

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SANTA CATARINA**

CURSO DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO DE 1-ARIL-2,2,2-TRICLORO-
ETANÓIS EM SOLUÇÕES AQUOSAS
DE DETERGENTES**

**TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE "MESTRE EM CIÊNCIAS"**

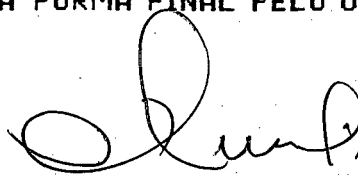
MARIA ANGÉLICA BONADIMAN MARIN

**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL
NOVEMBRO - 1990**

**DEGRADAÇÃO DE 1-ARIL-2,2,2-TRICLOROETANÓIS EM SOLUÇÕES
AQUOSAS DE DETERGENTES**

MARIA ANGÉLICA BONADIMAN MARIN

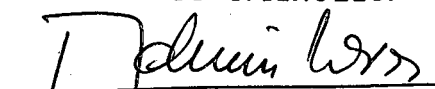
ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADO...
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA



Prof. César Zucco, Ph.D.
Orientador

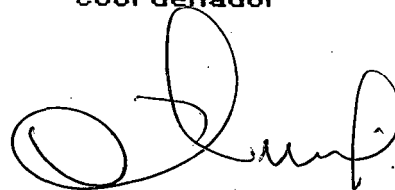


Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.
Co-Orientador



Prof. Ademir Neves, Ph.D.
Coordenador

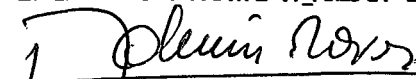
BANCA EXAMINADORA:



Prof. César Zucco, Ph.D.



Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.



Prof. Ademir Neves, Ph.D.



Prof. Valdir Rosa Correia, Dr.

**Aos meus pais e a minha irmã
pelo apoio e compreensão.**

AGRADECIMENTOS

Ao professor César Zucco pela confiança que depositou em mim e pela orientação na execução deste trabalho.

Ao professor Faruk José Nome Aguilera pela segurança com que me orientou, e pela contribuição nesta dissertação.

Ao professor Fernando Fernandes de Aquino e professor Jarbas José Cardoso pela amizade e contribuição.

Ao professor Marcos Caroli por sua disposição e estímulo na concretização deste trabalho.

Aos professores e colegas do departamento de química.

Aos meus amigos.

A UFSC, CAPES, ACADEMIA pela ajuda financeira.

INDICE

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
INDICE DE FIGURAS	ix
INDICE DE TABELAS	xi
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	xiv
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	
1.1 - Objetivos	01
1.2 - Compostos Anfifílicos	02
1.3 - Formação de Micelas	04
1.4 - Características da Estrutura Micelar	04
1.4.1 - Concentração Micelar Crítica	04
1.4.2 - Número de Agregação	07
1.4.3 - Estrutura, Forma e Tamanho	07
1.4.4 - Efeitos de Aditivos nos Parâme- tros Micelares	11
1.5 - Efeitos de Micelas sobre a Velocidade de Reações Químicas	12
1.6 - Polaridade do Meio Micelar	15
CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	
2. - MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1 - Reagentes	17
2.2 - Equipamentos	18
2.3 - Métodos	19
2.3.1 - Preparação de Soluções	19
2.4 - Obtenção dos Dados Cinéticos	19
2.5 - Preparações	20

2.5.1 - 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol	20
2.5.2 - 1-(p-metilfenil)-2,2,2-tricloroetanol	20
2.5.3 - 1-(p-metoxifenil)-2,2,2-tricloroetanol	21
2.5.4 - 1-(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol	21
2.5.5 - 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol	21
CAPÍTULO III	
3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
3.1 - Na Ausência de Detergente	24
3.1.1 - Relação Entre as Constantes Cinéticas	24
3.1.2 - Correlação de Hammett em Meio Aquoso	26
3.2 - Detergentes Catiônicos	29
3.2.1 - Efeito da Concentração de Hidróxido	29
3.2.2 - Efeito da Concentração de Detergente	40
3.2.2.1 - Correlação de Hammett em Meio Micelar	50
3.3 - Detergentes Aniônicos	54
3.3.1 - Efeito da Concentração de Hidróxido	54
3.3.2 - Efeito da Concentração de Detergente	54
CAPÍTULO IV	
4. - CONCLUSÕES	60
BIBLIOGRAFIA	62

RESUMO

Estudou-se a decomposição básica de 1-aryl - 2,2,2 - tricloroetandis em meio aquoso, na presença de micelas catiônicas de CTAX (X = Br, Cl e OH) à 40°C.

A velocidade de reação diminui cerca de 3,5 vezes em CTABr, de 3 vezes em CTACl e de 2,5 vezes em CTAOH comparativamente à reação em água.

A relação ρ^{\ddagger} de Hammett foi usada para a avaliação do mecanismo tanto em água quanto em micelas. Os valores de k_m para a etapa unimolecular da reação de todos os 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis foram calculados através do modelo de pseudo-fase de troca iônica.

O efeito de substituintes na velocidade de decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis foi estudado em água e em micelas de CTAB. Um pequeno aumento de ρ no meio micelar indicou maior susceptibilidade da reação com a natureza dos substituintes.

A diminuição na velocidade de decomposição da reação foi observada passando do meio aquoso ao meio micelar, e pode ser entendida como uma combinação de efeito do meio (o efeito de micela semelhante ao de solvente) e formação de par iônico. Isto sugere que a decomposição do intermediário carbaniónico é fortemente afetada por efeito de carga da superfície da micela.

ABSTRACT

The basic decomposition of 1-aryl-2,2,2-trichloroethanols has been studied in aqueous and in cationic micelles of CTAX (X = Br, Cl and OH) at 40°C.

The reaction rates in micelles decrease as compound to the reaction in water by a factor of 3,5 to 2,5 going from CTABr to CTAOH.

The Hammett ρ relationship has been used to evaluate the mechanism in micelles and in water.

The k_m values for the unimolecular step for all trichloroethanols were calculated by using the pseudo phase ionic-exchange model.

The substituent effect on the rates of decomposition was studied in water and in CTAB micelles.

The ρ value increases a little in the micelle medium showing a greater susceptibility of the reaction to the nature of the substituents.

The decrease in the reaction rate of decomposition going from water to micelles can be explained as a combination of medium effect (a micelle solvent like effect) and ion pair formation. This suggests that decomposition of the carbanionic intermediate is strongly effected by the charge of the micelle surface.

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1- Efeito de algumas propriedades físicas em função da concentração de detergente	05
FIGURA 2 - Corte transversal da micela esférica	08
FIGURA 3 - Espectro de absorção no infra-vermelho do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol em KBr	23
FIGURA 4 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl ₃) do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol	23
Figura 5 - Correlação de Hammett para a decomposição de (1) em meio aquoso básico a 40°C	28
Figura 6 - Formação de benzaldeídos a partir do 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em solução de NaOH 0,2M e CTABr 5x10 ⁻² M	30
Figura 7 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em função da concentração de hidróxido em água (●), CTAOH (□), CTACl (△) e CTABr (○)	39
Figura 8 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol na presença de hidróxido, em função da concentração de CTAOH (□), CTACl (△) e CTABr (○)	44
Figura 9 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol com OH ⁻ , a 40°C, em função da concentração de etanol	46

Figura 10 - Correlação de Hammett para as constantes limites (k_m)	53
Figura 11 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em função da concentração de hidróxido em água (\circ) e SDS (\square)	58
Figura 12 - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol, na presença de hidróxido, em função da concentração de SDS.	59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Valores de γ , Z e E_T para alguns solventes	16
Tabela II - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em água, a 40°C, em função da concentração de hidróxido	25
Tabela III - Constantes limites k_w de velocidade e K^w de equilíbrio correspondentes aos 1-aril-2,2,2-tricloroetandis (1) em função das constantes de substituintes σ^o , em água a 40°C..	27
Tabela IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em presença de CTABr, a 40°C, em função da concentração de hidróxido	31
Tabela V - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em presença de CTACl, a 40°C, em função da concentração de hidróxido	32
Tabela VI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em presença de CTAOH, a 40°C, em função da concentração de hidróxido	33
Tabela VII - Valores de k_p no patamar para os diferentes 1-aril-2,2,2-tricloroetandis e detergentes a 40°C	34

Tabela VIII - Parâmetros micelares estimados para a decomposição de 1- <i>aril</i> -2,2,2-tricloroetanóis em função da concentração de hidróxido em CTABr, a 40°C	37
Tabela IX - Parâmetros micelares estimados para a decomposição de 1- <i>aril</i> -2,2,2-tricloroetanóis em função da concentração de hidróxido em CTACl, a 40°C	37
Tabela X - Parâmetros micelares estimados para a decomposição de 1- <i>aril</i> -2,2,2-tricloroetanóis em função da concentração de hidróxido em CTAOH, a 40°C	38
Tabela XI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1- <i>aril</i> -2,2,2-tricloroetanóis em OH ⁻ _{aq} , a 40°C, variando-se a concentração de CTABr	41
Tabela XII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1- <i>aril</i> -2,2,2-tricloroetanóis, em OH ⁻ _{aq} , a 40°C, variando-se a concentração de CTACl	42
Tabela XIII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1- <i>aril</i> -2,2,2-tricloroetanóis em OH ⁻ _{aq} , a 40°C, variando-se a concentração de CTAOH	43
Tabela XIV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1- <i>fenil</i> -2,2,2-tricloroetanol em OH ⁻ _{aq} , a 40°C, em função da concentração de etanol	45

Tabela XV - Valores de k_w , k_m e K_s para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de CTABr, a 40°C	48
Tabela XVI - Valores de k_w , k_m e K_s para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de CTACl, a 40°C	49
Tabela XVII - Valores de k_w , k_m e K_s para a decomposição de 1-aril-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de CTAOH, a 40°C	49
Tabela XVIII - Constantes de velocidade de decomposição dos 1-aril-2,2,2-tricloroetandis substituídos em função das constantes de substituintes r^o , em CTABr a 40°C	52
Tabela XIX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol na presença de SDS, a 40°C, em função da concentração de hidróxido	55
Tabela XX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em OH^-_{aq} , a 40°C, variando-se a concentração de SDS	56
Tabela XXI - Valores de k_w , k_m e K_s para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em função da concentração de SDS, a 40°C	57

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Å	- Angstrom = 10^{-8} cm
Brij-35	- Polietileno lauril éter
CMC	- Concentração micelar crítica
CD	- Concentração de detergente total menos a CMC
cP	- centi Poise ($g \times s^{-1} \times cm^{-1} \times 10^{-2}$)
CT	- Concentração de detergente total
CTADr	- Brometo de hexadeciltrimetilamônio
CTACl	- Cloreto de hexadeciltrimetilamônio
CTAOH	- Hidróxido de hexadeciltrimetilamônio
IV	- Infra vermelho
K	- Constante de equilíbrio
K _s	- Constante de associação do substrato
k _{ψw}	- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada em meio aquoso
k _{ψm}	- Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observada em meio micelar
k _w	- Constante de velocidade de primeira ordem em meio aquoso
k _m	- Constante de velocidade de primeira ordem em meio micelar
K _{x/y}	- Constante de troca do íon x e o contra-íon y da micela
N	- Número de agregação
P.F.	- Ponto de fusão
P.E.	- Ponto de ebulição
RNM	- Ressonância nuclear magnética
SDS	- Dodecil sulfato do sódio

TLC	- Cromatografia de camada fina
UV	- Ultra violeta
\bar{V}	- Volume efetivo por mol de detergente micelizado
X'_f	- Concentração efetiva no meio aquoso
Y	- Parâmetro de solvente
Z	- Parâmetro de solvente
ρ	- Constante de Hammett
ρ^0	- Constante de Hammett
ρ_w	- Correlação de Hammett em meio aquoso
ρ_m	- Correlação de Hammett em meio micelar
α	- Grau de ionização

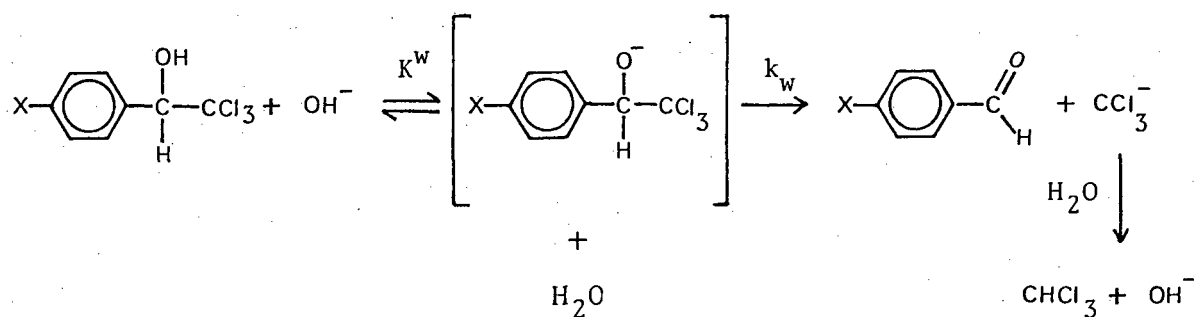
CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - OBJETIVOS

Estudos recentes mostraram que a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis, em meio básico aquoso, produz os respectivos benzaldeídos e clorofórmio¹.

O mecanismo proposto foi de eliminação tipo (E_{1cB})_R, conforme esquema 1.



X = H (a); CH₃ (b); OCH₃ (c); Cl (d); NO₂ (e)

ESQUEMA 1.

A partir desses estudos pretende-se verificar se o mecanismo (E_{1cB})_R, postulado para o meio aquoso, é também válido para o meio aquoso micelar.

Para tanto, far-se-á um estudo do efeito catalítico de micelas do tipo CTAX (X = OH, Cl, Br) sobre o pK_a e k_w das etapas mostradas no esquema 1.

A razão que induziu a continuar os estudos cinéticos de degradação destes tricloroetandis, aparentados com acaricidas como Dicofol², é de ampliar os conhecimentos sobre a reatividade e degradabilidade desta família de compostos.

Para melhor compreensão deste trabalho, apresentar-se-á, sequencialmente, os seguintes tópicos distribuídos em quatro capítulos: Uma breve introdução teórica abordando os temas abaixo no capítulo um.

- Compostos anfifílicos
- Formação de micelas
- Características da estrutura micelar
- Efeito de micelas sobre a velocidade de reações químicas
- Polaridade do meio micelar

No capítulo dois, parte experimental, descreve-se as técnicas experimentais e a preparação dos compostos; no capítulo três estão os resultados e discussão e, no quarto capítulo, as conclusões.

1.2 - COMPOSTOS ANFIFÍLICOS

Surfactantes ou agentes tensoativos, também conhecidos como detergentes, pertencem ao grupo de compostos chamados anfifílicos, possuem, em geral, uma estrutura molecular que consiste de uma cabeça hidrofílica (com afinidade pela água) e uma longa cadeia hidrocarbônica que é hidrofóbica (sem/pouca afinidade pela água), normalmente apolar ou de baixa polaridade, chamada cauda³.

Na presença de água, a concentração relativamente baixa, os surfactantes atuam como eletrólitos fortes. Quando a concentração é aumentada, eles tendem a formar agregados coloidais chamados micelas. O controle de formação de micelas (micelização) é feita pelos grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Em soluções aquosas, o grupo hidrofóbico é geralmente considerado um dos responsáveis pela força de atração entre moléculas de surfactantes que favorece a agregação, e o grupo hidrofílico é responsável pelo fator oposto.³⁻⁷

Dependendo da estrutura da região hidrofílica, os detergentes podem ser classificados em iônicos e não iônicos. Os detergentes iônicos apresentam a região hidrofílica (cabeça polar) dotada de carga. Quando a carga é positiva, são chamados catiônicos e quando negativa, são chamados aniônicos. Detergentes iônicos contêm sempre um contra-íon, ou seja, um íon pequeno, de carga oposta àquela da cabeça polar, a fim de conferir neutralidade elétrica ao sistema.

