

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE POS-GRADUACAO EM FISICO-QUIMICA

EFEITO DA CONCENTRACAO DE HIDROXIDO E DE SAIS EM
REACOES DE ELIMINACAO CATALISADAS POR HIDROXIDO
DE HEXADECILTRIMETILAMONIO

TESE SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA OBTENCAO DO GRAU DE "MESTRE EM CIENCIAS"

LIGIA CATARINA NELLO FERREIRA

FLORIANOPOLIS

SANTA CATARINA - BRASIL

MARCO - 1990

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

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

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

ORIENTADOR

Ademir Neves

PROF. ADEMIR NEVES, Ph.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

M. Graça Nascimento

PROF^a. MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO, Ph.D.

Eduardo Stadler

PROF. EDUARDO STADLER, Ph.D.

A minha mãe, ao meu esposo
e ao pequeno Bruno.

AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk Nome, pela orientação precisa e eficiente. Pela compreensão demonstrada nas etapas mais difíceis, proporcionando-me a segurança necessária para a obtenção dos resultados.
- A Professora Maria da Graça Nascimento, pelo interesse demonstrado durante a parte experimental e pela colaboração na correção de todo o trabalho.
- Aos professores do Grupo de Catálise e Mecanismos de Reação, pela atenção dedicada.
- Aos colegas do laboratório no. 411, pelo bom ambiente de trabalho proporcionado durante a parte experimental. Em particular ao colega Santiago Yunes, pela colaboração nos programas de ajuste dos dados experimentais.
- A CAPES, CNPQ, FINEP e Universidade Federal de Santa Catarina, pelo apoio financeiro.

CAPITULO I - INTRODUÇÃO.....	1
1. Objetivos.....	1
1.1. Cinética da decomposição do compo- to 1,1-difenil-2,2-tricloroetano (DDT _H).....	2
1.2. Detergentes catiônicos - Estrutura.	4
1.3. Formação de micelas - CMC.....	6
1.4. Número de Agregação (N).....	10
1.5. Grau de ionização dos detergentes..	10
1.6. Relação entre o tipo de contra-íon e o grau de ionização (α).....	15
1.7. Fatores que influenciam a velocidade de uma reação na fase micelar.....	18
1.8. O modelo de pseudofase troca iônica em soluções micelares.....	19
 CAPITULO II - PARTE EXPERIMENTAL.....	 31
2.1. Materiais.....	31
2.1.1. DDT _H 1,1,-difenil-2,2,2-tricloro- etano.....	31
2.1.2. Preparação do CTAOH.....	34
2.1.3. Hidróxido de Potássio.....	34
2.1.4. Sais.....	34
2.1.5. Água.....	35
2.2. Métodos.....	35

2.3. Estudos cinéticos.....	41
CAPITULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
3.1. Reações utilizando diferentes concentrações de surfactante.....	42
3.2. Reações utilizando diferentes concentrações de íon hidróxido, mantendo constante a concentração de detergente.....	49
3.3. Estudo do efeito da adição de sais sobre as reações de decomposição de DDT ₄ em meio básico, na presença de CTAOH.....	59
Considerações finais.....	72
BIBLIOGRAFIA.....	74

INDICE DE TABELAS

PAG.

Tabela 1	- Valores de grau de ionização, CMC e energias livres de transferência para micelas de hexadeciltrimetilamônio.....	16
Tabela 2	- Variação da Tensão Superficial, γ , com o logaritmo da concentração de CTAOH, a 25°C..	36
Tabela 3	- Variação da Condutância Específica, L_s , com a concentração de CTAOH, a 25°C.....	39
Tabela 4	- Valores de coeficientes de atividade em função da concentração de íons hidróxido.....	45
Tabela 5	- Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H versus a concentração de CTAOH, sem adição de KOH, a 25°C.....	47
Tabela 6	- Valores de constantes de velocidade de segunda ordem na fase micelar (k_{gm}) para os perfis de k_p versus $[OH^-]$, a concentrações constantes de CTAOH.....	50
Tabela 7	- Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTAOH 0,05 M, a 25°C.	52
Tabela 8	- Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTAOH 0,04 M, a 25°C.	53

Tabela 9 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT _H a concentração de CTADH 0,03 M, a 25°C.	54
Tabela 10 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT _H a concentração de CTADH 0,02 M, a 25°C.	55
Tabela 11 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT _H a concentração de CTADH 0,01 M, a 25°C.	56
Tabela 12 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT _H a concentração de CTADH 0,005 M, a 25°C.	57
Tabela 13 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT _H em KOH 1,00 M e CTADH 0,005 M, <u>versus</u> a concentração de KBr, a 25°C.....	61
Tabela 14 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT _H em KOH 1,00 M e CTADH 0,010 M, <u>versus</u> a concentração de KBr, a 25°C.....	62
Tabela 15 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT _H em KOH 1,00 M e CTADH 0,025 M, <u>versus</u> a concentração de KBr, a 25°C.....	63
Tabela 16 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT _H em KOH 1,00 M e CTADH 0,005 M, <u>versus</u> a concentração de KCl, a 25°C.....	64

- Tabela 17 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00 M e CTADH 0,005 M, versus a concentração de KNO_3 , a 25°C..... 65
- Tabela 18 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00 M e CTADH 0,005 M, versus a concentração de KF, a 25°C..... 66
- Tabela 19 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00 M e CTADH 0,005 M, versus a concentração de CH_3COOK , a 25°C..... 67
- Tabela 20 - Valores de constantes de segunda ordem na fase micelar (k_{2m}), de constantes de troca iônica ($K_{OH/X}$) e de grau de ionização (α), para as reações de decomposição de DDT_H em meio básico, a concentrações constantes de CTADH, com sal adicionado..... 68

INDICE DE FIGURAS

PAG.

Figura 1 - Curva representativa da variação da Tensão Superficial do detergente <u>versus</u> o logaritmo da concentração.....	8
Figura 2 - Esquema simplificado do modelo de uma micela esférica, contendo a Região Hidrofóbica, a Camada de Stern e a Camada de Gouy Chapman..	9
Figura 3 - Variação da Condutividade Específica em função da concentração molar de detergente.....	14
Figura 4 - Dependência de X_B sobre $K_{X/Y}$; $X_T = 10^{-3}$; $[BY]_T = 0$. Os valores de $K_{X/Y}$ são 0,10 (Curva 1), 0,50 (Curva 2), 2,00 (Curva 3) e 10,00 (Curva 4).....	24
Figura 5 - Dependência de X_B/X_T sobre X_T ; $K_{X/Y} = 0,50$, $[BY]_T = 0$. Curva 1, $X_T = 10^{-3} M$ e Curva 2, $X_T = 0,020 M$	26
Figura 6 - Dependência de X_B sobre sal comum adicionado. $K_{X/Y} = 0,50$, $X_T = 10^{-3} M$. Os valores de $[BY]_T$ são: 0 M (Curva 1), $10^{-2} M$ (Curva 2) e $10^{-1} M$ (Curva 3).....	27

- Figura 7 - Curvas hipotéticas do comportamento de X_T/C_D como função de C_T . Os valores de $K_{X/Y}$ são 0,10 (Curva 1), 0,50 (Curva 2) e 2,0 (Curva 3). Curvas 4-6: $K_{X/Y} = 0,50$ (Curva 2) e 2,0 (Curva 3). Curvas 4-6: $K_{X/Y} = 0,50$, $X_T = 0,020M$. Os valores de $[BY]_T$ são $0M$ (Curva 4), $10^{-2}M$ (Curva 5) e $10^{-1}M$ (Curva 6)..... 28
- Figura 8 - Espectro de absorção no ultravioleta do DDT_H em metanol, a uma concentração $1,20 \times 10^{-3}M$, a $25^\circ C$ 32
- Figura 9 - Espectro de absorção no ultravioleta do produto da reação de DDT_H $7,44 \times 10^{-6}M$ em $CTAOH$, para formar DDE_H 33
- Figura 10 - Variação da Tensão Superficial em função do logaritmo da concentração de $CTAOH$, a $25^\circ C$.. 37
- Figura 11 - Variação da Condutância Específica, L_s , em função da concentração de $CTAOH$, a $25^\circ C$ 40
- Figura 12 - Gráfico da variação de k_p em função da concentração de $CTAOH$, sem KOH adicionado..... 48
- Figura 13 - Gráfico da variação de k_p em função da concentração de KOH a: $CTAOH$ $0,005 M$, $0,010 M$, $0,020 M$, $0,030 M$, $0,040 M$ e $0,050 M$ 58
- Figura 14 - Variação de k_p em função da concentração de KBr em: $CTAOH$ $0,005 M$, $0,010 M$ e $0,025 M$ e KOH $1,00 M$ 70
- Figura 15 - Variação de k_p versus a concentração de KCl , KNO_3 , KF e CH_3COOK em $CTAOH$ $0,050 M$ e KOH $1,00 M$ 71

INDICE DE ABREVIATURAS

E1	- Mecanismo de reações de eliminação unimolecular
E2	- Mecanismo de reações de eliminação bimolecular
E1cb	- Mecanismo de reações de eliminação unimolecular da base conjugada
ρ	- Constante de ligação
γ	- Tensão Superficial
N	- Número de agregação
α	- Grau de ionização micelar
β	- Grau de associação dos contra-íons à micela
ρ	- Constante de proporcionalidade
R	- Resistência de um condutor uniforme
L_s	- Condutância Específica
X_f	- Concentração de íons X^- livres
X_b	- Concentração de íons X^- ligados
Y_f	- Concentração de íons Y^- livres
Y_b	- Concentração de íons Y^- ligados
$K_{X/Y}$	- Coeficiente de troca iônica
[DY]	- Concentração analítica de detergente
[BX]	- Concentração analítica do contra-íon reativo
[BY]	- Concentração analítica do sal comum adicionado
C_T	- Concentração total de detergente
C_D	- Concentração de detergente micelizado
X_T	- Concentração total do íon reativo
Y_T	- Concentração total do contra-íon

- \bar{x}_b - Concentração local de X_b na pseudofase micelar
 \bar{v} - Volume micelar efetivo por mol de detergente micelizado
 k_{2m} - Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar
 k_{2w} - Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
 S_b - Concentração de Substrato ligado à fase micelar
 S_f - Concentração de Substrato livre
 S_T - Concentração total de Substrato
 k_2^0 - Constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa
 K_S - Constante de incorporação do substrato na fase micelar
 a - Absortividade molar
 λ_{max} - Comprimento de onda máximo
 k_ψ - Constante de velocidade de primeira ordem observada
 γ - Coeficiente de atividade
 γ_{OH} - Atividade do íon hidróxido
 K_{OH} - Constante de ligação do íon hidróxido à superfície micelar
 $K_{OH/X}$ - Coeficiente de troca iônica de íons OH^- e X^-

ABSTRACT

The dehydrochlorination of 1,1-diphenyl-2,2,2-trichloroethane (DDT_H) was studied in hexadecyltrimethylammonium hydroxide (CTAOH).

When the reaction was studied in the absence of added KOH the kinetic behavior was that expected for reactions where the counterion is the reactive ion. Using the appropriate kinetic expressions, solving a Langmuir isotherm to calculate the concentration of bound hydroxide ion, and considering the activities of hydroxide ion in the micellar phase, was possible to obtain a value of $6,50 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ for the second order rate constant in the micellar phase (K_{2m}).

In the decomposition reactions of DDT_H at constant surfactant concentration, values of K_{2m} in the range of $6,50 \times 10^{-4}$ to $6,80 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ were found. Values of K_{OH} , the binding constant of OH^- to the micellar phase used to calculate concentrations of hydroxide ion in the micellar phase with the Langmuir type formalism, were found to be $30 \pm 5 \text{ M}^{-1}$.

The pseudophase ion exchange model was applied when the effect of added salts was studied at constant surfactant concentration, in the presence of KOH 1,0M. The previously described corrections of the activities of hydroxide ions in the micellar phase were made. With all salts the ionization degree (α) was taken to be 0,02 and K_{2m} values were calculate in the range of $6,50$ to $6,80 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. The selectivity coefficients ($K_{OH/X}$) obtained for the ions Cl^- , Br^- , NO_3^- , F^- and CH_3COO^- were 0,100, 0,050, 0,043, 1,020 and 0,425, respectively.

RESUMO

Foi realizado o estudo das reações de desidrocloração do composto 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetano (DDT_H) em meio básico, em micelas catiônicas de hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH).

Quando a reação foi estudada na ausência de KOH adicionado, o comportamento cinético foi o esperado para reações onde o contra-íon do detergente é o íon reativo. As equações utilizadas levariam a um valor de $k_{2m} = 6,50 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, considerando-se previamente os cálculos das atividades dos íons hidróxido na fase micelar e calculando a ligação de hidróxido através de uma isoterma de adsorção de Langmuir.

Nas reações de decomposição de DDT_H a concentração constante de CTAOH, variando-se a concentração de hidróxido adicionado, obtivemos valores de $k_{2m} = (6,50 \pm 0,30) \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, consistentes com o valor encontrado na situação estudada anteriormente, utilizando valores de $K_{OH} = 30 \pm 5 \text{M}^{-1}$ e considerando, ainda, os valores das atividades dos íons hidróxido na fase micelar.

No estudo cinético do efeito da adição de sais sobre concentrações constantes de CTAOH, na presença de KOH 1,0 M, o modelo da pseudofase com troca iônica foi utilizado para ajustar os dados cinéticos, sendo que as concentrações de hidróxido foram corrigidas pela variação dos coeficientes de atividade. Em todos os casos um valor de $\alpha = 0,02$ e valores de k_{2m} na faixa de $6,50 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ a $6,80 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ foram obtidos. As constantes de troca iônica ($K_{OH/X}$) obtidas para os íons $X = \text{Cl}^-$, Br^- , NO_3^- , F^- e CH_3COO^- foram de 0,100, 0,050, 0,043, 1,020 e 0,425, respectivamente.

CAPITULO I

INTRODUÇÃO

1. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar o efeito de altas concentrações de sal e contra-íon na velocidade de degradação de 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetano na presença de superfícies carregadas. Para isto foi utilizado o detergente catiônico CTAB a diferentes concentrações de sais e de hidróxido adicionado.

Pretende-se relacionar os valores das constantes de velocidade observadas com modelos teóricos para cinética em meio micelar, dando especial ênfase à variação do grau de ionização micelar (α), à natureza e concentração do contra-íon e aos eletrólitos presentes.

Para uma melhor compreensão dos objetivos deste trabalho apresentar-se-á, a seguir, uma breve introdução teórica abordando os seguintes assuntos:

1. Cinética da decomposição do composto 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetano (BDT_H);
2. Detergentes catiônicos - Estrutura;
3. Formação de micelas - CMC;
4. Número de agregação (N);
5. Grau de ionização dos detergentes (α);
6. Relação entre o tipo de contra-íon e o grau de ionização;

7. Fatores que influenciam a velocidade de uma reação em micelas;

8. O modelo de pseudofase troca iônica em soluções micelares;

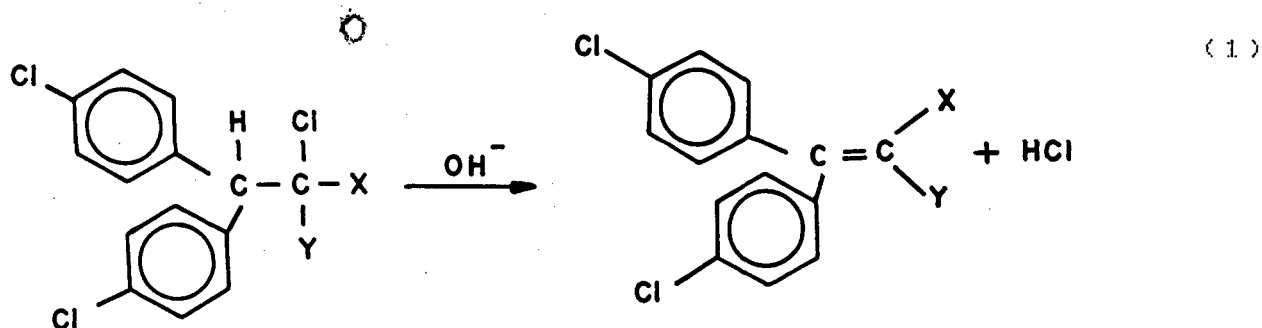
1.1 Cinética da decomposição do composto 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetano (DDT_H)

A escolha do substrato foi baseada em propriedades que permitissem uma análise adequada e simples dos dados cinéticos. O composto 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetano (DDT_H) foi escolhido por apresentar as principais características dos pesticidas clorados da família do DDT. Entre as características, frequentemente se considera a insolubilidade em água do DDT e análogos, tendo sido estudadas suas reações em micelas catiônicas^{1,2} no sentido de avaliar o efeito catalítico dos detergentes na degradação destes compostos.

