

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

CATÁLISE MICELAR DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO OXIDATIVA DO
DICOFOL EM MEIO ALCALINO.

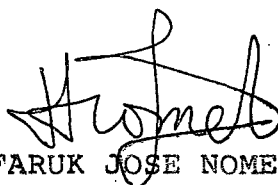
TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARI-
NA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

ERINEU WONIBALDO SCHWINGEL

JUNHO DE 1979

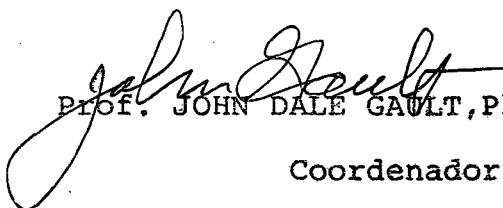
ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
" MESTRE EM CIÊNCIAS "

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FI-
NAL PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.



Prof. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

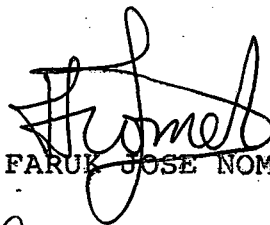
Orientador



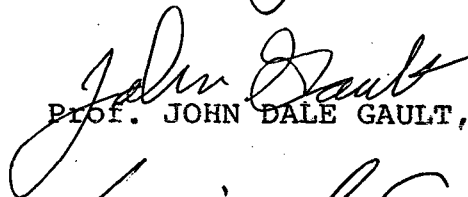
Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.

Coordenador

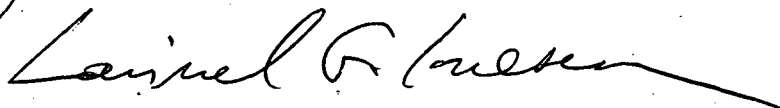
BANCA EXAMINADORA



Prof. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.



Prof. JOHN DALE GAULT, Ph.D.



Prof. LAVINEL G. IONESCU, Ph.D.

A minha esposa Cleonice e meus
filhos Giovani, Andiará e Gus-
tavo.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Faruk Jose Nome Aguilera por sua incansável e segura orientação e por seu constante apoio durante a elaboração deste trabalho.

Ao Professor Lavinel G. Ionescu pelas valiosas sugestões para um bom desenvolvimento do trabalho.

Aos colegas do Departamento de Química pelo bom clima de amizade e estímulo que proporcionaram.

Ao Professor Juan Jacob Eduardo Humeres Allende que possibilitou a utilização de equipamentos necessários ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq e a Universidade Federal de Santa Catarina que deram condições, sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO I.	INTRODUÇÃO	
1.1.	Propriedades do Dicofol	01
1.2.	Formação do Dicofol " in vivo "	01
1.3.	Justificativa do trabalho	02
2.	Propriedades dos agentes tenso-ativos	04
2.1.	Tipos de agentes tenso-ativos	05
2.1.1.	Surfactantes catiônicos	05
2.1.2.	Surfactantes aniônicos	05
2.1.3.	Surfactantes zwitteriônicos	05
2.1.4.	Surfactantes não-iônicos	06
2.2.	Estruturas e formação de micelas	08
2.3.	Concentração micelar crítica	14
2.4.	Número de agregação	16
2.5.	Termodinâmica e teoria de micelização	18
2.6.	Cinética em presença de micelas	20
CAPÍTULO II.	PARTE EXPERIMENTAL	25
CAPÍTULO III.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
1.0.	Micelas catiônicas	35
2.0.	Micelas funcionais	58
3.0.	Micelas aniônicas e zwitteriônicas	61
	Bibliografia	70

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1	- Mecanismo proposto para a degradação do DDT "in vivo".	03
Figura 2	- Formas de Micelas.	07
Figura 3	- Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante.	09
Figura 4	- Estrutura de uma micela esférica.	11
Figura 5	- Ilustração de formação de micelas.	17
Figura 6	- Plotes teóricos da constante aparente de segunda ordem versus concentração de surfactante para uma catálise micelar hipotética.	22
Figura 7	- Espectros de absorção do dicofol e da 4,4-diclorobenzofenona na região ultravioleta.	26
Figura 8	- Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do dicofol na presença de CTAB a 30°C.	28
Figura 9	- Dependência da constante experimental de velocidade para decomposição do dicofol em água como função do pH.	34
Figura 10	- Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do dicofol como função da concentração de CTAB a 30°C.	40
Figura 11	- Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do dicofol em soluções aquosas de surfactantes com função	

	do pH.	43
Figura 12 -	Análise dos resultados experimentais da decomposição do dicofol na presença de CTAB e CHEDAB, segundo o modelo de Berezin e Martinek.	47
Figura 13 -	Variação da constante de velocidade experimental da decomposição do dicofol em presença de CTAB como função da temperatura.	52
Figura 14 -	Plote das constantes de velocidade de pseudo - primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,004 M e de diferentes tipos de sais de sódio.	56
Figura 15 -	Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do dicofol como função da concentração de CHEDAB a 30°C e pH 8,5.	60
Figura 16 -	Inibição da decomposição do dicofol pela presença de NaLS a 30°C e pH 11,0.	63
Figura 17 -	Análise da inibição da decomposição do dicofol por micelas de NaLS, segundo o modelo de Berezin e Martinek.	64
Figura 18 -	Inibição da decomposição do dicofol pela presença de LCC a 30°C e pH 11,0.	67
Figura 19 -	Análise da inibição da decomposição do dicofol por micelas de LCC, segundo o modelo de Berezin e Martinek.	68

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido na água a 30°C.....	33
TABELA II	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB a 30°C e pH 8,5.....	36
TABELA III	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB a 30°C e pH 9,0.	37
TABELA IV	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB a 30°C e pH 9,5.	38
TABELA V	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB a 26°C e pH 10,3.	39
TABELA VI	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,004M a 30°C e diferentes pH.....	42
TABELA VII	- Resultado da análise da catálise micelar da decomposição do dicofol, segundo o modelo de Berezin e Martinek.....	48

TABELA VIII-	Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,004 M a diferentes temperaturas e pH 8,5....	50
TABELA IX	- Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,1 M a diferentes temperaturas e pH 8,5.....	51
TABELA X	- Efeito da concentração do NaCl, NaBr e NaOTos sobre a velocidade da reação de pseudo-primeira ordem do dicofol em meio alcalino, na presença de CTAB a 30°C e pH 8,5.	54
TABELA XI	- Efeito da concentração do NaNO ₃ e Na ₂ SO ₄ sobre a velocidade da reação de pseudo-primeira ordem do dicofol em meio alcalino na presença de CTAB a 30°C pH 8,5.	55
TABELA XII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30°C e pH 8,5.	59
TABELA XIII-	Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de NaLS a 30°C e pH 11.0.	62
TABELA XIV	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira	

ordem observadas para a reação do dicofol
com íon hidróxido em presença de LCC a 30° C
e pH 11,0.....66

RESUMO

A decomposição oxidativa do 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (dicofol) em meio alcalino foi estudada em água à pH diferentes. Verificou-se que é uma reação de primeira ordem em relação ao Dicofol e de primeira ordem com respeito ao íon hidróxido, ($k_2 = 20 \pm 5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

A reação foi estudada na presença de surfactantes aniônicos, catiônicos e zwitteriônicos. O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) catalisa a reação cerca de 200 vezes em relação a água pura. No entanto, segundo o tratamento de Berezin e Martinek a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na fase micelar ($k_m = 2,40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) é aproximadamente igual a constante de velocidade em água ($k_w = 1,86 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) e o efeito catalítico verificado na velocidade da reação se deve provavelmente ao aumento da concentração dos reagentes na fase micelar.