Os detergentes catiônicos apresentam a seguinte fórmula geral: RX^+Y^- , onde R representa a região hidrofóbica; X é o grupamento capaz de se tornar carregado positivamente, e Y um contra-íon. A região hidrofóbica dos detergentes pode se constituir de cadeia alifática de hidrocarbonetos simples ou ramificados, com grupamentos alquilas saturados ou insaturados, ou de sistemas cíclicos saturados ou insaturados. Os tipos mais utilizados são os sais quaternários de amônio.

Os detergentes aniônicos são tensoativos cuja parte hidrofílica da molécula é carregada negativamente (ânion). Os surfactantes mais importantes são os sais dos metais alcalinos e alcalinos terrosos derivados de ácidos carboxílicos e de sais de ácido sulfúrico, sulfônico e fosfórico, contendo substituintes hidrocarbônicos saturados ou insaturados.

Detergentes anfotéricos são compostos cuja estrutura molecular apresenta grupamentos catiônicos e aniônicos. Este tipo de composto pode passar a ter comportamento aniônico ou catiônico, dependendo do pH da solução. Os mais comuns são N-álquil ou C-álquil betainas.

Os detergentes não-iônicos não apresentam carga na cabeça polar. Os derivados do polioxietileno representam a maioria dos surfactantes não iônicos.

Os compostos anfifílicos naturais ocorrem em abundância e desempenham importantes funções nos organismos vivos. Exemplos destes

são os lipídios (ésteres de ácidos carboxílicos), derivados do colesterol, ácidos biliares, etc⁸⁻¹⁰.

1.3 - FORMAÇÃO DE MICELAS

O comportamento de detergentes iônicos em soluções aquosas diluídas é similar ao de um eletrólito comum, sendo que em altas concentrações de detergente observa-se um desvio considerável no comportamento da solução. Este comportamento anômalo das soluções de detergentes é atribuído à formação de associações coloidais ou micelas.

A concentração mínima de surfactante no qual começa a haver formação de micelas é chamada concentração micelar crítica (CMC)³.

1.4 - CARACTERÍSTICAS DA ESTRUTURA MICELAR

1.4.1 - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

A brusca mudança das propriedades físicas das soluções de detergentes é utilizada para determinar a concentração micelar crítica. A mudança ocorre numa pequena faixa de concentração, a qual pode variar com a propriedade física considerada^{3,11} (Figura 1).

A concentração micelar crítica é, provavelmente, o parâmetro mais sensível às mudanças físicas e estruturais da micela. Por isso, é o parâmetro mais utilizado quando se quer estudar o efeito de alterações na estrutura do monômero sobre a micela. Isto pode ser feito porque a CMC é função do número de átomos da cadeia hidrofóbica do detergente, da estrutura da porção polar da molécula e da natureza do contra-íon. Além disso, reflete o efeito de aditivos polares e hidrofóbicos sobre a estrutura da micela.

A CMC diminui com o aumento da cadeia hidrofóbica do surfactante, obedecendo a relação

$$\log \text{CMC} = A - Bn \quad (\text{Eq. 1})$$

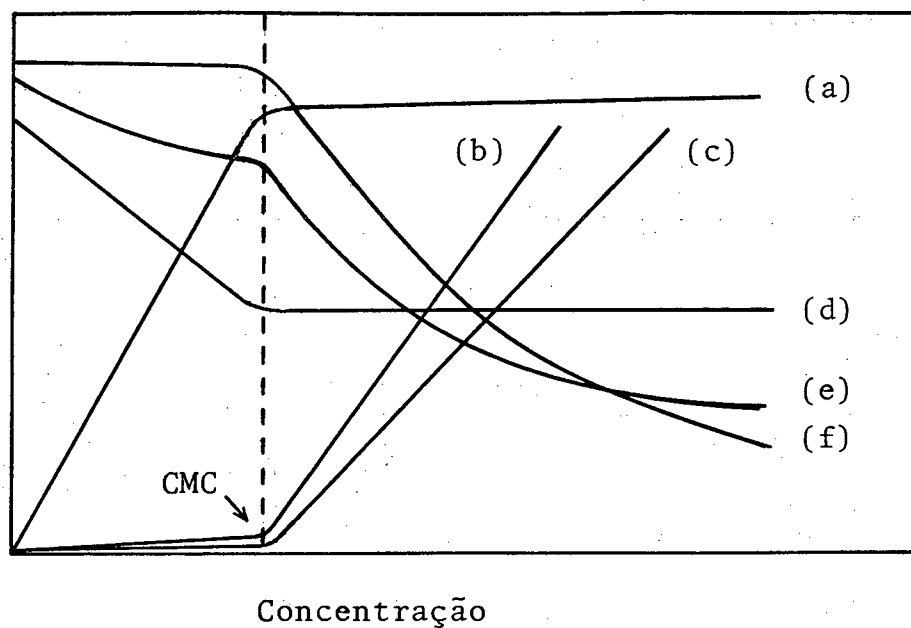


FIGURA 1 -

Efeito de algumas propriedades físicas em função da concentração de detergente.

(a) pressão osmótica, (b) turbidez, (c) solubilização, (d) tensão superficial, (e) condutância equivalente e (f) difusão.

onde n é o número de carbonos do detergente e A e B são constantes dentro de uma série relacionada⁸. Esta relação é independente da carga da porção polar do detergente.

A presença de grupos polares adicionais, duplas ligações e cadeias laterais, tendem a aumentar a CMC. A adição de eletrólitos fortes a surfactantes iônicos reduz a CMC; no entanto, sobre surfactantes não-iônicos o efeito é pouco importante. A CMC pode sofrer alterações com o tipo de soluto, por exemplo, a CMC de surfactantes não polares é influenciada com a temperatura, pressão e pelos substratos adicionados¹².

1.4.2 - NÚMERO DE AGREGAÇÃO

O tamanho e a geometria das micelas são determinadas pelo número de agregação $(N)^{3,13}$ que, para surfactantes em soluções aquosas, normalmente varia entre 50 e 150 monômeros. Os métodos para determinar o número de agregação incluem medidas de espalhamento da luz, difusão, viscosidade, velocidade de sedimentação, ultrafiltração e RMN³.

De forma semelhante à concentração micelar crítica, o número de agregação é afetado por vários fatores, tais como: comprimento da cadeia hidrocarbônica, natureza de grupo polar, força iônica e temperatura^{13,14}.

1.4.3 - ESTRUTURA, FORMA E TAMANHO

Apesar dos trabalhos relatados na literatura não apresentarem uniformidade quanto a forma das micelas¹³, acredita-se que ela muda drasticamente com o aumento da concentração de detergente. Em concentrações de detergentes pouco acima da CMC a forma das micelas pode ser considerada aproximadamente esférica³. Na falta de dados preciosos que impliquem na determinação inequívoca da forma das micelas apresenta-se aqui o modelo de micelas esféricas.

A estrutura de agregados esféricos pode ser esquematizada como mostrado na Figura 2, onde a micela é composta de:

Fase
aquosa

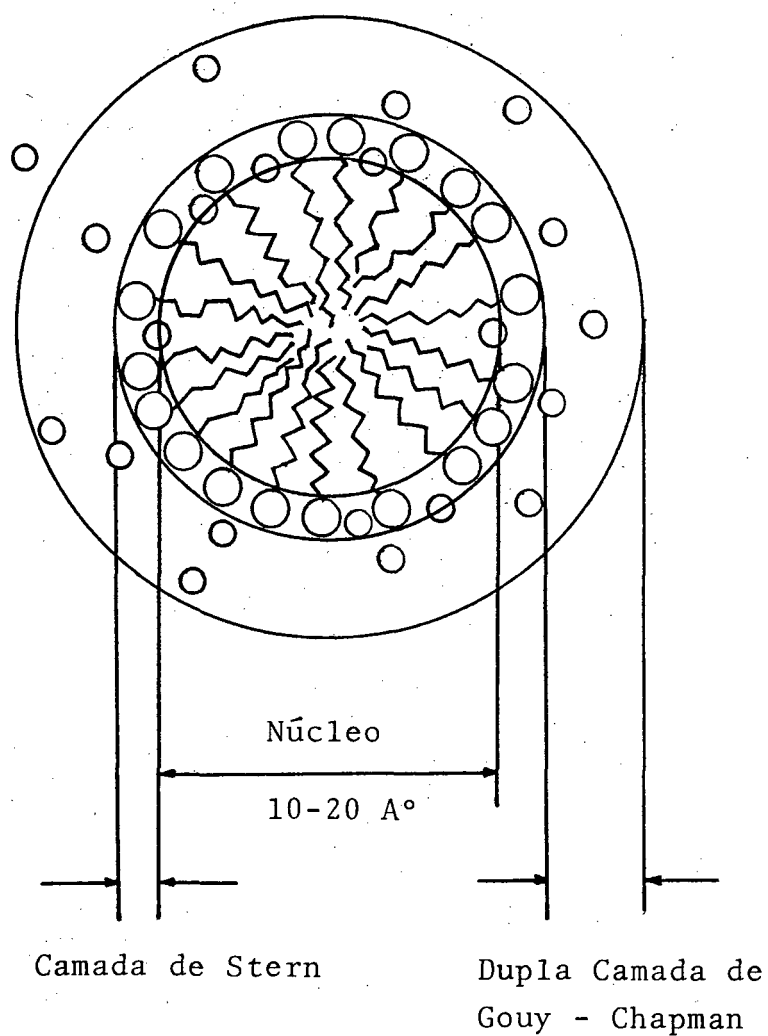


FIGURA 2 - Corte transversal da micela esférica.

- ~~~~ Monómeros do anfifílico
- Contra-íon

- Uma região constituída pelas cadeias alquílicas do detergente, formando um núcleo esférico cujo raio, pelas dimensões da cadeia, pode ser estimado em 10 a 28 Å^{3,15}. Dados de ressonância magnética nuclear¹⁶ e ressonância paramagnética eletrônica¹⁷ mostraram que o interior das micelas têm uma viscosidade entre 8,3 a 50 cp, semelhante a líquidos parafínicos.

- A seguir define-se a camada de Stern¹⁸, região na qual encontra-se a parte hidrofílica do composto anfifílico, isto é, os contra-íons estão ligados nesta região, juntamente com água de hidratação. A definição desta camada, assim como as propriedades geométricas da mesma são dependentes do modelo escolhido. No modelo mais recente que sugere a micela em forma de "Cachos de Uva"¹⁹, não é possível definir-se fisicamente tal região, porém, a existência da mesma é indiscutível, sendo a largura da camada estimada em cerca de 8 Å^{20,21}.

- Após a camada de Stern temos a dupla camada difusa de Gouy-Chapman^{22,23}. Nesta encontram-se os contra-íons livres. O número e a organização destes íons obedecem, segundo o modelo de Gouy-Chapman Maclaughlin, a uma distribuição do tipo Poisson-Boltzmann²⁴⁻²⁶.

Quando a concentração de detergente é muito maior que a CMC, a micela adquire uma forma alongada chegando a estruturas cilíndricas. A concentração onde esta mudança ocorre é chamada segunda CMC. A concentrações maiores pode-se formar um número muito grande de diferentes estruturas e, finalmente, em condições em que a quantidade de água é pequena e a concentração de aditivo não polar é grande, pode-se formar micelas reversas.³

Outro parâmetro que caracteriza as micelas iônicas é o grau de ionização (α), definido por:

$$\alpha = \frac{\text{Concentração de contra-íons livres} - \text{CMC}}{\text{Concentração total de contra-íons} - \text{CMC}}$$

Existe na literatura um estudo exaustivo sobre o efeito de alterações na estrutura do surfactante sobre o grau de ionização da micela²⁷. Há uma discrepância bastante grande entre os valores de α para um determinado surfactante quando este dado é obtido por diferentes métodos. Isto acontece porque o grau de ionização da micela é um fenômeno físico experimental difícil de definir e métodos diferentes são provavelmente, sensíveis a diferentes aspectos do fenômeno.

Comparando-se dados obtidos por um mesmo método observa-se que o aumento da cadeia hidrofóbica do detergente leva à uma diminuição de α ²⁸. Isto ocorre porque com o aumento da cadeia do detergente, o volume da micela aumenta mais do que a área de superfície e, concomitantemente, ocorre um aumento no número de agregação. Este aumento na densidade de grupos carregados na superfície da micela tem como consequência a diminuição de α , o que mantém a estabilidade do agregado. A estrutura da porção polar do detergente e natureza do contra-íon altera também o grau de ionização. Quanto maior a cabeça polar do surfactante, menor o número de contra-íons ligados a micela²⁹.

O aumento do raio iônico do contra-íon hidrofílico leva a uma diminuição de α . Para contra-íons que possuem cadeia hidrofóbica (amínicas alifáticas), o aumento da cadeia hidrocarbônica leva também à diminuição radical do grau de ionização^{30,31}.

Os dados apresentados até agora dão uma idéia das propriedades das micelas em solução aquosa. Entretanto, os estudos sobre efeito de detergente em reações químicas são realizadas em condições nas quais ao meio de reação se adicionam, além do detergente e substratos, sais e, às vezes, solventes orgânicos. Estes aditivos podem alterar significativamente as propriedades da micela³. Mesmo os substratos modificam estas propriedades quando sua concentração é comparável a das micelas. Por isso, antes de discutir o efeito de detergente sobre velocidade de reações, será feito um apanhado geral

sobre as alterações provocadas por aditivos iônicos e não iônicos sobre os parâmetros micelares já citados.

1.4.4 - EFEITO DE ADITIVOS NOS PARÂMETROS MICELARES

A CMC, o número de agregação e a forma das micelas estão diretamente relacionadas com a estrutura molecular do detergente. Foi observado que a estrutura micelar pode ser substancialmente modificada pela ação de compostos orgânicos e eletrólitos³²⁻³⁴. LARSEN e colaboradores³² observaram que estas modificações afetam consideravelmente as propriedades catalíticas de sistemas micelares. LINDBLON e colaboradores³³ observaram que compostos orgânicos induzem transição da forma esférica para a forma alongada, enquanto KALYANASUNDARAM e colaboradores³⁴ observaram a mesma transição induzida por eletrólitos. As modificações na estrutura micelar causadas por agentes adicionados têm sido ultimamente objeto de muito estudo, e a implicação mais importante destas modificações está relacionada com as propriedades catalíticas observadas em alguns sistemas micelares^{3,7}.

A adição de sais em sistemas micelares provoca alteração de quase todos os parâmetros já mencionados. O aumento da concentração de sais leva a uma diminuição da CMC e a um aumento do número de agregação^{3,7}.

A força eletrostática de repulsão entre as moléculas de detergente nas micelas é, provavelmente, a mais sensível à concentração de sal e de surfactante. Quanto menor este valor, maior a micela. Aparentemente o aumento do contra-íon na fase aquosa leva ao aumento da blindagem da força repulsiva entre as cabeças do detergente. Em consequência disto o número de agregação aumenta e a forma do agregado se modifica. O efeito de sais sobre o grau de ionização da micela tem recebido muita atenção e os dados existentes a respeito são contraditóri-

os^{35,36}. A importância desta análise é essencial já que o efeito inibitório de sais em reações feitas em presença de detergente tem sido atribuído à diminuição de α . Uma análise cuidadosa da maior parte dos dados da literatura²⁷ sobre efeito de sais em α , indicou que este permanece constante com a adição de sais. Uma explicação provável é que a adição de eletrólitos aumenta simultaneamente o número de agregação e a carga da micela e isto permite que α fique constante.

O efeito de não eletrólitos sobre micelas é mais difícil de ser interpretado. Aditivos hidrofóbicos penetrantes, isto é, os que são solubilizados pela fase micelar, diminuem a CMC enquanto que os aditivos não penetrantes podem aumentar a solubilidade do monômero e, conseqüentemente, aumentar a CMC³⁷.

O efeito de aditivos não penetrantes como o metanol é complexo, e os resultados não são facilmente explicados. O metanol aumenta α e diminui a constante dielétrica, provavelmente alterando a estrutura da água e mudando a solvatação da cabeça do surfactante e do contra-íon na camada de Stern³⁸.

Existem poucos dados sobre o efeito de aditivos hidrofóbicos sobre o número de agregação em concentrações de detergente acima da CMC. Sabe-se, entretanto, que em concentrações altas de surfactante a adição de substâncias hidrofóbicas produz menofases e micelas reversas³.

1.5 - EFEITO DE MICELAS SOBRE A VELOCIDADE DE REAÇÕES QUÍMICAS

Muitos modelos cinéticos foram criados para tentar explicar o efeito de micelas sobre a velocidade de reações químicas. Basicamente são utilizados os modelos desenvolvidos por Romsted³⁹, Bunton⁴⁰⁻⁴², Quina e Chaimovich^{43,44} e o modelo de Poisson-Boltzman desenvolvido por Bunton e Rodenas⁴⁵.

Apresentamos a seguir o modelo de troca iônica de Quina e Chaimovich⁴⁴, nos aspectos mais relevantes para posterior análise.

O modelo possui as seguintes suposições básicas:

i) Existe um equilíbrio de troca entre os íons da superfície da micela (ligados) e os íons de fase aquosa (livres)²⁷.

ii) A velocidade de troca entre os íons é rápida quando comparada à velocidade das reações estudadas em meio micelar⁴⁶.

iii) O grau de ionização (ω) da micela é constante, estando relacionado com o número de contra-íons ligados pela expressão: $m = \bar{n} (1 - \omega)$ (onde $m = n_0$ de contra-íons ligados)⁴⁷⁻⁴⁹.

iv) As atividades das várias espécies iônicas presentes são tratadas em termos de suas concentrações analíticas.

O equilíbrio de troca iônica pode ser representado por



da qual $K_{x/y}$ é dado por

$$K_{x/y} = X_b \cdot Y_f / X_f \cdot Y_b = \bar{X}_b \cdot Y_f / X_f \cdot \bar{Y}_b \quad (\text{Eq. 3})$$

(onde $K_{x/y}$ = coeficiente de seletividade, Y representa o contra-íon original do monômero anfifílico, X o íon adicionado que irá trocar; os índices B e f indicam o íon ligado e livre respectivamente e as barras representam a concentração local das espécies na micela.

As espécies assinaladas com barra na equação 3 representam a concentração local do íon ligado à fase micelar. Este fato é devido à diferença entre as concentrações efetivas e analíticas, uma vez que

ocorre exclusão de volumes. Designando X'_f à concentração efetiva no meio aquoso temos:

$$X'_f = \frac{X_f}{1 - CD \bar{V}_{\text{excluído}}} \quad (\text{Eq. 4})$$

(onde $CD = CT - CMC$, $CT =$ Concentração total de detergente).

Para a fase micelar, designando-se concentração efetiva de \bar{X}_b , temos:

$$\bar{X}_b = X_b / CD \bar{V} \quad (\text{Eq. 5})$$

(onde \bar{V} é o volume efetivo por mol de detergente micelizado.)

Assim, a concentração do contra-íon reativo na fase micelar é controlada pelo fenômeno de troca iônica, mudança de concentração de detergente e sais adicionados.

Estudando-se a reação unimolecular em condições de pseudo-primeira ordem de um substrato iônico univalente S^- , cuja carga é oposta à da micela de D^+Y^- , o tratamento cinético para este caso é dado por:

$$k_{\psi m} = k_m k_S CD + k_w / 1 + K_S CD \quad (\text{Eq. 6})$$

Onde:

$k_{\psi m}$ = Constante de pseudo primeira ordem observada.

k_m = Constante de primeira ordem na fase micelar.

k_w = Constante de primeira ordem na fase aquosa.

K_S = Constante de associação do substrato.

CD = Concentração analítica de detergente micelizado.

Levando-se em consideração este tratamento, os dados cinéti-