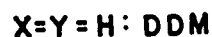
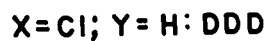
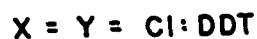
Estudando reações de decomposição de DDT [1,1,1-tricloro-2,2-bis(p-clorofenil)-etano], DDD [1,1-dicloro-2,2-bis(p-clorofenil)-etano] e DDM [1-cloro-2,2-bis-(p-clorofenil)-etano] observou-se um fator catalítico de 10 vezes para o DDT, 3 vezes para o DDD e 2 vezes para o DDM quando a reação foi feita na presença do detergente catiônico CHEDAB¹ (brometo de hexadecildimetil-2-hidroxi-etilamônio); 6 vezes para o DDT, 3 vezes para o DDD e 2 vezes para o DDM, na presença de CTAOH⁴ (hidróxido de hexadeciltrimetilamônio) e, finalmente, 2 vezes para o DDT na presença de CTABr (brometo de hexadeciltrimetilamônio)¹.

A desidrocloreção de pesticidas clorados da família do DDT, em presença do íon hidróxido já foi estudada e seu mecanismo está bem estabelecido na literatura.^{1,3} A reação é de primeira ordem em relação ao substrato e de primeira ordem em relação ao íon hidróxido.

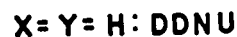
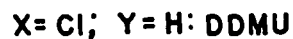
Sugere-se que ocorre um mecanismo do tipo E₂, envolvendo simultaneamente a saída do próton e do íon cloreto, com a formação da dupla ligação (equação 1).



REAGENTES:



PRODUTOS:



Não se descarta a possibilidade de um mecanismo do tipo E1cb ser favorecido, já que nas reações de eliminação do DDT os grupos beta arila ativam o hidrogênio β e os substituintes halogênicos na

posição alfa, dificultando, assim, a saída do íon haleto.¹⁵ Primeiro, é removido o próton β para formar o íon carbânio intermediário, sendo que o íon cloreto é removido na última etapa.

Estudos efetuados por Cristol e col.,¹⁶ nas reações de DDT em meio básico revelaram um valor de $\rho = 2,4$, considerado muito pequeno para processos com formação de íon carbânio (onde espera-se que a constante de ligação (ρ) esteja na faixa de 4 a 5). Da mesma forma este valor é pequeno para caracterizar um mecanismo tipo E_2 , quando comparado a valores obtidos para alguns derivados de haletos de 2-ariletila.¹⁷ Todavia, argumentos considerando o fato dos átomos de cloro não reacionantes,^{17,18} na posição alfa, ajudarem a dispersar parte da carga negativa do carbono β , fazem com que o mecanismo E_{1cb} possa deslocar-se para E_2 .

Assim, no caso das reações do DDT e análogos, o mecanismo E_2 é o que melhor se encaixa com os valores de ρ . O mecanismo, apesar de ocorrer em uma etapa, possui cinética de segunda ordem, ou seja, de primeira ordem em relação ao substrato e primeira ordem em relação à base.

1.2 Detergentes catiônicos - Estrutura

Os tensoativos ou surfactantes são substâncias cuja estrutura molecular consiste de uma cabeça hidrofílica (polar) e uma cauda hidrofóbica (apolar).

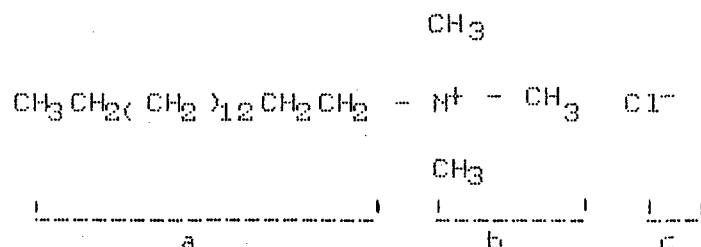
Em função de sua estrutura, os tensoativos (popularmente conhecidos como detergentes) classificam-se em: aniônicos, não-iônicos, anfotéricos e catiônicos.

Estamos particularmente voltados para o estudo das reações cinéticas empregando detergentes do tipo CATIONICO. Sendo assim, omitiremos as estruturas dos demais, pois já foram apresentadas em trabalhos semelhantes a este. Os detergentes cationicos são utilizados comercialmente em amaciantes, germicidas e emulsificantes específicos. São agentes tensoativos cuja parte hidrofílica da molécula é carregada positivamente. Possuem, em geral, a fórmula $R_nX^+Y^-$, em que R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas; X^+ é um elemento capaz de acomodar uma carga e Y^- é o contra-íon.²³

Como exemplos podemos citar:

- CTACl (cloreto de cetiltrimetilamônio);
- CTANO₃ (nitrato de cetiltrimetilamônio).

A estrutura destes detergentes caracteriza-se por apresentar, na parte hidrofílica, um átomo central com carga positiva, o qual tem interação com as moléculas de água. Assim, tomando o exemplo do cloreto de cetiltrimetilamônio (CTACl), estruturalmente tem-se:



onde: a = Região hidrofóbica

b = Região hidrofílica

c = Contra-íon

1.3 Formação de Micelas - CMC

Uma substância anfifílica, tal como o CTACl, um hidrocarboneto quaternário de amônio, em solução aquosa, a concentrações muito baixas, comporta-se como um eletrólito forte.⁵ À medida que aumentamos o número de monômeros deste surfactante, em determinada concentração estes se agrupam e formam agregados de muitas moléculas, chamados de MICELAS. A concentração mínima de monômeros na qual as micelas são formadas chama-se CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA - CMC.

Algumas das propriedades físicas de uma solução de surfactante que apresentam uma variação bem definida e repentina na CMC, atribuída à associação de monômeros formando MICELAS, são: viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, força eletromotriz, pH, densidade e capacidade de solubilização de substâncias orgânicas (Figura 1). Esta variação brusca é utilizada para determinar a CMC.

Quando a micela é formada, a parte hidrofóbica do surfactante se situa no interior da micela e a parte hidrofílica na interface micela-água, onde se encontra hidratada por um número de moléculas de água. As micelas são dinamicamente estáveis por possuírem energia livre de formação negativa.

Modelos mais recentes propõem que a estrutura das micelas consiste de três regiões: (1) - a Região Hidrofóbica, formada pelas cadeias de hidrocarbonetos; (2) - a Camada de Stern, uma região compacta, que contém a parte hidrofílica do detergente, os contra-íons e a água de hidratação; e (3) - a dupla camada elé-

trica ou Camada de Gouy Chapman (Figura 2).⁶ A altas concentrações de detergente geralmente a forma esférica ou elíptica da micela vai gradualmente se modificando para formar estruturas cilíndricas ou lamelares.

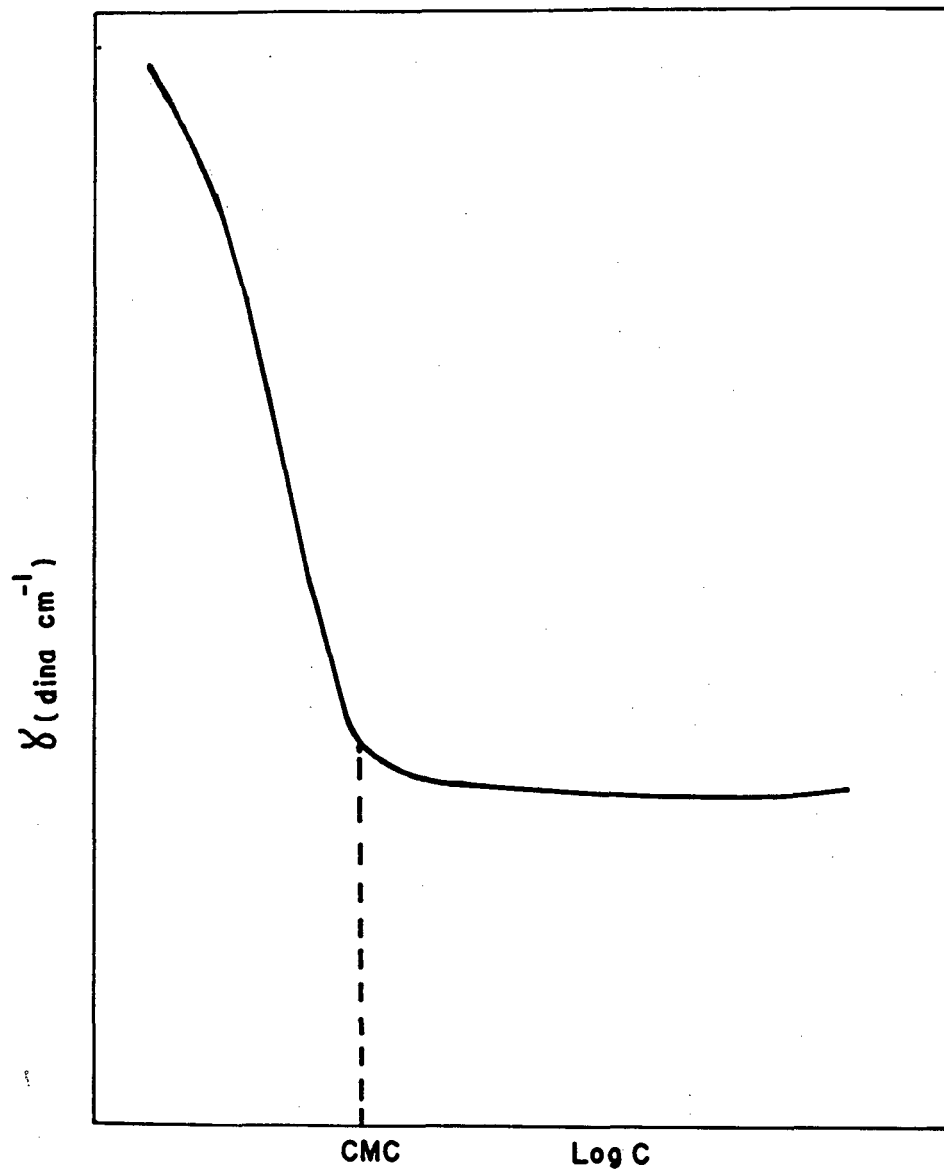


Figura 1 - Curva representativa da variação da Tensão Superficial do detergente versus o logaritmo da concentração. A linha tracejada indica o valor da CMC.

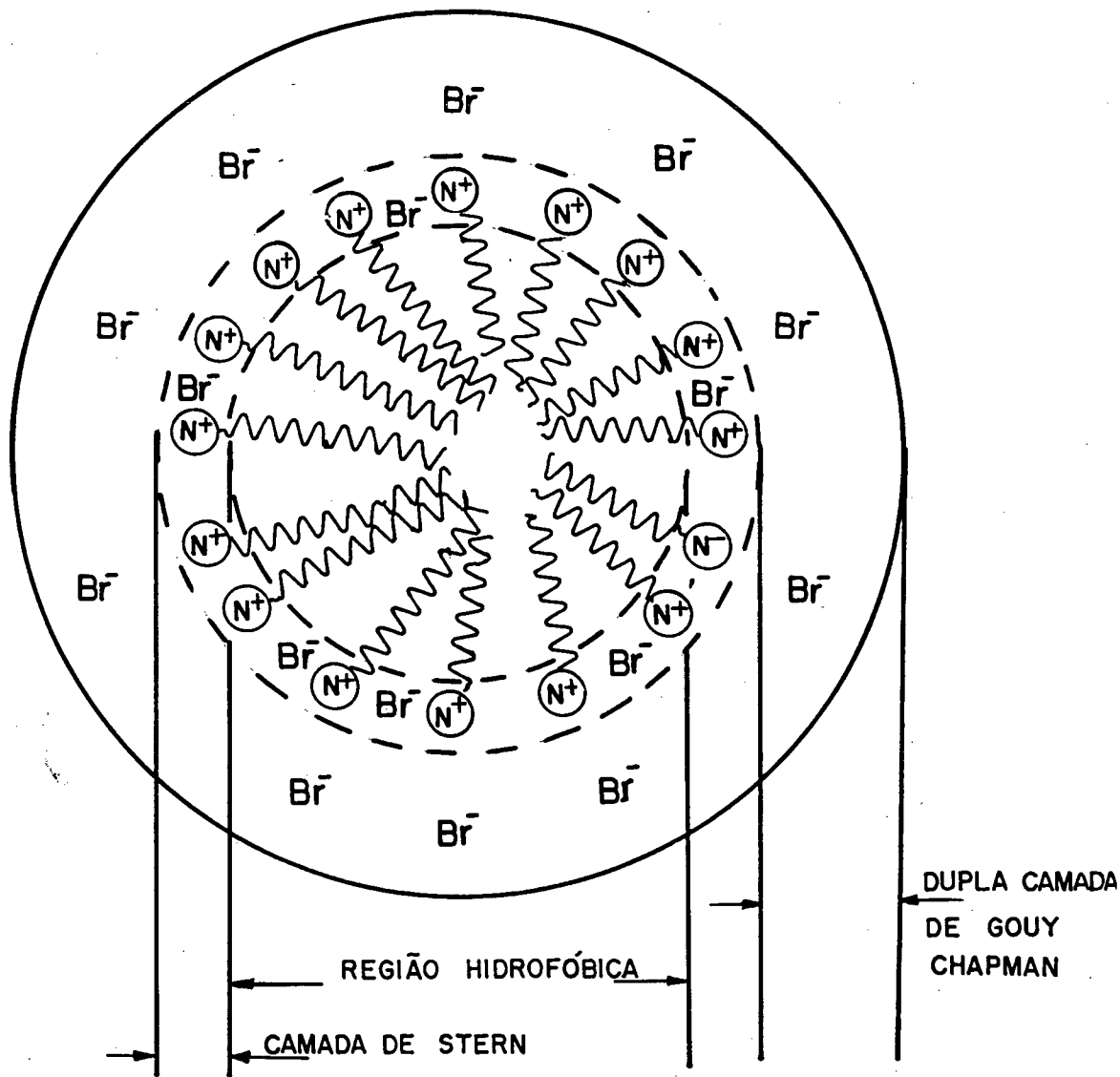


Figura 2 - Esquema simplificado do modelo de uma micela esférica, contendo a Região Hidrofóbica, a Camada de Stern e a Camada de Gouy Chapman.

1.4 Número de Agregação (N)

O tamanho e a geometria das micelas são determinados pelo número de monômeros na micela, ou número de agregação micelar (N) que, para surfactantes em soluções aquosas, varia de 50 a 150 monômeros. Através de métodos como difração da luz, difusão, viscosidade, velocidade de sedimentação, ultrafiltração e RNM podemos determinar N.⁵

Assim como a CMC, o número de agregação depende da natureza e concentração do surfactante, da concentração de íons, da presença de aditivos orgânicos e inorgânicos e da temperatura.

1.5 Grau de ionização dos detergentes

O grau de ionização (α) dos detergentes, ou grau de ionização micelar é uma medida da dissociação dos íons da micela em água.

Esta propriedade físico-química das micelas exerce um papel importante no estudo quantitativo de catálise e inibição micelar, nos modelos de troca iônica e na forma e tamanho das micelas.⁶

Definimos o grau de ionização (α) pela equação:

$$\alpha = 1 - \beta \quad (2)$$

onde: β é a razão entre o número de contra-íons (m) e o número de monômeros (N) na micela.