Os valores dos parâmetros de ativação para CTAB 0,004 M ($\Delta G^\ddagger = 19,8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 27,7 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = 25,9 \text{ u. e.}$) e para CTAB 0,100 M ($\Delta G^\ddagger = 20,8 \text{ kcal/mol}$, $\Delta H^\ddagger = 26,7 \text{ kcal/mol}$ e $\Delta S^\ddagger = 19,6 \text{ u. e.}$) indicam claramente que a inibição a concentrações altas de surfactantes é controlada pela entropia.

Na presença de sais constatamos uma grande inibição da reação de oxidação do dicofol em presença de CTAB, sendo que a eficiência dos sais está na ordem $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaOTos}$.

Utilizando o brometo de hexadecildimetil-2-hidroxi-etilamônio (CHEDAB) constatou-se um efeito "catalítico" de aproximadamente 345 vezes em relação à reação em água. A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem na fase micelar ($k_m = 1,50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) é semelhante a constante de velocidade no meio aquoso, portanto, este efeito também pode ser atribuído ao aumento da concentração dos reagentes na fase micelar. Em relação à eficiência "catalítica" da micela catiônica e funcional, esta é cerca de 1,7 vezes mais eficiente que aquela para a reação citada.

O dodecil sulfato de sódio (NaLS) e o cloreto de dodecil carnitina (LCC) estando presentes na reação diminuem sua velocidade grandemente em relação à reação em meio aquoso. O LCC é um inibidor mais eficiente que o NaLS. O tratamento dos resultados experimentais foi feito de acordo com a teoria de Berezin, Martinek e colaboradores, entretanto, verificou-se uma grande dispersão dos valores obtidos para concentrações de surfactantes vizinhas à concentração micelar crítica.

ABSTRACT

The decomposition of 1,1-bis (p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloroethanol (Dicofol) was studied at different pH in water under basic conditions. The reaction was found to be first order in Dicofol and first order in hydroxide ion ($k_2 = 20 \pm 5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$). The reaction was also studied in aqueous solutions in the presence of cationic, anionic and zwitterionic surfactants, Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) catalyzed the reaction 200-fold compared to water. The treatment of the experimental results using the model of Berezin and Martinek, showed that the pseudo-first order rate constant in the micellar phase ($k_m = 2.40 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) is approximately the same as the rate constant in water ($k_w = 1,86 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) and that the "catalytic effect" is probably due to an increase of the concentration of the reagents in the micellar phase.

The activation parameters for 0,004 M CTAB ($\Delta G^\ddagger = 19.8$ - kal/mol, $\Delta H^\ddagger = 27.7$ kal/mol, $\Delta S^\ddagger = 25.9$ e.u.) and for 0.100 M CTAB ($\Delta G^\ddagger = 20.8$ kal/mol, $\Delta H^\ddagger = 26.7$ kal/mol, $\Delta S^\ddagger = 19,6$ e.u.) clearly indicate that the inhibition at high surfactant concentration is of an entropic nature.

The oxidation of Dicofol in the presence of CTAB was highly inhibited by added salts. The efficiency was in the order $\text{NaCl} < \text{NaNO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaOTs}$.

The "catalytic" factor for cetylhydroxy-

thyldimethylammonium bromide (CHEDAB) was 345 compared to water. According to the aforementioned model, the pseudo first order rate constant for the micellar phase ($k_m = 1.50 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$) was comparable to that for water. The effect of CHEDAB can also be explained in terms of an increase of the reagents in the micellar phase. The cationic functional micelle appears to be 1.7 times more efficient for this reaction.

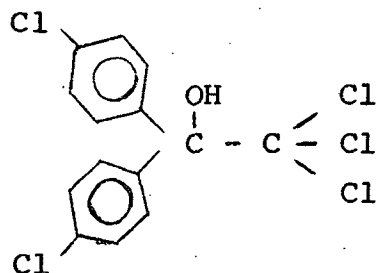
Sodium lauryl sulfate (NaLS) and laurylcarnitine chloride (LCC) decrease the rate of the reaction significantly in aqueous solutions. LCC is a more effective inhibitor than NaLS.

The treatment of the experimental results was made according to the model of Berezin, Martinek and coworkers and yielded considerable dispersion for experimental values of surfactants near the critical micellar concentration.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - PROPRIEDADES DO DICOFOL

O composto 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (DICOFOL OU KELTHANE) é um dos componentes da família do DDT. Possui propriedades tóxicas para animais, apresentando uma DL₅₀ oral de 575 a 2000mg/Kg/PV. É aplicado na agricultura em combate a âcaros brancos, vermelhos e rajados, da ferrugem⁽¹⁾, etc..



DICOFOL

Devido sua atividade tóxica, deve ser usado com bastante cuidado, pois sua ingestão pode produzir ação depressora ao sistema nervoso. O Dicofol, por ser um produto clorado, caracteriza-se por apresentar alta salubilidade em lipídios e ácidos graxos, podendo ser armazenado em forma estável no tecido gorduroso e sua degradação se processar lentamente no fígado⁽²⁾.

1.2 - FORMAÇÃO DE DICOFOL "IN VIVO"

O Dicofol tem sido detectado em animais e plantas como um metabolito produzido na degradação enzimática de DDT.

É postulado que o DDT, pela ação de enzima oxidase das moscas de frutas, forma diretamente o Dicofol^(3,4). Outros autores referem-se a experimentos feitos com a degradação do DDT, em que aparece a 4,4'-diclorobenzofenona e Dicofol. Entretanto, experiências feitas em ratos e na análise de vegetais, revelaram um mecanismo bastante complicado da degradação "in vivo" do DDT.

A Figura 1 apresenta os dados obtidos⁽⁵⁾ na degradação do DDT "in vivo". Como pode ver-se 4,4'-diclorobenzofenona é formada por uma série de reações sem a participação do Dicofol. Por outro lado, sabe-se que o Dicofol é degradado facilmente quando é aquecido em solução de hidróxido de sódio a 50% produzindo clorofórmio numa razão quantitativa de 1:1. O clorofórmio, resultante da reação do Dicofol em solução de hidróxido de sódio a 50%, com ruptura da ligação C-C, foi determinado pelo desenvolvimento colorimétrico com reagente de Fujiwara⁽¹⁾, e presentemente este é um dos métodos analíticos utilizados na determinação de resíduos deste pesticida.

1.3 - JUSTIFICATIVA DO TRABALHO

Considerando-se a formação de clorofórmio na reação do Dicofol com base, é possível postular que este apareça através de uma reação de quebramento oxidativo da ligação C—C. Se isto é certo, o outro produto da reação deveria ser 4,4'-diclorobenzofenona. Esta hipótese de trabalho nos levou a estudar a reação do DICOFOL em soluções aquosas, na presença e ausência de micelas, a fim de verificar a possibilidade de formação da DBP diretamen-