cos obtidos neste trabalho serão posteriormente analisados e discutidos.

1.6 - POLARIDADE DO MEIO MICELAR

O efeito de micelas sobre a velocidade de reação é considerado semelhante ao efeito de solvente. A medida que o substrato é incorporado na micela pode ocorrer uma redução de energia livre do estado inicial inibindo a velocidade de reação, ou ocorrer então uma estabilização maior do estado de transição em relação ao estado inicial e acelerar a reação. Assim, estes efeitos de inibição ou aceleração da velocidade de reação estão relacionados com a polaridade do sítio de solubilização do substrato na micela.

Menger¹⁹ e Mukerjee⁵⁰ determinaram métodos para estimar a polaridade da superfície da micela ou sítio de solubilização do substrato, fundamentados na comparação do espectro do substrato ligado à micela com o espectro em outros solventes. Sendo a determinação de parâmetros de polaridade por este método extremamente rápida e de boa precisão.

Romsted³⁹ e Mukerjee⁵⁰ encontraram os valores de 30-40 para a constante dielétrica da superfície de micelas iônicas e para várias micelas o valor de Z de Kosower é aproximadamente 85 Kcal/mol, valor este comparável ao metanol (83,6 Kcal/mol). Comparando-se as escalas Z e Y (Tabela I) para uma mistura metanol água foi sugerido⁵¹ que Y para a superfície micelar é aproximadamente -1 .

Zachariasse e colaboradores⁵² determinaram os valores de E_T (30) para micelas de CTAB, SDS e Brij-35 como sendo 53,4, 57,5 e 52,8 Kcal/mol respectivamente. Estes valores de E_T (30) para micelas positivas, negativas e neutras são indicativos de que a polaridade do sítio de solubilização do 2,2-difenil (2,4,6-trifenilpiridínio) fenolato é muito parecida com misturas de solventes etanol/água ou metanol/água.⁵³⁻⁵⁵

Tabela I - Valores de Y, Z e E_T para alguns solventes (March, 1985).

Solventes	Y	Z (Kcal/mol)	E _T (Kcal/mol)
H ₂ O	3,5	94,6	63,1
(CF ₃) ₂ CHOH			69,3
HCOOH	2,1		
H ₂ O-EtOH (1:1)	1,7	90,0	55,6
CF ₃ CH ₂ OH	1,0		59,5
HCONH ₂	0,6	83,3	56,6
80% EtOH	0,0	84,8	53,7
MeOH	- 1,1	83,6	55,5
AcOH	- 1,6	79,2	51,7
EtOH	- 2,0	79,6	51,9
90% dioxano	- 2,0	76,7	46,7
iso-PrOH	- 2,7	76,3	48,6
95% acetona	- 2,8	72,9	48,3
t-BuOH	- 3,3	71,3	43,9
MeCN		71,3	46,0
Me ₂ SO		71,1	45,0
HCONMe ₂		68,5	43,8
Acetona		65,7	42,2
Piridina		64,0	40,2
CHCl ₃		63,2	39,1
PhCl			37,5
THF			37,4
Dioxano			36,0
Et ₂ O			34,6
C ₆ H ₆			34,8
CCl ₄			33,6
n-Hexano			33,1

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

2. - MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 - REAGENTES

Os compostos utilizados eram em sua maioria de pureza analítica. Os compostos benzeno, tolueno e anisol eram todos da Merck.

O clorobenzeno usado era da Aldrich Chemical Company. O composto p-nitrobenzaldeído foi sintetizado em nosso laboratório⁵⁶.

O brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr), fornecido pela Aldrich Company, foi purificado através de recristalizações sucessivas em acetona/etanol (80/20 e seco a vácuo)⁵⁷. O cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl), foi preparado e purificado conforme descrito por Sepulveda⁵⁸. O dodecilsulfato de sódio (SDS) usado foi purificado mediante três recristalizações em etanol.

O hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH) foi obtido usando-se uma resina de troca iônica (Ionenaustaucher III-Merck). A resina foi lavada em soluções concentradas de hidróxido de potássio (Merck) até que uma alíquota coletada não mais precipitasse brometo em soluções de nitrato de prata e ácido nítrico. Logo após a coluna foi lavada com água bidestilada até pH 7.

Uma solução de CTABr 0,2 N foi preparada e passada lentamente pela coluna e volumes de 50 ml foram coletados e testados com nitrato de prata e ácido nítrico. A concentração do CTAOH assim obtido foi determinada titulando-se uma amostra de detergente com uma solução padrão de ácido clorídrico (tritol), usando-se fenolftaleína como indicador, e depois foi guardado em freezer.

A CMC determinada para o SDS, CTABr, CTACl e CTAON foi determinada por tensão superficial, utilizando-se o método do anel; o valor foi de $8,0 \times 10^{-3}$ M, $8,76 \times 10^{-4}$ M, $1,1 \times 10^{-3}$ M e $1,2 \times 10^{-3}$ M, respectivamente e estão de acordo com a literatura^{3,59,60,61}.

A água utilizada nos trabalhos foi destilada, deionizada, fervida e armazenada sob atmosfera de nitrogênio. O álcool etílico utilizado para preparar as soluções estoques dos carbinóis era de procedência Merck.

2.2 - EQUIPAMENTOS

No acompanhamento das reações de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanolis empregou-se cromatografia em camada fina (TLC), utilizando-se placas de 5 x 20 cm em sílica gel 60 GF₂₅₄ adquirida da Merck, eluídas com clorofórmio e tetracloreto de carbono.

Os pontos de fusão foram deteminados em um aparelho de chapa quente tipo KOFFLER.

Os espectros de UV foram determinados com um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-210 A com registrador Shimadzu modelo U-135.

Os espectros de IR foram determinados em etanol usando-se o espectrofotômetro PERKIN-ELMER modelo 457 A.

Os espectros de RMN foram registrados em um aparelho UARIAN-T-S-60 sendo o tetrametilsilano (Me₄Si) utilizado como padrão interno.

Os valores de tensão superficial foram medidos em um tensiômetro FISHER DU NOUY, modelo 20, o qual emprega o método do anel⁶².

As constantes de velocidade observadas foram calculadas usando um método iterativo, com dados armazenados num microcomputador TK-3000 IIe através de uma interfase A/D Microquímica 8/8 AP.

2.3 - MÉTODOS

2.3.1 - PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES

As soluções estoques dos carbinóis foram preparadas em etanol com concentrações aproximadas de 10^{-2} M, e mantidas em freezer.

As soluções estoques de NaOH, com concentrações aproximadas de 1 N foram preparadas por titulações com ácido clorídrico (tritol) 1 M, usando-se fenolftaleína como indicador. A partir desta solução fez-se várias diluições para as concentrações necessárias.

As soluções dos detergentes foram preparadas pesando-se a massa de soluto necessária para o volume de 100 ml de concentração 5×10^{-2} M. A partir desta solução foram feitas diluições para o CTABr, CTACl, CTAOH e SDS numa variação de concentração de 3×10^{-4} e 13×10^{-3} M.

2.4 - OBTENÇÃO DOS DADOS CINÉTICOS

Para as determinações cinéticas de todas as reações, utilizou-se um espectrofotômetro ultra-violeta visível modelo Shimadzu UV-210 A acoplado a um registrador Shimadzu U-135, à temperatura de $40,0 \pm 0,1$ °C.

As velocidades de degradação foram acompanhadas pelo aparecimento dos benzaldeídos correspondentes. Para determinar as constantes de velocidade de primeira ordem (k_V) para as reações de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanolis, colocava-se a solução micelar, 3ml, na cubeta por um tempo previamente determinado para termostatização, e

adicionava-se 25 microlitros de solução estoque do carbinol de concentração aproximadamente 5×10^{-2} M às células de quartzo.

2.5 - PREPARAÇÕES

2.5.1 - 1-FENIL-2,2,2-TRICLOROETANOL

A mistura de cloral anidro (15,5 g, 0,103 mol) em benzeno (100ml) sob agitação mecânica em banho de gelo e sal adicionou-se AlCl_3 (0,020, 0,040 moles) em pequenas porções em aproximadamente 15 minutos. A solução reacional resultante, de coloração vermelho escura, foi guardada em freezer por 24 horas. Em seguida foi lavada com solução de HCl 6 N (100 ml), a fase orgânica separada, neutralizada com NaHCO_3 5% (100 ml) e, por último, lavada várias vezes com água destilada. O solvente foi recuperado por destilação com arraste de vapor, a fase orgânica residual foi extraída com éter etílico e o produto concentrado por evaporação em rotavapor. A purificação do produto fez-se por destilação à pressão reduzida, fornecendo 80% de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol⁶³.

P.E = 110 - 114 °C (5mm Hg); P.E. lit.⁶⁴ = 110 - 114 °C (5mm Hg)

I.U. (filme), ν : 3440,3067,3035,1605,1460,820,777, 747 e 700 cm^{-1} .

U.U. (etanol), λ máx.: 257nm, 263nm, 250nm e 270nm.

R.M.N. (CDCl_3), δ : 3,22 (1H,s); 5,18 (1H,s) e 7,30-7,62 (5H,m).

2.5.2 - 1-(p-METILFENIL)-2,2,2-TRICLOROETANOL

Preparado segundo o procedimento acima, usando-se 10 ml de cloral anidro (15,5; 0,103 mol) com excesso de tolueno (100 ml), com rendimento de 80%.

P.E = 125 - 130 °C (5mm); P.E. lit.⁶⁴ = 125 - 131 °C (5mm)

I.U. (filme), ν : 3450,3036,1615,1518,868,795, 766, 738 e 718 cm^{-1} .

U.U. (etanol), λ máx.: 262,5 e 254nm.

R.M.N. (CDCl_3), δ : 2,40 (3H,t); 3,58 (1H,s), 5,10 (1H,s); 7,20 (2H,d) e 7,50 (2H,d).

2.5.3 - 1-(p-METOXIFENIL)-2,2,2-TRICLOROETANOL

Preparado segundo o procedimento acima, usando-se cloral anidro (15,5; 0,103 mol) com excesso de anisol (100 ml); rendimento de 60%. O carbinol cristalizou apds alguns dias em dessecador.

P.F = 50 - 51 °C;

P.F. lit.⁶⁵ = 55 - 56 °C

I.U. (KBr), ν : 3300, 2000, 1660, 1240, 800 e 740 cm^{-1} .

U.U. (etanol), λ máx.: 270 e 278nm.

R.M.N. (CDCl_3), δ : 3,20 (3H,s); 5,20 (1H,d), 3,65 (1H,d); 6,85 (2H,d) e 7,50 (2H,d).

2.5.4 - 1-(p-CLOROFENIL)-2,2,2-TRICLOROETANOL

Preparado através do mesmo procedimento acima, usando-se 10 ml de cloral anidro (15,5; 0,103 mol) com excesso de p-cloro benzeno (10ml). O rendimento foi de 60%.

P.E = 140 - 145 °C (5nm);

P.E. lit.⁶⁶ = 128 - 132 °C (1nm)

I.U. (filme), ν : 3460, 3075, 1592, 1495, 1092, 820, 773 e 715 cm^{-1} .

U.U. (etanol), λ máx.: 232,5 e 253nm.

2.5.5 - 1-(p-NITROFENIL)-2,2,2-TRICLOROETANOL

Ácido tricloroacético foi adicionado (2,4 g / 0,015 mol) com agitação a uma solução de p-nitrobenzaldeído (1,5 g / 0,01 mol) em DMSO (50 ml).

A reação é feita aproximadamente em 50 min à temperatura ambiente, depois a solução foi adicionada em água e gelo (400 cm^3), a mistura foi extraída com éter, e o extrato etéreo foi lavado sucessivamente com solução de bicarbonato de sódio 5%, depois com água e seco com sulfato de magnésio. Após a evaporação do éter, o produto foi

recristalizado em n-heptano, obtendo-se 50% de rendimento⁶⁷.

P.F = 107 - 108 °C;

P.F. lit.⁶⁸ = 109 °C

I.U. (KBr), ν : 3440, 1600, 1510, 1340, 870 cm^{-1} (Figura 3)

