇÃO DO DDT E ANÁLOGOS.

Os compostos DDT, DDD e DDM reagem na presença de base para formar DDE, DDMU e DDNU respectivamente.

A velocidade desta reação de desidrocloração decresce do DDT para DDD, para DDM. <sup>(29)</sup>

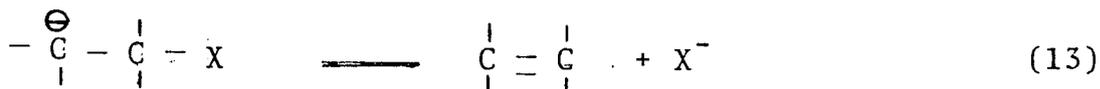
Reações de eliminação do DDT e compostos relacionados (I) acontecem normalmente ora pelo mecanismo  $E_2$ , ora via mecanismo  $ElcB$ .



O mecanismo  $E_2$  propõe que o ataque de base ao próton na posição beta gera a eliminação dos dois grupos de saída simultaneamente com a formação da dupla ligação. O mecanismo se realiza em uma única etapa e é cineticamente de segunda ordem, sendo de primeira ordem em relação ao substrato e primeira ordem em relação a base.

O mecanismo ElcB propõe que a reação de eliminação acontece em duas etapas, onde a primeira etapa é a retirada do próton beta para gerar um íon carbânio intermediário e a segunda etapa é a retirada do grupo de saída.

A equação 11 descreve o mecanismo  $E_2$  e as equações 12 e 13 descrevem o mecanismo ElcB.



Em compostos do tipo DDT os grupos beta arila ativam o hidrogênio beta e os grupos halogênios alfa dificultam a saída do íon haleto.<sup>(29)</sup>

Esses fatores favorecem o mecanismo ElcB.

Todavia o DDT foi considerado por algum tempo como reagindo via mecanismo  $E_2$ .<sup>(30)</sup>

MILENNAN e WONG<sup>(31,32)</sup> apresentaram evidências de que o DDT reage via mecanismo ElcB com base na idéia de que o próton pode ser metade transferido durante o estado de transição, e que o efeito isotópico ( $k_H/k_D$ ) é máximo quando o substrato e o ácido conjugado da base nucleófila tem valores iguais de pKa, eles determinaram o efeito isotópico da reação do DDT com várias bases em etanol e encontraram o efeito isotópico para o fenóxido, o que sugere um pKa de 16 para o DDT.

Cálculos teóricos a partir do difenilmetano ( $\text{Ar}_2\text{CH}_2$ ) indicam um pKa de 17 para o DDT mostrando que o mesmo não é tão ácido quanto o esperado.

Estas observações indicam forte tendência do DDT a reagir via mecanismo  $E_{1c}B$ .

A reação de eliminação do DDT com bases fracas em dimetilformamida transcorre via mecanismo  $E_{1c}B$ , já a reação do DDD com metóxido em metanol elimina mais rápido do que o esperado em função do  $pK_a$  estimado, sugerindo que o DDD possivelmente evita o mecanismo  $E_{1c}B$  para a reação de desidrocloração e prefere eliminar via mecanismo  $E_2$ .

Conclui-se com isso que qualquer mudança tanto na estrutura do substrato quanto nas condições de reação são capazes de provocar mudanças de mecanismo.

## 1.8 - OBJETIVOS

Os objetivos do presente trabalho são :

- i. Caracterizar diagramas de fase para microemulsões formadas por um detergente catiônico, n-butanol, n-octano e água, na presença e ausência de KOH.
- ii. Verificar o comportamento cinético das reações de desidrocloração do DDT e DDD em função da composição do sistema, ou seja, em diferentes regiões do diagrama de fase.
- iii. Formular um tratamento cinético que explique os resultados obtidos.

## CAPÍTULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### 2.1 - MATERIAIS E MÉTODOS.

Os compostos usados, DDT e DDD foram adquiridos da Aldrich Chemical Company.

O grau de pureza do DDT e DDD foi testado por análise através de cromatografia de camada fina usando como adsorvente a sílica gel (Merck HF<sub>254</sub>, tipo 60) e como eluente o éter de petróleo (DAB 7 da Merck, faixa de ponto de ebulição entre 40 e 60°C) e considerada satisfatória.

Os espectros de absorção obtidos no ultra-violeta do DDT e DDD foram consistentes com a literatura<sup>(34)</sup> (figuras 5 e 6). As soluções estoque do DDT e DDD foram preparadas em metanol da Merck em concentrações de 0,01M.

Os solventes usados têm as seguintes procedências: n-butanol (Merck) n-octano (Riedel - De faen Ag sulze - Hannover), sendo que os ácidos e bases inorgânicos usados foram: solução padrão de NaOH 0,1N tritisol (Merck) HCl 0,1N tritisol (Merck); KOH (Elibra, min. 85%); o CTABr da Aldrich Chemical Company, foi usado após recristalização com etanol/acetona.

#### 2.2 - OBTENÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASE

Os diagramas pseudo-ternários (emulsionante, n-octano e solução aquosa de KOH) foram obtidos através da adição de uma solução aquosa de KOH a mistura (emulsionante + n-octano).

A mistura (emulsionante + n-octano) inicialmente é turva e com adição gradativa na solução de KOH ocorre a desturvação (clarificação). Em seguida continua a adição de KOH até a solução voltar a turvar. Ou seja, para cada solução obtem-se dois pontos do diagrama (desturvação e returvação).

Em todos os casos o emulsionante foi CTABr + n-butanol, seguindo uma razão em peso n-butanol/CTABr de 1,26 que equivale a uma razão molar n-butanol/CTABr de 6,2. A fase orgânica foi n-octano e a fase aquosa foi água ou soluções de KOH. Em todos os casos pesava-se inicialmente a mistura (n-octano + emulsionante) e agregava-se quantidades pesadas de solução aquosa de KOH.

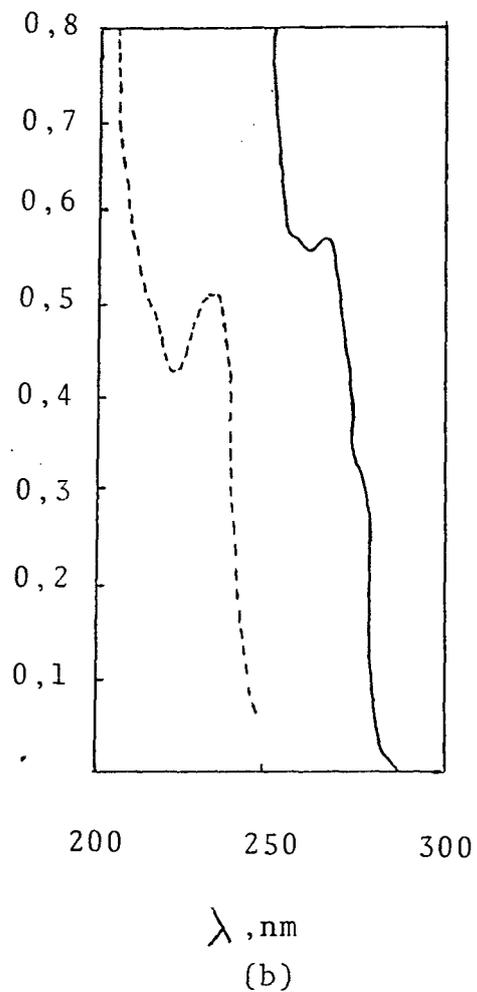
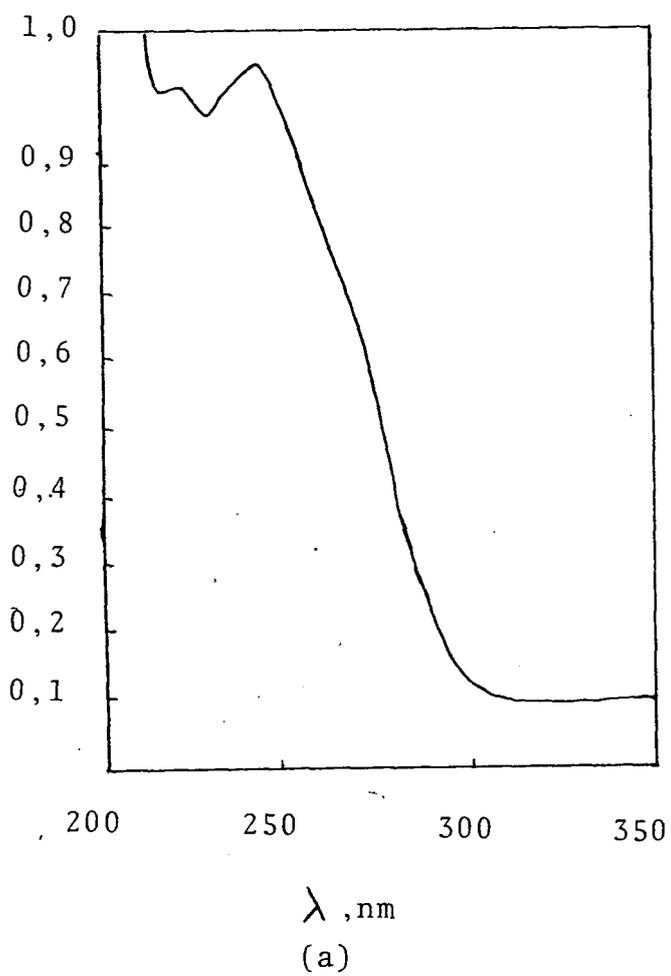


FIGURA 5 - Espectro de absorção no UV dos compostos: a) DDE,  $5,3 \times 10^{-5} \text{M}$ ; b) DDT,  $7,8 \times 10^{-4} \text{M}$  (—) e  $2,5 \times 10^{-5} \text{M}$  (---) em metanol a  $25^\circ\text{C}$ .

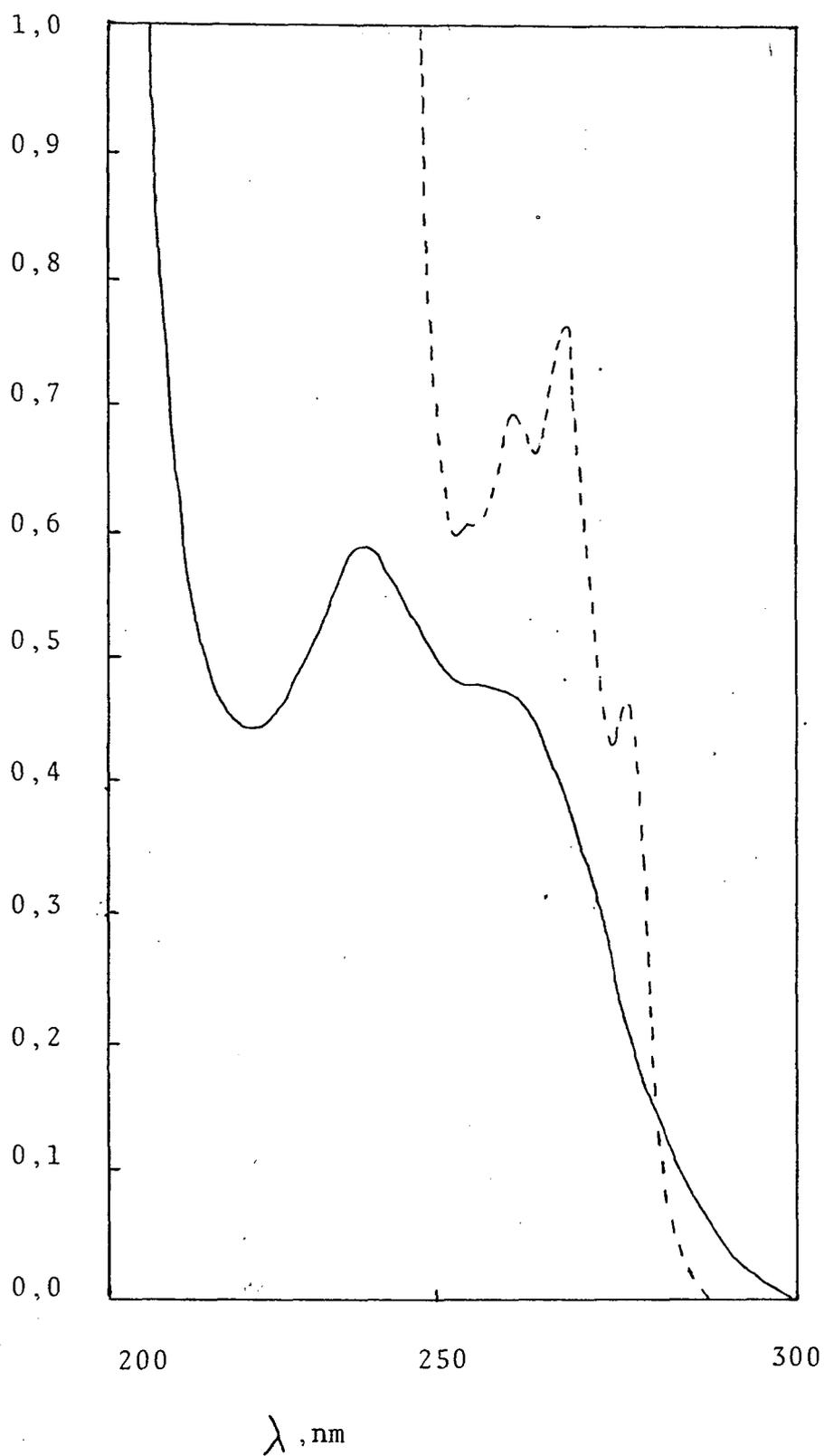


FIGURA 6 - Espectros de absorção no UV em MeOH a 25°C dos compostos DDD (---)  $1,2 \times 10^{-3}$  M e DDMU (—)  $3,8 \times 10^{-5}$  M em metanol a 25°C.