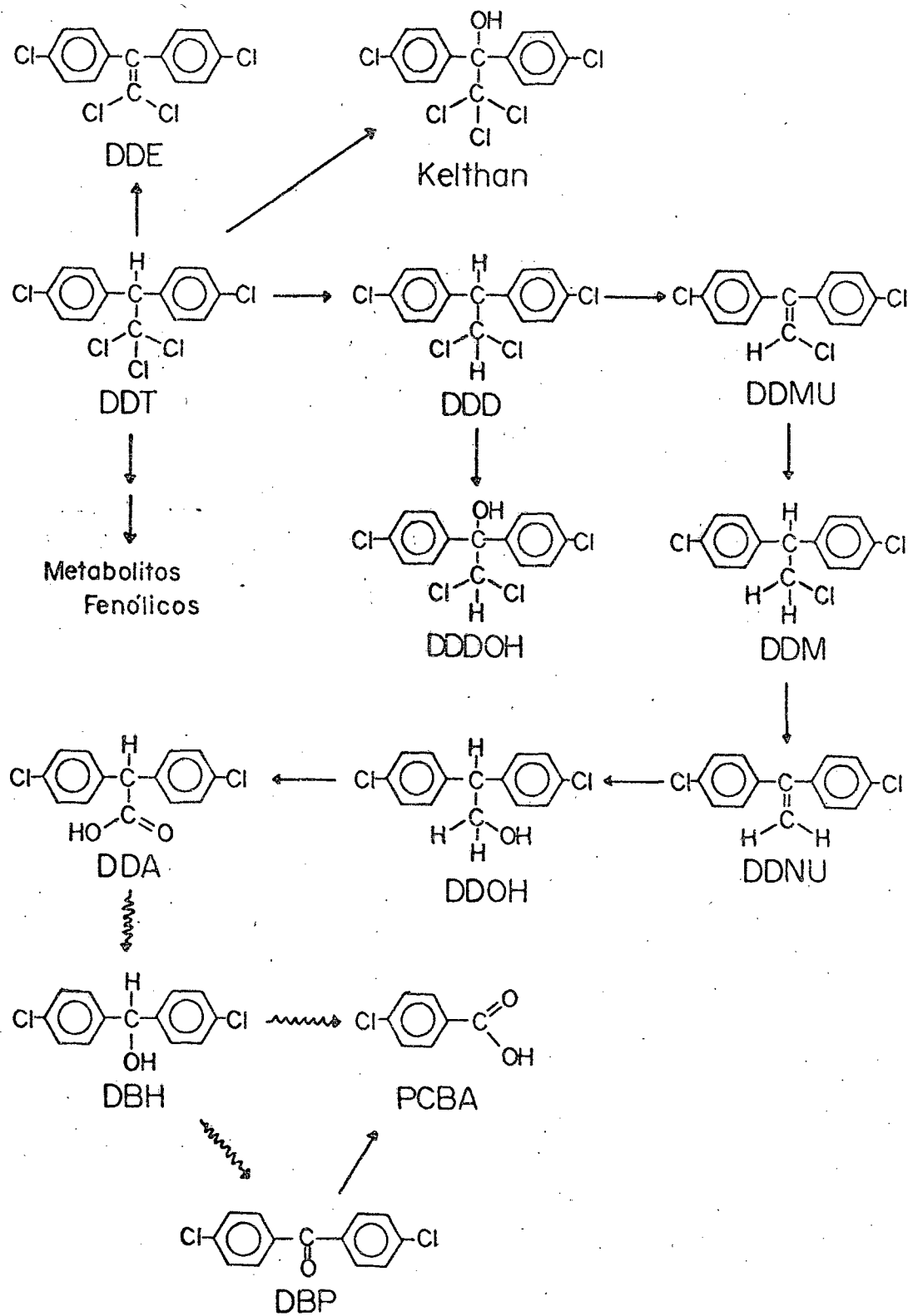


Figura 1. Mecanismo proposto para a degradação do DDT "in vivo". (5)

te a partir do Dicofol e não da forma como está postulado no esquema da Figura 1. A fim de facilitar a compreensão do trabalho, faremos, em continuação, uma breve revisão das propriedades físicas e químicas das micelas.

É bem conhecido que as micelas podem servir como modelos simples de membranas e existem na literatura muitos artigos que tratam desse assunto. Por exemplo, micelas tem sido utilizadas para estudar as interações da vitamina B₁₂,⁽⁶⁻⁹⁾ porfirinas e pigmentos respiratórios^(10,12) com vários compostos. Além disso, micelas tem sido postuladas como membranas prebióticas^(13,14).

2 - PROPRIEDADES DOS AGENTES TENSO-ATIVOS

Surfactantes, agentes tenso-ativos ou detergentes são compostos anfifílicos, orgânicos ou organo-metálicos que em solução formam colóides ou micelas. Substâncias antififílicas são moléculas que possuem uma região de caráter hidrofóbico e uma região de caráter hidrofílico⁽¹⁵⁾, havendo grande variação de polaridade. Este caráter eletrostático em alguns casos depende do pH da solução aquosa devido ao equilíbrio de protonação.

Os detergentes são de grande importância numa série de processos industriais, tais como: solubilização, emulsificação, extração e flotação de minérios. Em forma de micelas, os detergentes catalizam um grande número de reações. Na maioria das reações catalisadas por micelas, o substrato é incorporado na pseudo-fase micelar. Então pode ser atacado por um reagente interno ou externo - ou espontaneamente decomposto⁽¹⁶⁾.

2.1 - TIPOS DE AGENTES TENSO-ATIVOS

Dependendo da estrutura química da fração hidrofílica ligada à porção hidrofóbica, os detergentes podem ser classificados em quatro tipos fundamentais:

2.1.1 - SURFACTANTES CATIÔNICOS

Possuem, em geral, fórmula geral $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X um elemento capaz de formar uma estrutura e Y um contra íon. Como exemplo deste tipo de surfactante citamos o brometo de hexadeciltrimetil amônio (CTAB).

2.1.2 - SURFACTANTES ANIÔNICOS

Os surfactantes aniônicos mais usados são os sais de ácidos carboxílicos mono ou poliácidos, como o laureto de sódio. Também são utilizados ésteres dos ácidos sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo hidrocarbonetos substituintes saturados ou insaturados. Como exemplo deste tipo de surfactante temos o dodecil sulfato de sódio (NaLS).

2.1.3 - SURFACTANTES ZWITTERIÔNICOS

Surfactantes zwitteriônicos, também chamados anfotéricos, possuem os grupos catiônicos e aniônicos ao mesmo tempo, ligados a fração hidrofóbica, e dependendo do pH da solução e da estrutura, eles podem comportar-se como espécies neutras, catiônicas ou aniônicas.

Os detergentes zwitteriônicos mais comuns são as N-alquil e C-alquil betaínas e sultainas, bem como os amino-alcoois e fosfatidil de aminoácidos. Co-

mo exemplo de N-alquil betaína citamos o N-alquil-N,N-dimetilbetaína ($R (CH_3)_2 \overset{\dagger}{N} CH_2CO_2^-$) e como C-alquil sultaína o 3-(dimetil dodecil amônio)propano, 1-sulfonato.

2.1.4 - SURFACTANTES NÃO IÔNICOS

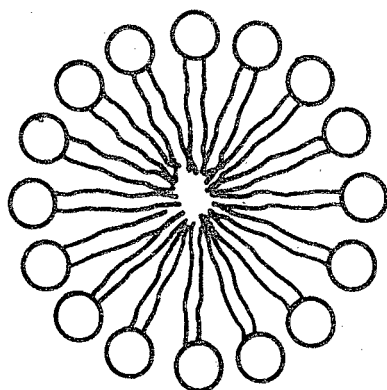
Os derivados do polioxietileno e polioxipropileno representam a maioria dos surfactantes não iônicos. Também os poliálcoois, ésteres de carboidratos e óxido de aminas graxas, fazem parte deste grupo⁽¹⁵⁾. A preparação do polioxietileno se dá através da adição do óxido de etileno a compostos que possuem uma cadeia hidrofóbica segundo a reação (1).



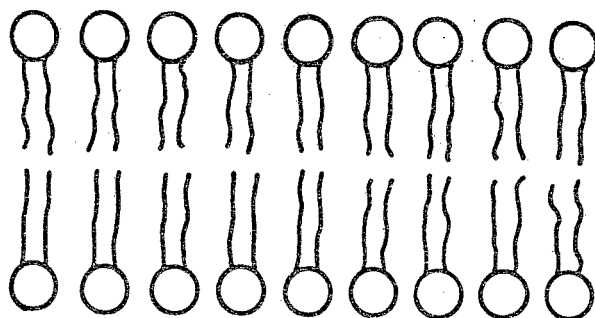
Embora sua preparação pareça simples, este tipo de detergente é menos utilizado porque sua obtenção no estado puro e homogêneo, é muito trabalhosa e difícil.