Reescrevendo, tem-se:

$$\alpha = \frac{1 - m}{N} = \frac{N - m}{N} \quad (3)$$

Determina-se o grau de ionização de um detergente utilizando uma propriedade física, a condutimetria. A condutimetria mede a condutância elétrica de soluções iônicas, através da migração de ions positivos e negativos com a aplicação de um campo eletrostático. A condutividade de uma solução iônica depende do número de ions presentes, das cargas e da mobilidade dos ions. A condutimetria abrange duas técnicas analíticas: a condutimetria direta e a titulação condutimétrica.⁷

A primeira mede a condutância visando a avaliação da concentração de um eletrólito e tem aplicação muito limitada devido ao caráter não específico da condutância das soluções iônicas. Já a titulação condutimétrica tem aplicação mais ampla. Nela, o aumento ou decréscimo da condutância estão relacionados às variações de concentração das espécies iônicas da reação envolvida.⁷

Por outro lado, a resistência de uma solução iônica depende da natureza e das dimensões do condutor. A resistência R de um condutor uniforme é diretamente proporcional ao seu comprimento, l , e é inversamente proporcional à área da seção transversal A :

$$R = \rho(l/A) \text{ ohms} \quad (4)$$

onde:

ρ , a constante de proporcionalidade, é a resistência específica do material. Como R é dado em ohms, ρ é dado em ohm.cm.

A condutância L de um material é definida como o inverso da resistência, e sua unidade é o inverso de ohm (ohm^{-1}) e chama-se siemens (S). Por definição,

$$L = A/\ell = k(A/\ell) \text{ siemens} \quad (5)$$

onde:

k é o inverso da resistência específica, dado em unidades de $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ou $\text{S}.\text{cm}^{-1}$.

Em soluções eletrolíticas é geralmente usado o termo condutância específica (L_s) que é o inverso da resistência específica:⁶

$$L_s = \frac{1}{\rho} = \frac{1 \times \ell}{R} = \frac{k}{R} \quad (6)$$

A condutância específica da solução de um eletrólito é função da concentração deste. Para um eletrólito forte, em soluções diluídas, a condutância específica aumenta linearmente com a concentração.⁷

Para determinar o grau de ionização (α) através de medidas de condutividade, emprega-se o método desenvolvido por Evans,^{6,8} que relaciona a variação da condutividade em função da concentração do detergente, através da equação:

$$1000S_2 = \frac{(N - m)^2 (1000S_1 - \lambda_x) + (N - m) \lambda_x}{N} \quad (7)$$

onde:

S_1 e S_2 são os coeficientes angulares das curvas nos gráficos de condutividade específica versus a concentração molar do detergente, abaixo e acima da CMC, respectivamente^{6,8} (Figura 3).

N é o número de monômeros de detergente na micela;

m é o número de contra-íons na micela; e

λ_x é a condutância iônica do contra-íon.

Abaixo da CMC temos o coeficiente angular S_1 , que representa as contribuições exercidas pelas mobilidades iônicas dos contra-íons e monômeros. Acima da CMC, S_2 representa as contribuições das mobilidades dos contra-íons dissociados e das micelas. Após calcular η da equação 6 substitui-se na equação 2 para obter o valor de α .

Da mesma forma, após obter-se S_1 e S_2 graficamente, pode-se utilizar a equação simplificada de Evans e encontrar o valor de α :

$$\alpha = \frac{S_2}{S_1} \quad (8)$$

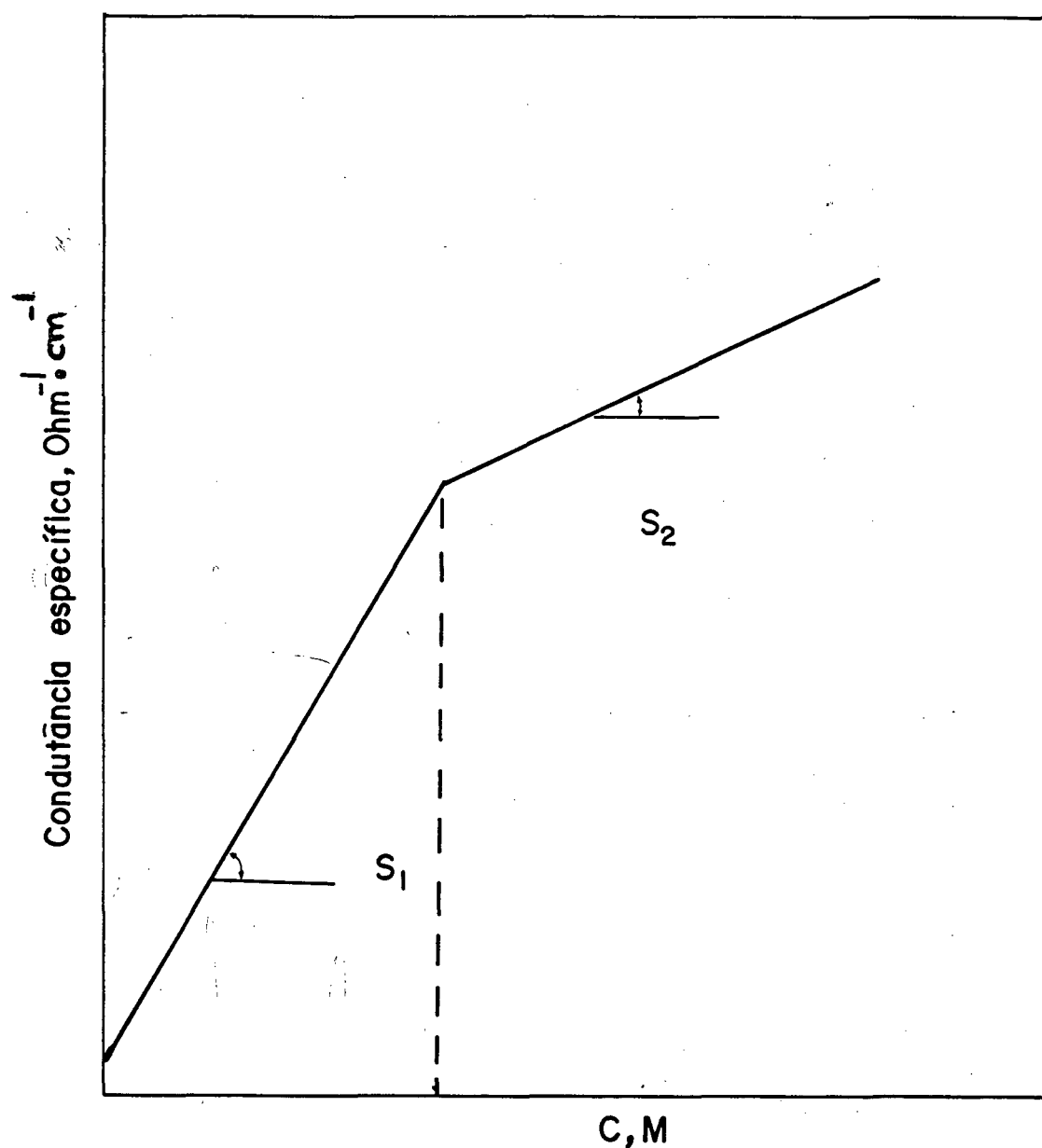


Figura 3 - Variação da condutividade específica em função da concentração molar de detergente, em que S_1 e S_2 são os coeficientes angulares das curvas. A linha tracejada indica o ponto em que é determinada a CMC.

1.6 Relação entre o tipo de contra-íon e o grau de ionização (α)

O grau de ionização (α) de micelas catiônicas é de grande importância no tratamento quantitativo de catálise micelar e inibição, nos modelos de troca iônica em sistemas micelares e no que se refere à forma e tamanho das micelas. Em geral α é altamente dependente do método usado para determiná-lo. Tem-se observado que α depende de muitos fatores; assim, a natureza do contra-íon, a CMC, as interações hidrofóbicas, a densidade de carga na superfície da micela, a temperatura, a adição de eletrólitos e a forma e tamanho das micelas são características que atuam fortemente sobre o grau de ionização.

Sepúlveda e Cortés⁸ mediram valores para micelas de hexadeciltrimetilamônio X^- (CTAX) ($X = OH^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$) por eletroforese e pelo método de Evans.

Se o tamanho do contra-íon hidrofílico aumenta, duas consequências poderão surgir: dificuldade do mesmo ser acomodado na Camada de Stern e aumento da energia gasta nas interações hidrofóbicas para formar as micelas. Portanto, quanto maior for o tamanho do contra-íon maiores serão os valores de α e da CMC.^{6,8}

A Tabela 1 relaciona os seguintes parâmetros: grau de ionização (α) obtido pelo método de Evans, energias livres de transferência de contra-íons (X^-) da água para as micelas ($\Delta\mu_t$) e valores de CMC para diferentes soluções micelares de CTAX.

Tabela 11. Valores de grau de ionização, CMC e energias livres de transferência para micelas de hexadeciltrimetilamônio.

Surfactante	α	$-\Delta\mu_{ot}, \text{Kcal/mol}$	CMC X 10^3
CTAOH	0,52	2,34	2,3 a 3,4
CTABr	0,22	4,14	0,8
CTANO ₃	0,30	4,10	0,9
CTACl	0,37	3,17	1,4
(CTA) ₂ SO ₄	0,26	-	0,6
(CTA) ₂ CO ₃	0,29	2,72	0,8

Surpreendentemente, a seqüência na magnitude de α para os ânions estudados é diferente da série liotrópica encontrada para os mesmos ânions e obtida das constantes de troca iônica e das entalpias e energias livres de transferência da água para as micelas. Considerando as constantes de troca iônica, a força relativa de ligação dos contra-íons às micelas catiônicas segue a série $\text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- >> \text{OH}^-$. Esperar-se-ia que a mesma seqüência pudesse ser seguida por α . Entretanto, a Tabela 1 mostra que a seqüência em termos do grau de associação ($1 - \alpha$) é $\text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- >> \text{OH}^-$ (método de Evans).⁸

As micelas de CTABr apresentam um pequeno valor de α , o que indica que o contra-íon Br^- está mais ligado à superfície da micela de CTA^+ que os demais contra-íons da escala. As micelas de

CTAOH são as que apresentam maior valor de α , o que indica que os contra-íons OH^- estão mais próximos do grupo de cabeça e menos concentrados na Camada de Stern.⁸

Com relação à energia de transferência do contra-íon da água para as micelas ($\Delta\mu_{\text{ot}}$) observamos que os valores de α para OH^- em micelas de CTA são maiores do que para os outros contra-íons, de acordo com sua baixa energia de transferência. Entretanto, os contra-íons NO_3^- apresentam um valor grande de α e também um valor negativo alto de energia livre de transferência da água para as micelas de CTA (Tabela 1). Portanto, parece que as energias de ligação de contra-íons não são decisivas para determinar o grau de ionização micelar, mas fatores como o tamanho e forma micelar e que estão contribuindo. Romsted sugeriu isto, no sentido de que "... apenas as variáveis que diretamente ou indiretamente alteram o balanço atração hidrofóbica-repulsão eletrostática mudarão o grau de ionização da micela."⁹

Outro aspecto da Tabela 1 é o relativo a diânions como SO_4^{2-} e CO_3^{2-} . Eles apresentam valores de α similares àqueles de Br^- e NO_3^- indicando que a carga do contra-íon não é fundamental para determinar o grau de ionização micelar.

Finalmente, os valores de CMC mostrados seguem a tendência de que micelas que têm contra-íons mais fortemente ligados apresentam valores de CMC mais baixos.

1.7 Fatores que influenciam a velocidade de uma reação na fase micelar

Observa-se catálise micelar quando os reagentes são incorporados na pseudofase micelar e apresentam uma reatividade maior do que na ausência de detergentes.¹⁰ Assim, diz-se que o aumento ou diminuição da velocidade de uma reação orgânica em presença de sistemas micelares surge das diferenças de velocidade de reação do substrato nas fases micelar e aquosa e da distribuição do mesmo nestas duas fases.

Reações catalisadas por micelas como modelos para interações eletrostáticas e hidrofóbicas em sistemas biológicos podem fornecer informações a respeito do mecanismo de regulação de reações ocorrendo em membranas porque as micelas são estruturalmente mais simples e têm sua estrutura mais facilmente modificada do que as interfaces de complexos biológicos. Para este fim, entretanto, é melhor usar reações unimoleculares ao invés de bimoleculares para evitar complicações devidas à incorporação de mais de um reagente na micela.¹⁰

Para melhor investigar os processos de catálise micelar são feitos estudos mecanísticos que visam analisar a especificidade do substrato e o grau de aumento na velocidade da reação, a fim de se obter a magnitude da catálise.

Experimentalmente, deve-se obter dados numa faixa abaixo e acima da CMC, analisando a influência de tampões e de outros eletrólitos para explicar, em alguns casos, uma possível inibição na velocidade da reação. A pureza dos detergentes é impres-

cindível para evitar a interferência de substâncias que venham a atuar como catalisadores ou inibidores extras nas reações micelares.

A constante de associação $K^{11,12}$ (constante de equilíbrio para a incorporação do substrato na micela) é importante na investigação quantitativa da catálise podendo-se então verificar o efeito da estrutura do substrato sobre a extensão e a natureza da incorporação deste na fase micelar.

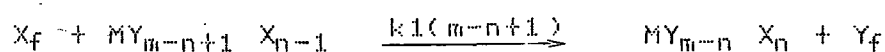
1.8. O modelo de pseudofase troca iônica em soluções micelares

Baseados no conceito de pseudofase introduzido por Berezin e colaboradores e no conceito de troca iônica proposto por Bunton, Romsted e outros^{21,22}, Quina e Chaimovich¹³ desenvolveram um novo formalismo para investigar as reações em solução micelar. Este modelo¹³ procurou analisar o seguinte: 1) A ligação de um íon reativo à micela na presença ou ausência de tampão; 2) A reação de primeira ordem de um substrato iônico na micela; 3) A reação de segunda ordem de um nucleófilo iônico com um substrato neutro solubilizado na fase micelar; 4) O efeito da micela sobre a dissociação de ácidos fracos; 5) A reação de segunda ordem da correspondente base conjugada.

Em cada um destes casos foram desenvolvidas expressões matemáticas contendo termos experimentalmente acessíveis. Cada conjunto de condições experimentais desempenha um papel na determinação do comportamento cinético e da concentração dos reagentes iônicos permutáveis na pseudofase micelar.¹³

Através do modelo estatístico ou da teoria da ação das massas verifica-se facilmente que o processo de troca iônica em soluções micelares pode ser tratado como se ocorresse entre as pseudofases aquosa e micelar. A temperatura e pressão constantes qualquer um destes métodos torna-se matematicamente tratável, para quaisquer concentrações fixas de detergente total (C_T) ou de íons adicionados, considerando as seguintes aproximações:¹³

- a) a distribuição de agregados pode ser expressa como o número de agregação mais provável, N_j ;
- b) as interações íon-íon e íon-grupo de cabeça são independentes, o que permite a formulação das constantes de troca iônica, que dependerão apenas do número de íons em um dado agregado e das concentrações de íons livres na solução externa. Podemos escrever:



onde:

X_f é a concentração de íons X^- livres;

Y_f é a concentração de íons Y^- livres;

MY_iX_j é uma micela com i íons Y^- e j íons X^- .

- c) os graus de ionização (α) das micelas (MY_iX_j) são considerados constantes e estão relacionados na expressão $m = \bar{N}(1 - \alpha)$, em que m é o número aproximado de íons associados a qualquer micela;

- d) as velocidades de troca iônica são rápidas, comparadas ao tempo de meia-vida das micelas;

e) as atividades das espécies iônicas e micelar livre são tratadas de acordo com suas concentrações analíticas.

Considerando, então, a troca iônica ocorrendo nas fases micelar e aquosa tem-se o seguinte equilíbrio:



onde:

$K_{X/Y}$ é o coeficiente de seletividade, expresso por:

$$K_{X/Y} = \frac{X_b \cdot Y_f}{X_f \cdot Y_b} \quad (10)$$

os subscritos b e f representam, respectivamente, os íons trocáveis ligado e livre.

Para desenvolver e aplicar os conceitos de troca iônica em soluções micelares, Quina e Chaimovich assumiram que $K_{X/Y}$ e CMC não são afetados pelas variações em C_T .