Todos os experimentos descritos foram feitos numa sala cuja a temperatura era mantida a 25°C.

### 2.3 - OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS.

A determinação dos dados cinéticos foi realizada no compartimento termostaticado do espectrofotômetro ultra-violeta/visível Shimadzu UV-210A, equipado com um registrador potenciométrico ECB modelo RB-101.

Um termoregulador HAAKE FJ nº 73914 mantinha a temperatura constante através de um fluxo contínuo de água a 25°C ± 0,1°C de temperatura.

Para colocação dos substratos DDT e DDD nas soluções cinéticas foi usada uma microseringa S.G.E de 50 ul.

Como recipiente para as soluções cinéticas utilizou-se células de quartzo de 0,5ml (Thermal Syndicate - LTD).

Em todas as cinéticas foi adicionado um volume de 7ul de substrato.

As reações de desidrocloração de DDT e DDD foram estudadas em condições de pseudo primeira ordem, com desaparecimento de DDT e aparecimento de DDE a 260nm (fig.5) e desaparecimento de DDD e aparecimento de DDMU a 252nm (fig.6).

As constantes de pseudo primeira ordem foram determinadas através de um computador Dismac modelo D.8001, utilizando-se um método iterativo de minimização de erro, sendo que em geral os erros menores que 2% e a reação mostrou cinética de primeira ordem por tempos maiores que  $4t_{1/2}$ .

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 - DIAGRAMAS DE FASE

Os diagramas de fase para misturas pseudo-ternárias formadas por emulsionante ( 1,00g de CTABr por 1,26g de n-butanol), n-octano e água ou soluções aquosas de KOH são mostrados nas figuras de 7 a 10.

Em todos eles a região A contém soluções transparentes correspondente à microemulsões.

Observou-se também que para concentrações de emulsionante superiores a 90% o sistema tende a formar cristais líquidos, fato reportado anteriormente<sup>(1)</sup>.

Na figura 7 temos o diagrama de fase no qual a fase aquosa é água pura, nas figuras de 8 a 10 temos diagramas de fase cujas fases aquosas são soluções aquosas de KOH de concentrações 0,1N, 0,5N e 1N respectivamente.

Como pode ser notado a região correspondente à microemulsões vai diminuindo a medida que vai aumentando a concentração de KOH no sistema.

Esse fenômeno pode ser explicado levando-se em conta que o aumento da concentração salina diminui a espessura do filme interfacial, bem como diminui também a espessura da pseudofase aquosa acarretando a aproximação das microgotas a ponto das forças de atração entre elas superarem os efeitos entrópicos provocando a desestabilização do sistema que se dividira em duas partes.

O fenômeno de diminuição da região correspondente à microemulsão com o aumento da concentração salina também foi observado em microemulsões sem detergente<sup>(2,3)</sup>.

#### 3.2 - DADOS CINÉTICOS

Os tratamentos cinéticos existentes para microemulsões não explicam de uma forma totalmente satisfatória o comportamento observado numa faixa ampla do diagrama de fase e parece necessário fazer um levantamento quantitativo de dados cinéticos sobre todo o diagrama para tentar formular um tratamento geral.

A reação de desidrocloração dos pesticidas DDT e DDD na presença de íon hidróxido foi escolhida como reação modelo para o presente trabalho porque seu comportamento em micelas catiônicas e em diversas misturas álcool-água tem sido estudadas detalhadamente<sup>(23,24)</sup>.

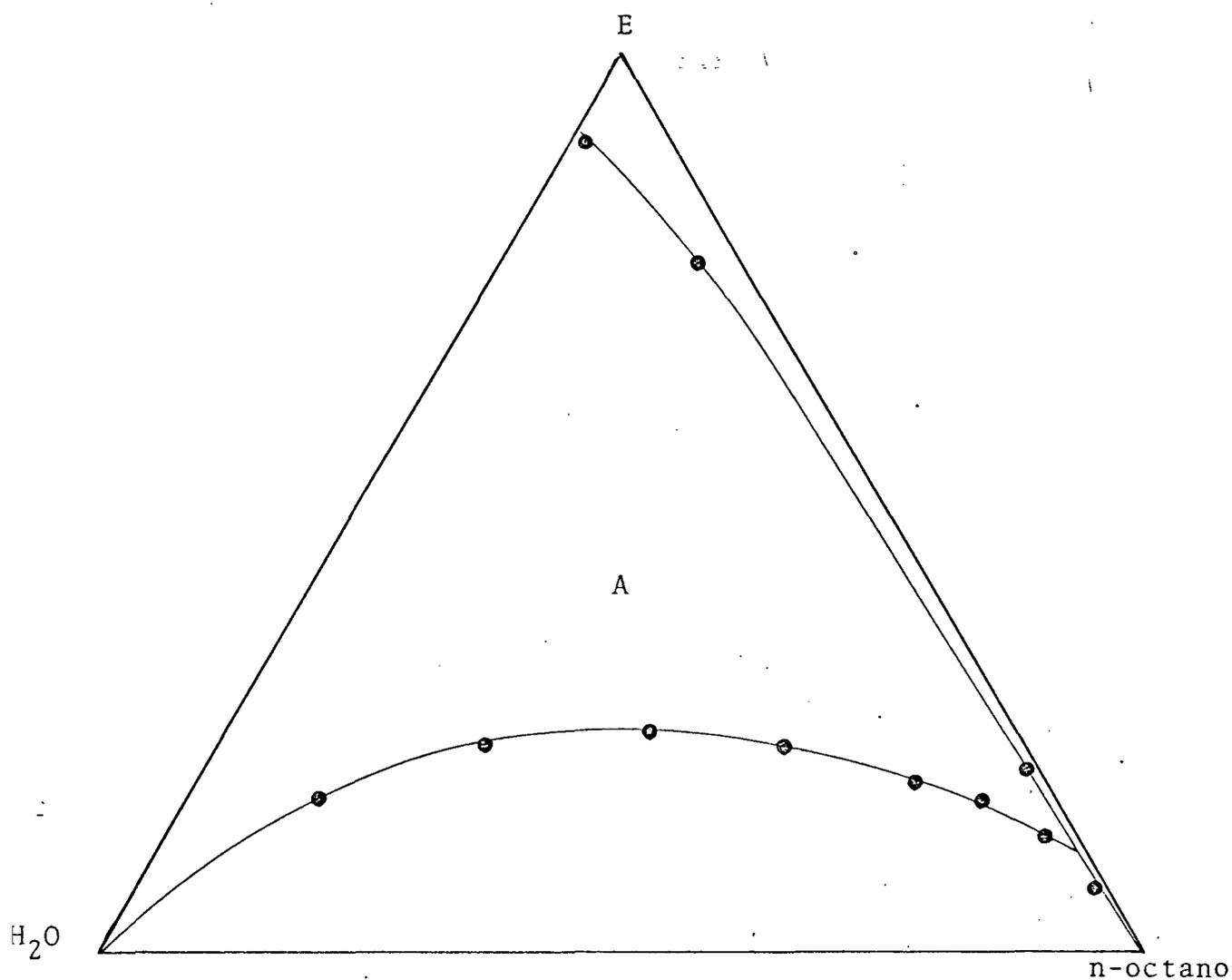


FIGURA 7 - Diagrama de fase pseudo ternário onde E= emulsionante (CTABr + n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1,26); a fase aquosa é água pura e a fase orgânica é n-octano. Os pontos estão em percentagem em peso e a 25°C.

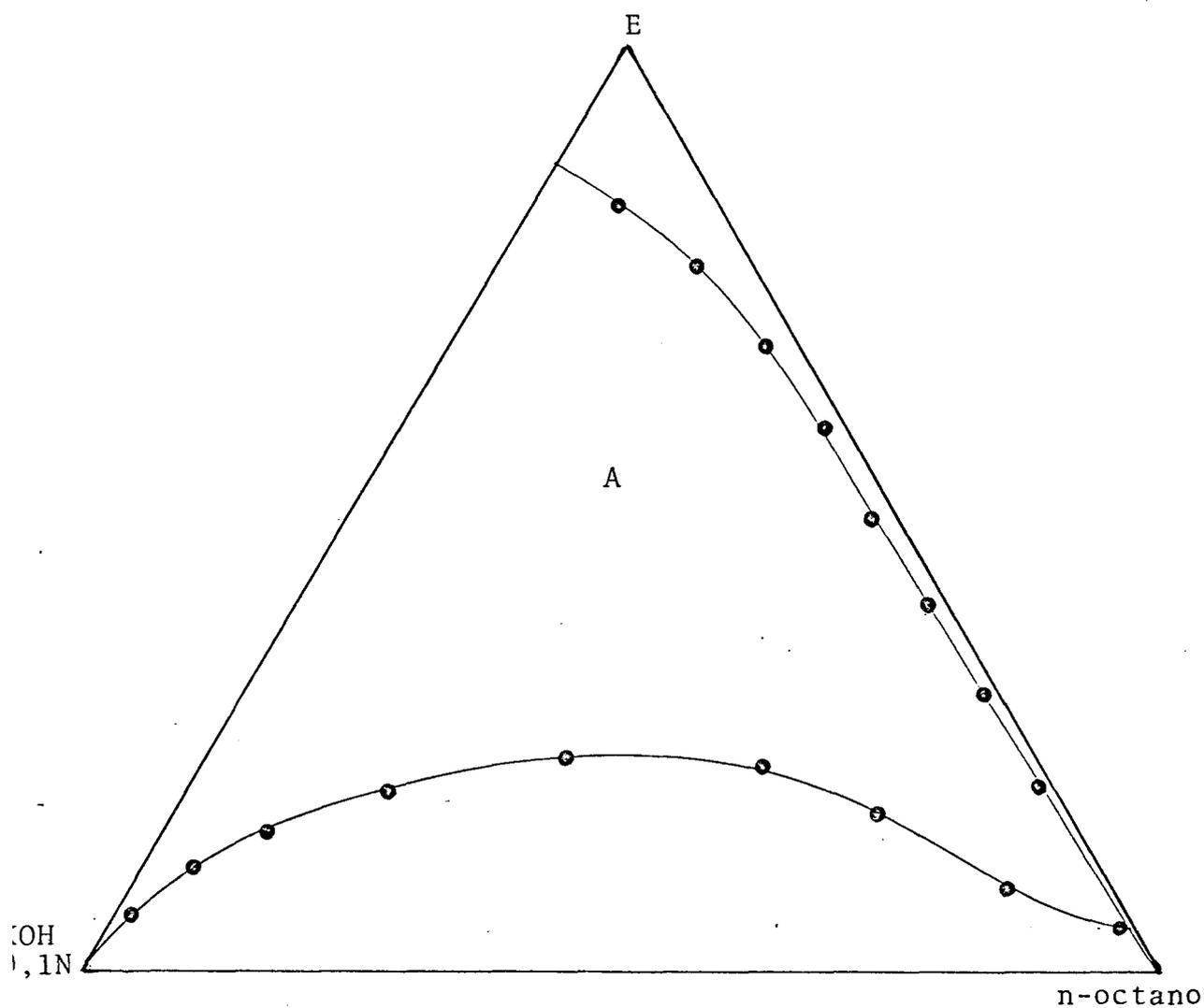


FIGURA 8 - Diagrama de fase pseudo ternário onde E= emulsio-  
nante (CTABr + n-butanol na razão em massa n-buta-  
nol/CTABr = 1,26); a fase aquosa é uma solução de  
KOH 0,1N e a fase orgânica é n-octano.  
Os pontos estão em percentagem em pêso e a 25<sup>o</sup> C.