Dependendo do pH da solução aquosa deste tipo de surfactante, ele pode comportar-se como uma micela aniônica ou catiônica. A concentração micelar crítica de uma micela não iônica é em torno de 100 vezes menor do que as micelas iônicas contendo um grupo hidrofóbico comparável e, conseqüentemente, as micelas iônicas possuem peso molecular maior⁽¹⁵⁾.

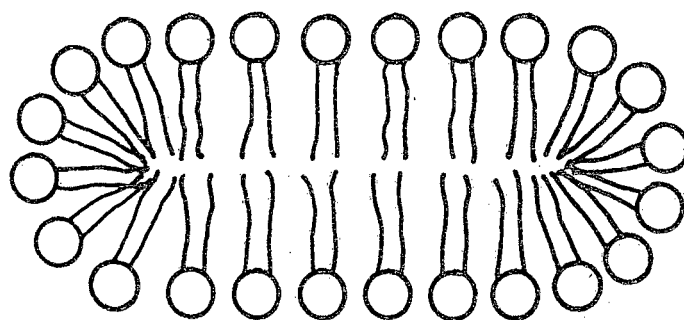
Além destes surfactantes já citados, que são preparados em laboratório (chamados surfactantes sintéticos), temos ainda os detergentes que ocorrem naturalmente, como por exemplo os lipídeos simples (ésteres de



(a)



(b)



(c)

Figura. 2. Formas de micelas

(a) Micela esférica

(b) Micela lamelar

(c) Micela elíptica

ácidos carboxílicos), complexos (ésteres de ácidos graxos contendo fósforo, bases nitrogenadas e ou açúcares), e ácidos biliares (ácido cólico e desoxicólico).

Em solução aquosa os fosfolipídeos e lipossomas formam agregados moleculares ou micelas de forma esférica, elíptica e um modelo laminar de dupla camada ⁽¹⁷⁾ (Figura 2). Os fosfolipídeos são os componentes mais comuns das membranas biológicas e possuem importante função no transporte "in vivo" e em processos relacionados com membranas. Em muitas preparações bioquímicas, o isolamento dos fosfolipídeos, livres de impurezas, de isômeros e de homólogos que possuem estrutura similar, em geral é muito difícil. Especialmente quando se tratar de grandes quantidade de material, pois durante o processo de purificação poderá ocorrer uma alteração de estrutura dos lipídeos ⁽¹⁵⁾. A preparação e purificação de alguns tipos de surfactantes estão na referência ⁽¹⁵⁾.

2.2 - ESTRUTURA E FORMAÇÃO DE MICELAS

O comportamento de uma substância anfifílica iônica, tal como um hidrocarboneto quaternário de amônio, sulfato e sais de carboxilato que possuem cadeia longa, em solução aquosa, a concentração menor que 10^{-4} M, é semelhante ao dos eletrólitos fortes, enquanto o comportamento de um surfactante não iônico se parece com uma molécula orgânica simples ⁽¹⁵⁾.

Entretanto, a concentrações maiores, há um desvio muito grande no comportamento ideal que ocorre

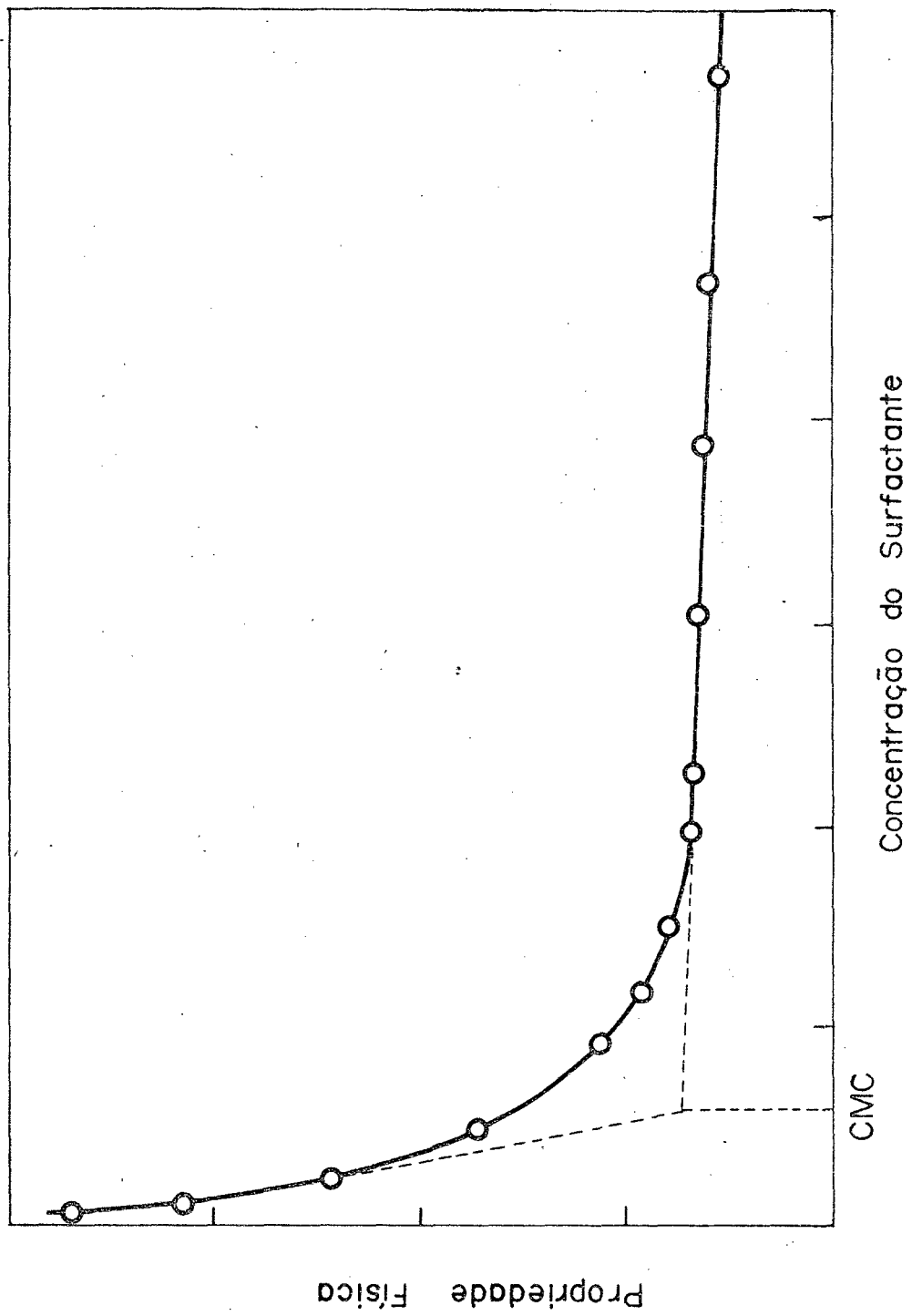


Figura 3. Variação geral das propriedades físicas em função da concentração de surfactante.

em soluções diluídas. Este desvio em geral é consideravelmente maior do que o produzido por eletrólitos fortes. As propriedades físicas de uma solução de surfactante que sofrem variações maiores são a viscosidade, condutividade elétrica, tensão superficial, força eletromotriz, pH, densidade, coeficiente de solubilidade, calor específico, e as propriedades óticas e espectroscópicas (Figura 3).

As variações bem definidas, e comumente repentinas nas propriedades físicas dos surfactantes são atribuídas à associação das moléculas dos surfactantes, formando agregados ou micelas. As micelas são formadas, de forma geral, por um hidrocarboneto de cadeia longa que forma a "cauda" e por uma região polar chamada "cabeça". A "cauda" forma a parte hidrofóbica e a "cabeça" a parte hidrofílica da micela.