Discutiremos em detalhe, em continuação, o caso (3), ou seja, a reação de um substrato neutro com um íon univalente hidrofílico de carga oposta àquela da micela.

1. Equações necessárias para descrever a ligação de íons na fase micelar.

Definindo:

[DY] como a concentração analítica de detergente;

[BX] como a concentração analítica do contra-íon reativo;

[BY] como a concentração analítica do sal comum adicionado.

As seguintes equações são necessárias:

$$C_T = [DY]_T = C_D + CMC \quad (11)$$

$$Y_T = [DY]_T + [BY]_T = Y_B + Y_f \quad (12)$$

onde:

Y_T é o íon reativo;

Y_B e Y_f são as espécies ligada e livre destes íons reativos.

$$Y_f = \alpha \cdot C_D + CMC + [BY]_T + X_b \quad (13)$$

onde:

X_b é o contra-íon ligado.

$$Y_B = (1 - \alpha) C_D - X_b \quad (14)$$

$$(BX)_T = X_T = X_f + X_b \quad (15)$$

onde:

X_f e X_b são as espécies livre e ligada dos contra-íons reativos.

Substituindo as equações 11 a 15 em 10 temos:

$$K_{X/Y} = \frac{X_b (\alpha \cdot C_D + CMC + X_b + [BY]_T)}{(X_T - X_b) \cdot ((1 - \alpha) C_D - X_b)} \quad (16)$$

A alta concentração de detergente esta equação se reduz a:

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} K_{X/Y} = \frac{X_b}{(X_T - X_b)} \cdot \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{X_b}{X_f} \cdot \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} \quad (17)$$

Levando a razão X_b/X_f a um valor limite a concentração infinita de C_T , na ausência de sal comum adicionado.

Para o caso especial em que $K_{X/Y} = 1$ demonstra-se que:

$$\frac{X_b}{(X_b + Y_b)} = \frac{X_T}{(Y_T + X_T)} \quad \text{e que, se } K_{X/Y} \neq 1, \text{ a equação 16}$$

pode ser isolada para se obter X_b :

$$X_b = \left\{ - (A_1 + [BY]_T) + \left[(A_1 + [BY]_T)^2 + 4(1 - K_{X/Y}) \cdot X_T K_{X/Y} \cdot (1 - \alpha) C_D \right]^{1/2} \right\} / [2(1 - K_{X/Y})] \quad (18)$$

Em que:

$$A_1 = \alpha C_D + CMC + K_{X/Y} X_T + (1 - \alpha) C_D K_{X/Y} \quad (19)$$

As curvas do gráfico da Figura 4 demonstram a dependência de X_b e X_f em função de C_T . A alta concentração de detergente o limite da equação 17 é logo alcançado para alto valor de $K_{X/Y}$ e baixo valor de X_T na ausência de sal adicionado.¹³

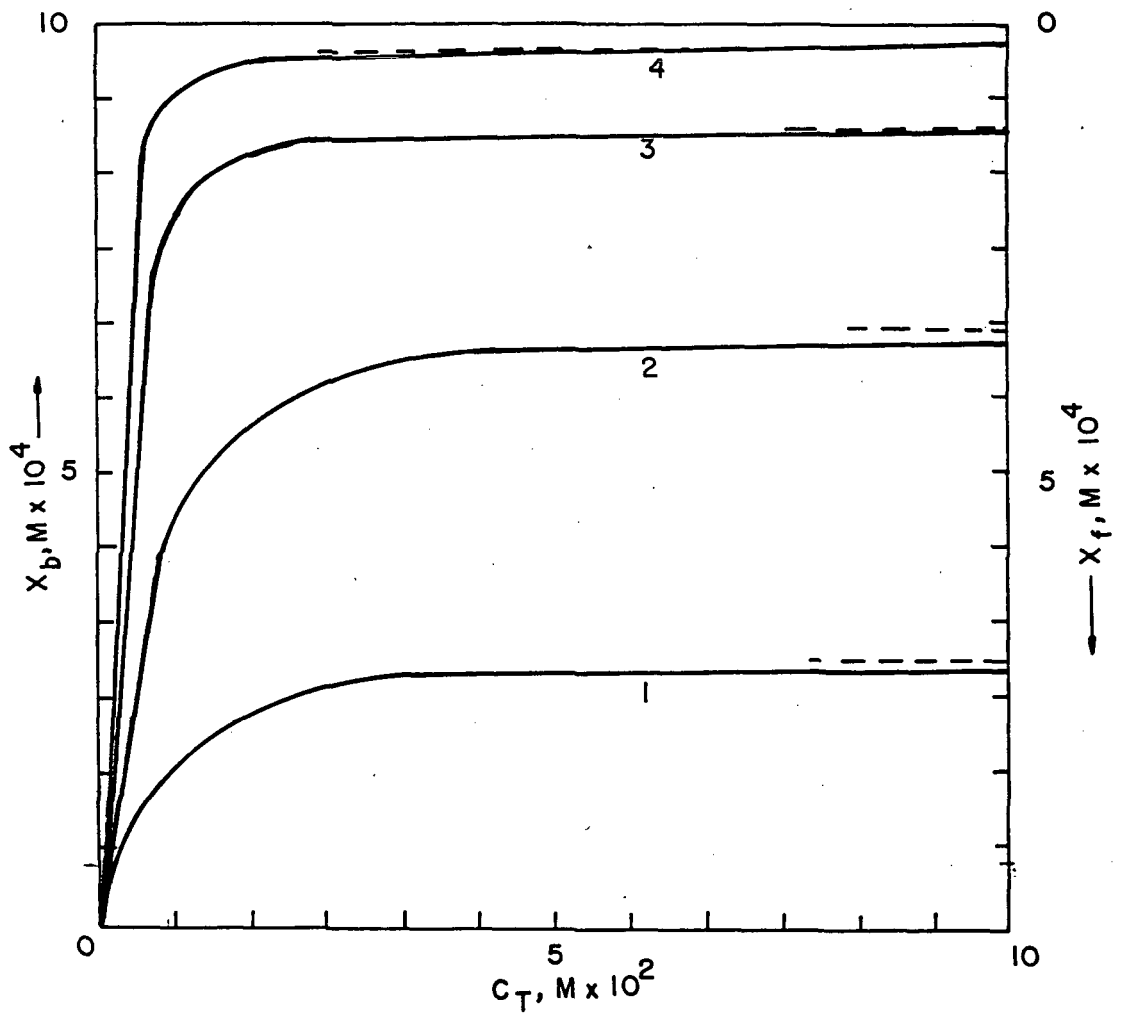


Figura 4 - Dependência de X_B sobre K_X/γ ; $X_T = 10^{-3}M$; $[BY]_T = 0$. Os valores de K_X/γ são 0,10 (Curva 1), 0,50 (Curva 2), 2,00 (Curva 3) e 10,00 (Curva 4). A linha pontilhada indica os valores limites a altos valores de C_T .¹³

O gráfico da Figura 5 mostra a dependência de $X_B/X_T \cdot K_{X/Y}$ na ausência de sal adicionado. Os valores limites ocorrem a altas concentrações de C_T .¹³

As curvas do gráfico da Figura 6 ilustram que a adição de um sal comum conduz à diminuição em X_B .¹³ No gráfico da Figura 7 as curvas indicam que $X_B/C_D (= \bar{X}_B)$ é suavemente decrescente em função de C_T , acima da CMC.¹³

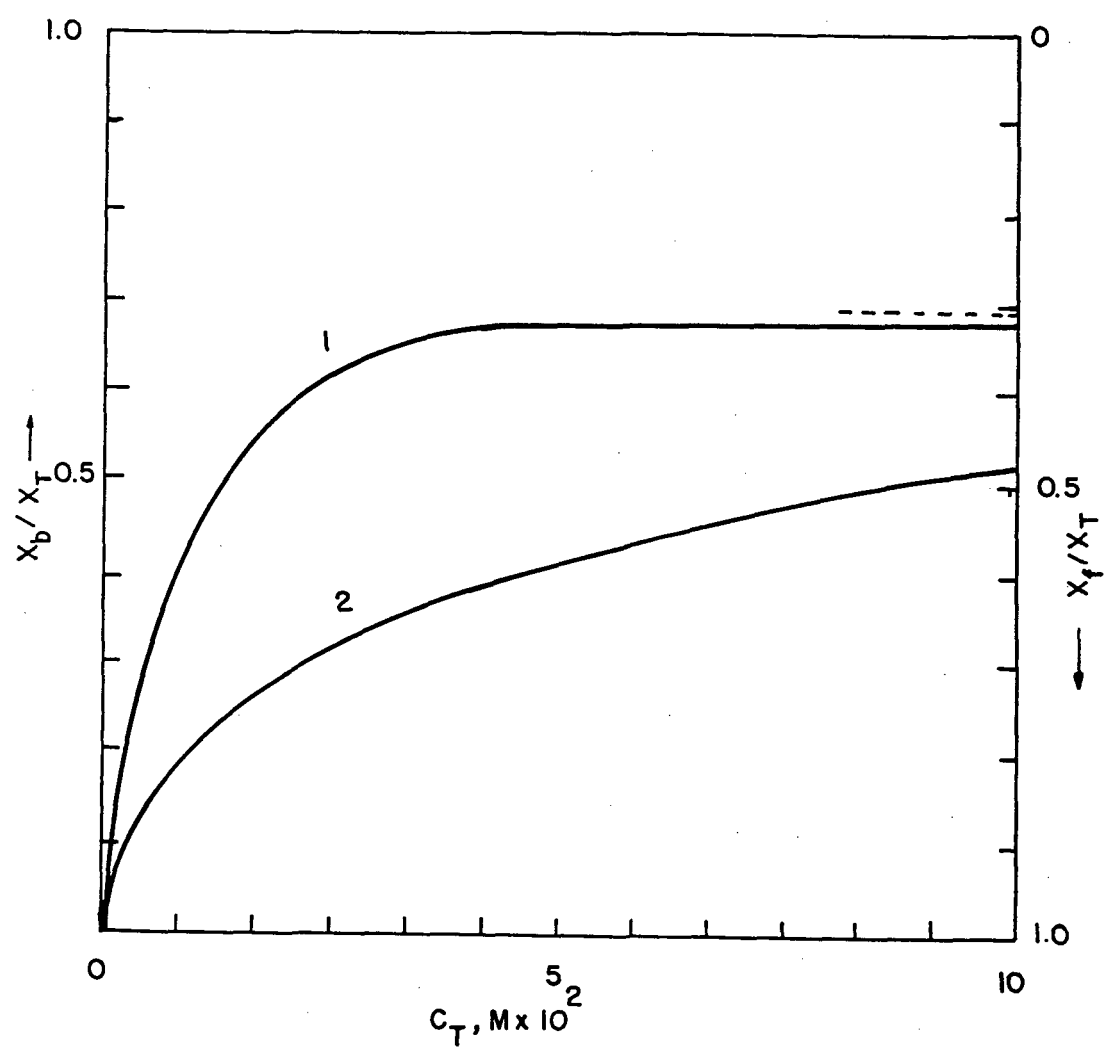


Figura 5 - Dependência de X_b/X_T sobre X_T ; $K_X/\gamma=0,50$, $[BY]_T=0$. Curva 1, $X_T=10^{-3}M$ e Curva 2, $X_T=0,020M$. A linha tracejada indica os valores limites a altos valores de C_T .¹³

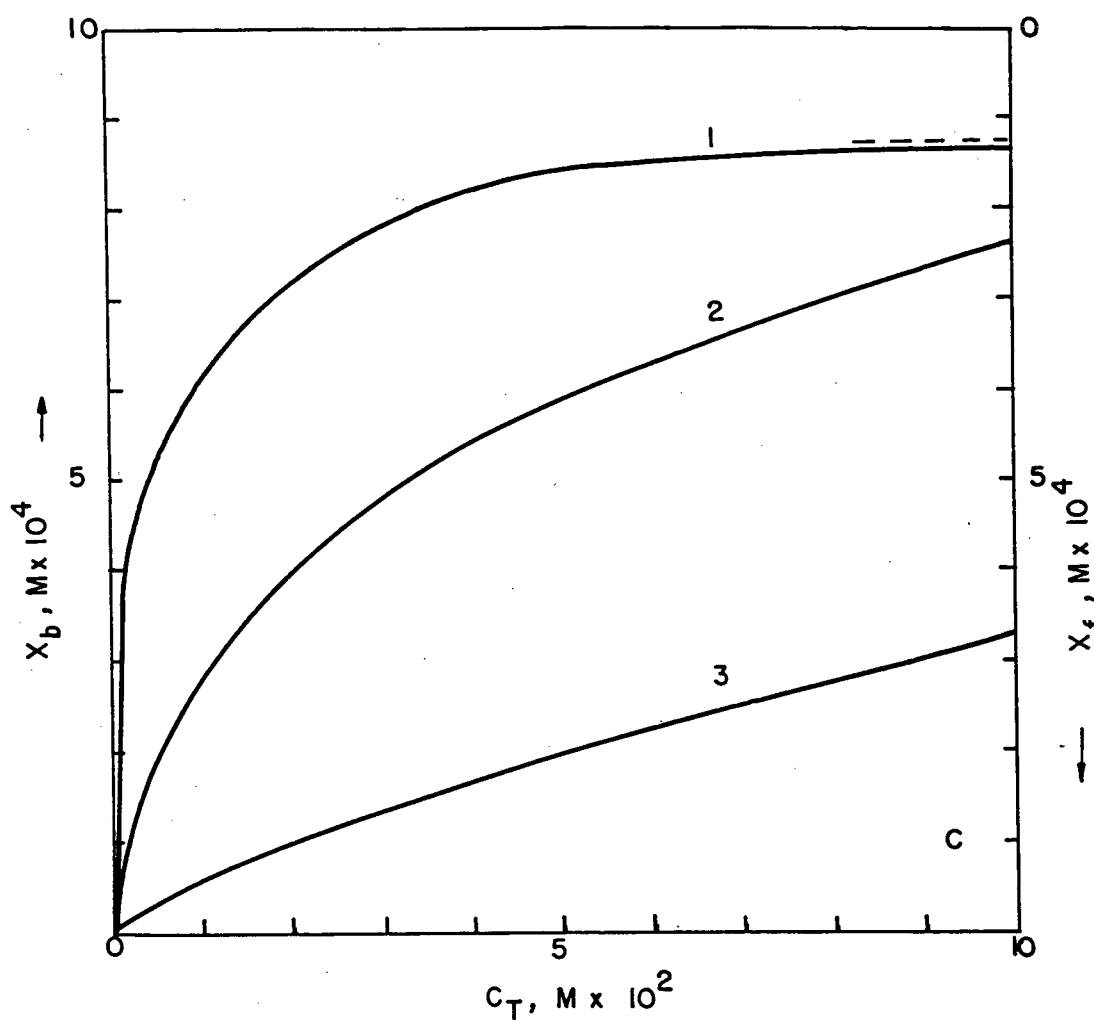


Figura 6 - Dependência de X_b sobre sal comum adicionado.

$K_X/Y = 0,50$, $X_T = 10^{-3}M$. Os valores de BY_T são:

0M (Curva 1), $10^{-2}M$ (Curva 2) e $10^{-1}M$ (Curva 3).