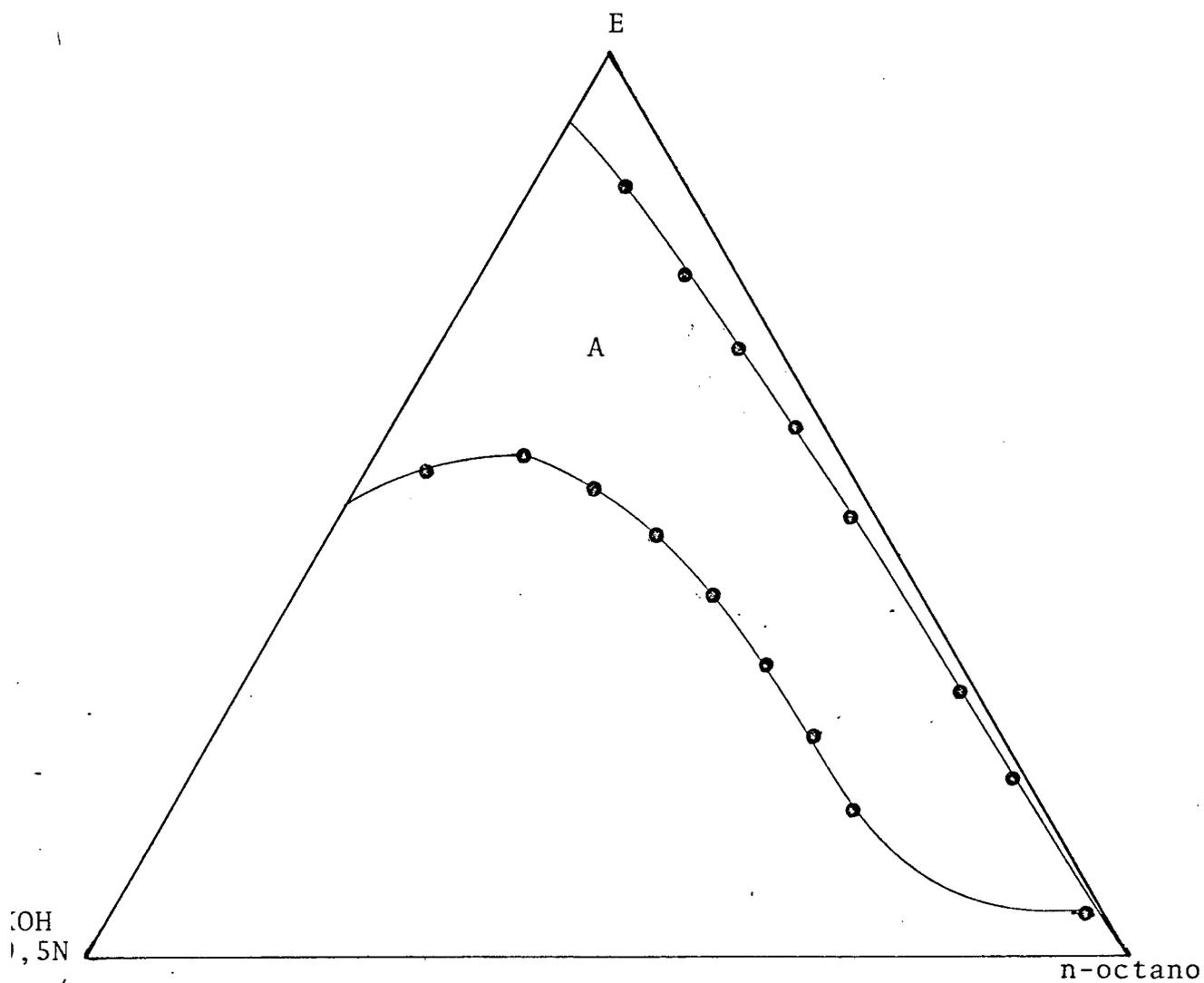


FIGURA 9 - Diagrama de fase pseudo ternário onde E= emulsificante (CTABr + n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1,26); a fase aquosa é uma solução de KOH 0,5N e a fase orgânica é n-octano. Os pontos estão em percentagem em pêso e a 25°C.

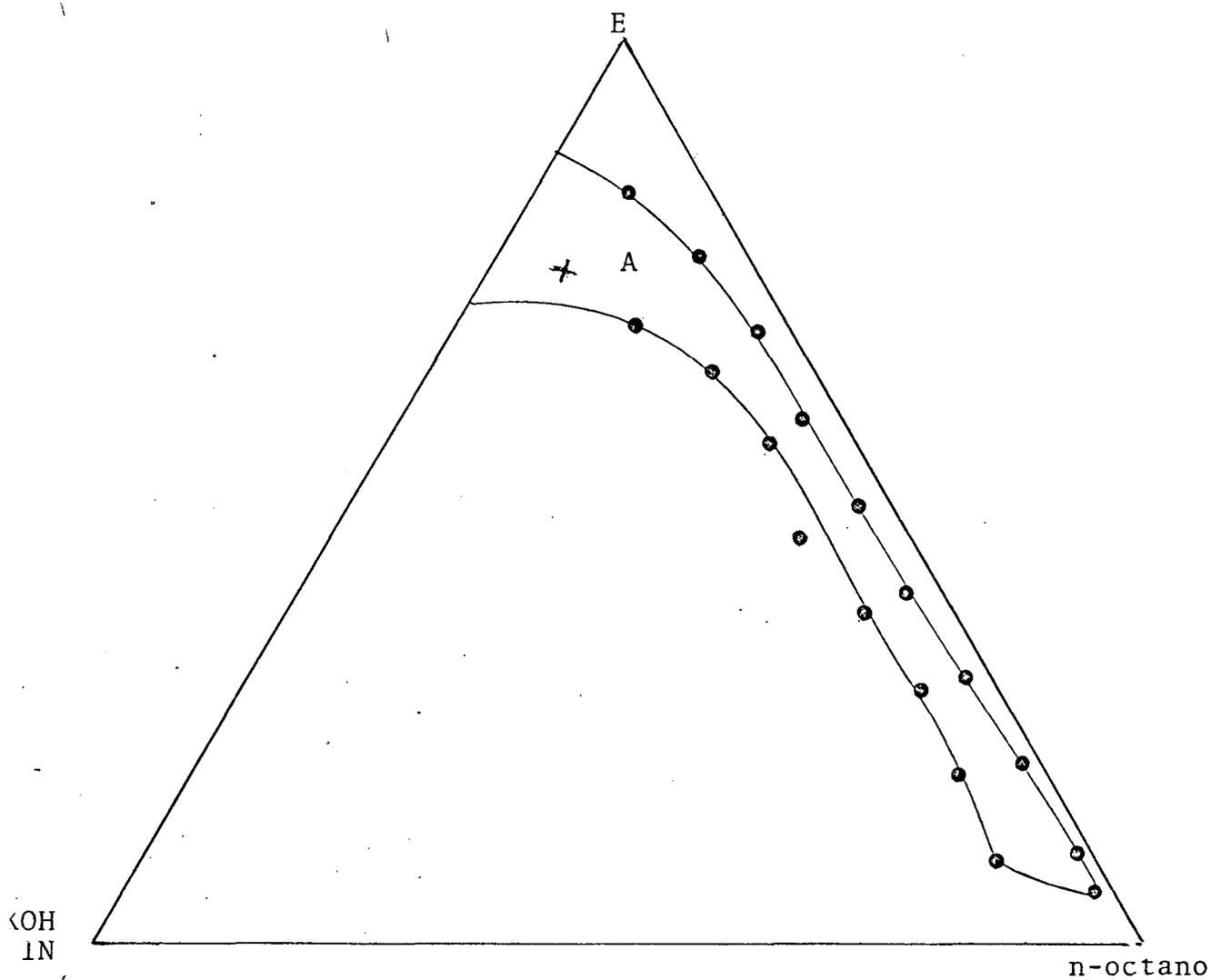


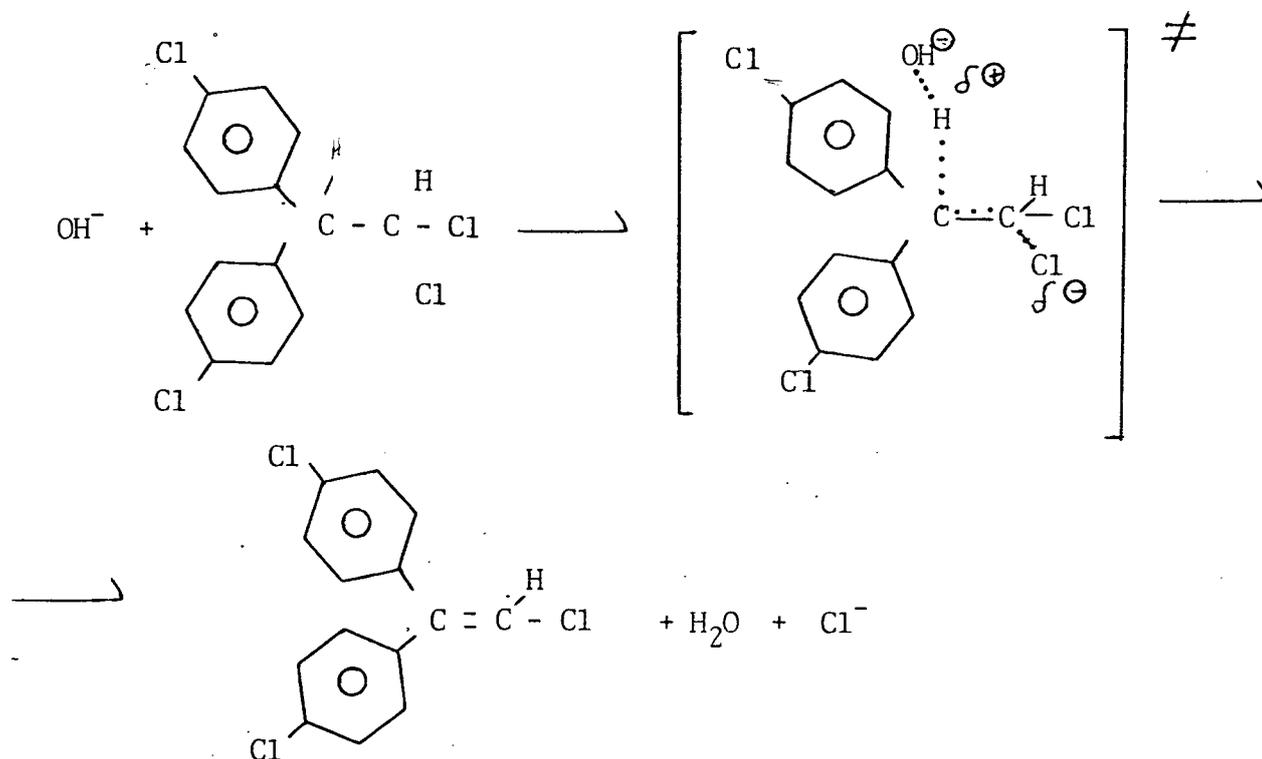
FIGURA 10 - Diagrama de fase pseudo ternário onde E= emulsionante (CTABr + n-butanol na razão em massa n-butanol/CTABr = 1,26); a fase aquosa é uma solução de KOH 1N e a fase orgânica é n-octano. Os pontos estão em percentagem em peso e a 25°C.

O DDT reage via mecanismo E1cB, sendo que o DDD reage via mecanismo E2.