U.V. (etanol), λ máx.: 275nm.

R.M.N. (CDCl_3), δ : 3,55 (1H,s); 5,35 (1H,s), 7,82 (2H,d) e 8,25 (2H,d)

(Figura 4).

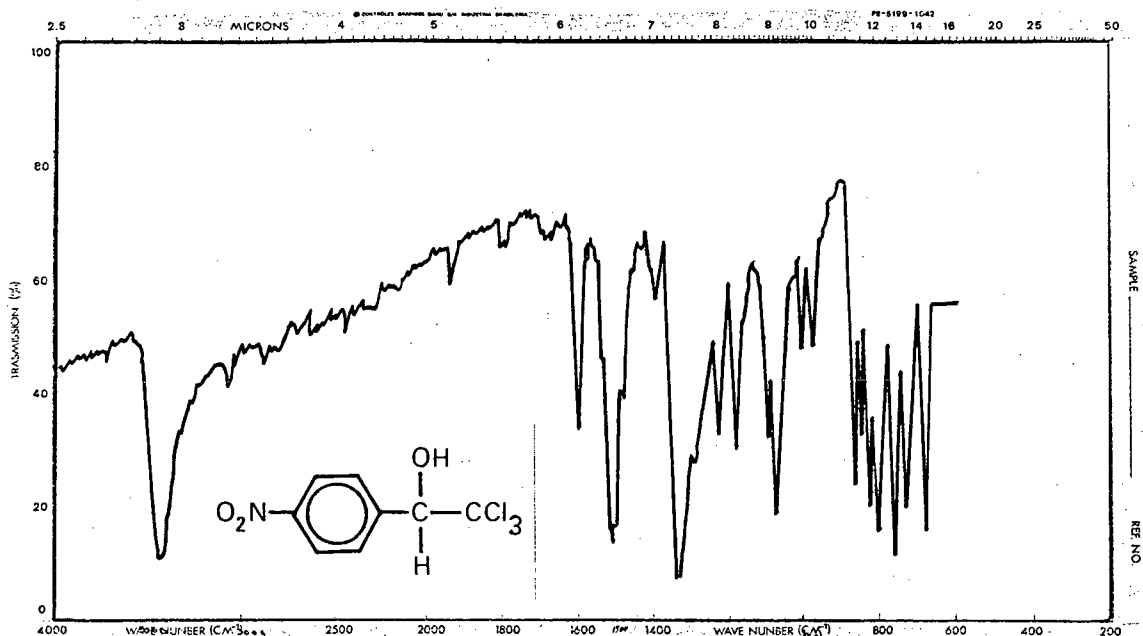


FIGURA 3 - Espectro de absorção no infra-vermelho do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol em KBr.

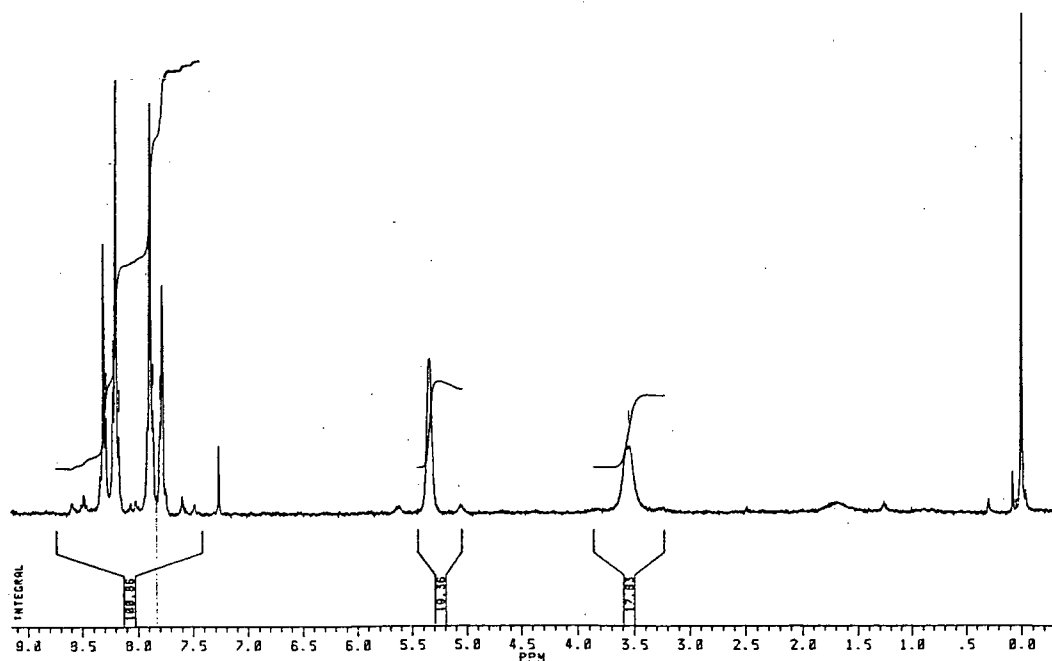


FIGURA 4 - Espectro de ressonância nuclear magnética (CDCl₃) do composto 1-(p-nitrofenil)-2,2,2-tricloroetanol.

CAPÍTULO III

3. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação de decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis (1) foi acompanhada em soluções aquosas de NaOH a uma temperatura de 40°C na ausência e na presença de micelas de CTAX (onde X = Br, Cl e OH) .

3.1 - NA AUSÊNCIA DE DETERGENTE

A velocidade de formação dos benzaldeídos (2) a partir dos carbíndis (1), na ausência de micelas, aumenta com o aumento da concentração de hidróxido, alcançando um patamar a altas concentrações¹ (Tabela II). O comportamento cinético apresentado em meio aquoso é compatível com um mecanismo (E1cB)_R.

A constante de velocidade é função da concentração de hidróxido em baixas concentrações. À medida que $[OH^-]$ aumenta forma-se cada vez mais alcóxido até o ponto em que praticamente todo o carbinol (1) está sob a forma de alcoolato. Nesta região a constante de velocidade tende a um valor constante e independe da $[OH^-]$.

3.1.1 - RELAÇÃO ENTRE AS CONSTANTES CINÉTICAS

A equação (7) derivada do esquema (1), descreve as constantes de pseudo-primeira ordem k_p para a formação dos benzaldeídos a partir do alcóxido em termos da constante de equilíbrio K^w e da constante de velocidade k_w .

Tabela II – Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-amil-2,2,2-tricloroetandis em água, a 40°C, em função da concentração de hidróxido.

[OH ⁻] x 10 ³	10 ⁴ x k _ψ , s ⁻¹				
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)	(1e)
5	8,53	9,08	12,48	7,42	11,1
10	13,85	16,30		12,96	11,7
15			19,70	14,75	
20	19,45			19,96	13,1
30		23,70	27,0	21,20	13,5
40	24,49		30,30		14,0
60	27,66	28,60	35,00	25,82	15,4
80	29,49	32,59	37,00	27,40	16,9
100	30,24	32,59	37,00	28,37	20,0
120	30,65	33,50	37,90	29,10	
140	33,20	35,60	39,10	29,40	
160	33,20	35,65	40,70	29,86	20,2
180	33,40	37,90	41,20	30,12	20,3
200	33,60	38,50	41,80	30,20	20,6

$$k_{\psi} = k_{w} \times K^{w} [\text{OH}^{-}] / 1 + K^{w} [\text{OH}^{-}] \quad (\text{Eq. 7})$$

Esta equação prediz que a baixas concentrações de OH^{-} , quando $K^{w}[\text{OH}^{-}] \ll 1$, $k_{\psi} = k_{w} - K^{w}[\text{OH}^{-}]$, a constante de velocidade é função da concentração de hidróxido. Aumentando a $[\text{OH}^{-}]$, $K^{w}[\text{OH}^{-}] \gg 1$ e $k_{\psi} = k_{w}$, forma-se cada vez mais alcóxido até o ponto, em que praticamente todo o carbinol (1) está sob a forma de alcoolato. Nessa região a constante de velocidade tende a um valor constante e independe da concentração de OH^{-} .

Os dados experimentais obtidos, mostraram um comportamento semelhante para todos os carbinóis estudados. A equação 7 foi usada em conjunto com os dados experimentais para gerar curvas tédricas, estimando-se assim valores de K^{w} e k_{w} dos 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis. Os limites de confiabilidade com margem de 90 % para os valores assim estimados foram obtidos através de gráficos lineares $1/k_{\psi}$ versus $1/[\text{OH}^{-}]$, os quais fornecem coeficientes lineares e angulares iguais a $1/k_{w}$ e $1/k_{w} - K^{w}$, respectivamente. Os valores de K^{w} e k_{w} obtidos através deste procedimento estão na Tabela III.

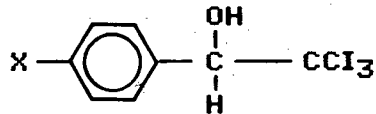
3.1.2 - CORRELAÇÃO DE HAMMETT EM MEIO AQUOSO

As constantes de substituintes de Hammett e os valores de k_{w} obtidos em meio aquoso estão relacionados na Tabela III. A figura 5 mostra a boa correlação ($r=0,999$) obtida quando se graficam os valores de $\log k_{w}$ versus σ° . O valor de ρ_{w} calculado foi de $-0,50$.

Verificou-se que substituintes doadores de elétrons aceleram a etapa determinante (constante limite), conforme pode ser observado

pelos valores de k_w na Tabela III. A velocidade de decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (1) é aumentada com substituintes eletrodoadores, por exemplo: a constante de velocidade k_w do composto (1) (X = p-metoxi) é aproximadamente 2,5 vezes maior do que o composto (1) (X = p-nitro).

Tabela III – Constantes limites k_w de velocidade e K^w de equilíbrio correspondentes aos 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis (1) em função das constantes de substituintes σ^o , em água a 40°C.

	$k_w \times 10^4, s^{-1}$	$\log k_w$	σ^o	K^w, M^{-1}
X-CH ₃ O	44,0 ± 0,2	2,36	-0,12	84 ± 7
X-CH ₃	37,0 ± 0,2	2,41	-0,15	66 ± 7
X-H	35,0 ± 0,3	2,45	0	68 ± 8
X-Cl	30,0 ± 0,3	2,52	0,23	103 ± 8
X-NO ₂	15,0 ± 0,5	2,80	0,82	250 ± 20

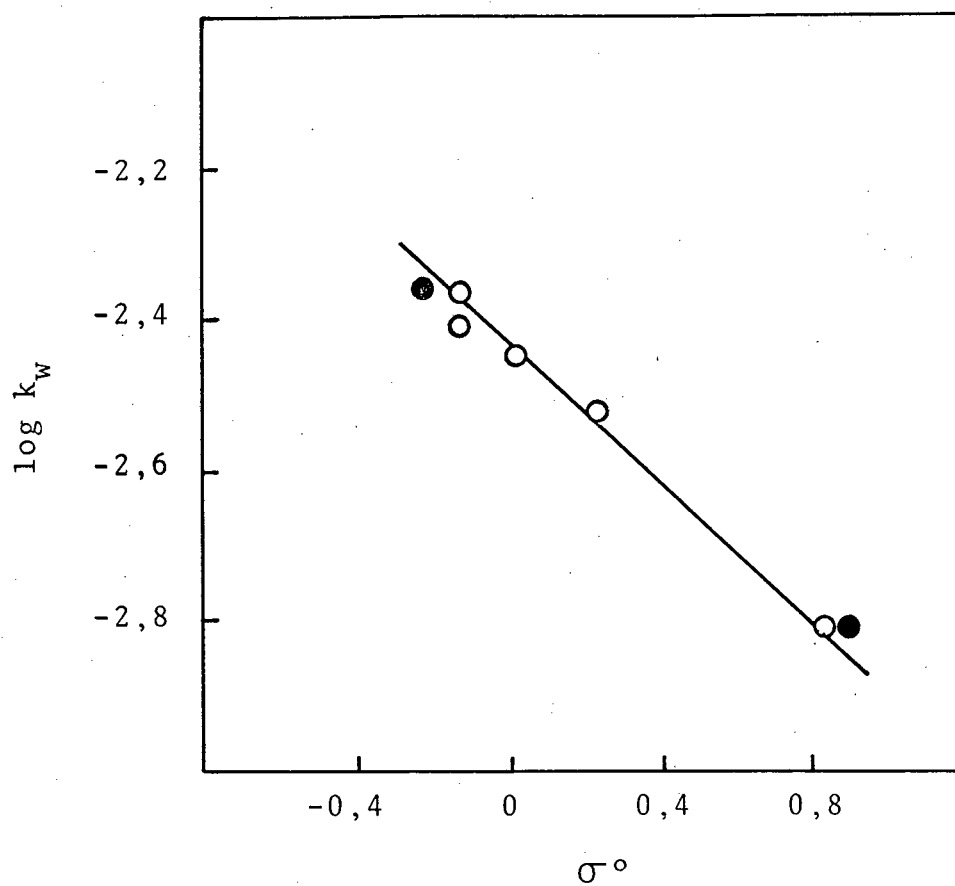


Figura 5 -

Correlação de Hammett para a decomposição de (1) em meio aquoso básico a 40°C.

Os círculos cheios correspondem a valores de ρ .

3.2 - DETERGENTES CATIONICOS

3.2.1 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HIDRÓXIDO

A decomposição de (1) na presença de detergentes resultou na formação dos benzaldeídos correspondentes (2) e clorofórmio, identificados através dos espectros UV e da análise cromatográfica respectivamente (Figura 6).

Os dados da Tabela IV para a reação de decomposição na presença de micelas de CTABr mostra que variando-se a concentração de base pode-se constatar que a constante de velocidade de reação é influenciada pela concentração de detergente. A constante de velocidade aumenta com o aumento da concentração de íon hidróxido na presença de micelas até um patamar. Estas observações mostram que o substrato é incorporado no interior da micela⁶⁹.

Comportamento similar é verificado para os detergentes catiônicos CTACl e CTAOH, (Tabelas V e VI) (Figura 7). Este resultado é análogo ao da reação na ausência de micelas de CTAX.

Dos valores de k_p no patamar (Tabela VII) para os diferentes carbindis e detergentes estudados, a 40°C, pode-se estimar um fator inibitório aproximado de 3,5 vezes para o CTABr, de 3 vezes para o CTACl e de 2,5 vezes para o CTAOH comparativamente à reação em água.

A maior eficiência do detergente CTACl em relação a CTABr pode ser explicado considerando que a troca iônica $^{-}OH/Cl^{-}$, é mais eficiente do que a troca $^{-}OH/Br^{-}$ ⁷⁰. A mesma reação na presença de CTAOH apresenta uma menor inibição em relação aos detergentes CTABr e CTACl e pode ser explicado devido o contra-íon ser o próprio íon reativo⁷¹.

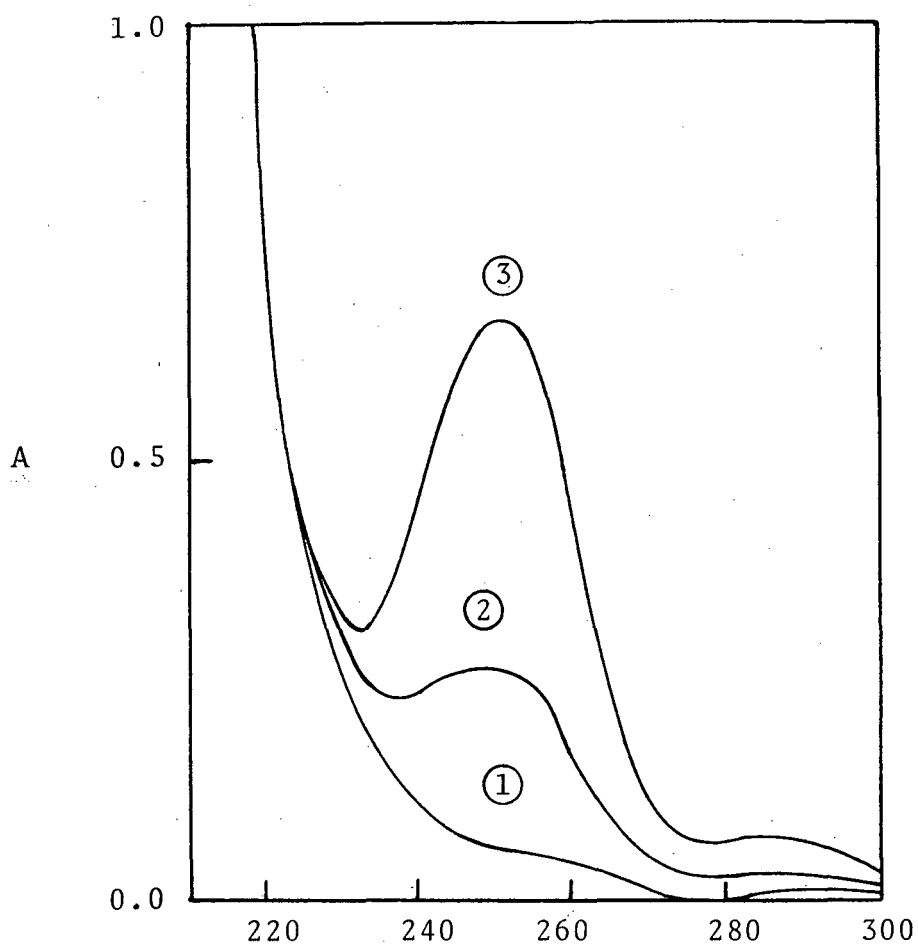


Figura 6 -

Formação de benzaldeídos a partir do 1-fenil-2.2.2-tricloroetanol ($3,20 \times 10^{-4} M$) em solução de NaOH 0,2M e CTABr $5 \times 10^{-2} M$.
1 tempo zero, 2 após 20 minutos e 3 após 1 hora e 30 minutos.

Tabela IV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-amil-2,2,2-tricloroetandis em presença de CTABr, a 40°C, em função da concentração de hidróxido (a).

[OH ⁻] x 10 ³	10 ⁴ x k _{ps} , s ⁻¹			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
10	6,24	6,34	6,83	4,96
20	7,15	7,62	6,95	5,63
40	7,24		7,30	5,95
60	7,28	8,20	8,60	6,10
80	7,37		9,40	6,21
100	7,54	8,60	11,00	6,29
120	7,64	8,93	11,30	6,62
140	7,78		11,40	6,96
160	7,97	9,13	11,90	7,16
180	8,01	9,52	12,00	7,40
200	8,00	9,93	12,30	7,46
220	8,46	9,95	12,48	7,59
240	8,99	9,98	12,60	7,81

(a) - [CTABr] = 5 x 10⁻² M

Tabela U - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis em presença de CTACl, a 40°C, em função da concentração de hidróxido (a).

[OH ⁻] x 10 ³	10 ⁴ x k _p , s ⁻¹			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
10	6,25	7,11	7,20	5,80
20	6,95	7,52		5,85
40	7,83	8,18	7,90	6,63
60	8,20	8,83	9,21	7,10
80	8,46		10,52	7,44
100	8,66	8,98	11,37	7,73
120	8,84	9,20	12,60	7,95
140	8,98	9,96	13,62	8,16
160	9,20	10,13	14,65	8,27
180	9,85	10,41	14,80	8,46
200	10,18	10,75	14,90	8,82
220	10,49	11,20	14,96	8,93
240	10,83	12,48	14,96	8,99

(a) - [CTACl] = 5 x 10⁻² M

Tabela VI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-amil-2,2,2-tricloroetandis em presença de CTAOH, a 40°C, em função da concentração de hidróxido (a).

[OH ⁻] x 10 ³	10 ⁴ x k _ψ , s ⁻¹			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
10	6,96	8,86	9,93	6,90
20	8,65	9,40	10,45	6,92
40	8,90	10,23	12,20	7,95
60	9,35	10,41	13,40	7,99
80	9,95	11,20	15,00	8,20
100	9,54	12,15	16,05	8,65
120	9,82	12,40	16,30	9,14
140	10,20	12,85	16,46	9,21
160	10,60	13,23	16,72	9,36
180	11,20	13,70	16,93	9,71
200	11,60	14,00	17,37	9,84
220	12,40	14,20	17,80	10,00
240	12,86	14,25		10,20

(a) - [CTAOH] = 5 x 10⁻² M

Tabela VII - Valores de k_{ψ} no patamar para os diferentes 1-amil-2,2,2-tricloroetanóis e detergentes a 40°C.

	$10^4 \times k_{\psi}, s^{-1}$			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
H ₂ O	33,60	38,50	41,80	30,20
H ₂ O/CTABr	8,99	9,98	12,60	7,81
H ₂ O/CTACl	10,83	12,48	14,96	8,99
H ₂ O/CTAOH	12,86	14,25	17,80	10,20
H ₂ O/SDS	25,70			

A constante de velocidade observada e a constante de velocidade de primeira ordem, na solução micelar, estão relacionadas pela seguinte expressão:

$$k_{\psi m} = k_m K_S CD + k_w / 1 + K_S CD \quad (\text{Eq. 8})$$

Considerando que os valores de k_m e k_w dependem da concentração de hidróxido pode-se obter a equação abaixo que permite tratar os dados cinéticos obtidos:

$$k_{\psi m} = \frac{k_m K^m [\text{OH}^-]_m}{1 + K^m [\text{OH}^-]_m} \times \frac{K_S CD}{1 + K_S CD} + \frac{k_w K^w [\text{OH}^-]_w}{1 + K^w [\text{OH}^-]_w} \times \frac{1}{1 + K_S CD} \quad (\text{Eq. 9})$$

Onde K_S é a constante de associação do substrato; CD é a concentração de detergente formando micelas; k_m constante de velocidade de primeira ordem em meio micelar; K^m constante de equilíbrio em meio micelar; k_w é a constante de primeira ordem em meio aquoso; K^w é a constante de equilíbrio em meio aquoso; $[\text{OH}^-]_w$ é a concentração de íon hidróxido em meio aquoso e $[\text{OH}^-]_m$ é a concentração analítica de íon hidróxido ligado à micela.

Quando os detergentes usados foram CTABr e CTACl usou-se o formalismo de troca iônica, na forma proposta por Quina e Chaimovich⁴³, para calcular os valores de $[\text{OH}^-]_m$.