A linha tracejada indica os valores limites a altos valores de C_T .¹³

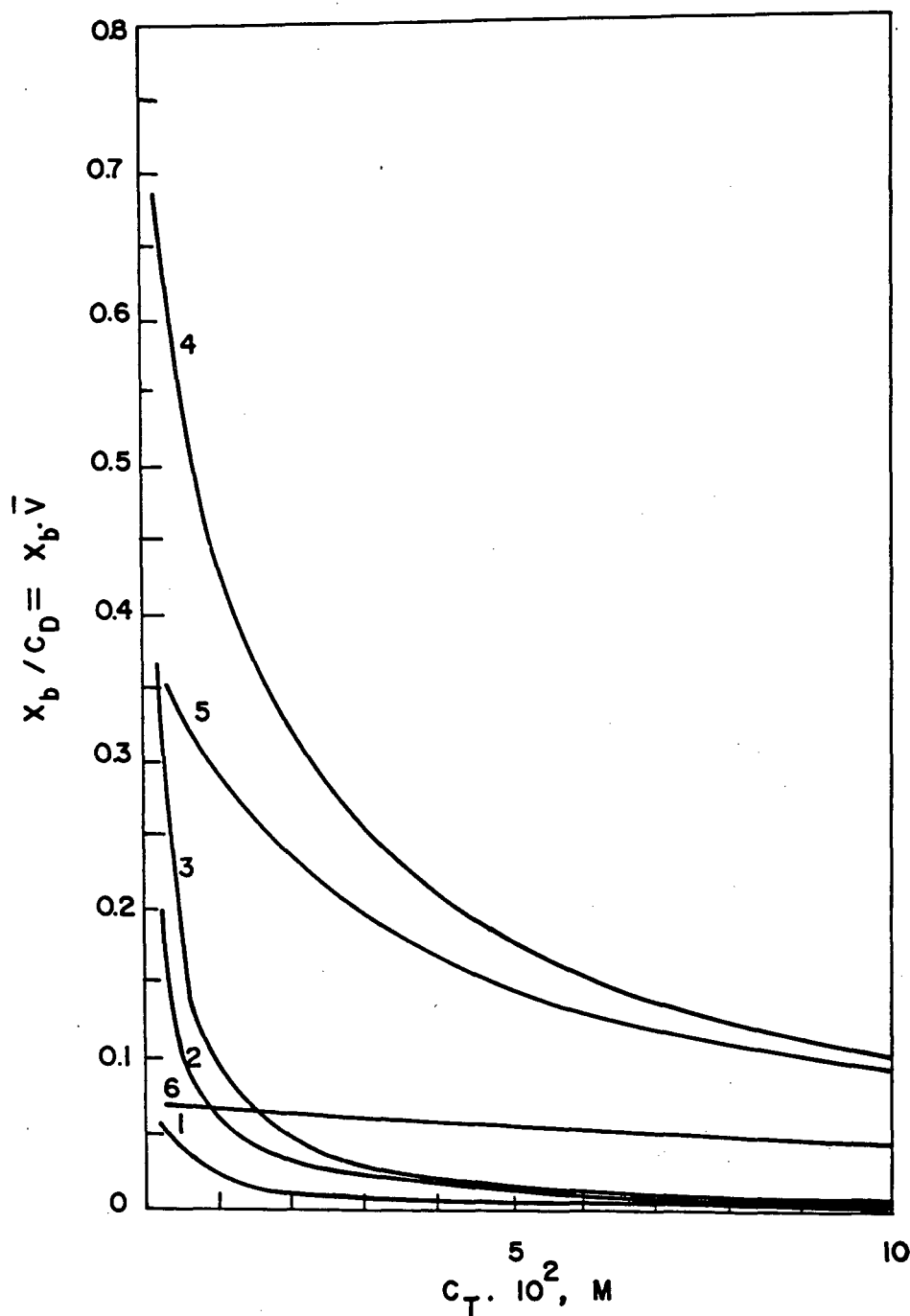


Figura 7 - Curvas hipotéticas do comportamento de X_b/C_D como função de C_T . Curvas 1-3: $[BY]_T = 0$, $X_T = 10^{-3}M$. Os valores de $K_{X/Y}$ são 0,10 (Curva 1), 0,50 (Curva 2) e 2,0 (Curva 3). Curvas 4-6: $K_{X/Y} = 0,50$, $X_T = 0,020M$. Os valores de $[BY]_T$ são 0M (Curva 4), $10^{-2}M$ (Curva 5) e $10^{-1}M$ (Curva 6).¹³

2. Tratamento Cinético para uma reação de segunda ordem entre um substrato não carregado e um íon reativo univalente (adicionado) X , de carga oposta à do anfifílico.

Partimos do tratamento cinético usual para reações de segunda ordem, escrevendo a equação para a constante de pseudo-primeira ordem, em que $X_T \gg S_T$:¹³

$$k_\psi = k_{2w}X_f \cdot [S_f/S_T] + k_{2m}\bar{X}_b \cdot [S_b/S_T] \quad (20)$$

onde \bar{X}_b é a concentração local de X_b na pseudofase micelar, dado por:

$$\bar{X}_b = \frac{X_b}{C_D \cdot V} \quad ; \quad \bar{V} \text{ é o volume micelar efetivo por mol de detergente micelizado.}$$

Os termos k_{2m} e k_{2w} referem-se às constantes de velocidade de segunda ordem nas fases micelar e aquosa.

Quando X é uma espécie reativa com carga oposta à do anfifílico o comportamento de X_b , na equação 20, é o fator fundamental, determinado pelas características da situação experimental em particular (ausência ou presença de tampão).¹³

Na ausência de tampão a equação 20 conduz a uma expressão em que X é dado em função de X_T :

$$k_{\psi^m} = \frac{X_T [(k_{2m}/V) \cdot (K_S K_{X/Y} \cdot (Y_b/Y_f) + k_2)]}{(1 + K_S \cdot C_D) \cdot [1 + K_{X/Y} \cdot (Y_b/Y_f)]} \quad (21)$$

Todos os fatores que influenciam Y_b/Y_f , bem como os valores de K_S e K_X/γ podem afetar a forma da curva de $k_{\psi m}/k_{\psi^0}$ versus C_T (onde $k_{\psi m}/k_{\psi^0} = k_{\psi m}/k_{\psi^0 \cdot X}$).

CAPÍTULO II

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1. DDT_H - 1,1- difenil - 2,2,2-tricloroetano

O composto DDT_H usado nos estudos cinéticos do presente trabalho, foi preparado conforme descrito na literatura.² A pureza do DDT_H foi confirmada pelo valor do ponto de fusão (pf=64-65 °C), de acordo com o descrito na literatura (pf=64-65 °C)⁽¹⁴⁾ e pelo espectro ultravioleta, mostrado na Figura 8. Pela análise do espectro UV do DDT_H observa-se uma região de absorção correspondente à estrutura fina do composto, com $\lambda_{\text{máx}}$ em 254, 260, 264 e 270 nm com os valores de absorvidade molar 240, 358, 400 e 343, para cada comprimento de onda máximo, respectivamente.

A reação de decomposição de DDT_H em meio básico resulta na formação de DDE_H (pf=77-78 °C)⁽¹⁴⁾. O espectro ultravioleta do produto da reação de DDT_H em CTAOH, a 25 °C, é ilustrado na Figura 9. A absorvidade molar do pico principal do produto foi de aproximadamente $17338 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, a um comprimento de onda de absorção máxima em 260 nm. Ao comparar-se a absorvidade molar do pico principal do reagente com a absorvidade molar encontrada para o produto, conclui-se que o último absorve consideravelmente mais que o reagente, motivo pelo qual as cinéticas foram realizadas através do aparecimento do produto, a 260 nm.



Figura 8 - Espectro de absorção no ultravioleta do IDTH em metanol, a uma concentração $1,20 \times 10^{-3} \text{ M}$ a 25°C .

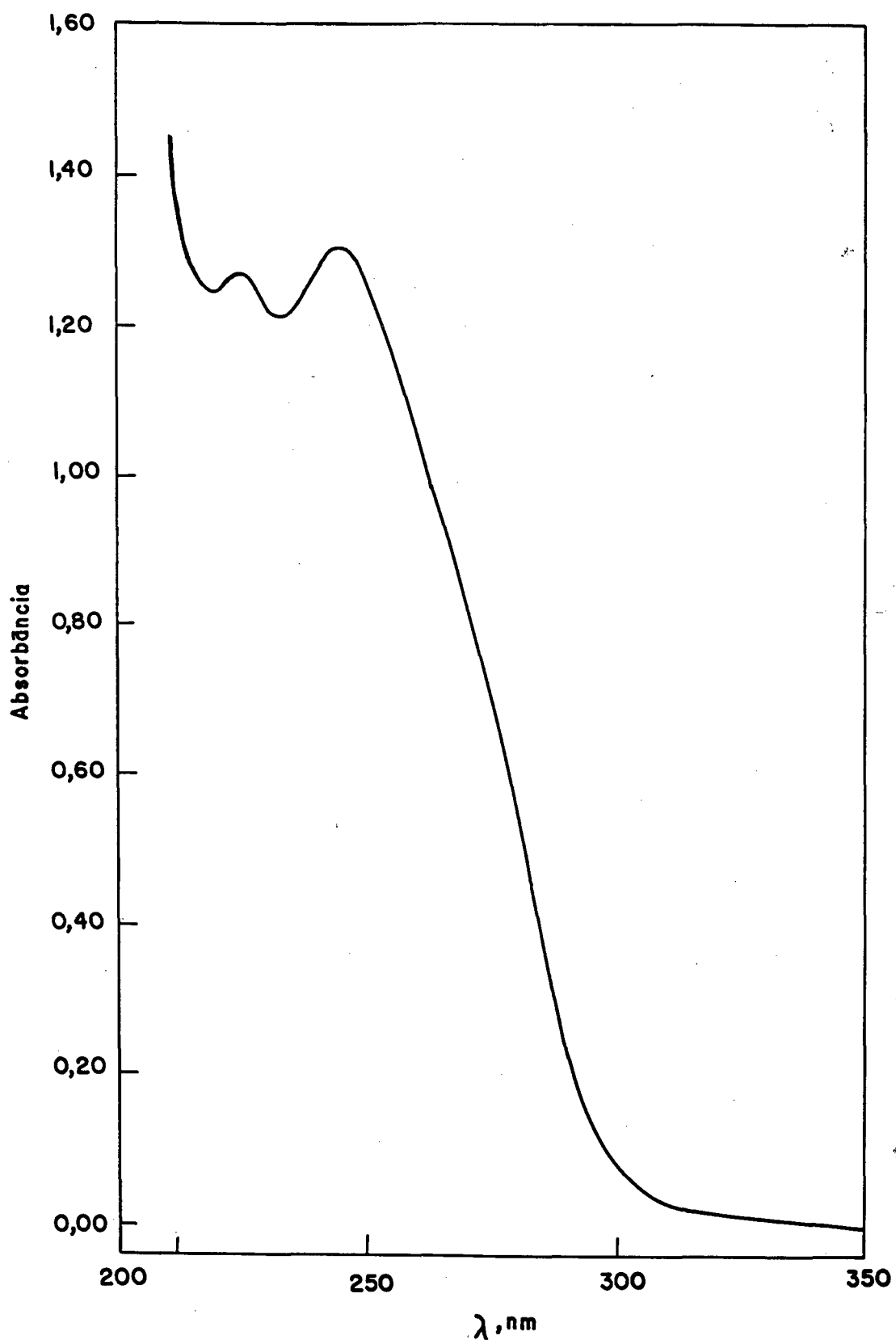


Figura 9 - Espectro de absorção no ultravioleta do DDEH₇ produto da reação de DDT-H $7,44 \times 10^{-6}M$ em CTAOH.

2.1.2. Preparação do CTAOH

Para a preparação do CTAOH foi utilizada a resina de troca iônica Ionenaustauscher III, da Merck (permutador de ânions fortemente básico), tratando-se a mesma com solução concentrada de hidróxido de potássio, durante aproximadamente dois meses. Após esta etapa inicial neutralizou-se a coluna contendo a resina, com água destilada até atingir $\text{pH} = 7,0$.

Intruduziu-se na coluna uma solução 0,20M de detergente catiônico CTABr (brometo de hexadeciltrimetilamônio). As amostras de CTADH colhidas da coluna foram acidificadas e testadas com nitrato de prata, eliminando-se a amostra que apresentou precipitado de brometo de prata. A titulação do detergente foi feita com ácido clorídrico Tritisol 1,00N, da Merck, e forneceu o valor de 0,17M para a concentração de CTAOH.

2.1.3. Hidróxido de Potássio

Nos estudos cinéticos realizados foi utilizado hidróxido de potássio (KOH) adquirido da Reagen. As soluções foram preparadas em água bidestilada e tituladas com ácido clorídrico Tritisol 1,00N. Para estudar o efeito salino, as soluções do íon hidróxido foram preparadas juntamente com o detergente, na solução estoque.

2.1.4. Sais

Utilizou-se os sais: brometo, cloreto, fluoreto, nitrato e acetado de potássio, da Merck, com a finalidade de estudar o efeito salino sobre as velocidades de decomposição de DDT_H .

2.1.5. Água

Para preparar as soluções aquosas do detergente CTADH, dos sais e a de hidróxido de potássio, utilizou-se água bidestilada.

2.2 Métodos

A Concentração Micelar Crítica (CMC) do detergente CTADH foi obtida utilizando-se um Tensiômetro da marca Fisher, Modelo 20, com anel de Platina e Iridio (Circ. 6,005 cm). O detergente foi diluído em várias soluções aquosas preparadas em água bidestilada, a partir de uma solução de concentração 0,100 M (Tabela 2). A Figura 10 mostra o gráfico da determinação da CMC do detergente CTADH a 25°C. O valor encontrado foi de $1,047 \times 10^{-3} M$, que está de acordo com valores reportados na literatura.⁶

Tabela 2 - Variação da Tensão Superficial, γ , com o logaritmo da concentração de CTAOH, a 25°C.

γ cm-1	log [CTAOH]
65,20	-4,30
63,90	-4,00
58,80	-3,69
55,70	-3,52
52,90	-3,40
49,80	-3,30
48,05	-3,22
46,40	-3,15
46,25	-3,09
46,05	-3,04
45,75	-3,00
46,40	-2,95
46,15	-2,92
46,30	-2,88
46,20	-2,85
46,20	-2,79
46,05	-2,70
45,90	-2,58
45,95	-2,40
45,95	-2,00

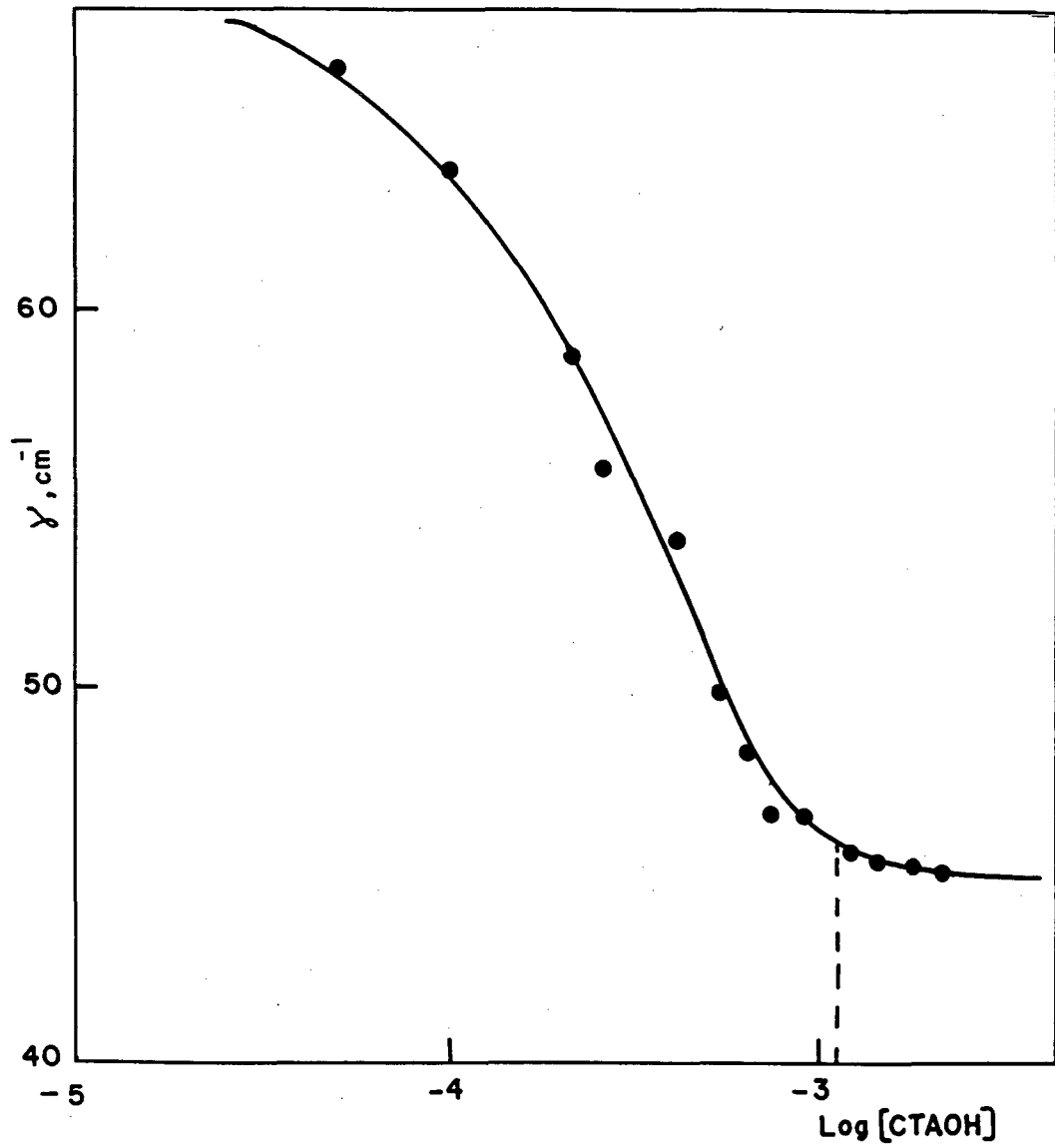


Figura 10 - Variação da Tensão Superficial em função do logaritmo da concentração de CTAOH, a 25°C.