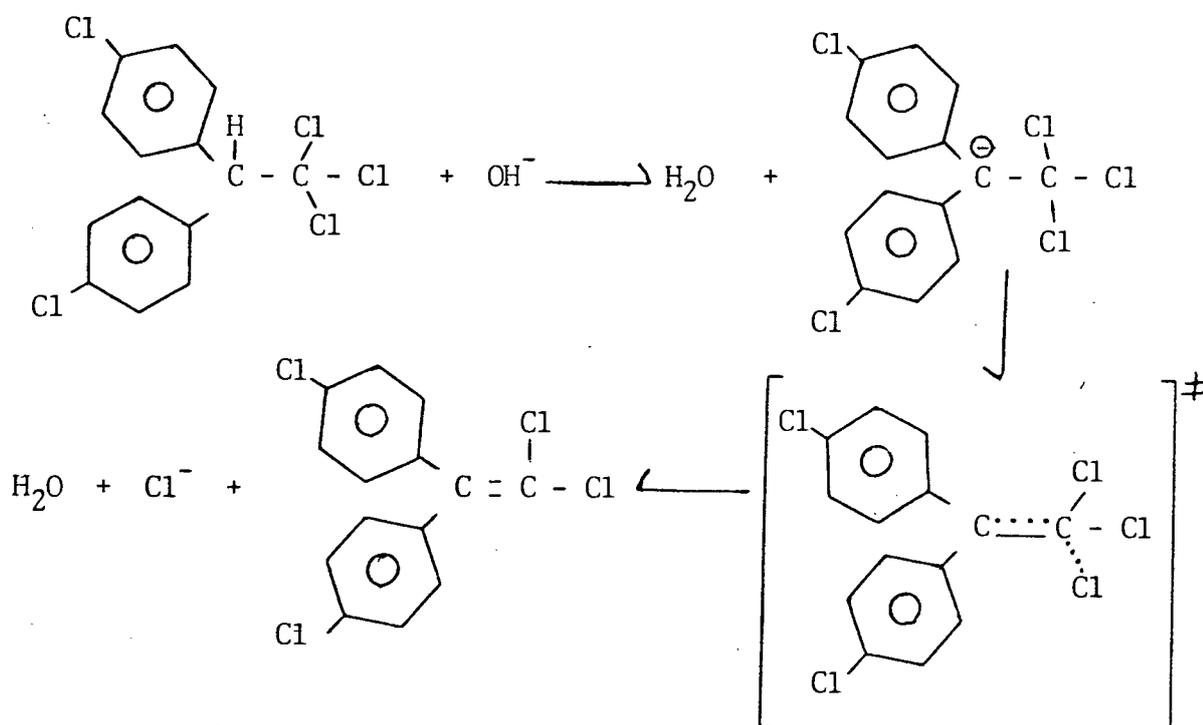
Em ambos os casos a reação é de primeira ordem com relação ao pesticida e de primeira ordem com relação a base.

A reação do DDT e DDD com íon hidróxido está descrita abaixo:

DDD:



DDT:



As Tabelas III e IV contêm os dados cinéticos obtidos mantendo as frações de volume da fase aquosa ( $\phi_w$ ), da fase orgânica ( $\phi_o$ ) e da interfase ( $\phi_i$ ) constantes. Para o cálculo de ( $\phi_w$ ) utiliza-se o volume da solução aquosa KOH usado pelo volume total da solução; para o cálculo de ( $\phi_o$ ) utiliza-se o volume de n-octano usado pelo volume total da solução e para o cálculo de ( $\phi_i$ ) utiliza-se a diferença  $1 - (\phi_w + \phi_o)$  já que a soma de  $\phi_w$ ,  $\phi_o$  e  $\phi_i$  deve ser igual a 1.

Como pode ser observado nas Figuras 11 e 12 temos em ambos os casos uma dependência linear da constante de velocidade observada em função da concentração de KOH na fase aquosa. Este resultado é esperado e concorda com os obtidos para micelas normais e soluções álcool-água, indicando que a reação é de primeira ordem com relação ao hidróxido e de primeira ordem em relação ao pesticida.

Além disto os resultados indicam que a concentração de hidróxido na interfase é uma função linear da concentração de hidróxido na fase aquosa.

A Tabela V contém os resultados obtidos para concentrações de CTABr = 0,094M, KOH = 0,027M e n-octano = 0,075M em função do aumento da concentração de n-butanol no sistema.

A Figura 13 ilustra os dados obtidos e mostra que um aumento da concentração de n-butanol resulta num decréscimo significativo da constante de velocidade observada.

O efeito do álcool é muito importante na estabilidade das microemulsões, sendo que um dos motivos do efeito observado pode ser o aumento de <sup>(18)</sup> com a adição de álcool e assim uma menor quantidade de íons associados à superfície de reação.

Supondo que a razão surfactante/co-surfactante permaneça constante na interfase <sup>(1,18)</sup> o n-butanol adicionado diluirá o sistema além de causar um abaixamento da constante dielétrica do meio <sup>(6)</sup> e conseqüente diminuição da velocidade da reação.

A diminuição da velocidade da reação com a adição de álcool também foi observada em outras microemulsões quando o álcool foi o t-butanol <sup>(29)</sup> e o álcool t-amílico <sup>(18)</sup>. A fim de simplificar a interpretação dos dados em todos os experimentos manteve-se uma relação constante de álcool/surfactante = 6,2 em moles.

Usando uma razão constante (7,82) da fração de volume da interfase para a fração de volume da fase aquosa e aumentando a concentração de n-octano, um decréscimo na constante de velocidade observada foi obtido (Tabela VI e Figura 14).

A queda da constante observada para a reação de desidrocloração do DDT com o aumento de  $\phi_o$  pode ser explicada pelo fato do DDT estar distribuído entre a pseudo fase orgânica e a interfase, sendo que a adição de n-octano fará com

TABELA III - Efeito da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto no diagrama de fase com valores  $\phi_o = 0,111$ ,  $\phi_i = 0,803$  e  $\phi_w = 0,086$  a  $25,0^\circ\text{C}$ .

$10^2 \times \text{KOH}^a, \text{M}$	$10^3 \times k_\psi, \text{s}^{-1}$
0,86	0,5306
1,7	1,451
2,4	2,562
3,3	3,600
4,0	4,400
4,9	5,318
6,2	6,886
7.1	8,252

a) concentração de KOH expressa como função do volume total de solução, corresponde ao valor da KOH na fase aquosa vezes  $\phi_w$ .

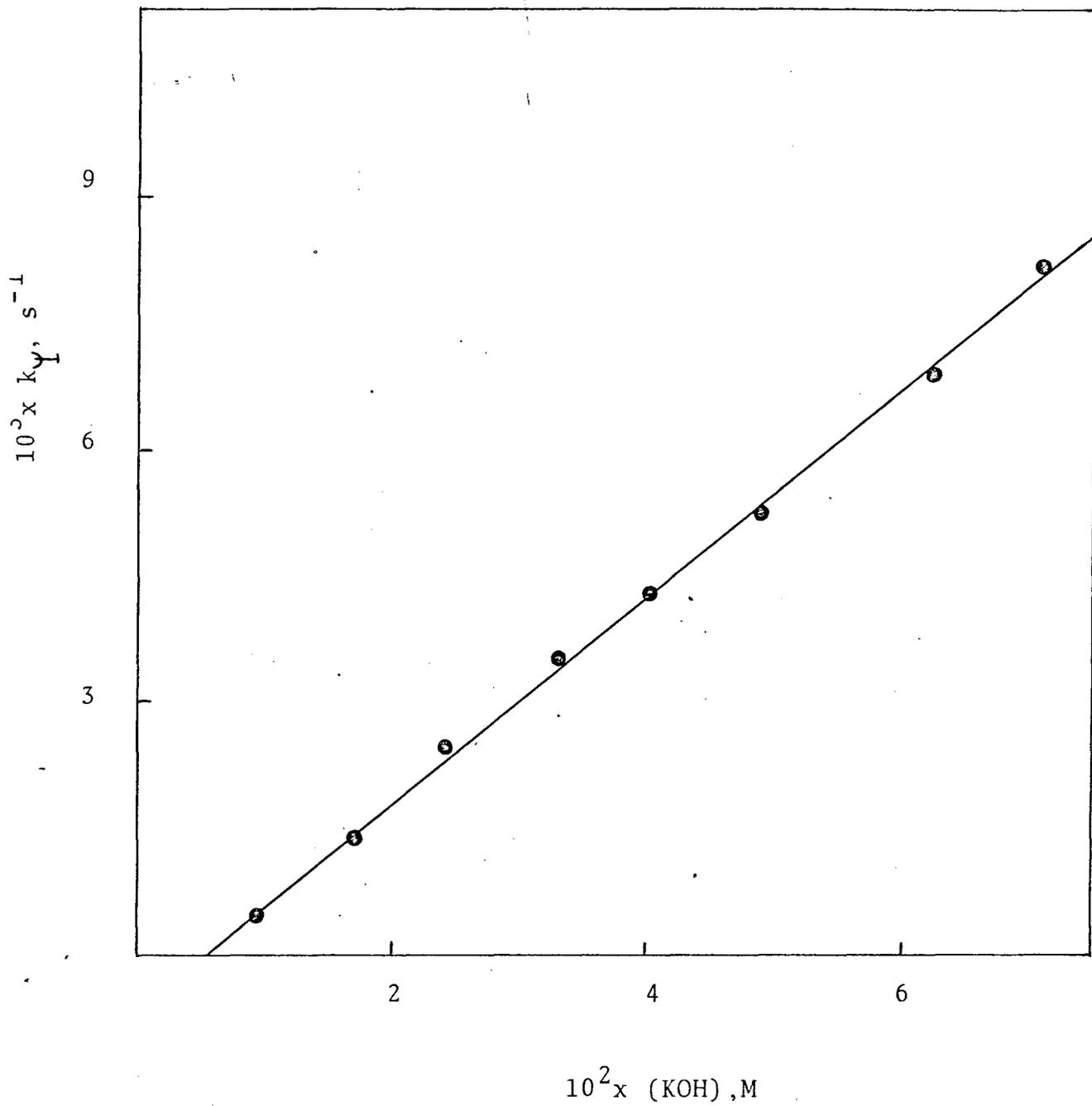


FIGURA 11 - Efeito da variação da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto no diagrama de fase com valores  $\phi_0 = 0,111$ ,  $\phi_i = 0,803$  e  $\phi_{w_2} = 0,086$ . A linha na Figura foi traçada de acordo com a eq.(25).

TABELA IV - Efeito da variação da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto do diagrama de fase com valores  $\phi_o = 0,018$ ,  $\phi_i = 0,135$  e  $\phi_w = 0,847$  a 25°C.

$10^1 \times \text{KOH}^a, \text{M}$	$10^3 \times k_{\Psi}, \text{s}^{-1}$
0,86	0,642
2,36	1,607
3,20	2,213
3,95	2,577
4,78	3,197
6,00	3,489

a) concentração de KOH expressa em função do volume total da solução, corresponde ao valor de KOH na fase aquosa  $\phi_w$ .