Entre as micelas existem diferenças estruturais originadas do tamanho da cabeça e de sua estequiometria química. Por exemplo, a carga positiva, presente num átomo de nitrogênio quaternário em uma micela catiônica, estará menos exposta do que a carga negativa de uma micela aniônica. Como consequência o contraíon estará mais afastado nas micelas catiônicas e sua estrutura é mais compacta.

A Figura 4 representa uma micela iônica e esférica. Este tipo de micela tem um raio médio de doze a trinta Angstrom e contém em média de 50 a 150 monômeros, apresentando este aspecto esférico quando o surfactante estiver próximo da concentração micelar crítica.

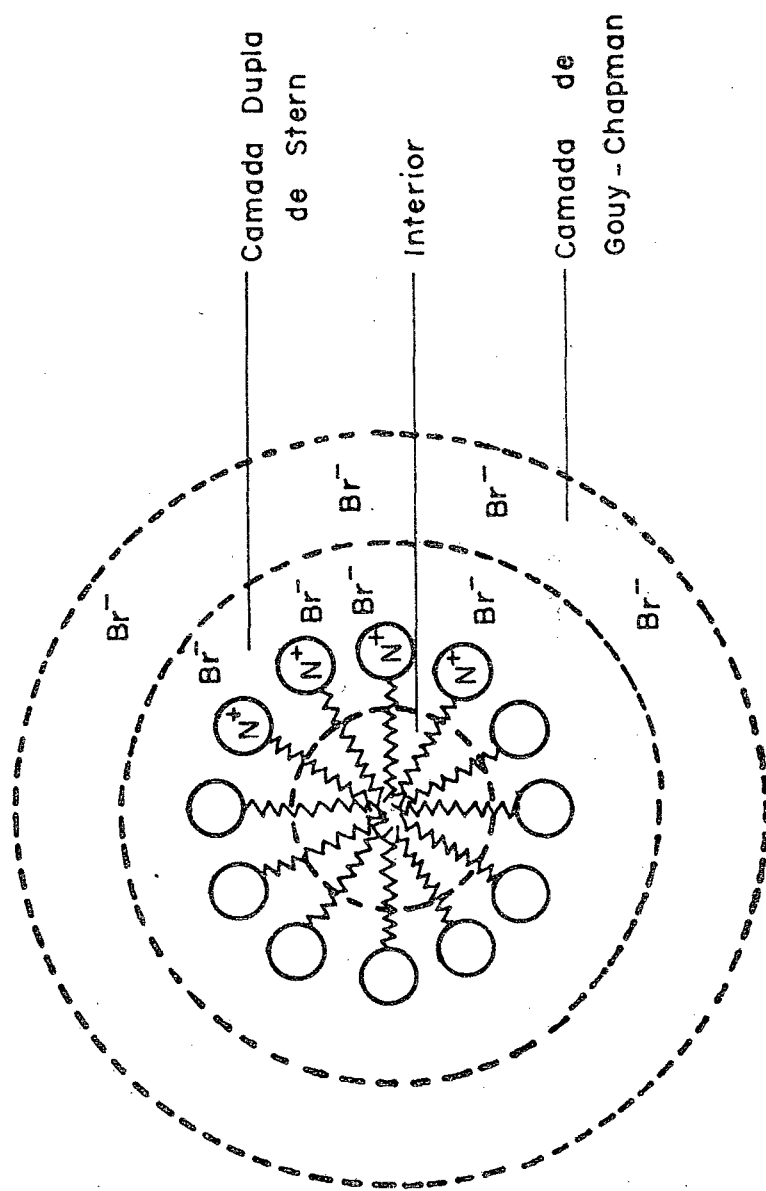


Figura 4. Estrutura de uma micela esférica.

A parte hidrofóbica do surfactante se situa no interior da micela e a parte hidrofílica (parte polar) na interfase micela-água, onde se encontra hidratada por um certo número de moléculas de água.

Existe uma proporção de que uma micela iônica possuirá forma esférica somente se o grupo polar estiver enterrado no interior da micela ou se a micela possuir uma cavidade em seu centro. A validade destes argumentos é muito questionado.

Um modelo mais recente para as micelas de CTAB, propõe que as micelas consistem essencialmente de tres regiões: (1) o centro relativamente rígido, formado pelo grupo terminal da cauda, (2) uma região fluida, consistindo da maioria dos grupos metilênicos e (3) uma superfície relativamente rígida, formada pelos grupos CH_3 ligados ao N quaternário e os contraíons de Br^- (18,19).

Estudo de difração da luz, viscosidade e ultracentrifugação, feitos com um determinado tipo de micela não iônica, revelaram que elas possuem formas elípticas. Algumas moléculas de água podem penetrar na fase, micelar e, em outras circunstâncias, parte da cadeia do hidrocarboneto se estende para a fase aquosa (20-23). Existem muitas evidências de que possa haver hidratação molecular. No entanto, a quantidade de água no interior da micela varia de surfactante para surfactante e seu poder de penetração na micela, só é considerado a uma distância de três a seis átomos de carbono (15,24-30).

Em geral, uma micela catiônica de sais

de amônio quaternário é capaz de solubilizar uma maior quantidade de substrato não polar, do que uma micela aniônica de peso molecular similar.

Alguns estudos importantes e recentes das micelas tratam de processos de transferência de energia e do efeito micelar sobre indicadores (31-35).

A cabeça do surfactante possui carga e os contraíons (relativamente pequenos) de uma micela iônica, junto com os grupos carregados da cabeça, estão localizados numa região compacta chamada camada dupla de Stern. Esta camada dupla corresponde à "superfície" da micela. Além dessa região existe uma camada elétrica difusa (Gouy-Chapman).

A quantidade de contraíons livres existentes na solução é espessa em fração de carga e a afinidade das micelas por eles é determinada pela natureza da micela (30,36). Quando o surfactante excede a concentração micelar crítica, a forma esférica ou elíptica da micela sofre mudanças graduais; elas se alongam para formar estruturas cilíndricas ou lamelares. Por exemplo, o CTAB, em solução aquosa, foi examinado por técnicas de viscosidade e difração da luz numa faixa de concentração de 0,036 % a 26%.

Numa solução de CTAB, cuja viscosidade varia de 2 a 9 %, as micelas sofrem pequenas variações em sua estrutura e comportam-se como uma micela esférica fortemente hidratada. Para soluções de CTAB, onde o fluxo é maior que 9 %, existe a formação de micela com aspecto de vara, cujo comprimento aumenta com o aumento da concen

tração do surfactante. Para concentrações da forma mesomorfa do surfactante CTAB a 26 %, as micelas de aspecto de vara são reorganizadas em disposição hexagonal.

Tanto soluções de surfactante iônicos como não iônicos exibem modificações da estrutura micelar (37-40), passando da forma elíptica para alongada.

Devido à complexidade das estruturas micelares a altas concentrações de surfactante, os estudos de efeitos micelares sobre a velocidade das reações, feitos até esta data, se limitam a concentrações que não excedem a concentração micelar crítica mais do que duas ordens de grandeza (15).

2.4 - CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Concentração micelar crítica (CMC) é a concentração do surfactante, na qual a concentração das micelas tornar-se-ia zero se elas sofresse um decréscimo contínuo desde concentrações ligeiramente maiores de detergente (41). Esta faixa de concentração é muito pequena e corresponde portanto ao ponto onde as primeiras micelas são formadas e podem ser detectáveis.

Para reagentes que contêm grupos hidrocarbonetos de cadeia longa, o valor da concentração micelar crítica se situa entre 10^{-4} e 10^{-2} M. O rigor da mudança observada nas propriedades físicas depende da natureza da micela e do método de determinação da CMC. Com cuidados adequados, os valores da concentração micelar crítica podem ser obtidos com precisão de 1 %.