A determinação do grau de dissociação (α) e a CMC, foi realizada em um Condutivímetro marca Analion, modelo C-701, acoplado a um eletrodo de platina da mesma marca, calibrado com solução de KCl 0,100 M a 25°C, com condutividade específica igual a 12,88mS.

O método utilizado baseou-se na diluição de uma solução estoque do detergente a uma concentração 0,01M. Esta solução foi gotejada com o auxílio de uma bureta com capacidade para 2,00 ml, sobre um volume inicial de água bidestilada, cuja condutividade foi previamente determinada (4,70uS). O recipiente contendo água bidestilada constitui-se de parede dupla no interior da qual circula água termostatizada a 25°C, +/- 0,1. A cada adição de detergente foi realizada uma leitura obtendo-se a variação da Condutividade Específica em função da variação da concentração de detergente (Tabela 3). Na figura 11 tem-se o gráfico da variação da Condutividade Específica (L_g) versus a variação da concentração de detergente. Utilizou-se o método de Evans simplificado para o cálculo do valor de α . Os valores de S_1 e de S_2 são, respectivamente, 173585 e 92000. A CMC encontrada por este método foi $1,033 \times 10^{-3}M$, obtida do ponto em que ocorreu a mudança de inclinação da reta do gráfico. O valor de α , obtido da relação S_2/S_1 , foi de 0,53.

Tabela 3 - Variação da Condutividade Específica, L_s , com a concentração de CTAOH, a 25°C.

$10^3 \times [\text{CTAOH}], M$	$10^6 \times L_s, \text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
0	4,70
0,07	8,87
0,15	22,40
0,22	41,00
0,29	59,50
0,36	76,80
0,43	89,50
0,54	111,80
0,61	125,10
0,75	140,00
0,82	154,50
0,90	170,50
0,95	180,50
1,03	192,70
1,15	204,00
1,27	216,00
1,38	227,00
1,49	237,00
1,60	250,00
1,70	258,00
1,80	268,00
1,90	276,00
2,00	282,00
2,10	288,00
2,20	296,00
2,32	306,00
2,50	319,00
2,72	338,00
2,85	356,00
3,04	373,00
3,16	389,00
3,27	404,00
3,38	422,00
3,50	442,00
4,00	478,00
4,30	508,00
4,60	532,00
4,85	563,00

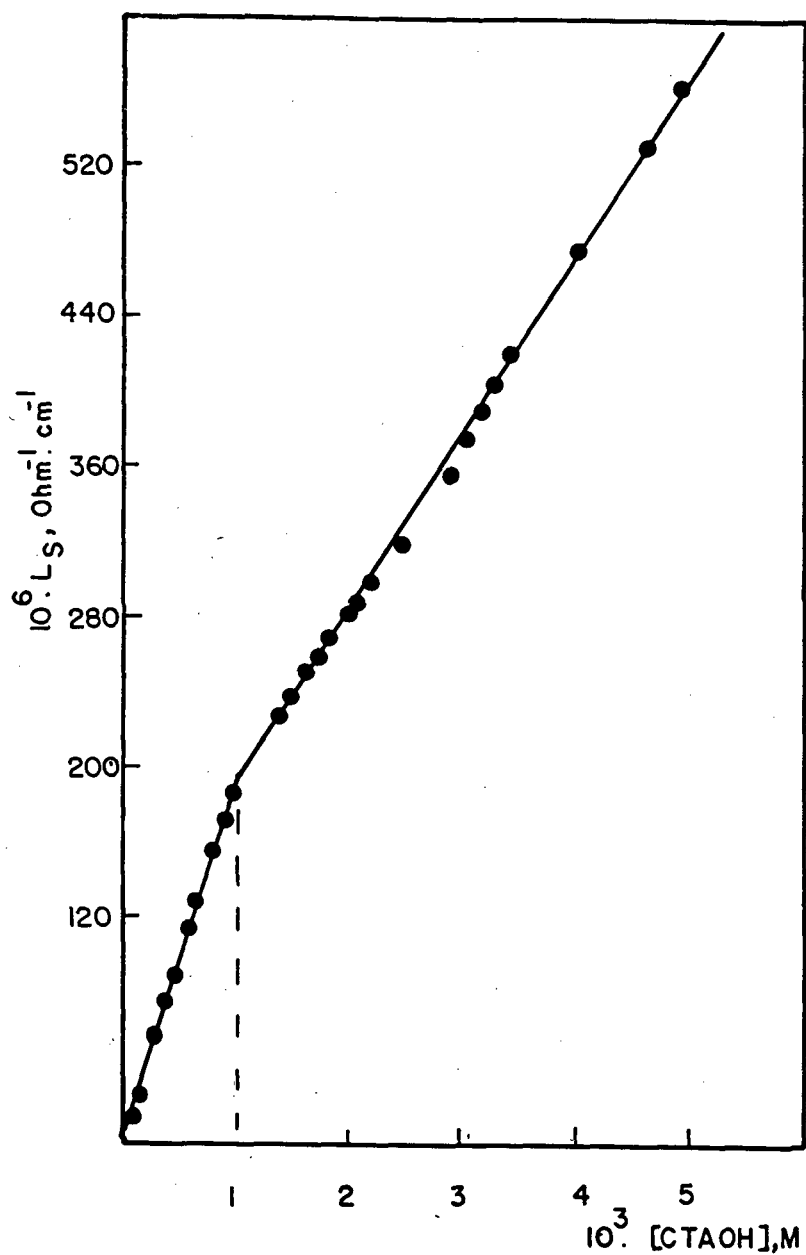


Figura 11 - Variação da Condutividade Específica, L_s , em função da concentração de CTAOH, a 25°C.

2.3 Estudos cinéticos

As reações de eliminação do DDT_H na presença de CTADH foram efetuadas a uma temperatura de 25 C +/- 0,1, mantida constante mediante o uso de banho de água com fluxo contínuo, através de termostado Haake, modelo F.J.

As cinéticas foram realizadas em condições de primeira ordem, acompanhando-se o aparecimento do produto a um comprimento de onda de 260 nm. Utilizou-se os espectrofotômetros Shimadzu UV-210A e Beckman DU-65, sendo que os dados cinéticos foram aquisitados num microcomputador TK 3000 II e, através de uma interface A/D de 8 bits. O conversor era operado usando três programas em linguagem Assembly Tempo, Conv e Fetch, os quais geram um relógio for software (Tempo), operam o conversor (CONV) e sincronizam a ação de TEMPO e CONV (Fetch). Em todas as curvas, foram aquisitados 250 pontos experimentais, calculando-se as constantes de velocidade de primeira ordem observadas, k_p , usando um programa baseado no método iterativo. Todos os perfis foram lineares, com coeficientes de correlação maiores do que 0,99.

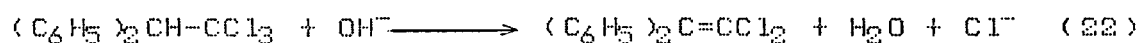
As reações foram feitas em cubetas de quartzo de 3,00 ml de volume e caminho ótico de 1,00 cm, adicionando-se 40,0 µl de substrato na concentração $1,00 \times 10^{-3}M$, em Metanol.

CAPITULO III

3. Resultados e Discussão

3.1 Reações utilizando diferentes concentrações de surfactante

Estudou-se o efeito da variação da concentração do surfactante hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH) sobre a constante de velocidade de primeira ordem, k_p , da reação de desidrocloração de DDT_H em meio básico (eq. 22) a 25°C, na ausência de hidróxido adicionado.



Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5 e a Figura 12 ilustra o gráfico de k_p versus concentração de CTAOH. Analisando-se o gráfico observa-se que à medida que aumenta a concentração de CTAOH, k_p aumenta, e a altas concentrações de detergente a curva tende a um patamar.

Para a maioria das reações bimoleculares catalisadas por micelas verifica-se que a altas concentrações de surfactante a velocidade aumenta, atingindo um valor máximo para, em seguida, diminuir.²³ O tratamento cinético do perfil de constante de velocidade versus concentração de surfactante, na reação de DDT_H e íon hidróxido deriva da seguinte equação:

$$\text{velocidade} = k_{2m} [\text{DDT}_H]_m \cdot [\text{OH}^-]_m + k_{2w} [\text{DDT}_H]_w \cdot [\text{OH}^-]_w \quad (23)$$

onde k_{2w} é o termo que representa a constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa, k_{2m} a constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar e os subscritos m e w referem-se às fases micelar e aquosa, respectivamente. A barra acima das concentrações da fase micelar indica concentração local.

Foi determinada a solubilidade de DDT_H em água e em uma solução 0,001M de CTABr. Em água não foi possível detectar DDT_H , o que, considerando um valor de $\epsilon = 17300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $\lambda = 235 \text{ nm}$, e um valor mínimo de absorbância igual a 0,001, nos indica que a solubilidade em água é menor que $5,7 \times 10^{-6} \text{ M}$. Considerando que em 0,001M de CTABr é possível de facilmente solubilizar uma concentração de $\text{DDT}_H = 1,96 \times 10^{-6} \text{ M}$ e que

$$K_{\text{DDT}_H} = \frac{[\text{DDT}_H]_m}{[\text{DDT}_H]_w \cdot C_D} \quad (24)$$

Onde K_{DDT_H} representa o valor da constante de ligação do DDT_H foi estimado o valor de $K_{\text{DDT}_H} > 3,44 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$. Portanto, o alto valor da constante de incorporação do DDT_H em favor da fase micelar, devido à baixa solubilidade do mesmo em água, permite excluir o segundo termo da equação 23, já que $[\text{DDT}_H]_w \approx 0$. Assim:

$$\text{velocidade} = k_{2m} \cdot [\text{DDT}_H]_m \cdot [\text{OH}^-]_m \quad (25)$$

Esta equação, na sua forma integrada, permite tratar os dados cinéticos obtidos:

$$k_{\psi} = \frac{k_{2m} \cdot [\text{OH}^-]_m}{\bar{V} \cdot C_D} \quad (26)$$

Onde \bar{V} é o volume efetivo por mol de detergente; C_D é a concentração de detergente formando micelas e $[\text{OH}^-]_m$ é a concentração analítica de íon hidróxido ligado à micela.

Considerando que o contra-íon do detergente é o íon reativo, o modelo da pseudofase com troca iônica (PIE) não pode ser aplicado para calcular a concentração de íons hidróxido na fase micelar. Assim, usando o modelo de pseudofase, o termo $[OH^-]_m$ foi obtido através de um equilíbrio de adsorção tipo Langmuir:

$$K_{OH} = \frac{[OH^-]_m}{([OH^-]_w \cdot (C_D - [OH^-]_m))} \quad (27)$$

O termo K_{OH} descreve a constante de ligação de íon hidróxido à superfície micelar, sendo que a equação de balanço de massas para o íon hidróxido é:

$$[OH^-]_t = [OH^-]_m + [OH^-]_w \quad (28)$$

A equação 27 permite calcular a concentração de íon hidróxido na fase micelar, a partir de:

$$[OH^-]_m = \frac{[-B + (B^2 - 4 \cdot A \cdot C)^{1/2}]}{2 \cdot A} \quad (29)$$

$$\text{Em que: } A = K_{OH} \quad (30)$$

$$B = -(K_{OH} \cdot C_D + K_{OH} \cdot [OH^-]_T + 1) \quad (31)$$

$$C = K_{OH} \cdot C_D \cdot [OH^-]_T \quad (32)$$

Conhecendo os valores de $[OH^-]_m$ é possível calcular o melhor valor de k_{2m} para ajustar os dados experimentais usando a equação 26. Porém, antes de ajustar os dados, as concentrações de hidróxido na fase micelar foram transformadas em atividades

através do cálculo do coeficiente de atividade (γ) de íon hidróxido em função da concentração.

Na faixa de concentrações de KOH de 0,1 até 5,0 M os valores de γ^{\pm} estão contidos na Tabela 4. Estes valores foram tratados com um programa de regressão parabólica que forneceu a seguinte equação:

$$\gamma^{\pm} = 0,720209867 + 0,0372987864 \cdot [\text{OH}^{-}]^2 \quad (33)$$

que permite calcular os coeficientes de atividade em função da concentração de íons hidróxido na fase micelar e a partir destes calcular, portanto, a atividade de íon hidróxido na fase micelar.

$$a_{\text{OH}^{-}} = \gamma_{\text{OH}^{-}} \cdot [\text{OH}^{-}] \quad (34)$$

Tabela 4 - Valores de coeficientes de atividade em função da concentração de íons hidróxido.²⁸

$\gamma_{\text{OH}^{-}}$	[KOH], M
0,7744	0,1
0,7112	0,5
0,7336	1,0
0,8620	2,0
1,0509	3,0
1,3079	4,0
1,6626	5,0

A linha cheia na Figura 12 corresponde ao cálculo teórico da constante de velocidade observada usando a equação 26. Foi obtido um valor de $k_{2m} = 6,50 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$, usando $\bar{V} = 0,18$ l/mol e usando um valor de $k_{OH} = 73 M^{-1}$. Também foi calculado $[OH^-]_m$ através da equação 29, sendo que este valor foi corrigido pelo coeficiente de atividade correspondente.

Tabela 5 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H versus a concentração de CTAOH, sem adição de KOH, a 259C.