Para CTAOH, onde o contra-íon do detergente é o íon reativo, usa-se o modelo de pseudo-fase para o cálculo da $[\text{OH}^-]_m$ através de um equilíbrio de absorção tipo Langmuir:

$$K_{OH} = [\text{OH}^-]_m / [\text{OH}^-]_t - [\text{OH}^-]_m \times CD - [\text{OH}^-]_m \quad (\text{Eq. 10})$$

O cálculo de $[\text{OH}^-]_m$ conduz a uma equação de segundo grau do tipo

$$K_{OH} [\text{OH}^-]_m^2 - [\text{OH}^-]_m (K_{OH} CD + K_{OH} [\text{OH}^-]_t + 1) + K_{OH} CD [\text{OH}^-]_t = 0 \quad (\text{Eq. 11})$$

Onde o termo K_{OH} é a constante de ligação de íon hidróxido à superfície micelar.

A equação 10 permite calcular a concentração de íon hidróxido na fase micelar, a partir de :

$$[\text{OH}^-]_m = -B \pm (B^2 - 4.A.C)^{1/2} / 2.A \quad (\text{Eq. 12})$$

onde:

$$A = K_{OH}$$

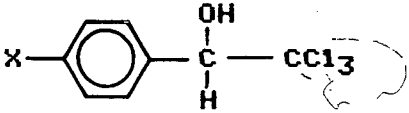
$$B = - (K_{OH} \cdot CD + K_{OH} \cdot [\text{OH}^-]_t + 1)$$

$$C = K_{OH} \cdot CD \cdot [\text{OH}^-]_t$$

Conhecendo-se os valores de $[\text{OH}^-]_m$ é possível calcular o melhor valor de k_m para ajustar os dados experimentais através da equação 9.

A linha contínua mostrada na Figura 7 foi gerada a partir das equações 9 e 10. Os valores dos parâmetros usados para as simulações dos dados das constantes de velocidade de decomposição dos 1-aril-2,2,2-tricloroetânóis em função da concentração de hidróxido, na presença de CTABr, CTACl e CTAOH, estão contidos nas Tabelas VIII - X.

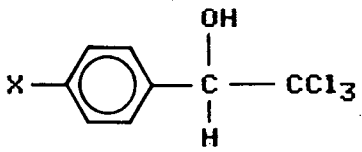
Tabela VIII - Parâmetros micelares estimados para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de hidróxido em CTABr, a 40°C (a).

	$10^4 k_w, s^{-1}$	$10^4 k_m, s^{-1}$	K^w	$K_s^{(b)}$
CH ₃ O	41,2	9,0	84	300
CH ₃	37,9	7,7	66	280
H	33,0	6,7	68	330
Cl	30,12	5,48	104	320

(a) - Constante de troca iônica $K_{x/y} = 0,068$; $U = 0,37$; $\alpha = 0,22$ e assumindo $K^w = K^m$.

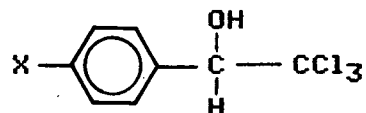
(b) - Constante de associação do substrato.

Tabela IX - Parâmetros micelares estimados para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de hidróxido em CTACl, a 40°C (a).

	$10^4 k_w, s^{-1}$	$10^4 k_m, s^{-1}$	K^w	K_s
CH ₃ O	41,2	10,5	84	200
CH ₃	37,9	7,9	66	250
H	33,0	7,6	68	350
Cl	30,12	6,12	104	280

(a) - Constante de troca iônica $K_{x/y} = 0,20$; $U = 0,33$; $\alpha = 0,37$ e assumindo $K^w = K^m$.

Tabela X - Parâmetros micelares estimados para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanolis em função da concentração de hidróxido em CTAOH, a 40°C (a).

	$10^4 k_w, s^{-1}$	$10^4 k_m, s^{-1}$	K^w	K_s
p-CH ₃ O	41,2	12,4	84	300
p-CH ₃	37,0	9,9	66	220
H	33,0	9,7	68	300
p-Cl	30,12	8,48	104	220

(a) - $\nu = 0,31$; $K_{OH} = 55$ e assumindo $K^w = K^m$.

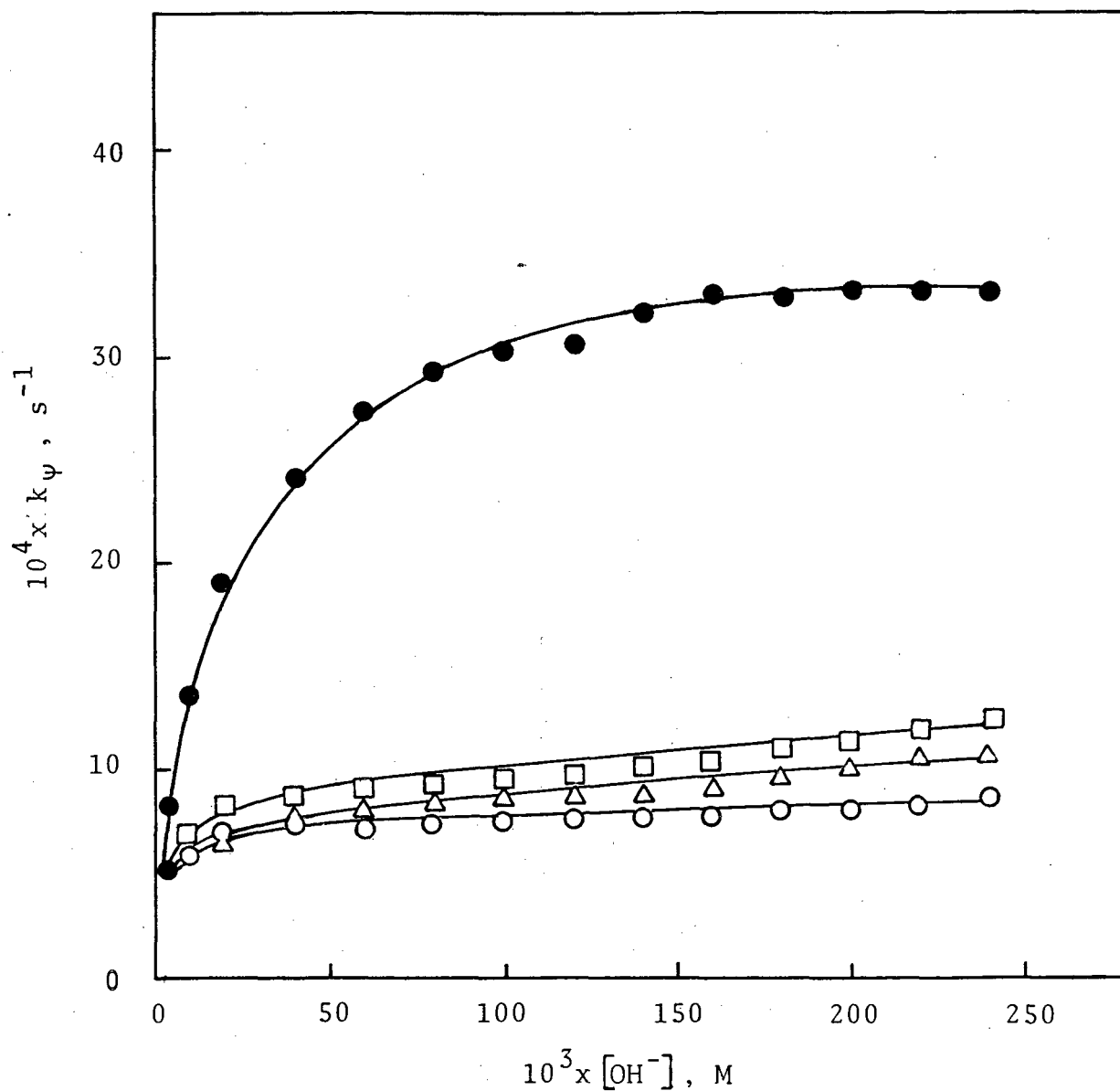


Figura 7 -

Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em função da concentração de hidróxido em água (●), CTAOH (□), CTACl (△) e CTABr (○). As curvas teóricas (—) foram obtidas usando-se as equações 8 e 9.

3.2.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DETERGENTE

Foi observado que a constante de velocidade de formação dos benzaldeídos (2) decresce com o aumento da concentração dos detergentes CTABr, CTACl e CTAOH. Este comportamento cinético é semelhante para todos os carbinóis (1) e está ilustrado nas tabelas (XI, XII e XIII) (Figura 8).

Este resultado pode ser atribuído ao efeito da polaridade do meio sobre a reação de decomposição dos carbinóis (1), como pode ser verificada através da análise dos dados obtidos com 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol (Tabela XIV), (Figura 9); mantendo-se a concentração da base constante e, mudando-se a polaridade do meio, observa-se que a reação é consideravelmente mais lenta em soluções menos polares. Este resultado é consistente com o efeito inibitório observado em micelas catiônicas, considerando que a camada de Stern apresenta uma polaridade microscópica semelhante a de misturas água/etanol^{72,73}.

Tabela XI - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-amil-2,2,2-tricloroetandis em OH^-_{aq} , a 40°C , variando-se a concentração de $\text{CTABr}^{(a)}$.

[CTABr] $\times 10^3$	$10^4 \times k_p, \text{s}^{-1}$			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
0,30	18,21	19,1	26,02	15,41
0,50	13,30	15,40	17,22	12,60
0,70	11,00	11,50	15,87	10,80
0,90	9,90	8,50	13,64	9,51
2,00	6,92	7,95		
3,00	6,72	7,92	12,13	6,15
5,00	6,70	7,90	11,00	6,00
7,00	6,67	7,90	10,80	5,81
9,00	6,70	7,70	10,20	5,63
11,00	6,70	7,70	9,60	5,48
13,00			9,40	
15,00			9,00	

(a) - $[\text{OH}^-] = 120 \times 10^{-3} \text{M}$.

Tabela XII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis em $\text{OH}^-_{\text{aq.}}$, a 40°C , variando-se a concentração de CTACI^(a).

[CTACI] $\times 10^3$	$10^4 \times k_{\psi}, \text{s}^{-1}$			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
0,30	19,60	21,40	28,60	16,37
0,50	15,90	17,86	19,46	13,48
0,70	14,50	14,85	17,90	11,60
0,90	13,70	12,20	15,90	10,53
2,00	10,20	9,76		
3,00	7,98	9,55	13,67	7,63
5,00	7,93	9,23	12,10	7,12
7,00	7,89	8,96	11,20	6,66
9,00	7,84	8,90	10,80	6,42
11,00	7,80	8,82	10,58	6,12
13,00			10,50	

(a) - $[\text{OH}^-] = 120 \times 10^{-3} \text{M}$.

Tabela XIII - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis em OH^-_{aq} , a 40°C , variando-se a concentração de $\text{CTAOH}^{(a)}$.

[CTAOH] $\times 10^3$	$10^4 \times k_{\text{p}}, \text{s}^{-1}$			
	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)
0,3	20,54	23,2	31,3	18,62
0,5	16,20	17,8	22,5	15,42
0,7	15,40	16,2	20,1	14,25
0,9	13,80	15,2	18,3	12,15
2,0	11,36	14,3	17,9	10,96
3,0	10,95	13,2	16,6	10,20
5,0	10,46	12,9	15,3	9,96
7,0	9,94	12,3	14,2	9,84
9,0	9,56	11,7	13,8	8,56
11,0	9,25	11,2	12,9	8,50
13,0	9,23	11,0	12,4	8,48
15,0	9,20			

(a) - $[\text{OH}^-] = 120 \times 10^{-3} \text{M}$.

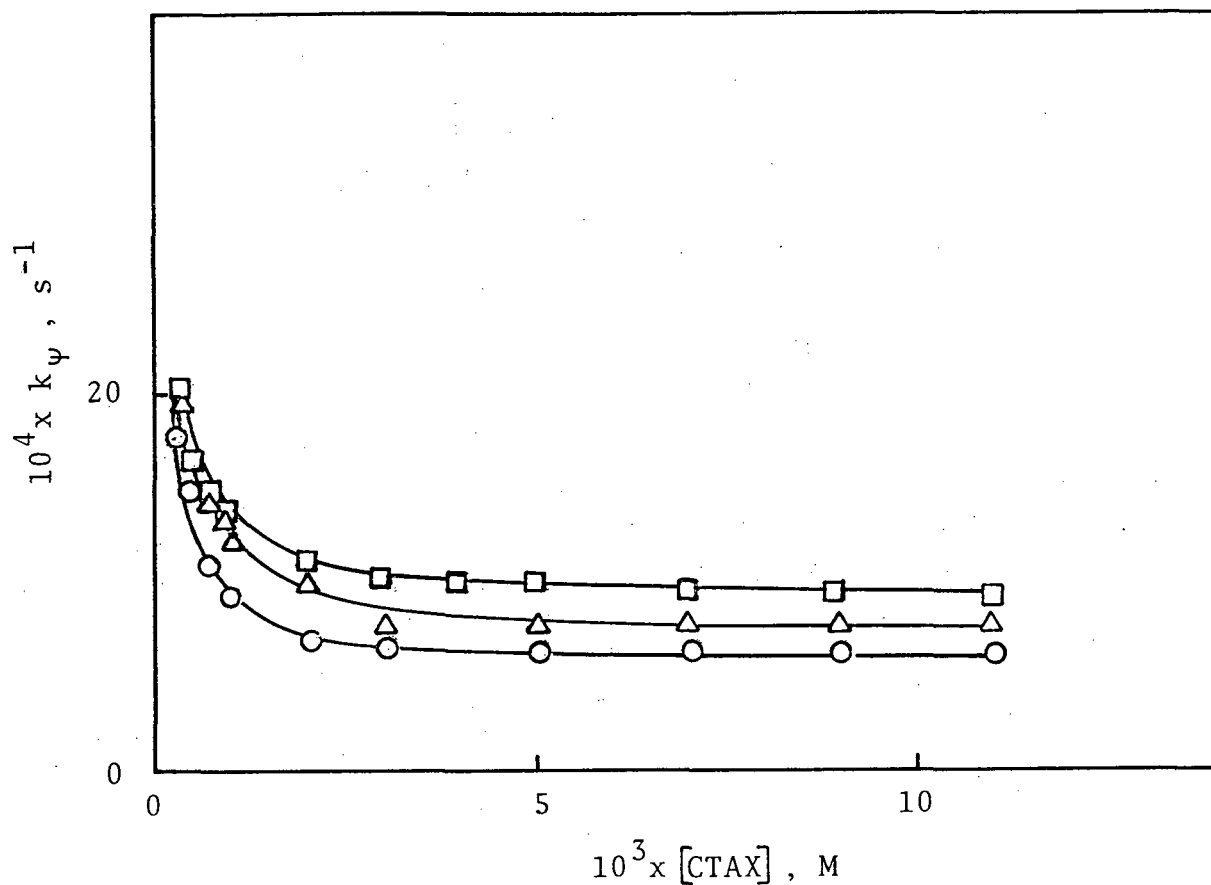


Figura 8 -

Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol na presença de hidróxido, em função da concentração de CTADH (□), CTACl (△) e CTABr (○).

(—) = Curva teórica.

Tabela XIV - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em OH^-_{aq} , a 40°C , em função da concentração de etanol^(a).

% EtOH	$10^4 \times k_{\text{ps}}, \text{s}^{-1}$
0	30,65
10	27,50
20	25,90
30	20,58
40	15,30
50	11,27
60	8,57
70	7,65
80	6,45

(a) - $[\text{OH}^-] = 120 \times 10^{-3} \text{ M}$.

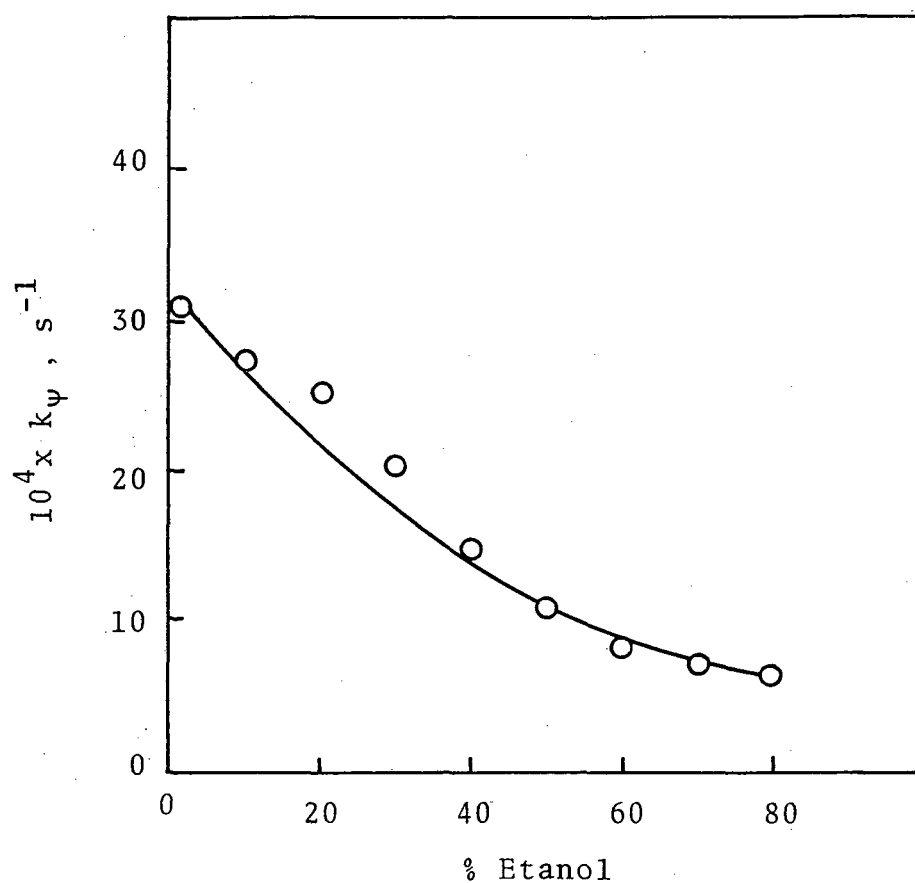


Figura 9 -

Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol com OH^- , a 40°C , em função da concentração de etanol.

(\circ) = Dados experimentais.

Bunton e colaboradores^{74,75} através de estudos espectrais (UV e RMN) sobre o sítio de solubilização e da observação do grande efeito salino sobre a velocidade de reação em meio micelar concluíram que as reações em presença de micelas ocorrem geralmente na camada de Stern. Esses dados espectrais indicam que substratos, principalmente moléculas orgânicas polares, ligam-se à micela e localizam-se num meio de polaridade semelhante a do etanol.

Os resultados significativos obtidos neste trabalho com os detergentes catiônicos (CTABr, CTACl e CTADH), na velocidade de decomposição dos carbinóis (1) evidenciam um efeito do meio sobre a velocidade da reação, que possivelmente pode ser explicado em termos de um efeito combinado, incluindo formação de par iônico que diminui a reatividade do íon alcóxido intermediário.

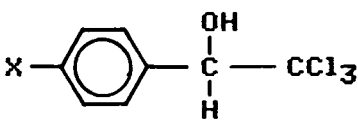
A interação entre as cargas positivas dos grupos amônios quaternários que se encontram na superfície da micela e o carbânio resulta na estabilização deste. Esta interação, com possível formação de par iônico, dificultaria o ataque do par de elétrons do centro carbaniónico sobre o grupo carbonila na etapa determinante da velocidade da reação.

Os dados experimentais, obtidos para a decomposição dos 1-aril-2,2,2-tricloroetanóis em solução micelar, foram tratados usando-se a equação (8) que aplica-se no caso de reações unimoleculares de um substrato iônico univalente, cuja carga é oposta a da micela, em função da concentração de detergente.

Os valores de K_S foram calculados pelo ajuste das curvas tédricas (k_v versus [Detergente]) com os dados experimentais, usando-se o valor de k_m determinado na região de alta concentração de detergente, onde o substrato está totalmente incorporado. Isto é possível porque a equação 8 mostra que quando $K_S C_D \gg 1$ a constante observada depende somente de k_m , sendo assim o ajuste da curva tédrica depende exclusivamente de K_S . Os valores de k_m e K_S determinados segundo a

metodologia acima descrita encontram-se nas tabelas XV, XVI e XVII, sendo que os ajustes das curvas teóricas aos dados experimentais foram excelentes para todos os 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis estudados (Figura 8).

Tabela XV - Valores de k_w , k_m e K_S para a decomposição de 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis em função da concentração de CTABr, a 40°C.

	(a) $10^4 \times k_w, s^{-1}$	(b) $10^4 \times k_m, s^{-1}$	(c) $K_S (M^{-1})$
CH ₃ O	41,80	9,50	5500
CH ₃	39,00	7,70	6500
H	33,20	6,30	6500
Cl	30,12	5,48	6000

(a) - Constantes de velocidade de primeira ordem na fase aquosa sem tampão.

(b) - Constantes de velocidade de primeira ordem na fase micelar através da equação (8).

(c) - Constantes de associação do substrato.

Tabela XVI - Valores de k_w , k_m e K_S para a decomposição de 1-*aryl*-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de CTACl, a 40°C.

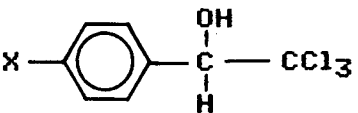
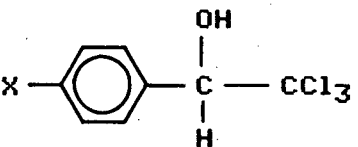
	$10^4 \times k_w, s^{-1}$	$10^4 \times k_m, s^{-1}$	$K_S (M^{-1})$
CH ₃ O	41,80	10,70	5000
CH ₃	39,00	8,40	5500
H	33,20	7,60	5500
Cl	30,12	6,35	5000

Tabela XVII - Valores de k_w , k_m e K_S para a decomposição de 1-*aryl*-2,2,2-tricloroetandis em função da concentração de CTAOH, a 40°C.

	$10^4 \times k_w, s^{-1}$	$10^4 \times k_m, s^{-1}$	$K_S (M^{-1})$
CH ₃ O	41,80	12,4	5000
CH ₃	39,00	11,6	3500
H	33,20	9,54	4500
Cl	30,12	8,92	5000

3.2.2.1 - CORRELAÇÃO DE HAMMETT EM MEIO MICELAR