A maioria dos valores obtidos tem sido de

terminada em surfactantes que contêm cadeia de hidrocarb^onetos com dez a dezesseis átomos de carbono⁽⁴²⁻⁴⁴⁾. O valor da CMC depende de uma série de parâmetros. Normalmente, quanto maior a tensão superficial do monômero de surfactante em solução, maior sua tendência para micelização e menor será a concentração micelar crítica. Analogamente, quanto maior o número de átomos de carbono na cadeia de surfactante monômero, menor se torna a CMC. O número de átomos de carbono, n , está ligado diretamente com o logaritmo da concentração micelar crítica pela equação 2:

$$\log \text{CMC} = A - Bn \quad (2)$$

onde A e B são constantes^(45,46).

A presença de grupos polares adicionais, dupla ligação C = C, e cadeias laterais, tendem a aumentar a CMC, embora trocas na parte hidrofóbica, geralmente oferecem efeitos insignificantes sobre 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 e pressão^(43,47). No entanto, a temperatura exerce influência mais complexa sobre a concentração micelar crítica de micelas carregadas do que em micelas não iônicas. O conhecimento destes e muitos outros fatores sobre a CMC são necessários para o cálculo e desenvolvimento de experimentos cinéticos de investigação em catálise micelar, inibição ou

interação hidrofóbica.

Existem experimentos que evidenciam a pré-micelização, com formação de dímeros, trímeros e de agregados menores, entretanto o mecanismo desse processo é pouco conhecido, bem como as variações repentinas que correm em torno da concentração micelar crítica. A troca nas propriedades físicas acima da concentração micelar crítica normal são, provavelmente, manifestações de uma alteração no tamanho, na forma da micela, na ligação do contraíon, extensão na hidratação ou realmente uma combinação de trocas nestes parâmetros.

2.4 - NÚMERO DE AGREGAÇÃO

O tamanho e a geometria das micelas são determinadas pelo número de agregação (N), que para surfactantes em soluções aquosa normalmente varia entre 50 e 150 monômeros. Os métodos para determinar o número de agregação incluem a difração da luz, difusão, viscosidade, velocidade de sedimentação, ultrafiltração e RNM.

De forma semelhante à concentração micelar crítica, o número de agregação, N, depende da concentração do surfactante, da presença de aditivos orgânicos e inorgânicos e da temperatura. Se a concentração de detergente for aumentada além da CMC, haverá um aumento no tamanho da micela. Se a CMC for diminuída pela presença de um aditivo, haverá um acréscimo no número de agregação⁽¹⁵⁾.

A interpretação clara e exata dos dados cinéticos de efetividade da catálise micelar depende de conhecer o tamanho, a geometria da micela, o número de agre

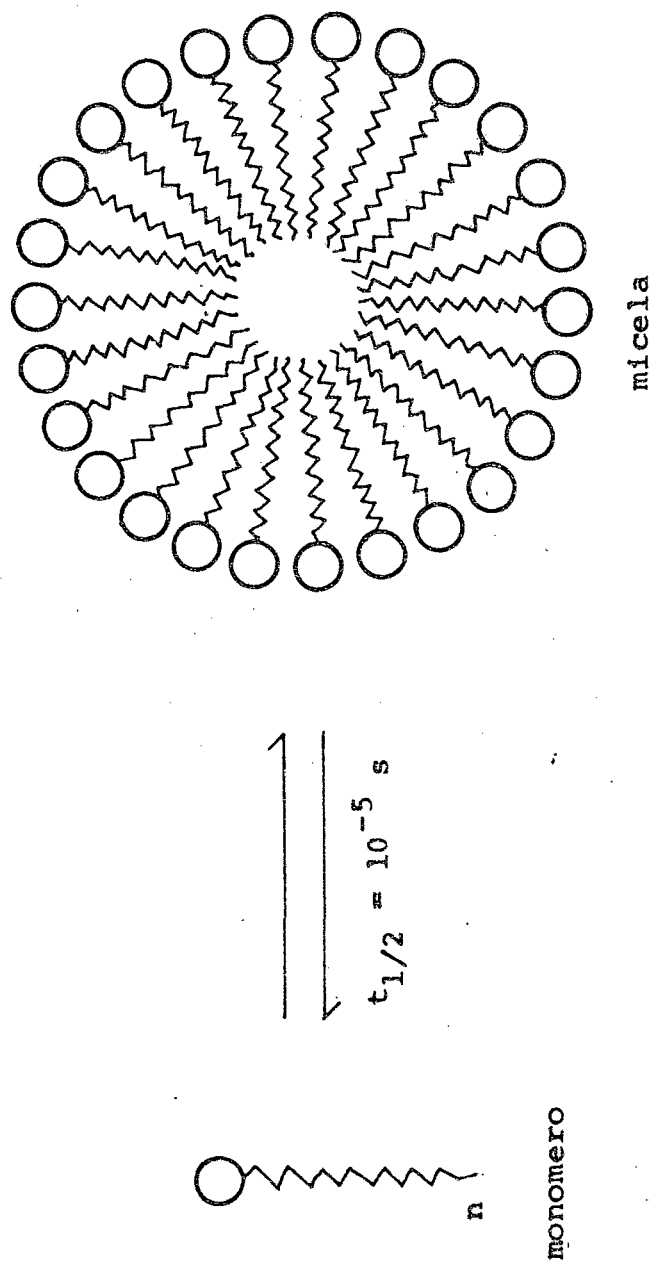


Figura 5. Ilustração de formação de micelas

gação e o procedimento de agregação^(15,38).

2.5 - TERMODINÂMICA E TEORIA DE MICELIZAÇÃO

Uma razão para se formarem agregados moleculares é o decréscimo na energia livre total do sistema. A formação dos agregados resulta de uma autoassociação da cadeia hidrofóbica das moléculas do detergente monômero, acompanhada de uma desolvatação. Aumentando a concentração do surfactante, podem ocorrer mudanças na estrutura molecular da água, provocando variações na energia livre e na entropia do sistema. Geralmente a estrutura da água líquida é considerada sob aspecto tridimensional das pontes de hidrogênio, que possuem maior ordenamento do que o gelo⁽⁴⁸⁻⁵⁰⁾. Em presença de surfactante monômero de cadeia longa, ocorre um maior ordenamento de estrutura da água pela formação de "Frank-Evans icebergs", em torno da cadeia do hidrocarboneto, resultando num decréscimo na entropia do sistema. Assim, em geral a contribuição à energia livre de micelização é normalmente de origem entrópica.

A adição de um surfactante monômero que forma micelas esféricas e que possuem a "cauda" associada para o interior da micela, pode resultar numa quebra do "iceberg" formado em torno do monômero e conseqüentemente, aumentar grandemente a entropia.

Podemos aplicar a lei de ação das massas para o equilíbrio entre o monômero e o agregado na formação da micela (Figura 5). Outro modelo consiste de duas fases ou considerando uma micela solúvel mas separada da água. Tendo-se a equação 3⁽¹⁵⁾:



onde m é igual a concentração do contraíon e

A é o monômero

B é o contraíon

M é a micela.