$10^3 \times [\text{CTAOH}], \text{M}$	$10^4 \times k_p, \text{s}^{-1}$
3,0	6,05
4,0	7,87
5,0	8,10
6,0	9,13
7,0	8,99
8,0	8,21
9,0	10,04
10,0	11,25
20,0	14,92
30,0	17,58
40,0	19,78
50,0	22,01

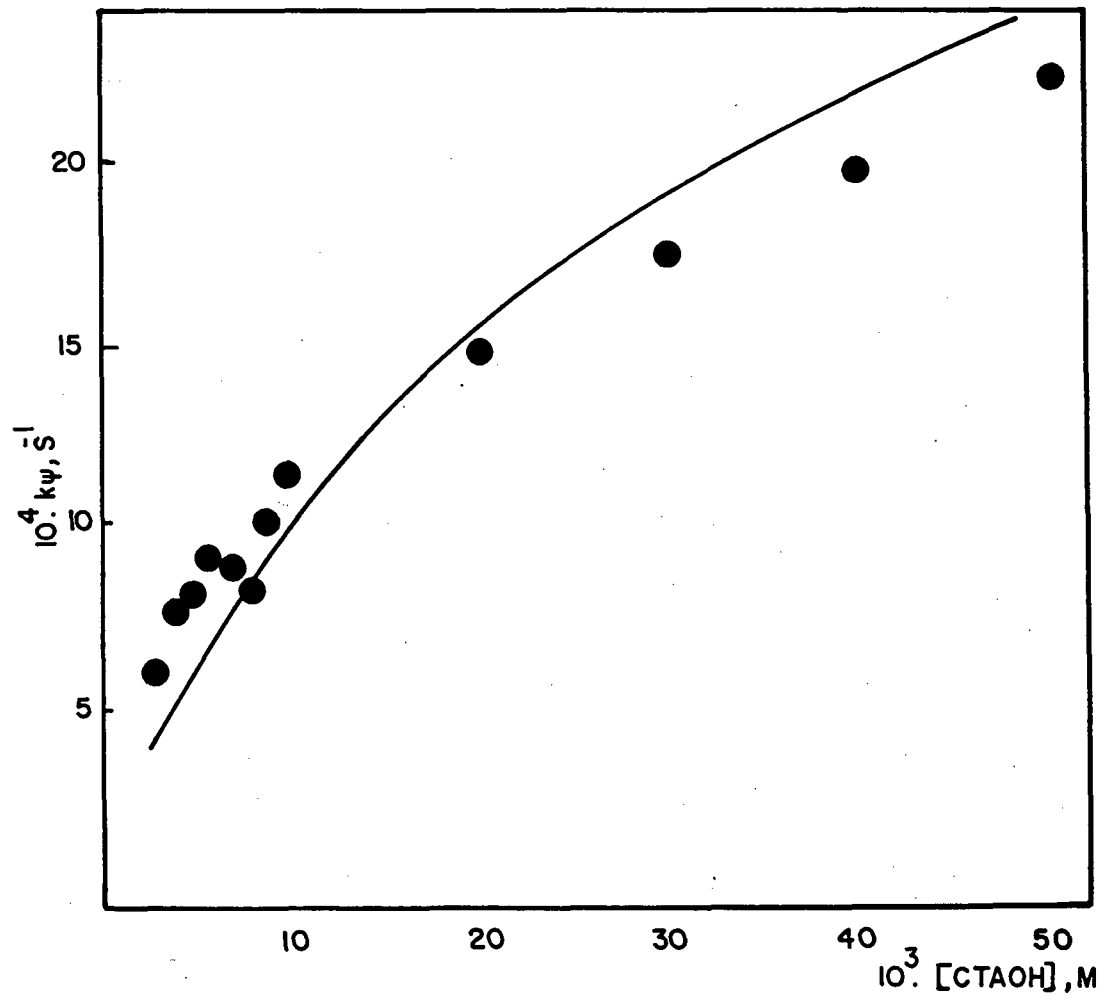


Figura 12 - Gráfico da variação de k_ψ em função da concentração de CTAOH, sem KOH adicionado.

3.2 Reações utilizando diferentes concentrações de íon hidróxi-
do, mantendo constante a concentração de detergente.

Foi estudado o comportamento cinético das reações de des-
idrocloração de DDT_H em função da concentração de hidróxido, a
25°C, para valores constantes da concentração de CTAOH.

As Tabelas 7, 8, 9, 10, 11 e 12 reportam os valores das
constantes de velocidade de primeira ordem, k_{ψ} , a diferentes
concentrações de KOH, nas seguintes concentrações de CTAOH:
0,05, 0,04, 0,03, 0,02, 0,01 e 0,005 M, respectivamente.

O gráfico da Figura 13 apresenta os valores de k_{ψ} versus a
concentração de íon hidróxido para todas as condições experimen-
tais estudadas. Observa-se que à concentração constante de
CTAOH, k_{ψ} aumenta linearmente em relação à concentração de íon
hidróxido.

A equação 26 não permite explicar o comportamento observado
na Figura 13 porque não inclui um termo que descreva a contri-
buição de hidróxido adicionado e diversas tentativas feitas com
esta equação não ajustaram os dados corretamente.

Vários pesquisadores^{20-22,24-26} propuseram um caminho adi-
cional através da superfície micelar com o intuito de explicar o
comportamento de reações em que ocorre falha do modelo da pseu-
dofase para catálise micelar. Ainda que teoricamente não corre-
ta, esta proposição resulta numa equação formalmente idêntica à
abaixo descrita (eq.35) e que permite ajustar os dados experi-
mentais.

$$k_{obs} = \frac{k_{2m} \cdot [OH^-]_m + k_{2m}[OH^-]_w}{\bar{V} \cdot C_D} = k_{2m} ([OH^-]_m / \bar{V} \cdot C_D + [OH^-]_w) \quad (35)$$

Onde $[\text{OH}^-]_w$ é a concentração analítica de íon hidróxido na fase aquosa e o termo $[\text{OH}^-]_m$ foi calculado da equação 29. Antes de ajustar os dados as concentrações de hidróxido na fase micelar foram transformadas em atividades seguindo as equações do item 3.1.

Os valores de k_{2m} obtidos dos cálculos empregando a equação 35 para cada concentração constante de CTADH estão relacionados na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de constantes de velocidade de segunda ordem na fase micelar (k_{2m}) para os perfis de k_ψ versus $[\text{OH}^-]$, a concentrações constantes de CTADH.

$[\text{CTADH}]$, M	$10^4 \times k_{2m}$, $\text{s}^{-1}\text{M}^{-1}$
0,050	6,50
0,040	6,50
0,030	6,80
0,020	6,80
0,010	6,50
0,005	6,50

A análise da Tabela 6 e do gráfico da Figura 13 permite tirar as seguintes conclusões: os valores de k_{2m} variam de $6,50 \times 10^{-4}$ a $6,80 \times 10^{-4} \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$; a equação 35 ajusta bem os dados experimentais (linha cheia no gráfico); a primeira parte da cur-

va de k_{ψ} versus [KOH] (a concentrações menores que 0,2 M) é descrita principalmente pelo primeiro termo da equação 35 e à medida que aumenta a concentração de íons hidróxido adicionados (parte restante da curva de k_{ψ} versus [KOH]), o segundo termo da equação 35 torna-se mais importante.

Finalmente, a rota adicional proposta, 20-22, 24-26 na qual íons hidróxido na fase aquosa reagem com substrato na fase micelar está conceitualmente errada, pois na verdade a altas concentrações de íons hidróxido na fase aquosa estes inundam a fase micelar e a concentração de hidróxido na fase micelar corresponde à soma de íons hidróxido ligados (primeiro termo na equação 35), mais os íons hidróxido livres (segundo termo na equação 35).

Tabela 7 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTADH 0,05 M, a 25°C.

[KOH], M	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,10	3,72
0,20	4,20
0,30	6,28
0,40	6,27
0,50	7,03
0,60	6,77
0,70	8,14
0,80	8,36
0,90	9,20
1,00	10,06

Tabela 8 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTADH 0,04 M, a 25°C.

[KOH], M	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,10	3,52
0,20	5,07
0,30	6,11
0,40	5,84
0,50	7,07
0,60	8,05
0,70	8,93
0,80	9,46
0,90	10,29
1,00	11,49

Tabela 9 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTADH 0,03M, a 25°C.

[KOH],M	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,10	3,52
0,20	5,07
0,30	6,11
0,40	5,84
0,50	7,07
0,60	8,05
0,70	8,93
0,80	9,46
0,90	10,29
1,00	11,49

Tabela 10 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTADH 0,02M, a 25°C.

[KOH], M	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,10	3,68
0,20	4,25
0,30	5,28
0,40	5,67
0,50	7,13
0,60	8,21
0,70	8,95
0,80	8,97
0,90	9,77
1,00	10,66

Tabela 11 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTADH 0,01M, a 25°C.

[KOH], M	$10^3 \times k_p, s^{-1}$
0,10	3,32
0,20	4,87
0,30	5,31
0,40	5,77
0,50	6,06
0,60	7,03
0,70	8,32
0,80	8,61
0,90	8,88
1,00	9,86

Tabela 12 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição básica de DDT_H a concentração de CTAOH 0,005M, a 25°C.

[KOH],M	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,10	3,31
0,20	4,19
0,30	5,91
0,40	6,05
0,50	7,11
0,60	7,21
0,70	8,19
0,80	8,68
0,90	9,84
1,00	10,21

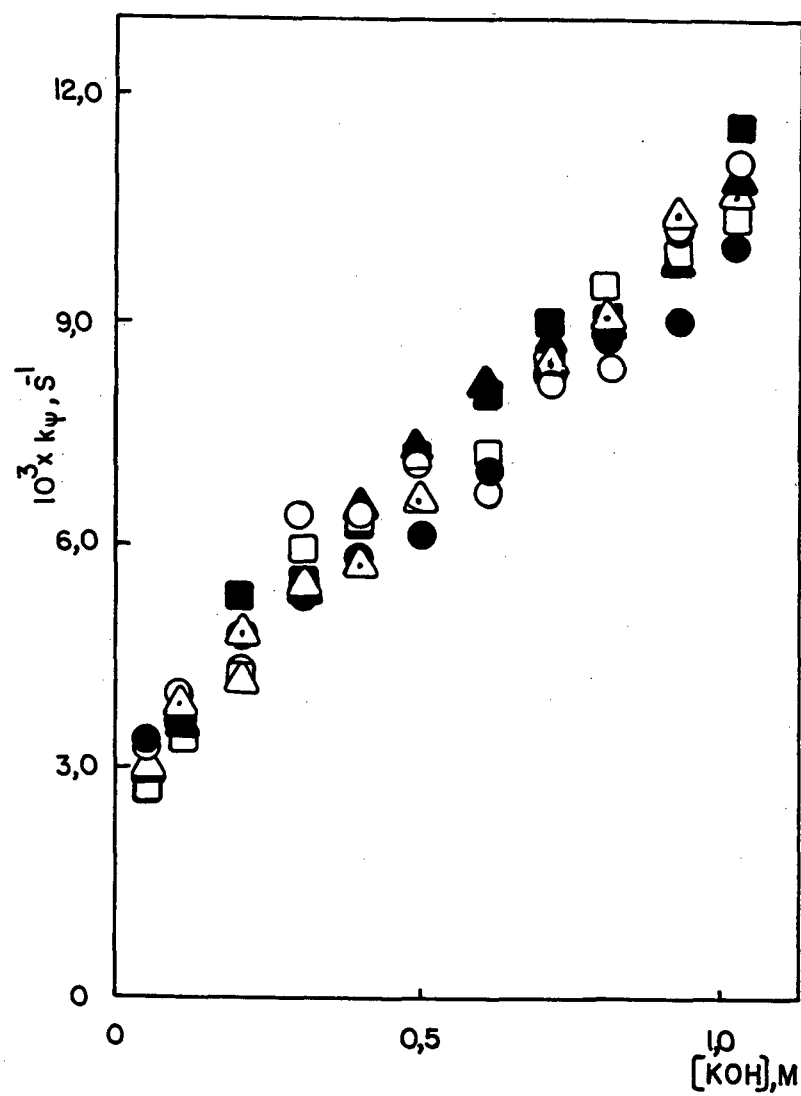


Figura 13 - Gráfico da variação de K_{ψ} em função da concentração de KOH a: CTADH 0,005M (□); CTADH 0,010M (●); CTADH 0,020M (▲); CTADH 0,030M (△); CTADH 0,040M (■) e CTADH 0,050M (○).

3.3 Estudo do efeito da adição de sais sobre as reações de decomposição de DDT_H em meio básico, na presença de CTAOH.

A fim de verificar o efeito da adição de sais sobre as constantes de velocidade de primeira ordem observadas, estudou-se a decomposição básica de DDT_H empregando os sais: brometo de potássio, cloreto de potássio, fluoreto de potássio, nitrato de potássio e acetato de potássio, em soluções aquosas de CTAOH, na presença de KOH 1,0M.

As tabelas 13, 14 e 15 contêm os dados obtidos em função da concentração de KBr a concentrações de CTAOH, 0,005, 0,010 e 0,025M. As Tabelas 16, 17, 18 e 19 ilustram os valores das constantes de velocidade de primeira ordem para a adição de KCl, KNO₃, KF, e CH₃COOK a soluções aquosas contendo 0,005M de CTAOH e KOH 1,0 M, em função da concentração de sal.

De modo geral observou-se uma diminuição nos valores de k_{ψ} , à medida que aumentava a concentração do sal adicionado. Por outro lado, os sais fluoreto e acetato de potássio inibiram a reação em menor grau que nitrato, brometo e cloreto.

Para o tratamento quantitativo dos dados cinéticos obtidos a partir dos dados experimentais foi empregada a equação 35, porém foi necessário calcular a concentração de sal ligado à micela (X_b), através da equação:

$$X_b = \frac{C - (A_1 + HA) + [(A_1 + HA)^2 + 4(1 - K_{OH}/X) \cdot [SAL] \cdot K_{OH}/X \cdot (1 - \alpha C_D)]^{1/2}}{2 \cdot (1 - K_{OH}/X)} \quad (36)$$

$$\text{Onde: } A_1 = \alpha \cdot C_D + CMC + K_{OH}/X + (1 - \alpha) \cdot C_D \cdot K_{OH}/X \quad (37)$$

HA é a concentração analítica de íon hidróxido adicionado;

$K_{OH/X}$ é o coeficiente de troca iônica¹³;

[SAL] é a concentração analítica de sal adicionado.

Após calcular X_b , o termo $[OH^-]_m$ é derivado da equação abaixo:

$$[OH^-]_m = (1 - \alpha) \cdot C_D - X_b \quad (38)$$

Ainda, para usar a equação 35 foi necessário transformar as concentrações de hidróxido na fase micelar em atividades²⁸, calculando o coeficiente de atividade do íon hidróxido em função da sua concentração (Tabela 4) e, através da equação 34, calculou-se a atividade do íon hidróxido na fase micelar, conforme descrito no item 3.1.

Tabela 13 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTAOH 0,005M, versus a concentração de KBr, a 25°C.

$10^3 \times [\text{KBr}], \text{M}$	$10^3 \times k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
0,00	10,20
0,50	8,75
1,00	8,94
1,50	9,05
2,00	8,99
2,50	9,29
3,00	8,90
4,00	8,86
10,00	6,52
30,00	4,67
50,00	3,35
70,00	2,53
90,00	2,07
100,00	2,03

Tabela 14 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTADH 0,010M, versus a concentração de KBr, a 25°C.

$10^3 \times [\text{KBr}], \text{M}$	$10^3 \times k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
0,00	10,58
0,50	9,12
1,00	8,67
2,00	8,14
2,50	8,45
3,50	8,35
4,00	7,26
5,00	6,08
20,00	4,98
30,00	4,01
40,00	3,58
50,00	2,83
60,00	2,60
70,00	2,55
80,00	2,38
90,00	2,21
100,00	1,78

Tabela 15 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTAOH, 0,025M, versus a concentração de KBr, a 25°C.

$10^3 \times [\text{KBr}], \text{M}$	$10^3 \times k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
0,00	9,76
1,50	9,94
2,50	9,51
3,00	8,81
3,50	8,75
4,00	8,55
5,00	8,44
10,00	8,55
30,00	5,54
50,00	3,90
70,00	2,74
90,00	2,46
100,00	2,47

Tabela 16 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTAOH 0,005M, versus a concentração de KCl, a 25 °C.

$10^3 \times [KCl], M$	$10^3 \times k_p, s^{-1}$
0,00	10,58
1,00	10,04
1,50	9,34
2,00	9,61
3,00	9,64
4,00	9,20
5,00	9,13
20,00	7,40
30,00	4,70
50,00	4,17
70,00	3,81
90,00	2,87
100,00	2,64

Tabela 17 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTADM 0,005M, versus a concentração de KNO₃, a 25°C.

$10^3 \times [KNO_3], M$	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,00	10,56
0,50	9,47
1,00	9,52
1,50	9,55
2,00	9,01
2,50	8,51
3,00	8,01
3,50	7,76
4,00	7,81
4,50	6,94
10,00	4,80
30,00	3,48
50,00	2,74
70,00	2,18
90,00	1,86
100,00	1,63

Tabela 18 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTAOH 0,005M, versus a concentração de KF, a 25°C.

$10^3 \times [KF], M$	$10^3 \times k_{\psi}, s^{-1}$
0,00	10,28
0,50	9,24
1,00	7,95
5,00	9,03
10,00	9,34
30,00	9,12
50,00	9,41
90,00	8,28
100,00	7,23

Tabela 19 - Valores de constantes de velocidade de primeira ordem para a decomposição de DDT_H em KOH 1,00M e CTAOH 0,005M, versus a concentração de CH₃COOK, a 25 °C.