O efeito eletrônico dos substituintes na reação de decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tricloroetandis na presença de detergentes pode ser observado através dos valores de k_m na tabela XVIII. A velocidade de decomposição é aumentada com substituintes eletrodoadores. Assim a constante de velocidade k_m , do composto (1) com X=p-metoxi é o dobro do que para o composto (1) com X= p-cloro.

O efeito do substituinte na velocidade de decomposição está ilustrado na Figura 10 através do gráfico de Hammett ($\log k_m$ versus σ^0). O gráfico para a série de substratos na presença de CTABr mostra excelente correlação ($r = 0,999$) com σ^0 , e a inclinação da reta fornece o valor de $\rho_m = -0,63$, indicando que a reação apresenta susceptibilidade um pouco maior ao efeito de substituintes eletrodoadores na presença de micelas que em meio aquoso ($\rho_w = -0,5$).

Esta melhor correlação com σ^0 foi prevista por Van der Linden⁷⁶, considerando não haver conjugação entre a cadeia lateral e o substituinte. A ação aceleradora dos substituintes doadores de elétrons sobre a etapa determinante (constante limite), pode ser entendida através das perturbações que afetam a força e a distância da ligação no estado de transição⁷⁷. Portanto, substituintes que doam elétrons ao anel aumentarão a densidade eletrônica do carbono-1 e, portanto, a repulsão entre C-1 e o grupo de saída CCl_3 . Em decorrência disso e de acordo com o postulado de Hammond, a ligação C- CCl_3 no estado de transição será tanto mais curta quanto maior for a doação eletrônica por parte do substituinte, com estados de transição tanto mais próximos dos reagentes. As energias de ativação serão portanto menores quanto mais doadores de elétrons forem os substituintes no anel.

Considerando que não há grande variação nos valores de p obtidos em meio aquoso e micelar e que ambas as séries correlacionam com r^0 deve existir uma semelhança mecanística para decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tricloroetanolis em meio aquoso e micelar.

Tabela XVIII - Constantes de velocidade de decomposição dos 1-aryl-2,2,2-tricloroetanóis substituídos em função das constantes de substituintes σ^o , em CTABr a 40°C.

Substituintes	$k_m \times 10^4, s^{-1}$	$\log k_m$	σ^o
p-CH ₃ O	9,50	3,02	- 0,12
p-Me	7,70	3,11	- 0,15
H	6,30	3,20	0,00
p-NO ₂		3,20	
p-Cl	5,48	3,26	0,23

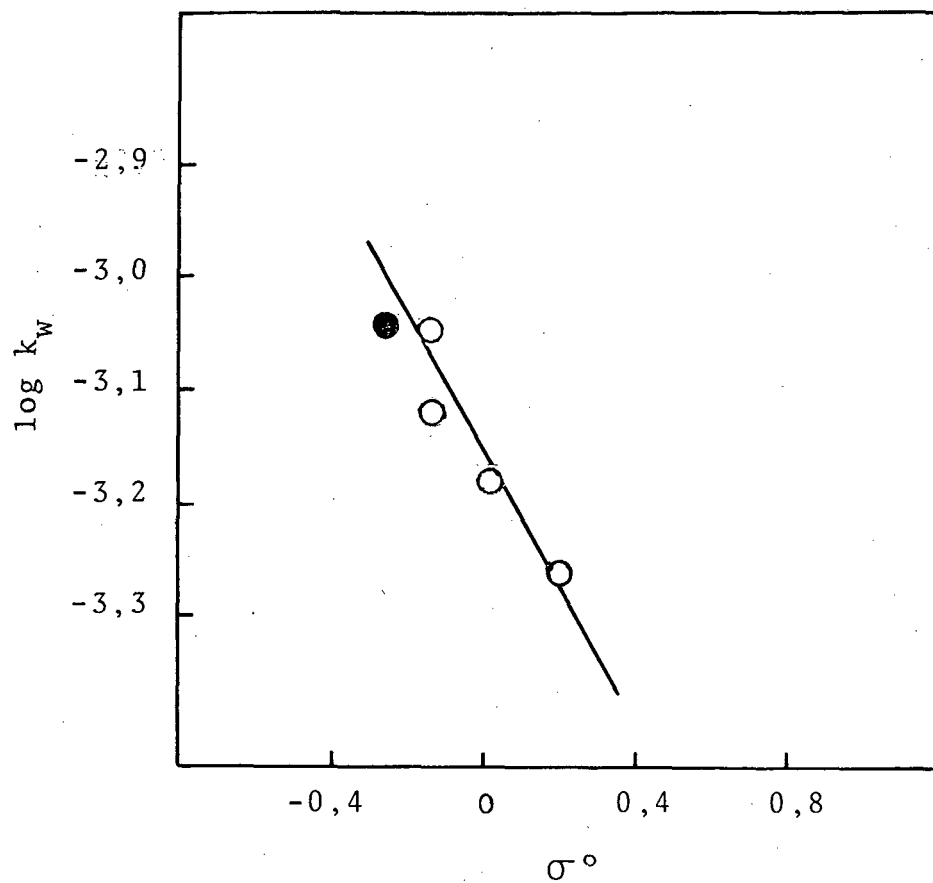


Figura 10 -

Correlação de Hammett para as constantes limites (k_m).

O círculo cheio corresponde ao valor de σ .

3.3 - DETERGENTES ANIÔNICOS

3.3.1 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HÍDRÓXIDO

Estudou-se a decomposição básica de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol na presença de surfactante iônico dodecil sulfato de sódio (SDS) que também produz uma inibição na velocidade de reação.

Os dados da Tabela XIX e da Figura 11 mostram uma inibição em torno de 1,5 vezes com relação a reação em água.

3.3.2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE DETERGENTE

As constantes de velocidade observadas para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol na presença de surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) sofrem inibição com o aumento da concentração do surfactante, Tabela XX e Figura 12. Como as micelas formadas por SDS são do tipo aniônico, observa-se o efeito tipicamente inibitório sobre a velocidade de reação à medida que se aumenta a concentração de surfactante.

Esse efeito inibitório é semelhante aquele observado por Schwingel⁷⁸ no estudo da decomposição oxidativa de 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (Dicofol) em meio alcalino na presença de SDS.

Devido a repulsões eletrostáticas, o íon hidróxido não consegue aproximar-se da camada de Stern, resultando numa concentração de OH^- na fase micelar menor que a $[\text{OH}^-]$ na fase aquosa.

Tabela XIX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol na presença de SDS, a 40°C, em função da concentração de hidróxido (a).

$[\text{OH}^-]$ $\times 10^3$	$10^4 \times k_{\text{ps}}, \text{s}^{-1}$
10	4,15
20	9,10
40	11,98
60	15,82
80	18,75
100	20,06
120	20,60
140	21,93
160	22,81
180	24,30
200	25,20
220	25,70

(a) - $[\text{SDS}] = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$

Tabela XX - Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em OH^-_{aq} , a 40°C , variando-se a concentração de SDS (a).

[SDS] $\times 10^3$	$10^4 \times k_{\text{ps}}, \text{s}^{-1}$
0,3	26,93
0,5	26,58
0,7	26,03
0,9	24,87
1,0	24,38
2,0	22,90
3,0	22,92
5,0	22,70
7,0	21,66
9,0	20,88
11,0	19,53
15,0	17,68
20,0	16,72

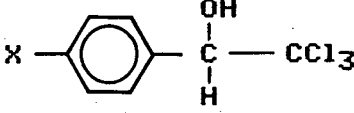
(a) - $[\text{OH}^-] = 120 \times 10^{-3} \text{ M}$

Os dados experimentais obtidos para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em função da concentração de SDS foram tratados usando-se a equação 8.

Para o tratamento cinético considerou-se o valor de k_m determinado experimentalmente na região do máximo, onde o substrato está totalmente incorporado, sendo assim o ajuste do valor máximo dependeu exclusivamente de K_S . Os valores de k_m e K_S obtidos segundo a equação 8 encontra-se na tabela XXI.

A figura 12 mostra a boa concordância entre os dados experimentais e os teóricos obtidos através da equação 8, dando validade à utilização deste modelo.

Tabela XXI - Valores de k_w , k_m e K_S para a decomposição de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em presença de OH^- em função da concentração de SDS, a 40°C .

	$10^4 \times k_w, \text{s}^{-1}$	$10^4 \times k_m, \text{s}^{-1}$	$K_S (\text{M}^{-1})$
H	33,20	16,70	4500

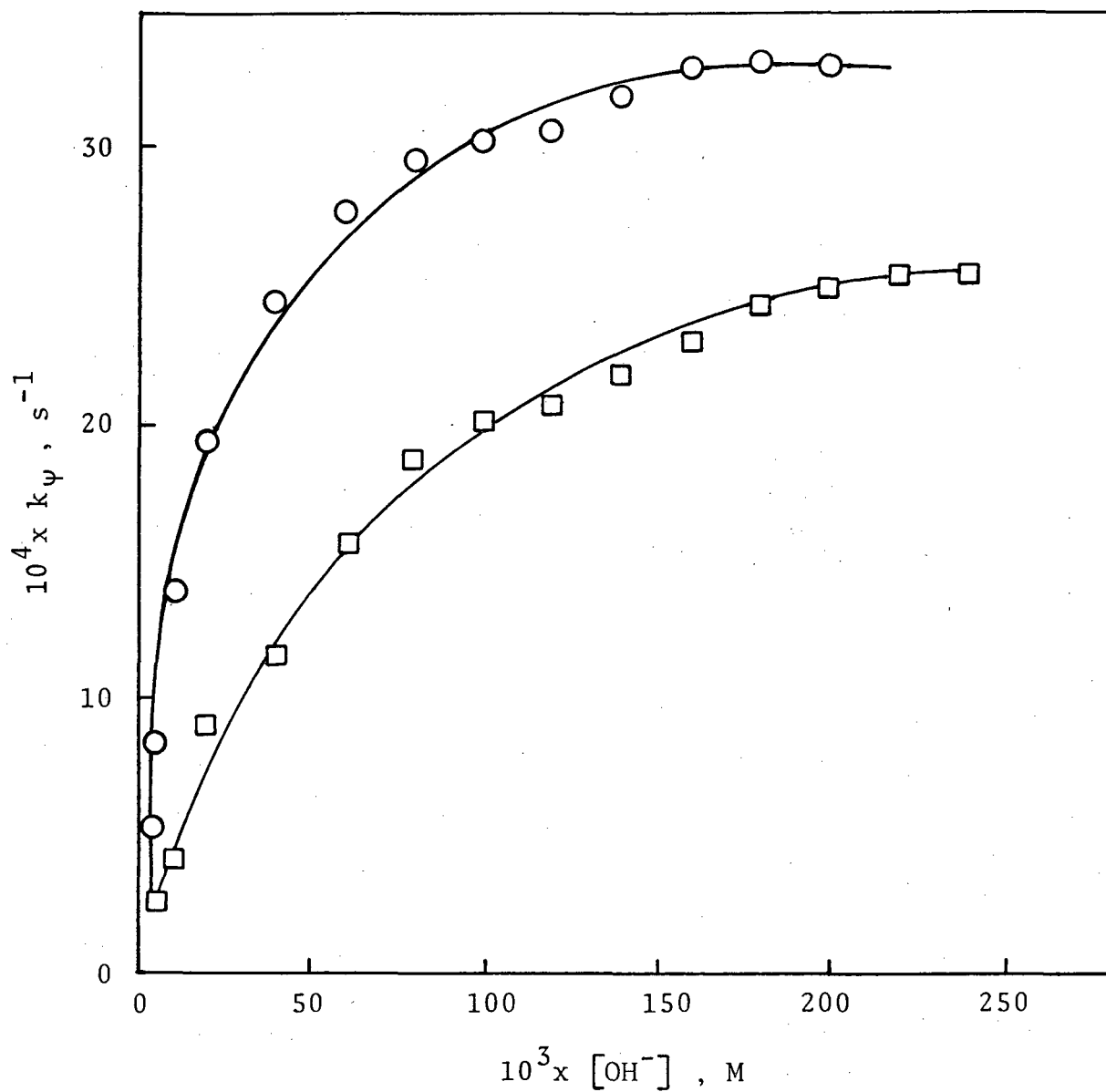


Figura 11 -

Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol em função da concentração de hidróxido em água (○) e SDS (□).

(—) = Curva teórica

(○, □) = Dados experimentais.

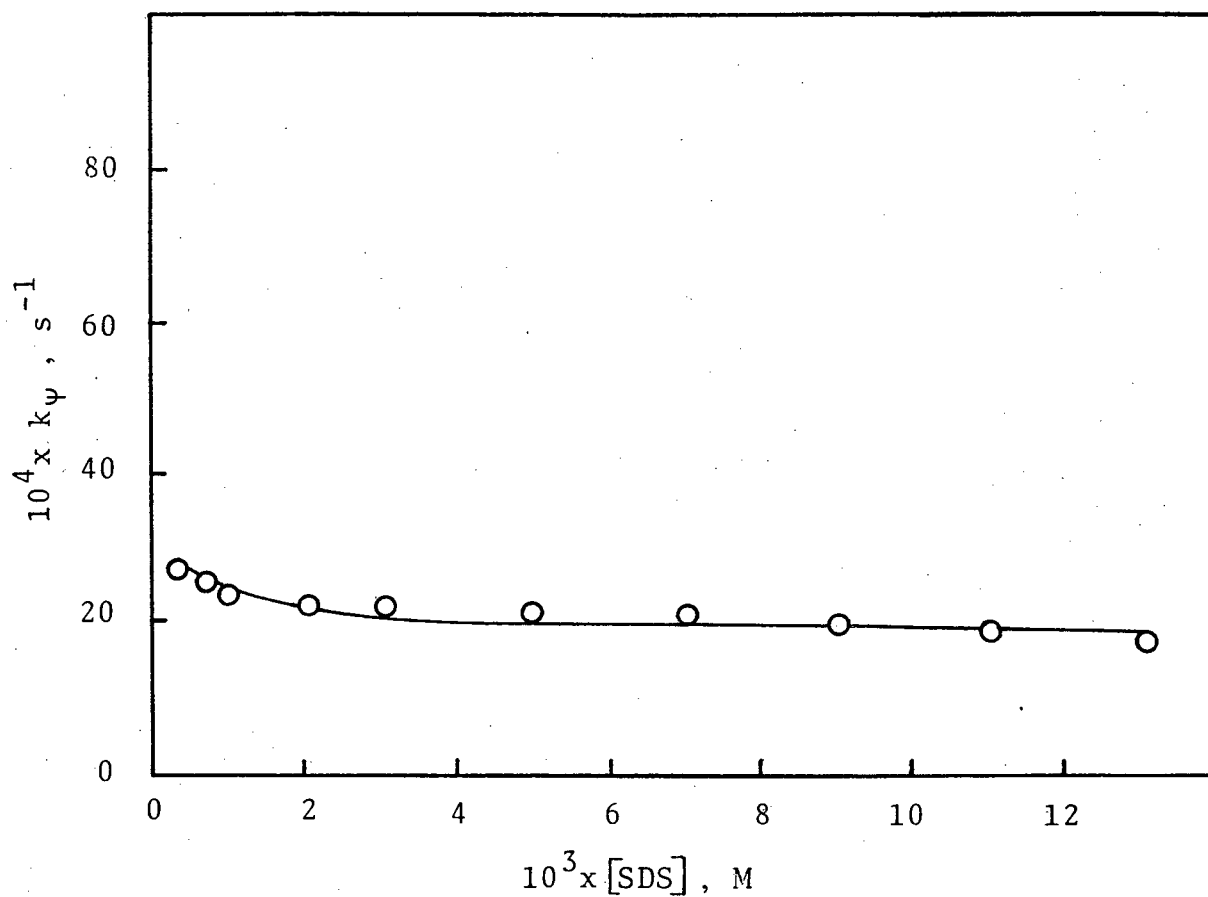


Figura 12 -

Constantes de velocidade observadas de pseudo-primeira ordem para a reação de 1-fenil-2,2,2-tricloroetanol, na presença de hidróxido, em função da concentração de SDS.

(—) = Curva teórica

(○) = Dados experimentais.

CAPÍTULO IV

4. - CONCLUSÕES

1. - Os resultados experimentais mostraram que a decomposição básica dos tricloroetandis (1) em solução micelar dos detergentes catiônicos CTABr, CTACl e CTAOH e do detergente aniônico SDS verifica-se com uma diminuição na constante de velocidade observada com a concentração de detergente até atingir um patamar.
2. - A constante de velocidade na fase micelar de CTABr, CTACl e CTAOH é da mesma ordem de grandeza que a constante de velocidade na fase aquosa.
3. - A decomposição básica dos tricloroetandis apresenta um fator inibitório na presença de CTABr de 3 vezes, na presença de CTACl de 2,5 vezes e de 1,5 vezes na presença de CTAOH.
4. - A maior eficiência do detergente CTAOH em relação a CTABr e CTACl pode ser explicado devido o contra-íon ser o próprio íon reativo.
5. - Na decomposição básica dos tricloroetandis na presença de micelas negativa de SDS, verifica-se uma redução k_w/k_m de 1,5 vezes. Isto pode ser explicado considerando-se que a concentração de íon hidróxido na camada de Stern é menor do que aquela na fase aquosa devido a repulsões eletrostáticas.
6. - A constante de velocidade dos tricloroetandis (1) em meio básico é inibida na presença de micelas catiônicas de CTAX (Br, Cl e OH) e micelas aniônicas de SDS. Essa inibição relativa decorre provavelmente do efeito do meio sobre a velocidade, que possivelmente pode apresentar um efeito combinado de par iônico que diminui a reatividade do íon alcóxico intermediário, quando se passa da água para micelas de CTAX (X = Br, Cl e OH) e/ou SDS.

7. - A decomposição dos tricloroetânóis (1) em solução básica micelar se processa por um mecanismo (E1cB)_p, conforme observado em solução aquosa.

BIBLIOGRAFIA

1. - LINS, H. S., NOME, F. Kinetics of the Decompositions of 1-aryl-2,2,2-tri-halogenoethanois in Aqueous Base. J. Chem. Soc. Perkin II, 1521-1526, 1984.
2. - CORREIA, U. U. R. Reações de eliminação em pesticidas polielogenados da família do DDT, Tese (M. Sc). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC, Florianópolis, 1981.
3. - FENDLER, J. H, FENDLER, E. J. Metabolic in micelar and macromolecular systems, New York, Academic Press, 1975.
4. - MITTAL, K. L., MUKERJEE, P. The wide world of micelar in micelization, solubilization and microemulsions. K. L. Mittal Ed., Plenum Press, New York, p. 1. 1977.
5. - HARTLEY, J. H, FENDLER, E. J. Catalysis in micelar and macromolecular systems, New York, Academic Press, 1975.
6. - ELWORTHY, P. H., FLORENCE, A. T., McFAIRLANE, C. B. Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and biological sciences. London, Chapman and Hall, 1968.
7. - TANFORD, C. The hydrophobic effects-Formation of micelles and biological membranes. New York, J. Wiley, 1973.
8. - SHINODA, K., NAKAGAWA, T., TAMAMUSHI, I., ISIMURA, T. coloidal surfac-tantes. New York, Academic Press, 1963.
9. - ELMORTHY, P. H., FLORENCE A. T., McFARLANE, C. B. Solubilization by surface active agents. London, Chapman e Hall, 1968.
10. - WINSOR, P. A. Binary and multicomponent Solutions of Amphiphilic Com-pounds. Solubilization and the formations, Structure, and theotical Significance Crystalline Solutions. Chem. Rev., v. 68, p. 1 - 38, 1968.

11. - LANG, J., TONDRE, C., ZANA, D. Use of dyes for the Kinetic Study of Micellar Equilibriums. Chem. Phys. Lipids, v. 3, p. 304, 1975.
12. - HARTLEY, G. S. Aqueous solutions of paraffin chain salts. Paris, Hermann, 1936.
13. - TANFORD, C. The Hydrophobic Effect. Formation of Micelles and Biological Membranes. J. Phys. Chem., v. 78, p. 2469 - 2479, 1974.
14. - MUKERJEE, P. Micellar Properties of drugs. Micellar and Nonmicellar Patterns of self-Association of hydrophobic Solutes of Different Molecular Structures. Monomer Fraction, Availability, and Measures of Micellar hypothesis. J. Pharm. Sci.; v. 63, p. 972 - 981, 1974.
15. - PAULING, L. The nature of the chemical bond. New York, Cornell University Press, 1960.