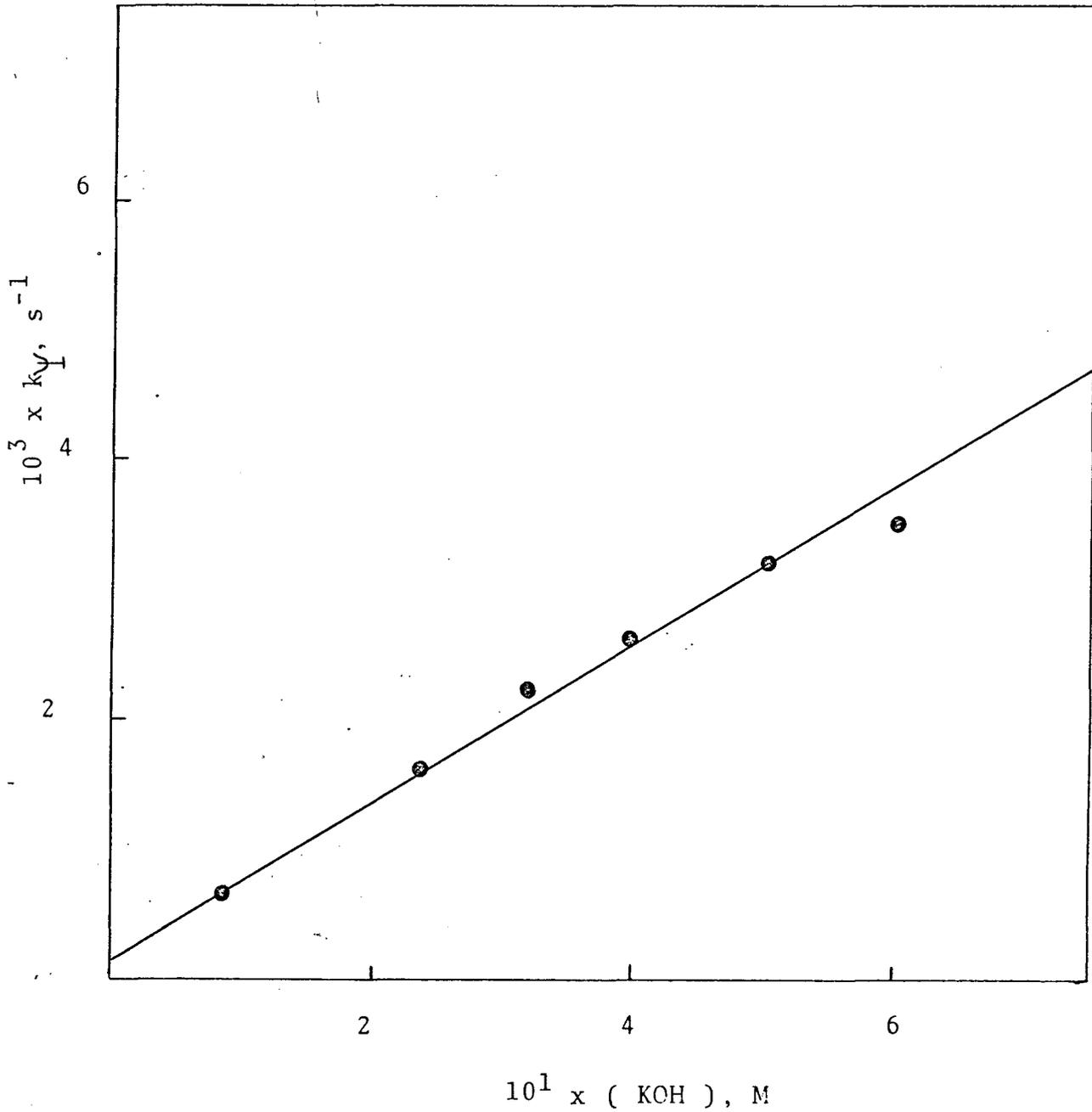


FIGURA 12 - Efeito da variação da concentração de KOH na velocidade da reação de desidrocloração do DDT para o ponto do diagrama de fase no qual  $(n\text{-octano}) = 0,678M$   
 $\phi_o = 0,018$ ,  $\phi_i = 0,135$ , e  $\phi_w = 0,847$  a  $250^\circ C$ .

TABELA V - Efeito da variação da concentração de n-butanol na velocidade da reação de desidrocloação do DDT mantendo constantes a concentração de octano, KOH, e detergente a 25,0°C.

$10^1 \times X(\text{n-butanol}), \text{M}$	$10^3 \times k_{\Psi}, \text{s}^{-1}$
5,83	30,45
6,19	28,33
6,92	22,20
7,64	14,15
8,01	13,59
8,73	12,92
9,46	7,980
11,28	4,704
13,09	2,658
14,91	1,856
16,73	1,397

a) As concentrações das diferentes espécies expressas em função do volume total da solução são: (KOH) = 0,027M (CTABr) = 0,094M e (n-octano) = 0,075M.

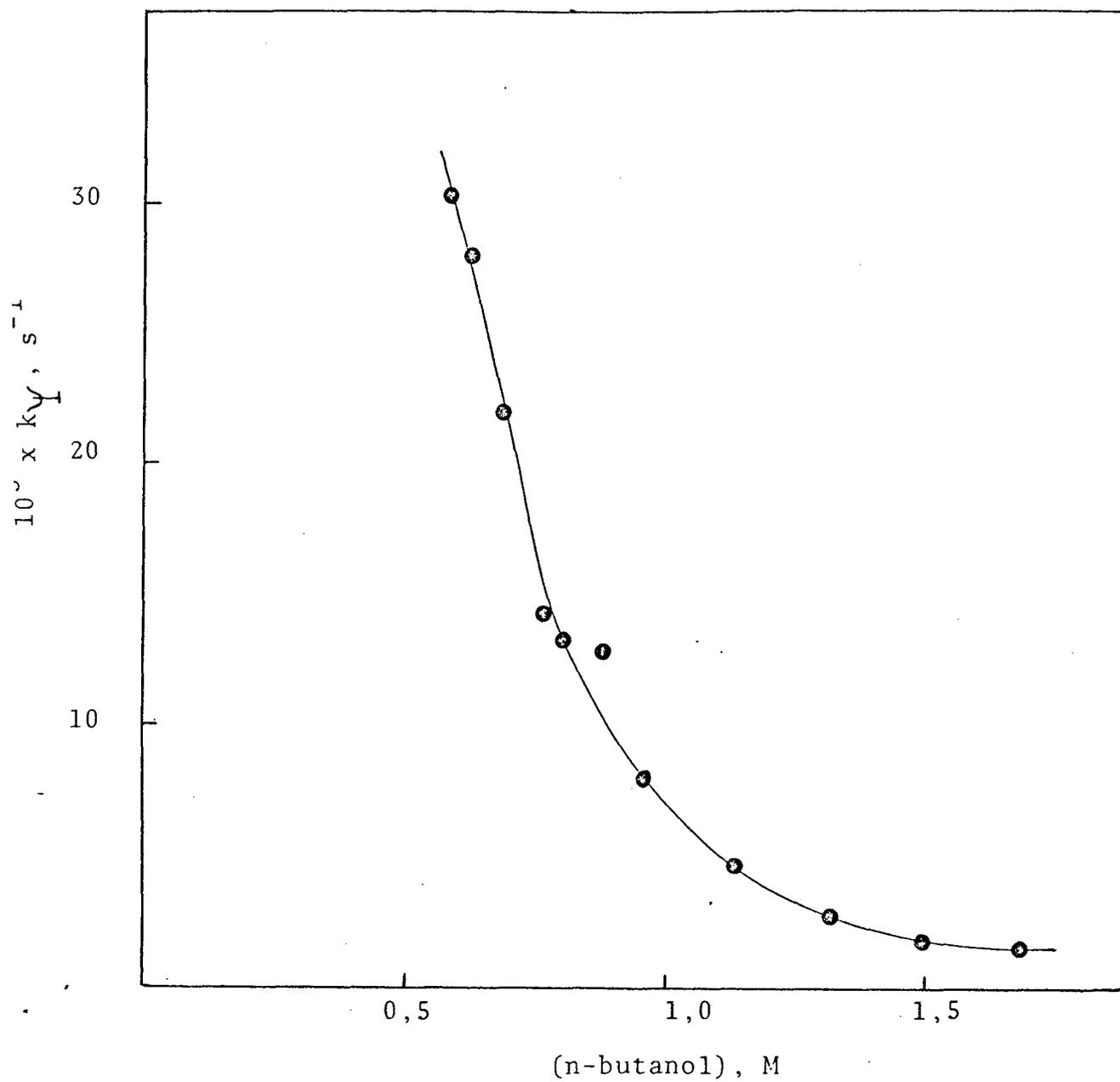


FIGURA 13 - Efeito da variação de n-butanol na velocidade da reação de desidrocloreção do DDT mantendo constantes as concentrações de octano, KOH e detergente a 25°C.

TABELA VI - Efeito do aumento do volume da fase orgânica na velocidade da reação de desidroclo<sub>u</sub>ração do DDT mantendo a razão emulsionante/fase aquosa constante a 25°C.<sup>a</sup>

$\phi_o$	$10^4 \times k_{\Psi}, s^{-1}$
0,108	13,6
0,199	6,76
0,244	5,76
0,288	4,63
0,333	3,39
0,383	3,17
0,466	2,91
0,555	1,99
0,778	0,75

a) A razão  $(\phi_i/\phi_w) = 9,82$  e a concentração de KOH na fase aquosa foi de 0,22M.

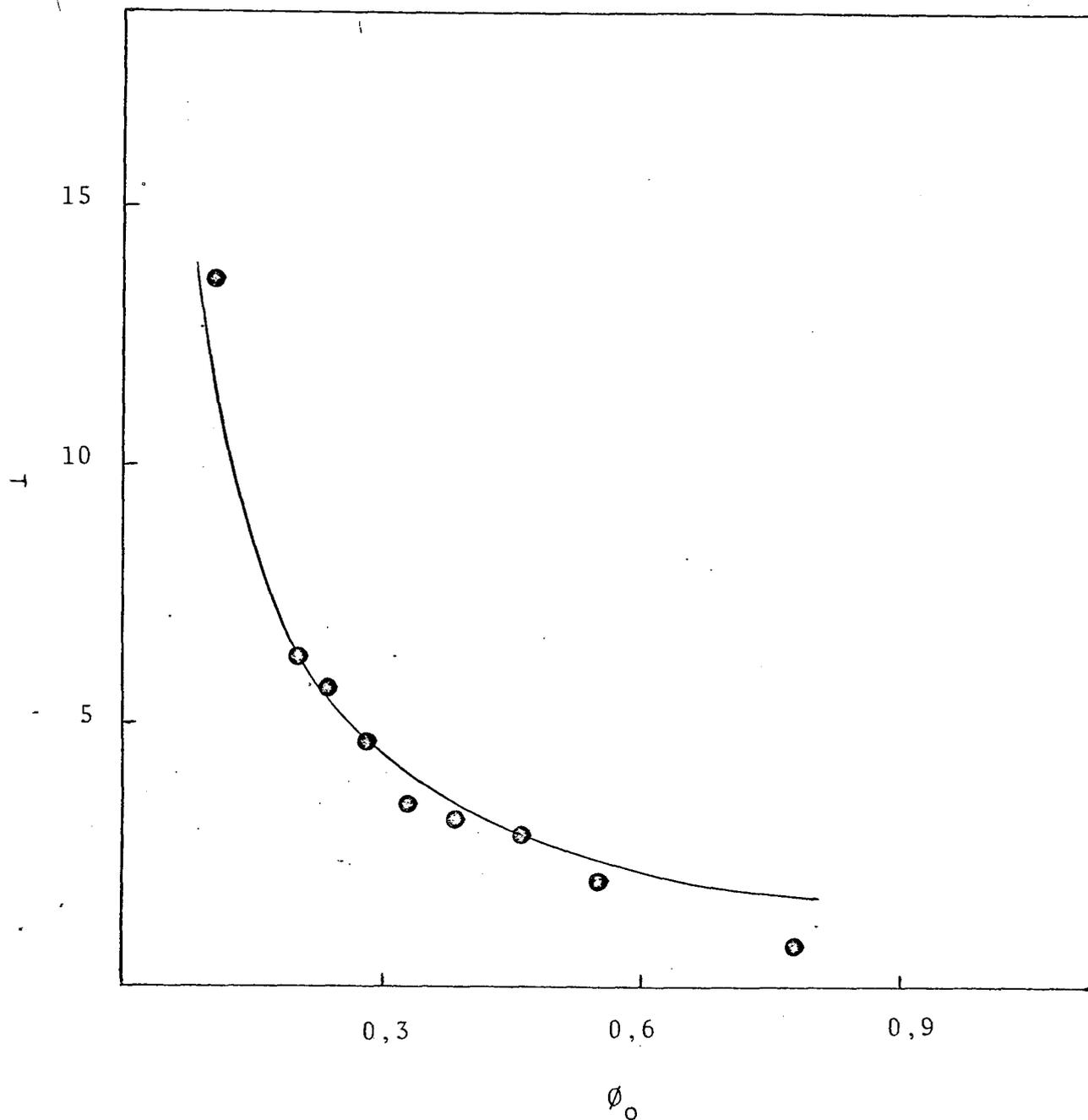


FIGURA 14 - Efeito da variação do volume da fase orgânica na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo a razão de emulsionante e fase aquosa constante, a  $25,0^{\circ}\text{C}$ .  
A curva mostrada na Figura foi traçada de acordo com a eq. ( ).

que a concentração do substrato (DDT) na interfase diminua com a consequente diminuição na constante da velocidade observada.

Quando a concentração do emulsionante é mantida constante e muda-se a razão  $\phi_o/\phi_w$  (Tabela VII e Figura 15) encontra-se uma diminuição da constante de velocidade com o aumento de  $\phi_w$  de 0,091 para 0,124, sendo que a continuação o decréscimo no valor de  $\phi_o$  e o aumento no valor de  $\phi_w$  resultam num aumento do valor da constante de velocidade observada.

A queda inicial pode ser devido a uma diluição da interfase com aumento do valor de  $\phi_w$ , sendo que nos valores seguintes o processo de troca iônica e a diminuição de volume da fase orgânica contribuem para um aumento do valor da constante de velocidade.

As Tabelas VIII a XI contêm os resultados cinéticos obtidos aumentando o valor de  $\phi_w$  e mantendo constante a razão  $\phi_i/\phi_o$ .