Desprezando os coeficientes de atividade e aplicando a lei de ação das massas, podemos reescrever:

$$K_M = \frac{[M]}{[A^+]^n [B^+]^{n-m}} \quad (4)$$

Quando removemos as cargas e o contraíon, a equação 4 pode ser aplicada a micelas não iônicas e também a zwitteriônicas. A energia livre padrão de micelização por mol de monômero (ΔG_m^0) é dependente da temperatura e dada pela equação 5⁽¹⁾,

$$\Delta G_m^0 = RT \ln CMC \quad (5)$$

e a troca de entalpia que acompanha a micelização de mol de detergente (ΔH_m) é dada pela equação 6⁽¹⁵⁾.

$$\Delta H_m = 2RT^2 \left(\frac{\partial \ln CMC}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

A baixas temperaturas, o conteúdo calórico por mol de surfactante micelar em sua concentração micelar crítica é maior do que para um mol de surfactante monômero e a variação de entalpia é positiva. No entanto, a altas temperaturas, as moléculas de água estão menos ordenadas, a entropia aumenta e o conteúdo calórico, devido à presença de surfactante micelar, torna-se menor do que no

caso do monômero. O resultado final é a troca de sinal da entalpia de micelização de positivo para negativo com o acréscimo de temperatura.

2.7 - CINÉTICA EM PRESENÇA DE MICELAS

Os efeitos de agentes tenso-ativos sobre reações químicas em soluções aquosas tem sido estudados em detalhe a partir de 1960, com maior interesse. A presença dos surfactantes normalmente produz uma aceleração ou desaceleração da reação. No entanto, estes efeitos, chamados CATÁLISE MICELAR, só ocorrem quando a concentração do surfactante for suficiente para formar MICELAS.

A catálise micelar tem importância em síntese orgânica, por exemplo em reações entre a água e substratos insolúveis nela. No campo da enzimologia tem sido utilizada a catálise micelar como um modelo no entendimento dos mecanismos de ação de enzimas⁽¹⁵⁾.

Os tratamentos mais comuns de catálise micelar pressupõem uma partição do substrato entre a fase micelar e a água. A análise do efeito catalítico é feita simplesmente considerando constantes da velocidade experimentais na fase micelar e na fase aquosa.⁽⁵²⁻⁵⁶⁾

Este tipo de modelo é semelhante à catálise enzimática e normalmente consiste na determinação, comparação e explicação dos fatores catalíticos.

Um tratamento mais recente para a catálise micelar tem sido desenvolvido por Berezin, Martinek e seus colaboradores para reações de segunda ordem. Considerando a reação $A + B \longrightarrow \text{Produtos}$, supomos que⁽⁵⁷⁾:

- a - A solução consiste de duas fases; uma fase aquosa e uma micelar.
- b - Existe uma distribuição definida dos reagentes entre as duas fases.
- c - Os reagentes não afetam as propriedades das micelas, e o mais importante, eles não modificam a concentração micelar crítica.
- d - A troca de moléculas entre as fases ocorre rapidamente, isto é, a reação química não altera o equilíbrio de partição.
- e - Para o caso de soluções diluídas de surfactantes, a fração volumétrica da fase micelar é muito pequena, ($CV \ll 1$).
- f - Para casos em que os reagentes estiverem fortemente ligados com as micelas, (P_A e $P_B \gg 1$).

Com estas suposições a equação final que descreve a variação da constante aparente de velocidade de um sistema ideal, fica:

$$k_{\psi} = \frac{(k_m/V) K_A K_B C + k_w}{(1 + K_A C) (1 + K_B C)} \quad (7)$$

onde: k_m representa a constante de velocidade na fase micelar

k_w é a constante de velocidade no meio aquoso

C é a concentração do surfactante

V é o volume molar do surfactante

$K_A = (P_A - 1) V$, representa a constante de ligação entre o reagente A e a micela.

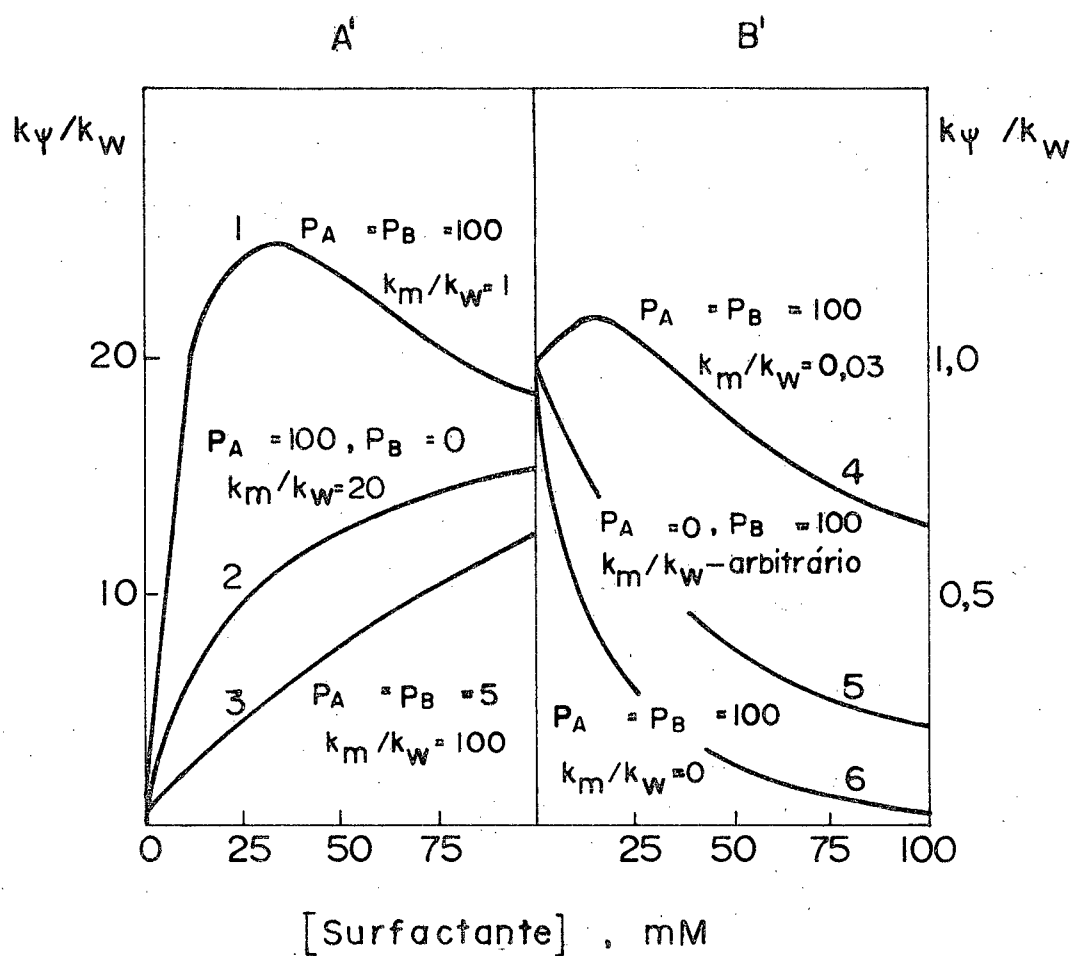


Figura 6. Plotes teóricos da constante aparente de segunda ordem versus concentração de surfactante para uma catálise micelar hipotética. (57)

P_A é o coeficiente de partição do reagente A

$K_B = (P_B - 1) V$, representa a constante de ligação do reagente B com a micela

P_B é o coeficiente de partição do reagente B.

Esta equação nos permite analisar o efeito micelar em função das constantes de velocidade na fase micelar e aquosa, com relação ao equilíbrio de partição dos reagentes entre a fase micelar e aquosa. Entretanto, a maior vantagem deste modelo está nele permitir conclusões, analisando o perfil obtido experimentalmente pelo plote de k_ψ versus concentração de surfactante. Deste podem-se tirar valores das constantes de ligação e a constante de velocidade real da reação se processando na fase micelar.

Podem-se também determinar separadamente os valores dos coeficientes de partição (P_A e P_B) que permitem avaliar a reatividade dos reagentes na fase micelar⁽⁵⁷⁾. A Figura 6, representa, plotes da constante de velocidade aparente de segunda ordem em função da concentração de surfactante.