16. - MULLER, N., BIRKAHN, R. H. J. Investigation of Micelle Structure by Fluorine Magnetic Resonance. I. Sodium 10,10,10-Trifluorocaproate and Related Compounds. J. Phys. Chem., v.71, p. 956, 1967.
17. - HAKAGAWA, T., JIZOMOTO, H. Gel Filtration Micelles. Koll. Z. A. Polym., v. 250, p. 594, 1972.
18. - OVERBOOK, J. Th. G. Molecular Weight Distribution in Condensation Polymers. Colloid Science. J. Th. G. Overbeek Chem. Weekblad, New York, Elsevier, v. 48, p. 231 - 236, 1952.
19. - MENGER, F. M. The Structure of Micelles. Accounts. Chem. Res., v. 12, p. 111, 1979.
20. - CLIFFORD, J., PETHICA, B. A. Properties of Micellar Solns-(I) Self-diffusion of Na Ions in Na Dodecyl Sulfate Solns. Trans. Faraday Soc., v. 60, p. 1484, 1952.

21. - STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants. I. Two phase-model goug-chapman model. Hydrophobic Interactions. J. Coll. Interf. Sci., v. 47 (2), p. 473 - 481, 1974.
22. - MYSELS, K. J. "Introductions to colloid chemistry", New York, Interscience, 1967.
23. - MAKLAUGHLIN, S. Curr. Topics in Membr. Transport, v. 9, p. 71, 1977.
24. - STIGTER, D. On the Adsorption of Counterions at the Surface of Detergent Micelles. J. Phys. Chem., v. 68, p. 3603, 1964.
25. - FERNANDEZ, M. S., FROMHERZ, P. Lipoid pH Indicators as Probes of Electrical Potential and Polarity in Micelles. J. Phys. Chem., v. 81, p. 1755, 1977.
26. - HARTLEY, G. S., ROE, J. W. Ionic concentrations at interfaces Trans. Faraday Soc., v. 36, p. 101, 1940.
27. - NEVES, S. M. F. Propriedades Físico-Químicas de detergentes catiónicos, 1987. (Mestrado em ciências Universidade Federal de Santa Catarina).
28. - EVANS, H. C. Alkyl sulfates. I. Critical Micelle Concentrations of the Sodium Salts. J. Chem. Soc., Pt 1, p. 579, 1956.
29. - McDOWELL, M. J., KRAUS, C. A. Properties of electrolytic solutions. XLIX. conductance of some salts in water at 25° J. Amer. Chem. Soc., v. 73, p. 2173, 1951.
30. - PACKTER, A., DONBROW, M. ion-pair formation in aqueous solutions of organic electrolytes. J. Pharm. Pharmacol., v. 15, p. 317, 1963.

31. - ROBINS, D. C., THOMAS, I. L. Effect of Counterions on Micellar Properties of 2-(dodecylamino) ethanol salts J. Coll. I. Sci., v. 26, p. 487, 415, 422, 1968.
32. - LARSEN, J. W., MAGID, L.J. PAYTON, U. Highly Specific Effect of organic solvents at low concentrations on the structure of cetyl trimethylammonium Bromide Micelles Tetrahedron Lett. v. 29, p. 2663-2666, 1973.
33. - LINDBLOM, G., LINDMAN, B., MANDELL, L. Effect of micellar shape and solubilization on counterion binding studied by bromide-81 NMR J. Coll. interf. Sci., v. 42, p.400-409, 1973.
34. - KALYANASUNDARAM, K., GRATZEL, M. THOMAS, J. K. Kinetics studies in bile acid Micelles J. Amer. Chem. Soc., v.97, p. 3915 - 3922, 1975.
35. - TOKIWA, F., MORIYAMA, N. pNa study of mixed solutions of surfactants and polymers. J. Coll. I. Sci., v. 30, p. 338, 1969.
36. - MYSELS, K. J. Reevaluation of the spectral-change method of detergent critical micelle concentration. J. Coll. Sci., v. 10, p. 507, 1955.
37. - KRESHECK, G. C. Water: A Comprehensive treatise, New York, Plenum Press, 1975. v. 4, p. 95.
38. - PIERCY, J., JONES, M. N., IBDOTSON, G. Effects of urea on surfactant micellization as a function of temperature. J. Coll. I. Sci., v.37, p. 165, 1971.
39. - ROMSTED, L. R. In: MITTAL, K. L. Micelization, solubilization and micro-emulsions, New York, Plenum Press, 1977.
40. - BUNTON, C. A., MINCH, M. J., HIDALGO, J., SEPULVEDA, L. Electrolyte Effects on the Cationic Micelle catalyzed carboxylation of 6-Nitrobenzisoxazole-3-carboxylate Anion. J. Am. Chem. Soc., v. 95, p. 3262, 1973.

41. - BUNTON, C. A., ROMSTED, L., SAVELLI, G. J. Tests of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis: Its Partial Failure. J. Am. Chem. Soc., v. 101, p. 1253, 1979.
42. - BUNTON, C. A., FRANKSON, J., ROMSTED, L. S. Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate in Cetyltrimethylammonium Fluoride. Apparent Failure of the Pseudophase Model for Kinetics J. Phys. Chem., p.84, p.2607, 1980.
43. - QUINA, F. H., CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. I. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. J. Phys. Chem., v. 83, p. 1844, 1979.
44. - CHAIMOVICH, H., Troca Iônica em Micelas, São Paulo, Departamento de Bioquímica, Instituto de Química da USP, 1979 (Tese de Doutorado).
45. - BUNTON, C. A., MOFFATT, J. R., RODENAS, E. Abnormally High Nucleophilicity of Micellar Bound Azide Ion. J. Am. Chem. Soc., v. 104, p. 2653, 1982.
46. - BRUNHAGEM, H. H. Chemical Relaxation of Cetylpyridinium Iodide Micelles in High Electric Fields. J. Coll. Interf. Sci., v. 53, p. 282, 1975.
47. - ROMSTED, L. R. Rate Enhancements in Micellar Systems, Indiana University, Tese de Doutorado, 1975.
48. - SASAKI, T., HATTORI, M., SASAKI, J., NUKINA, K. Studies of aqueous sodium dodecyl sulfate solutions by activity measurements. Bull. Chem. Soc. Japan v. 48, p. 1397, 1975.
49. - FANASAKI, N. Effects of Buffers on Micellar Catalysis in the Basic Hydrolysis of p-Nitrophenyl Carboxylates. J. Phys. Chem., v. 83, p. 237, 1979.

50. - MUKERJEE, P. Solubilization in aqueous micellar systems. In: Proc. Sections 52 nd. Colloid Surfactants Science. Symposion. New York, Plenum, v. 1, p. 153 - 174, 1979.
51. - MARCH, J. Reactions, mechanisms and structure, third ed., John Wiley sons, Inc., 1975.
52. - ZACHARIASSE, K. H., PHUC, U. P., KOZANKIEWICZ, Investigation of Micelles, Microemulsions, and Phospholipid Bilayers with the Pyridinium N-Phenolbetaine E_T (30), a Polarity Prob for Aqueous Interfaces J. Phys. Chem., v. 85, p. 2676, 1981.
53. - MUKERJEE, P., RAY, A. The Effects of Urea on Micelle Formation and hydrophobic bonding. J. Phys. Chem., v. 67, p. 100, 1963.
54. - MUKERJEE, P., RAY, A. Charge-Transfer Interactions and the Polarity at the Surface of Micelles of long-chain Pyrinium Iodides. J. Phys. Chem., v. 70, p. 2144, 1966.
55. - FENDLER, J. H., HINZE, W. Reactivity Control in Micelles and Surfactant vesicles Kinetics and Mechanism of Base-Catalyzed Hydrolysis of 5,5-Bithiobis (2-nitrobenzoic acid) in water, Hexadecyltrimethylammonium Bromide Micelles, and Dioctadecyldimethylammonium chloride surfactant vesicles. J. Am. Chem. Soc., v. 103, p. 5439, 1981.
56. - UOEL, A. I. Química orgânica, análise orgânica qualitativa. 3. ed. Rio de Janeiro, Livro Técnico, 1971. v. 2, p. 735.
57. - STADLER, E. et alii. Kinetic behavior of cetyltrimethylammonium hydroxide. The Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane and some of its derivates, J. Phys. Chem., v. 88, p. 1892 - 1896, 1984.

58. - SUPÚLVEDA, L. et alii. A New and rapid method for preparing long chain Alkyltrimethylammonium salts with a variety of counterions. J. Coll. Interf. Sci., v. 117, p. 460 - 463, 1987.
59. - NUNEZ - TOLIN, U. et alii. Tension measurements by the drop-weight method for continuously varying surfactant concentration. J. Coll. Interf. Sci., v. 85 n.2, p. 597 - 600, 1982.
60. - PAREDES, S.; TRIBOUT, M., SEPÚLVEDA, L. Enthalpies of micellization of quaternary tetradecyl and cetyltrimethylammonium. J. Phys. Chem., v. 88, p. 1871 - 1875, 1984.
61. - ATHANASSAKIS, U. et alii. Fractionalization of cetyltrimethylammonium hydroxide micelles determined by dynamic light scattering. Chem. Phys. Lett., v. 115, n.4/5, p. 467 - 471, 1985.
62. - ADAMSON, A. W. Physical chemistry of surfaces. 9. ed. New York, J. Wiley, 1976.
63. - REEUE, W. et alii. The Reaction of chloral with halobenzenes and with 2,4-dichlorophenol. Can. J. Chem., v. 44, p. 575 - 582, 1966.
64. - BLINN, R. C. et alii. Insecticidal action of heterocyclic analogs of 2,2,2-trichloro-1-(p-chlorophenyl-ethanol) J. Am. Chem. Soc., v.76, p. 37 - 39, 1954.
65. - RIEMSCHEIDER, R. Kondensationen mit halogenierten aldehyden. VIII. mitteilung: Borfluorid und borfluorid-eisessig als kondensationsmittel. Monatsh. Chem., v. 84, p. 1228 - 1231, 1953.
66. - HOWARD, J. W., CASTLES, I. The addition of chloroform and bromoform to o-chlorobenzaldehyde. J. Am. Chem. Soc., v. 57, p. 376-377, 1935.
67. - ATKINS, P.J., GOLD, U., WASSEF, W.N. The decomposition of Trihalogenoacetic Acid in Dimethyl Sulphoxide: a Mild Route from Carbonyl Compounds to trihalogenomethylethanol and Trihalogenomethyl Keto-

nes J. Chem. Soc. Chem. Commun., v. 6, p. 283 - 284, 1983.

68. - WEICHET, J., HODROVA, J., Collect. Czech. Chem. Commun., v. 22, p. 508, 1975.
69. - BUNTON, C. A. et alii. Micellar-catalyzes Hydrolysis of Nitrophenyl Phosphates. Binary and Multicomponent Solutions of Amphiphilic Compounds - Solubilization and the Formation, Structure, and Theoretical Significance of Liquid Crystalline Solutions. J. Am. Chem. Soc., v. 90, n. 20, p. 5512 - 5518, 1968.
70. - NASCIMENTO, M. G., MIRANDA, S. A., NOME, F. Use of reactive counterion type micelles for the determination of selectivity coefficients. J. Phys. Chem., v. 90, n. 15, p. 3366 - 3368, 1986.
71. - NOME, F., ADLEY, F. R., FRANCO, C., LAVINEL, G. I., Limitations of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis(p-chlorophenyl) Ethane and some of its Derivates. v. 86, p. 1881 - 1885, 1982.
72. - BUNTON, C. A. Micellar catalysis and inhibition, Prog. Solid State Chem. v. 8, p. 239, 1973.
73. - NOME, F., ERBS, W., CORREIA, U. R. Kinetics and Thermodynamic Study of the Base Catalyzed Oxidative Cleavage of 1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol J. Org. Chem., v. 46, p. 380, 1981.
74. - BUNTON, C. A., MINCH, M. J. Micellar Effects on the Ionization of Carboxylic Acids and Interactions Between Quaternary Ammonium Ions and Aromatic Compounds. J. Phys. Chem., v. 78, p. 1490, 1974.
75. - BUNTON, C. A., ROBINSON, L., SEPÚLVEDA, L. Micellar Effects Upon Phosphorylation and Phosphate Ester Hydrolysis. J. Am. Chem. Soc., v. 91, p. 4813, 1969.

76. - STEWART, R., LINDEN, U. The acidity of some aromatic fluoro alcohols and Ketones. Can. J. Chem., v. 38, p. 399, 1960.
77. - SAUNDERS, W. H. Jr., COCKERILL, A. F. Mechanisms of elimination reactions. New York, J. Wiley, 1973. p. 56.
78. - SCHWINGEL, E. W. Catálise micelar da reação de decomposição oxidativa do dicofol em meio alcalino. Tese. (M. Sc.). Curso de Pós-Graduação em Físico-Química, UFSC., Florianópolis, 1979.