A Figura 16 ilustra os dados da Tabela VIII para a reação de desidrocloração do DDD mantendo uma razão  $\phi_i/\phi_o = 7,7$ . Observa-se um comportamento parabólico da constante de velocidade em função de  $\phi_w$ . Identico resultado foi obtido para a reação de ion hidróxido com DDT (Tabela IX e Figura 17) usando uma razão  $\phi_i/\phi_o = 7,24$ .

Para valores de  $\phi_i/\phi_o$  de 3,3 e 1,90 (Tabelas X e XI, Figuras 18 e 19) a reação de DDT segue um comportamento semelhante daquele observado para  $\phi_i/\phi_o = 7,24$  porem devido ao baixo valor da constante de velocidade, resultante do aumento de  $\phi_o$ , não foi possível acompanhar as curvas até valores maiores de  $\phi_w$ .

A variação da constante de velocidade observada em função de  $\phi_w$  (Figuras 16-19) deve ser resultante de no máximo dois efeitos opostos. A valores baixos de  $\phi_w$ , não existe suficiente água para permitir a formação duma pseudo-fase aquosa e todo o KOH agregado ao sistema deverá necessariamente localizar-se na interfase, porque a razão de concentrações de água e surfactante é baixa, indicando que a água é usada prioritariamente para solvatação. Um aumento do volume da fase aquosa permite a formação de uma fase continua nitidamente separada da interfase. Nestas condições o efeito resultante será uma diminuição da concentração de KOH na interfase e o inicio do processo da troca iônica  $\text{OH}^-/\text{Br}^-$  que regula a concentração de íon hidróxido na interfase e portanto a constante de velocidade observada. Com o fenômeno de troca iônica em operação, o aumento da razão KOH/Detergente que é obtido através do aumento de  $\phi_w$  deve resultar num aumento da constante de velocidade.

TABELA VII - Efeito da razão  $\phi_o / \phi_w$  na velocidade da reação de desidrocloração do DDT a concentração constante de emulsionante a 25°C<sup>a</sup>

$\phi_o$	$\phi_w$	$10^4 \times k_{\psi}$ , s <sup>-1</sup>
0,372	0,091	3,696
0,339	0,124	2,371
0,306	0,157	2,614
0,273	0,191	2,779
0,239	0,224	3,408
0,206	0,257	3,275

a) (CTABr) = 0,563M, (n-butanol) = 2,5 M e a concentração de KOH na fase aquosa foi de 0,20M.

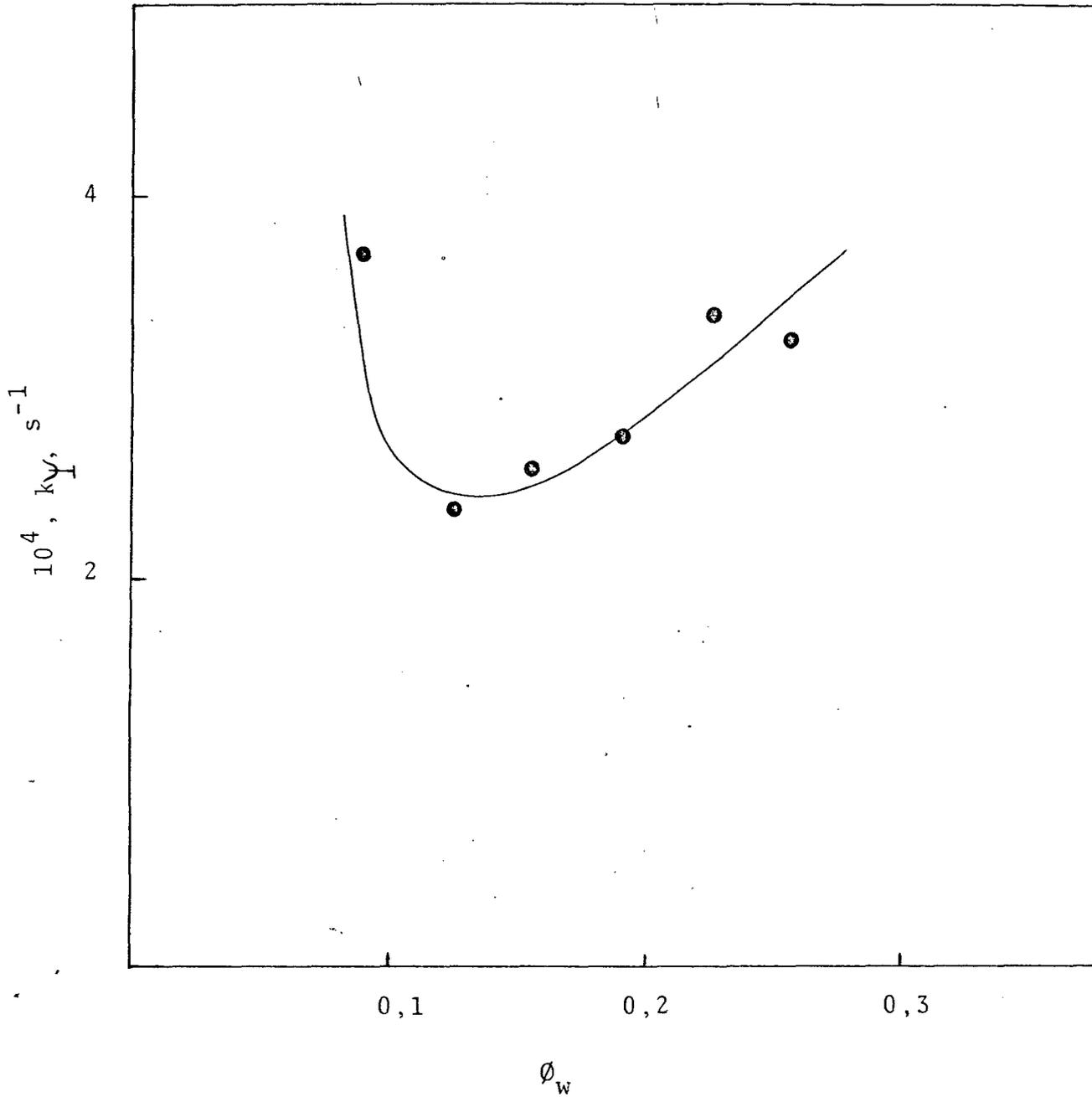


FIGURA 15 - Efeito da variação da razão  $\phi_0/\phi_w$  na velocidade da reação de desidrocloração do DDT à concentrações constantes de emulsionante a 25°C.

TABELA VIII - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDD mantendo a razão emulsionante/ n-octano constante a 25°C<sup>a</sup>.

$\phi_w$	$10^2 \times \text{KOH, M}$	$10^4 \times k_{\Psi} \text{ s}^{-1}$
0,086	1,7	3,394
0,177	3,6	2,063
0,264	6,0	1,844
0,362	7,6	1,493
0,451	9,3	1,902
0,551	11,4	1,758
0,648	13,5	2,190
0,763	16,2	2,773
0,897	18,6	6,274

a) As concentrações de KOH estão expressas em função do volume total da solução, a razão  $(\phi_i/\phi_o) = 7,7$  foi usada.

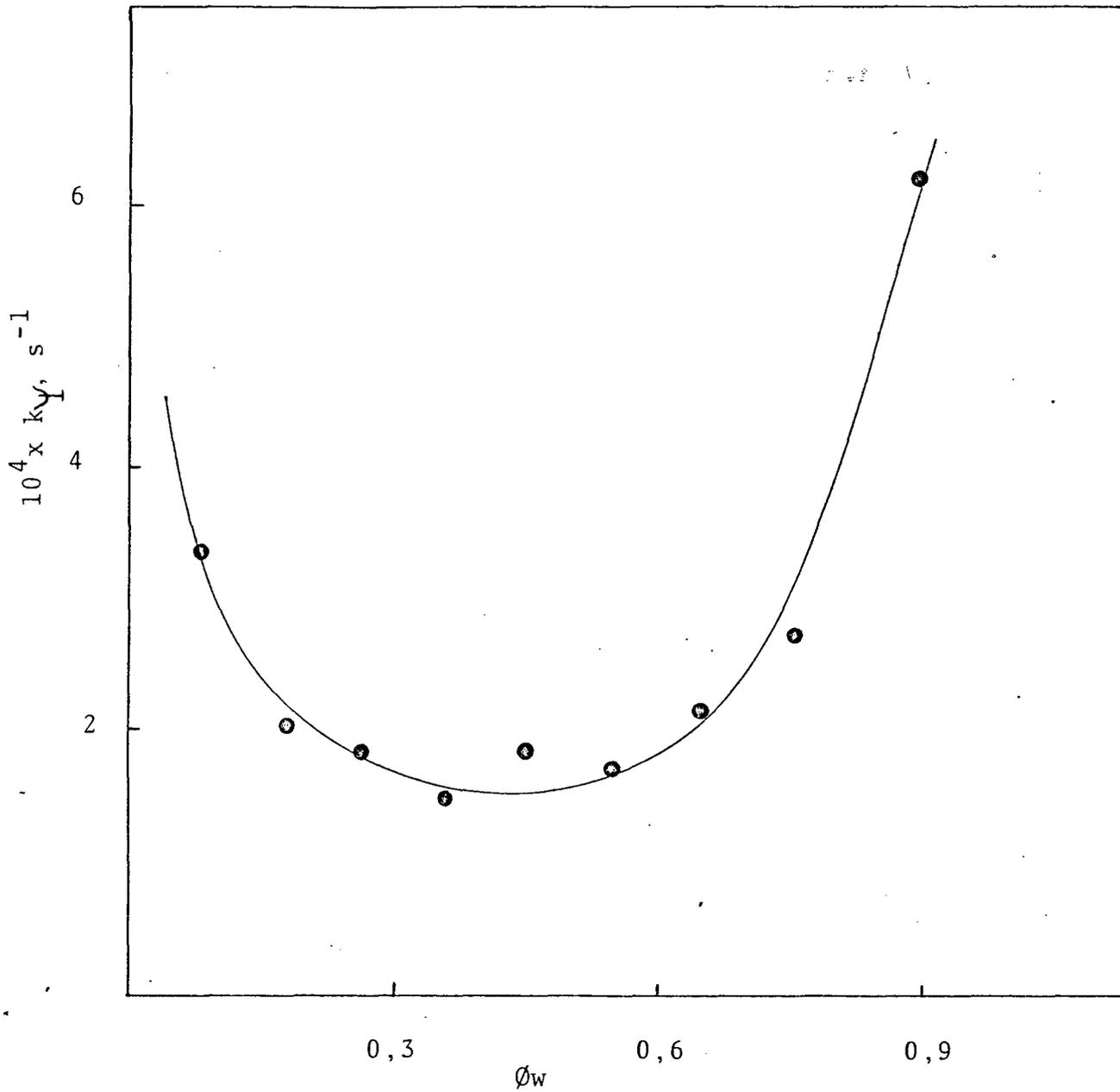


FIGURA 16 - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDD mantendo constante a razão emulsionante/n-octano a 25°C.

TABELA IX - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo a razão emulsionante/n-octano/constante a 25°C<sup>a</sup>.

$\phi_w$	$10^2 \times \text{KOH}, \text{ M}$	$10^4 \times k_Y \text{ s}^{-1}$
0,086	1,8	11,62
0,116	2,5	10,05
0,147	3,1	7,282
0,177	3,8	7,132
0,208	4,5	5,762
0,238	5,1	5,082
0,391	8,4	5,211
0,543	11,7	5,037
0,695	14,9	6,017
0,847	18,2	11,68

a) As concentrações de KOH estão expressas em função do volume total da solução, a razão  $(\phi_i/\phi_o) = 7,24$  foi usada.