$10^3 \times [\text{CH}_3\text{COOK}], \text{M}$	$10^3 \times k_{\psi}, \text{s}^{-1}$
0,00	9,13
1,50	9,03
2,00	9,02
5,00	9,04
10,00	9,27
30,00	8,62
50,00	7,78
70,00	7,85
90,00	6,83
100,00	7,33
150,00	5,40
200,00	6,11
250,00	5,59

Usando a equação 35 foi possível calcular os parâmetros cinéticos contidos na Tabela 20 para os diferentes conjuntos de dados das Tabelas 13 a 19. Os valores encontrados permitem simular adequadamente os experimentos com KBr a diferentes concentrações de CTADH (Figura 14) e com os outros sais (Figura 15).

Tabela 20 - Valores de constantes de segunda ordem na fase micelar (k_{2m}), de constantes de troca iônica ($K_{OH/X}$)²⁷ e de grau de ionização (α), para as reações de decomposição de DDT_H em meio básico, a concentrações constantes de CTADH, com sal adicionado.

SAL	$10^3 \times [CTADH], M$	TABELA	$10^4 \times k_{2m}, s^{-1}M^{-1}$	$K_{OH/X}^{(27)}$	α
KBr	5,0	13	6,80	0,050	0,02
KBr	10,0	14	6,50	0,050	0,02
KBr	25,0	15	6,80	0,050	0,02
KCl	5,0	16	6,50	0,100	0,02
KNO ₃	5,0	17	6,50	0,043	0,02
KF	5,0	18	6,50	1,020	0,02
CH ₃ COOK	5,0	19	6,50	0,425	0,02

É importante salientar que em todos os casos basicamente um mesmo valor de k_{2m} foi utilizado, sendo os valores das constantes de troca iônica de acordo com aqueles reportados na literatura.

tura²⁷.

Provavelmente o modelo da pseudofase com troca iônica pode ser aplicado neste caso devido a que, a altas concentrações de íon hidróxido presentes, o valor constante e baixo de α está praticamente indicando uma micela não dissociada ($\alpha = 0,02$).

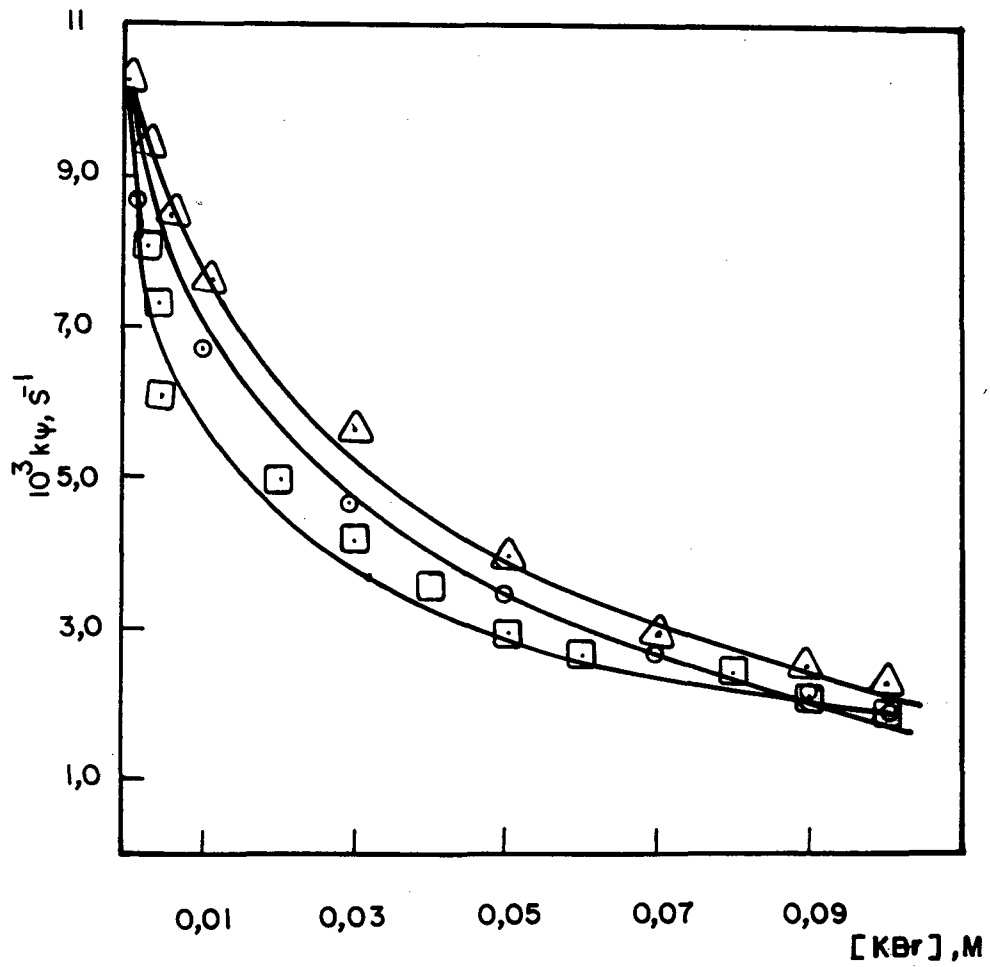


Figura 14 - Variação de k_p em função da concentração de KBr em: CTADH 0,005M (○); CTADH 0,010M (□); CTADH 0,025 (△) e KOH 1,0M.

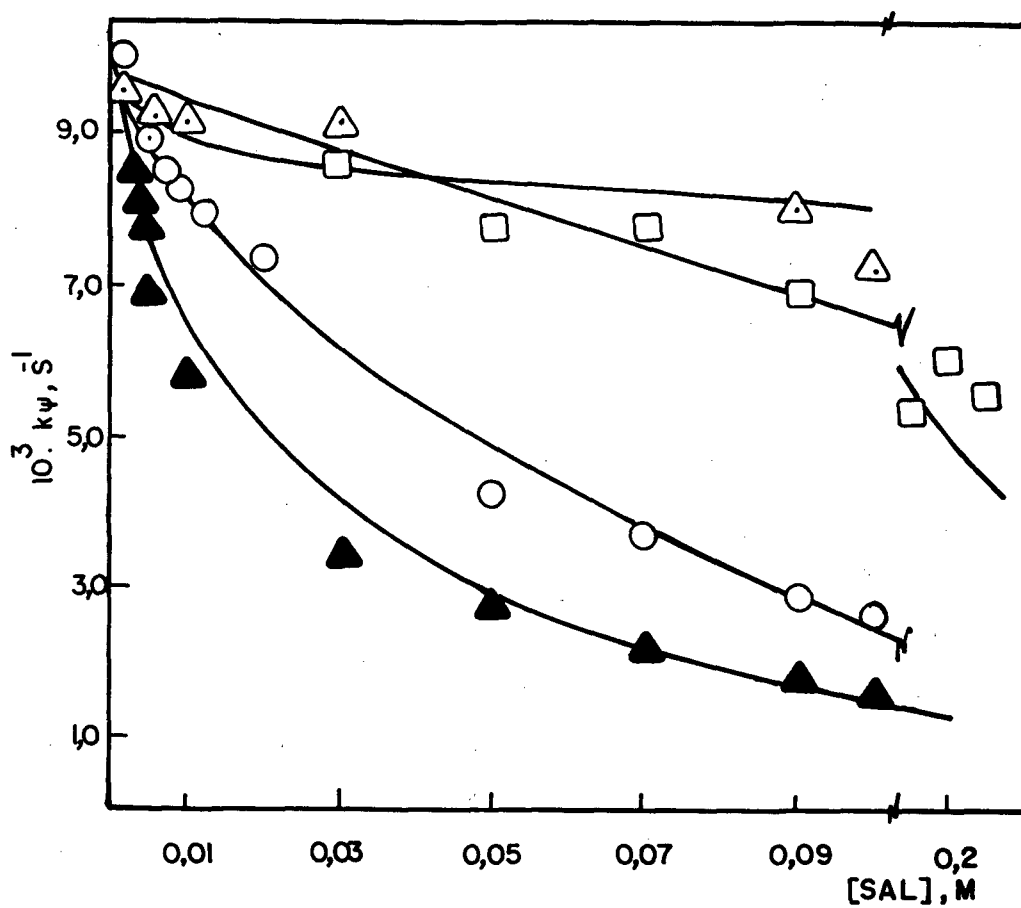


Figura 15 - Variação de k_p versus a concentração de:
 KCl (○); KNO_3 (▲); KF (△) e CH_3COOK (□) em
 CTAOH 0,005M e KOH 1,0M.

Considerações finais

Os estudos cinéticos realizados com o composto 1,1-difenil-2,2,2-tricloroetano (DDT_H) levaram-nos às seguintes conclusões:

1. O valor do grau de associação do contra-íon à micela, β , é um parâmetro importante para avaliar os efeitos de altas concentrações de detergente e o efeito do contra-íon em reações catalisadas por micelas. O modelo da Pseudofase Troca Iônica (PIE) falha a altas concentrações de detergente, pois considera α e β constantes. Nas reações de DDT_H com íon hidróxido na presença de CTADH, sem hidróxido adicionado, o modelo da pseudofase troca iônica não foi aplicado, uma vez que os valores de β variaram à medida que variou a concentração de detergente. Utilizou-se uma equação de equilíbrio tipo Langmuir que forneceu valores para a concentração de íons hidróxido ligados à micela, sendo as concentrações de hidróxido corrigidas para atividade.
2. No estudo das reações de DDT_H em função da concentração de hidróxido adicionado, à alta concentração constante de CTADH, o modelo da pseudofase troca iônica também não foi aplicado, em virtude dos íons hidróxido na fase aquosa permearem a fase micelar, invadindo-a. Assim, o ajuste dos dados utiliza uma equação que inclui as contribuições das concentrações de íons hidróxido livres e ligados à micela, sendo que a correção de atividade é fundamental para efetuar tal ajuste.

3. Na situação experimental em que estudou-se o efeito da adição de sais sobre concentrações constantes de CTAB e KOH 1,00M, paradoxalmente o modelo da pseudofase troca iônica pôde ser aplicado, neste caso devido ao fato de que a altas concentrações de íon hidróxido presentes, o valor baixo e constante de α encontrado está praticamente indicando uma micela não dissociada ($\alpha=0,02$). Em todos os casos basicamente um mesmo valor de k_{2m} foi utilizado, sendo os valores de constantes de troca iônica concordantes com aqueles reportados na literatura. Em todas as situações, os ajustes dos parâmetros cinéticos mostraram um valor de k_{2m} na faixa de $6,50 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$ a $6,80 \times 10^{-4} M^{-1} s^{-1}$.

BIBLIOGRAFIA

1. RUBIRA, A.F. Catálise micelar da degradação de Pesticidas da família do DDT, 1980. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
2. CORREIA, V. R. Reações de eliminação em pesticidas polihalogenados da família do DDT, 1981. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
3. MIRANDA, S. A. F. Determinação de constantes de troca iônica em um sistema micelar, 1985. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
4. STADLER, E. Catálise micelar: falha do modelo da pseudofase para catálise micelar quando o contra-íon é o íon reativo, 1981. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
5. FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. Catalysis in micellar and macromolecular systems. Academic Press, New York, 1975.
6. NEVES, S. M. F. Propriedades Físico-Químicas de detergentes catiônicos, 1987. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.

7. OHLWEILLER, Otto Alcides. Fundamentos de Análise Instrumental. Condutimetria. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981, p.327-30.
8. SEPULVEDA, L.; CORTES, J. Ionization Degrees and Critical Micelle Concentrations of Hexadecyltrimethylammonium and Tetradecyltrimethylammonium Micelles with Different Counterions. J. Phys. Chem., 89, 5322-5324 (1985).
9. ROMSTED, L. S., Ph.D. Thesis, Indiana University, Bloomington, IN 1975.
10. BUNTON, C. A.; MINCH, M. J.; HIDALGO, J.; SEPULVEDA, L. Electrolyte Effects on the Cationic Micelle Catalyzed. Decarboxylation of 6-Nitrobenzisoazole-3-Carboxylate Anion. J. Am. Chem. Soc., 95 (10), 3262-3272 (1973).
11. NEVES, A. Catálise micelar específica numa reação de eliminação, 1980. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
12. ROMSTED, L. S., Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions. CATAL. REV.-SCI. ENG, 20(1), 1-56(1979).

13. QUINA, F. H.; CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions. 1. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., **83**, 1844 (1979).
14. FORREST, J.; STEPHENSON, O. & WATERS, A. W. Chemical Investigations of the Insecticide "DDT" and its Analogues. Part II. Symmetrical Analogues. J. Chem. Soc., 339 (1946).
15. HINE, 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 S_N2 Reactivity of Methylene Halides. J. Am. Chem. Soc., **77**, 3886 (1955).
16. CRISTOL, S. J. et al. Mechanism of Eliminations Reactions. The Kinetics of Dehydrochlorination of various 2,2-Diaryl Chloroethanes. J. Am. Chem. Soc., **74**, 3333 (1952).
17. MCLENNAN, D. J. & WONG, R. J. Eliminations Promoted by thiolate ions. IV. Hammett Equations Study of the Reactions of 1,1-Diaryl-2,2,2-trichloro and 1,1-Diaryl-2,2-dichloroethane with Benzethiolate Ion in Methanol. J. Chem. Soc., Perkin Trans., **2**, 279 (1972).

18. MCLENNAN, D. J. & WONG R. J. Carbon Mechanism of Olefin-Forming Eliminations. V. Evidence from linear Free Energy Relations for E_1C_B Dehydrochlorination of 1,1-Diaryl-2,2,2-trichloroethane. J. Chem. Soc., Perkin Trans., 2, 1373 (1974).
19. SAUNDERS, W. H. Jr. & COCKERILL, A. F. Mechanisms of Elimination Reactions. New York, Wiley - Interscience, 1973.
20. STADLER, E.; ZANETTE, D.; REZENDE, M. C. & NOME, F. 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. 1984, 88, 1892-1896.
21. BUNTON, C. A.; ROMSTED, L. S.; SAVELLI, G. Tests of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis: Its Partial Failure. J. Am. Chem. Soc. 1972, 101, 1253.
22. BUNTON, C. A.; LEONG-HUAT GAN; MOFFATT, G. R.; ROMSTED, L. S.; & SAVELLI, G. Reactions In Micelles of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. Test of the Pseudophase Model for kinetics. J. Phys. Chem. 1981, 85, 4118.

23. SCHWINGEL, E. W. Catálise micelar da reação de decomposição oxidativa do dicofol em meio alcalino. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
24. GONSALVES, M.; PROBST, S.; REZENDE, M. C.; NOME, F.; ZUCCO, C. & ZANETTE, D.; Failure of the Pseudophase Model in the Acid-Catalyzed Hydrolysis of Acetals and p-Methoxy-benzaldoxime Esters in the Presence of an Anionic Micelle. J. Phys. Chem. 1985, 89, 1127-1130.
25. NEVES, M. F. S.; ZANETTE, D.; QUINA F.; MORETTI, M. T. & NOME, F.; Origin of the Apparent Breakdown of the Pseudophase Ion-Exchange Model for Micellar Catalysis with Reactive Counterion Surfactants. J. Phys. Chem. 1989, 93, 1502-1505.
26. NOME, F.; RUBIRA, A.F.; FRANCO, C. & IONESCU, L. G. Limitations of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis. The Dehydrochlorination of 1,1,1-Trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) Ethane and Some of Its Derivates. J. Phys. Chem. 1982, 86, 1881-1885.

27. MASCIMENTO, M. G.; MIRANDA, S. A. F. & NOME, F.; Use of Reactive Counterion Type Micelles for the Determination of Selectivity Coefficients. J. Phys. Chem. 1986, 90, 3366-68.
28. LEWIS, G. N. & RANDALL, M. Thermodynamics. Mc. Graw-Hill Book Company, 1961, 2a. ed. p.645-646.