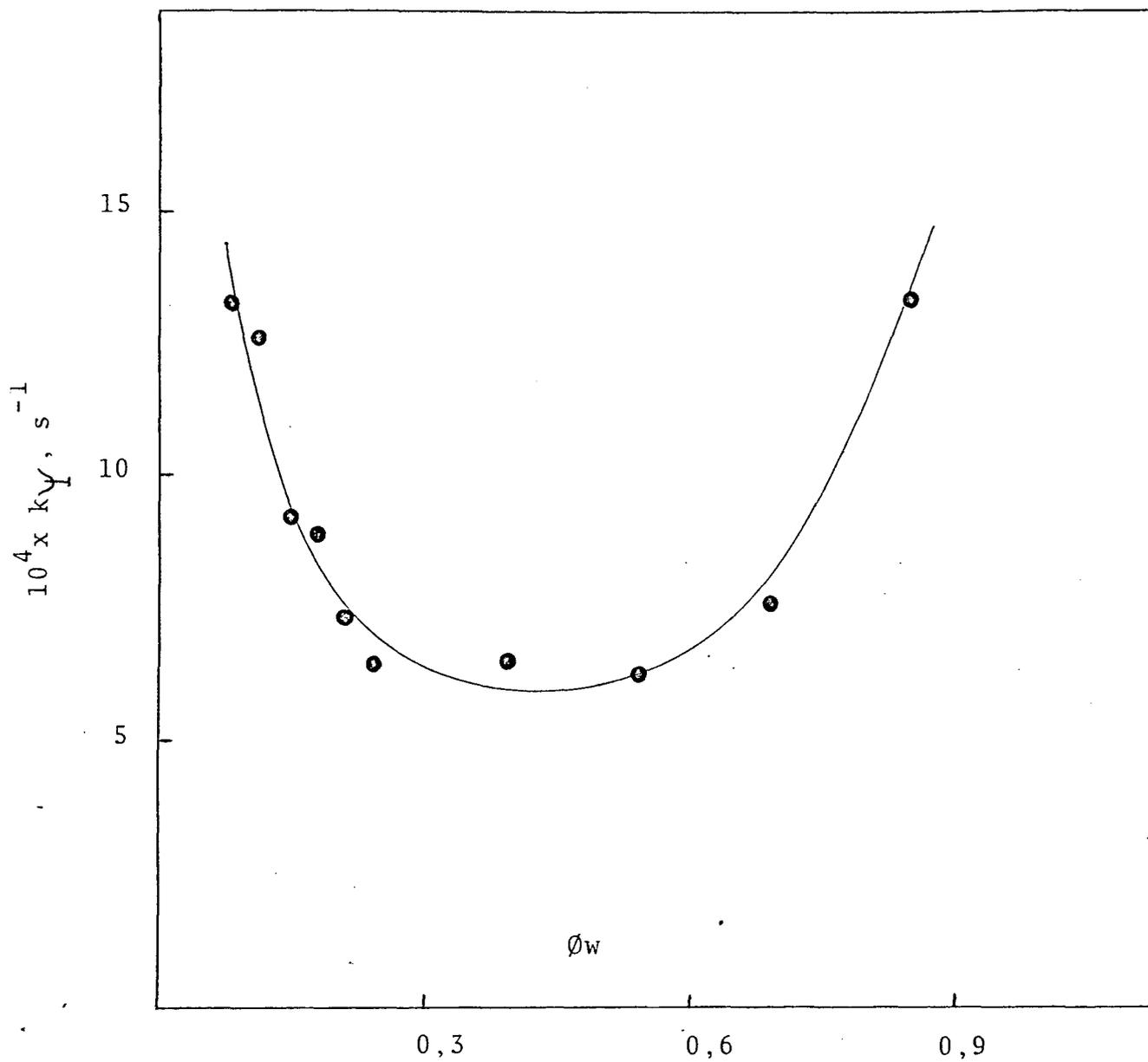


FIGURA 17 - Efeito da variação do volume de fase aquosa da reação de desidrocloração do DDT mantendo a razão emulsionante / n-octano constante a 25°C.

TABELA X - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo a razão emulsionante/n-octano constante a 25° C<sup>a</sup>.

$\phi_w$	$10^2 \times \text{KOH}, \text{ M}$	$10^4 \times k_{\Psi}, \text{ s}^{-1}$
0,085	1,8	8,361
0,126	2,6	6,953
0,168	3,5	2,804
0,215	4,5	2,455
0,254	5,3	2,277
0,346	7,2	1,976

a) As concentrações de KOH estão expressas em função do volume total da solução, a razão  $(\phi_i/\phi_{Or}) = 3,3$  foi usada

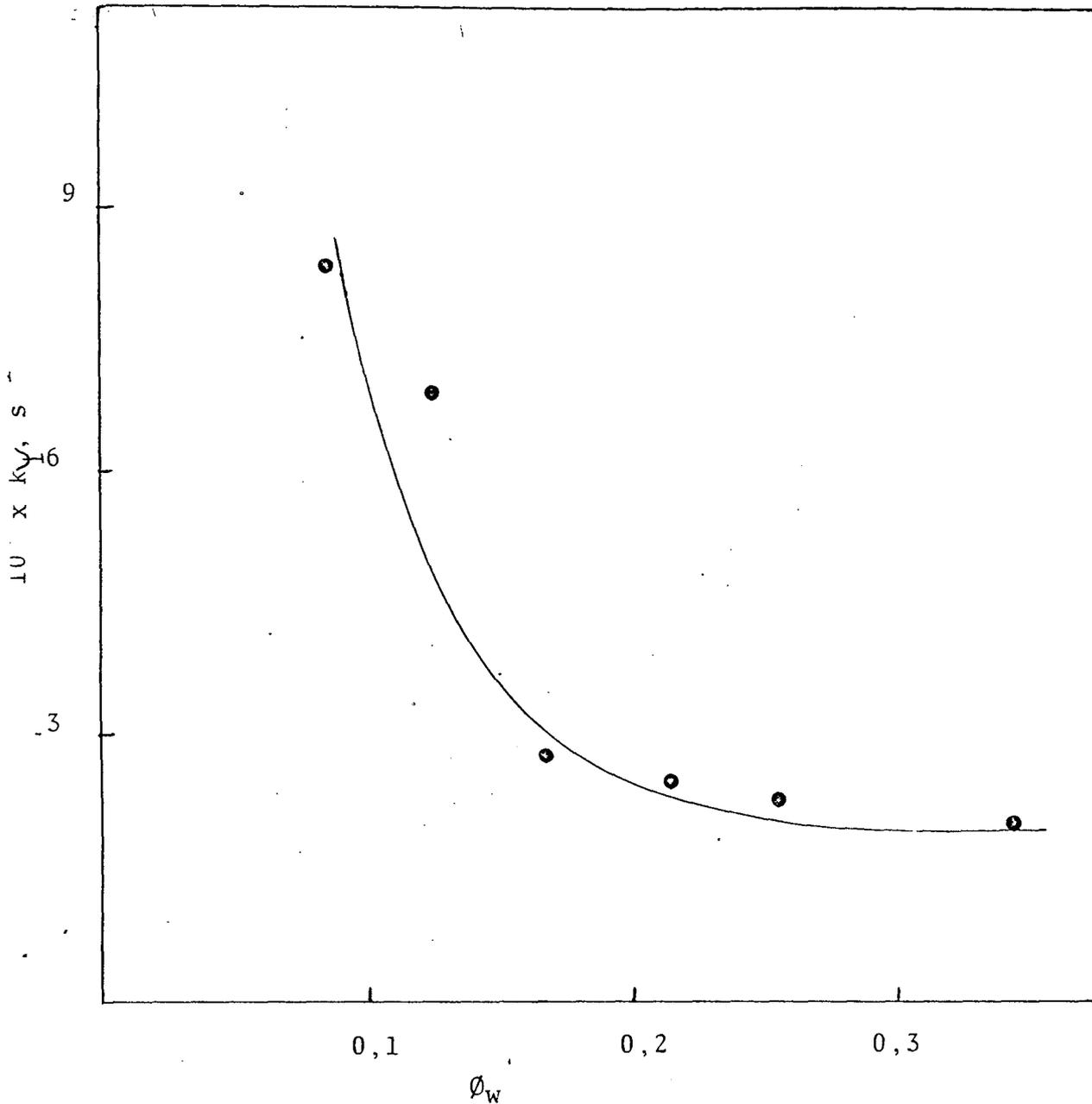


FIGURA 18 - Efeito da variação do volume da fase aquosa da reação de desidrocloração do DDT mantendo constante a razão emulsionante / n-octano a 25°C.

TABELA XI - Efeito da variação do volume da fase aquosa na velocidade da reação de desidrocloração do DDT mantendo a razão emulsionante/n-octano constantes a 25°C.

%KOH	$\phi_w$	$10^2 \times \text{KOH, M}$	$10^4 k_Y \text{ s}^{-1}$
10	0,080	1,7	5,097
15	0,125	2,6	3,509
20	0,165	3,4	3,375
25	0,211	4,4	2,242
30	0,246	5,2	2,520
35	0,294	6,1	2,275

a) As concentrações de KOH estão expressas em função do volume da solução, a razão  $(\phi_i/\phi_o) = 1,90$  foi usada.

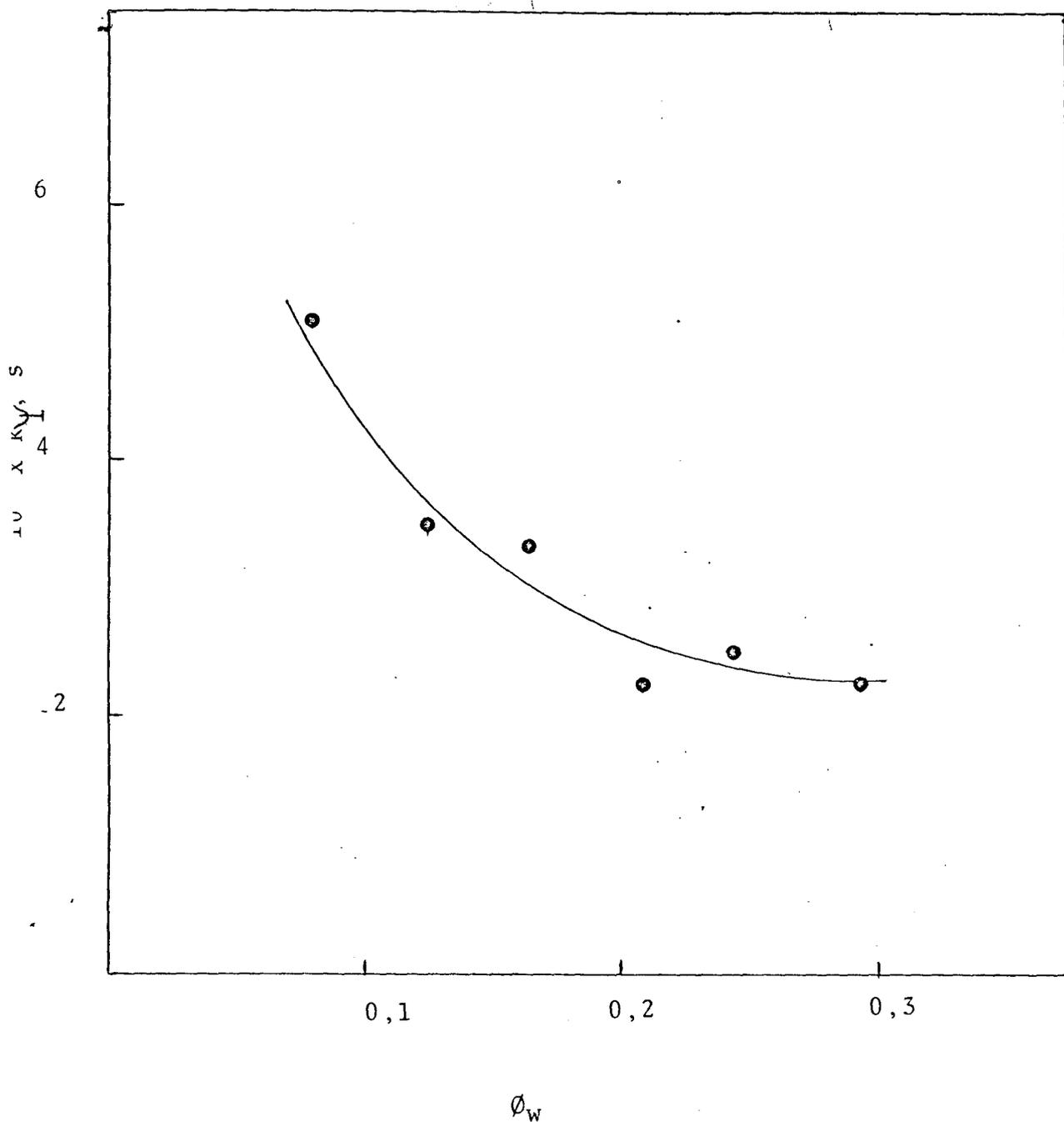


FIGURA 19 - Efeito da variação do volume de fase aquosa na velocidade de desidrocloração do DDT mantendo a razão emulsificante/ n-octano constante a 25°C.

Baseados nos dados experimentais descreveremos na continuação um modelo teórico que explique ao menos parcialmente os resultados obtidos.

### 3.3 - MODELO CINÉTICO PARA AS REAÇÕES DE DESIDROCLORAÇÃO DO DDT E DDD.

Considerando que o DDT e DDD são praticamente insolúveis em água e assumindo que a reação ocorre na interfase, a velocidade da reação deve ser regida pela equação (14).

$$V = k_{if} [\text{DDT}]_i [\text{OH}^-]_i \quad (14)$$

Onde  $k_{if}$  é a constante de velocidade de segunda ordem na interfase.

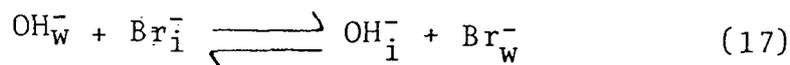
Basicamente o DDT assim como o DDD deve se encontrar na interfase e pseudofase orgânica, podemos descrever esse fato através de um coeficiente de partição e de uma equação de balanço de massa ( eq. (15) e (16)).

$$k_p = [\text{DDT}]_i / [\text{DDT}]_o \quad (15)$$

$$\text{DDT}_t = \text{DDD}_i \phi_i + \text{DDT}_o \phi_o \quad (16)$$

Onde os subscritos "i", "o" e "t" referem-se a interfase, pseudofase orgânica e total respectivamente.

Para expressar a concentração de hidróxido na interfase devemos considerar o modelo de troca iônica proposto por QUINA e CHAIMOVICH<sup>(22)</sup>



$$\text{Onde, } K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} = \frac{[\text{OH}^-]_i [\text{Br}^-]_w}{[\text{OH}^-]_w [\text{Br}^-]_i} \quad (18)$$

$$[\text{OH}^-]_t = [\text{OH}^-]_i + [\text{OH}^-]_w \quad (19)$$

$$K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} \frac{[\text{Br}^-]_i}{[\text{Br}^-]_w} = \frac{[\text{OH}^-]_i}{[\text{OH}^-]_w} \quad (20)$$

$$\text{como, } [\text{OH}^-]_w = [\text{OH}^-]_t - [\text{OH}^-]_i \quad (21)$$

$$\text{temos: } K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} \frac{[\text{Br}^-]_i}{[\text{Br}^-]_w} = \frac{[\text{OH}^-]_i}{[\text{OH}^-]_t + [\text{OH}^-]_i} \quad (22)$$

que nos leva a expressão para  $[\text{OH}^-]_i$  :

$$[\text{OH}^-]_i = \frac{[\text{OH}^-]_t \cdot K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} \cdot [\text{Br}^-]_i / [\text{Br}^-]_w}{\frac{\phi_w}{\phi_w + \phi_i R} (1 + K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} \cdot [\text{Br}^-]_i / [\text{Br}^-]_w)} \quad (23)$$

O termo  $\phi_w / (\phi_w + \phi_i R)$  é introduzido para corrigir as concentrações de volume total para a fração de volume ocupada pela fase aquosa e a interfase. R é um fator de diluição que indica a fração da interfase que permite a penetração de água.

Combinando as eq. (15) e (23) para encontrar a concentração de DDT na interfase em termos da concentração total de DDT e substituindo na eq. (15), temos a expressão para  $k_{\text{exp}}$  :

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_{\text{if}} [\text{OH}^-]_t K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} [\text{Br}^-]_i / [\text{Br}^-]_w}{(\phi_i + \phi_o / k_p) (1 + K_{\text{OH}^-/\text{Br}^-} \cdot [\text{Br}^-]_i / [\text{Br}^-]_w)} \cdot \frac{\phi_w}{(\phi_w + \phi_i R)} \quad (24)$$

Em baixas concentrações de água (KOH) no sistema temos que:

$[\text{Br}^-]_i \approx [\text{Br}^-]_w$  e a eq. (24) se reduz a :

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_{\text{if}} [\text{OH}^-]_t}{(\phi_i + \phi_o / k_p) \cdot \frac{\phi_w}{(\phi_w + \phi_i R)}} \quad (25)$$

Esta equação prediz que sem nenhuma alteração de volume  $K_{exp}$  deve variar linearmente com a concentração de  $OH^-$ , fato este comprovado experimentalmente (Fig. 11 e 12) e que nos permite calcular experimentalmente  $k_{if}/(\phi_i + (\phi_o/K_p))$ .

Usando a equação simplificada (eq. 22) é possível calcular os valores contidos nas Tabelas III e VI. Para isto foi utilizado um computador Dismac 8001 que calcula os melhores valores através de um programa que minimiza os resíduos. Os valores obtidos foram  $k_{if} = 0,25 \pm 0,10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  e  $K_p = 0,014 \pm 0,005$ , sendo que o melhor valor de R foi 0,33. As linhas nas Figuras 11 e 14 foram calculadas usando os valores acima mencionados na equação 22.

Os dados experimentais obtidos variando  $\phi_w$  e mantendo a razão  $\phi_i/\phi_o$  constante (Tabelas VIII a XI) foram tratados através da equação 21, usando um valor de  $K_{OH^-/Br^-}$  de  $0,065 \pm 0,015$ , valor de  $k_{if}$  acima mencionados e um valor de  $\alpha = 0,2$ .

Para poder ajustar os dados experimentais ao modelo proposto através das equações 21 e 22 é necessário permitir uma variação do coeficiente de partição na faixa de 0,001 até 0,025. A variação de  $K_p$  necessária para explicar os dados aparece para frações de volume da fase aquosa de 0,543, sendo que o aumento de  $\phi_w$  resulta numa diminuição do valor de  $K_p$ . Este resultado pode ser explicado tentativamente através da solubilização parcial do butanol na água, fato que acarretaria um aumento da constante dielétrica da interfase e uma diminuição do volume da interfase. Estes dois fatores devem contribuir para a diminuição do valor de  $K_p$ .

O modelo apresentado é parcialmente satisfatório e representa uma base físico-química para desenvolver no futuro uma teoria que abranja microemulsões, micelas normais e reversas num único esquema conceptual.

## CAPITULO IV

### CONCLUSÕES

Podemos concluir que:

- 1) A reação de desidrocloração do DDT e DDD são efetivamente catalisadas por microemulsões formadas por CTABr, n-butanol, n-octano e H<sub>2</sub>O (ou soluções aquosas de KOH).
- 2) As teorias cinéticas existentes em microemulsões não explicam de maneira satisfatória nossos dados experimentais, sendo necessário um modelo que ajuste melhor a teoria ao experimental.
- 3) O modelo desenvolvido baseado num formalismo de troca iônica consegue explicar com mais eficiência os dados obtidos.

## CAPITULO V

### REFERÊNCIAS

1. PRINCE, M.L. - Microemulsions, Theory and Practice. New York, Academic Press, inc. 23, 1977.
2. SMITH, D. G.; DONELAN, E. C.; BARDEN, E. R. Oil - Continuous Microemulsions Composed of Hexane, Water and 2-propanol. J. of Colloid and Interface Science, New York, 60: 3, 1977.
3. KEISER, A. B. ; VARIE, D.; BARDEN, E. R.; HOLT, L.S. - Detergentless Water/Oil microemulsions Composed de Hexane, Water, and 2-propanol. Nuclear Magnetic Resonance Studies, Effect of Added NaCl. J. Phys. Chem., New York, 83:10, 1979.
4. CORDES, E. H.; GITLER, C. - Prog. Bioorg. Chem. 2,1, 1973.
5. TURNER, D. C.; BRAND, L.-Biochemistry. 7,3381, 1968.
6. STEINCHER, A.; SANFELD, A.; DEVILLÉZ, C. - J. Chim. Phys., New York, 77: 3, 1980.
7. DUPEYRAT, M. - Compte Rendu du Contrat D. G. R. S. T., Action Concertée Recupération Assistée du Pétrole, 1979.
8. De GENNES, P. G.; TAUPIN, C. - Microemulsions and the Flexibility of Oil/Water Interfaces. J. Phys. Chem., New York, 86: 2294, 1982.
9. LAGUES, M.; OBER, R.; TAUPIN, C. - Study of Structure and Electrical Conductivity in Microemulsions - Evidence for Percolation Mechanism and Phase Inversion. J. Phys. Let., Paris, 39: 24, 1978. p.L - 487.
10. BIAIS, J.; ODBERG, L.; STENIUS, P. - Thermodynamic Properties of Microemulsions: Pseudophase Equilibrium - Vapor Pressure Measurements. J. Colloid Interface Sci. 86: 2, 1982, p. 350.

11. SCHULMAN, J. H.; STOCKEMIUS, W.; PRINCE, M. L. - Mechanism of Formation and Structure of Microemulsions By Electron Microscopy. - Faraday Soc., London
12. GRIFFIN, W. C. - J. Soc. Cosmetic Chem., 1; 311, 1949.
13. BECHER, P. - Emulsions - Theory and Practice. A. C. S. Monograph 2<sup>o</sup> ed., 162, Reinhold, 1965.
14. DAVIES, J. T. - Proc. 2nd Int. Congr. Surface Activity, London, 1, p. 426.
15. SHERMAN, P. - Emulsion Science. Academic Press, 1968.
16. MACKAY, R. A.; LETTS, K.; JONES, C. - Interactions and Reactions in Microemulsions. Micellization, Solubilization, and Microemulsions. ed. K. L. Mittal. Plenum Press. New York and London. v.2, 1977.
17. HERMAN, C.; MACKAY, R. A. - Solution Chemistry of Surfactants. Plenum Press, New York, v.2, 1979.
18. BUNTON, A. C.; BUZZACCARINI, F. - Quantitative Treatment of Bromide Ion Nucleophilicity in a Microemulsion. J.Phys.Chem., 86, p. 5010, 1982.
19. BUNTON, A. C.; BUZZACARINI, F. - Oil in water Microemulsions as Reaction Media. J.Phys.Chem., New York, 85, p.3139, 1981.
20. MACKAY, R. A.; HERMAN, C. - Phosphate Ester-Nucleophile Reactions in Oil-in-Water Microemulsions. J.Phys.Chem., 85, p.739, 1981.
21. MACKAY, R. A. - Reactions in Microemulsions the Ion-Exchange Model. J.Phys.Chem., 86: 24, p.4756, 1982.
22. QUINA, H. F.; CHAIMOVICH, H. - Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 83:14, 1979.

23. NOME, F.; RUBIRA, A. F.; FRANCO, C.; IONESCU, L.G.; - Limitations of the Pseudophase model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of DDT and some of its Derivatives. J.Phys. Chem., 86, 1881 (1982).
24. STADLER, E; ZANETTE, D.; REZENDE, M.C.; NOME, F.; - On the Kinetic Behavior of Cetyltrimethylammonium Hidróxide. The Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenil) ethane and some of it's Derivatives. J.Am.Chem. Washington, 88: P.1892 1984.
25. GONÇALVES, M.S. - Limitação do modelo de pseudo-fase de catálise micelar em meio ácido. Tese Msc. 1985.
26. MIRANDA, SEBASTIÃO ÁTILA F. - Determinação de constantes de troca iônica em um sistema micelar. Tese Msc. 1985. UFSC.
27. SHAW, Ducan J. Introdução a química dos colóides e de superfície. S.Paulo, Blücher, 1975.
28. ADAMSON, Arthur W. - Physical Chemistry of Surfaces New York Academic Press, 1973.
29. RUBIRA, Addley Forti - Catálise Micelar da degradação de pesticidas da familia do DDT. Tese Msc. 1980. UFSC.
30. HIME, J.; THOMAS, C.H. & EHRENSON, S. J. - The effect of halogens atoms on the reactivity of other halogens atoms in the same molecule. V. the  $SN_2$  reactivity of methylene halides. J. Am. Chem. Soc., 77: 3886, 1955,
31. ENGLAND, B.D. & MELENNAN, D.J. - Eliminations promoted by thiolate ions. I. Kinetics and mechanism of the reactions of DDT with sodium benzene thiolate and other nucleophiles. J.Chem. Soc. B, 696, 1966.

32. MELENNAN, D. J. & WONG, R.J. - Eliminations promoted by thiolate ions. IV. Hammett equations study of the reactions of 1,1-diarylethane-2,2,2-trichloro and 1,1-diarylethane-2,2-dichloro with benzethiolate ion in methanol. J.Chem.Soc., Perkin Trans., 2: 279, 1972.
33. IBIDEN. Carbon Mechanism of olefin-forming eliminations. V. Evidence from linear free energy relations for E1cB dehydrochlorination of 1,1-diarylethane-2,2,2-trichloroethane. J.Chem.Soc., Perkin Trans., 2: 1373, 1974.
34. ZANETTE, DINO. - Estudo da reação da vitamina B<sub>12s</sub> com DDD. Tese Msc. 1978. UFSC.