Na Figura 6 a parte A' mostra a influência dos coeficientes de partição sobre a velocidade da reação. Na curva 1, onde $P_A = P_B = 100$, considerando $k_m/k_w = 1$, isto é, a constante de velocidade no meio micelar igual a constante de velocidade no meio aquoso, o efeito catalítico é bastante pronunciado. Da curva 2 podemos concluir que embora P_A seja muito maior que P_B e a velocidade da reação na fase micelar seja 20 vezes maior que na fase aquosa, o efeito catalítico é menos pronunciado do que no primeiro

caso. Na curva 3, onde $P_A = P_B = 5$, valor bem menor que no caso da curva 1, e a constante de velocidade na fase micelar seja 100 vezes maior que na fase aquosa, o efeito catalítico é bem menos pronunciado que nos dois casos anteriores.

Na Figura 6, parte B', a curva 4 representa inicialmente uma catalíse, seguida por inibição. Embora $P_A = P_B = 100$ seja um valor elevado, o valor de k_m/k_w (0,03) compensa a partição favorável. Nas curvas 5 e 6, a evidência de inibição é óbvia, pois substituindo o valor de $P_A = 0$ (curva 5) ou $k_m = 0$ (curva 6) na equação⁽⁷⁾, cancela-se a contribuição da fase micelar, ou seja, a reação ocorre somente no meio aquoso.

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

O dicofol, 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol foi comprado de Chem. Service (West Chester, Pa, USA) e sua pureza foi considerada satisfatória através de análises por cromatografia em camada delgada e espectroscopia ultravioleta-visível e infra-vermelha. As soluções de dicofol foram preparadas em metanol (Merck) a uma concentração inicial de 10^{-3} M.

A purificação do dodecil sulfato de sódio (SDS), do brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), do brometo de hexadecildimetil-2-hidroxi-etilamônio (CHEDAB) e cloreto de lauril carnitina (LCC) foi feita por três cristalizações consecutivas com etanol. As amostras foram depois secadas a vácuo por um período de quarenta e oito horas.

As soluções aquosas foram preparadas com água destilada e o pH determinado por um pHmetro Metro hom modelo E-350-B. Para a preparação das soluções tampão foram utilizadas ácidos bórico, Merck, previamente dessecado a vácuo e hidróxido de sódio.

As reações de oxidação do dicofol em presença de CTAB e CHEDAB foram feitas a pH que variou de 8.5 a 9.5 em intervalos de 0,5 e as reações em presença de SDS e LCC foram feitas a pH 11,0. As velocidades de oxidação do 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol foram determinadas seguindo a aparição de 4,4'-diclorobenzofenona a um comprimento de onda de 267,5 nm, (Figura 7) usando um espectrofotômetro Varian 634 UV-Vis, equipado com um regis

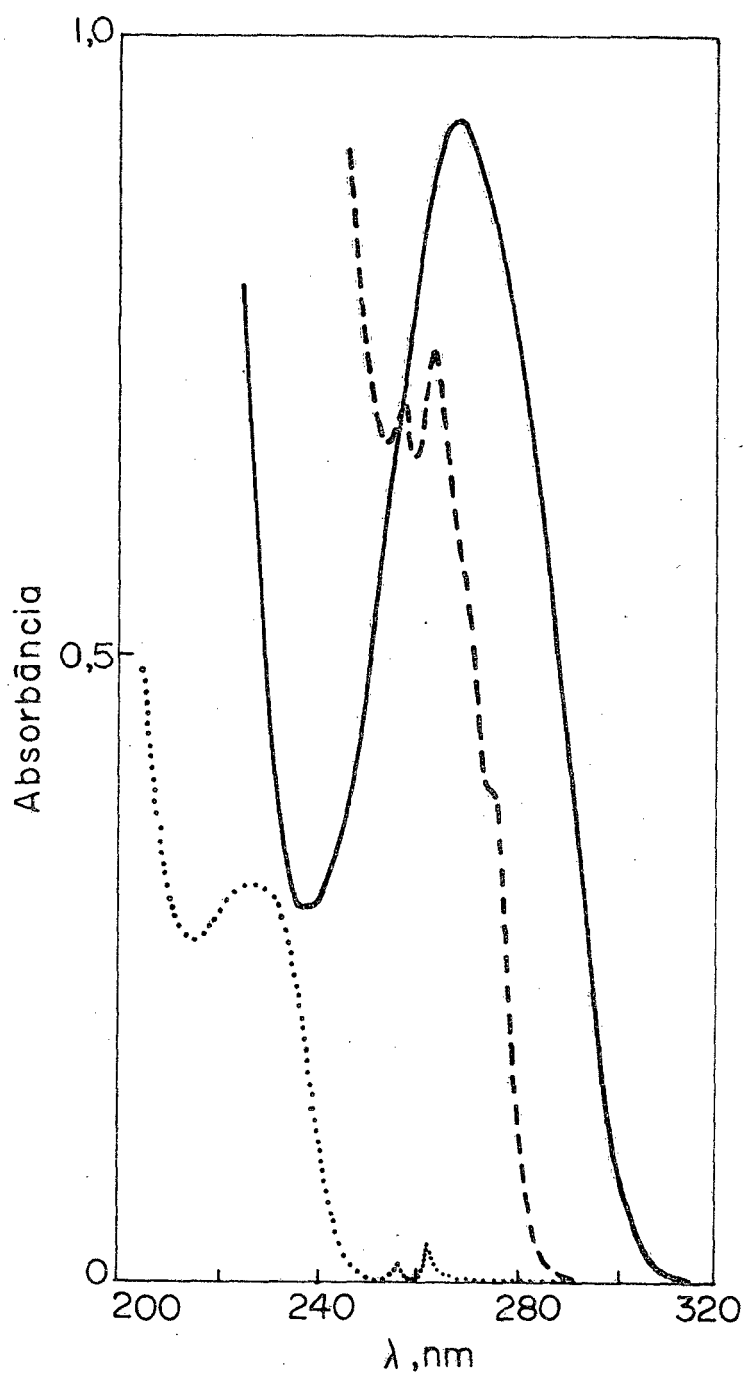


Figura 7. Espectros de absorção na região ultravioleta da benzofenona, concentração $4,43 \times 10^{-5}$ M (—); do dicofol, $1,15 \times 10^{-3}$ M (----); do dicofol $8,3 \times 10^{-6}$ M (.....).

trador potenciométrico ECB (Equipamentos Científicos do Brasil) - modelo RB 101.

As temperaturas para as medidas cinéticas foram mantidas constantes, com oscilações de $\pm 0,1$ °C, usando um banho termoregulado HAAKE FJ Nº 73914,210-240 V que fornecia fluxo contínuo de água para uma célula termotatizada de dupla parede. As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem para cada reação, k_{ψ} , foram calculadas a partir de gráficos de $\log (A^{\infty} - A_t)$ em função do tempo de reação (Figura 8).

Todos estes plotes foram lineares para no mínimo 90 % da reação e o coeficiente de correlação, ρ , foi maior do que 0,99. Alguns exemplos típicos que demonstram a linearidade são dados na Figura 8. Os parâmetros de ativação foram calculados a partir do plote do logaritmo neperiano da constante de velocidade em função do recíproco da temperatura absoluta. Usavam-se medidas de temperaturas que variavam de três em três graus centígrados, num intervalo de 25-40 °C, fazendo duas medidas para cada temperatura, a um pH de 8,5 e em concentrações de 0,004 M e 0,1 M de brometo de hexadeciltrimetilamônio.

Do coeficiente angular da reta obtida, determinou-se o valor de $-(E_a/R)$, donde se calculou o valor da energia de ativação (E_a). A entalpia de ativação foi calculada a partir da equação (8).

$$\Delta H^{\ddagger} = E_a - RT \quad (8)$$

e a entropia de ativação pela equação (9).

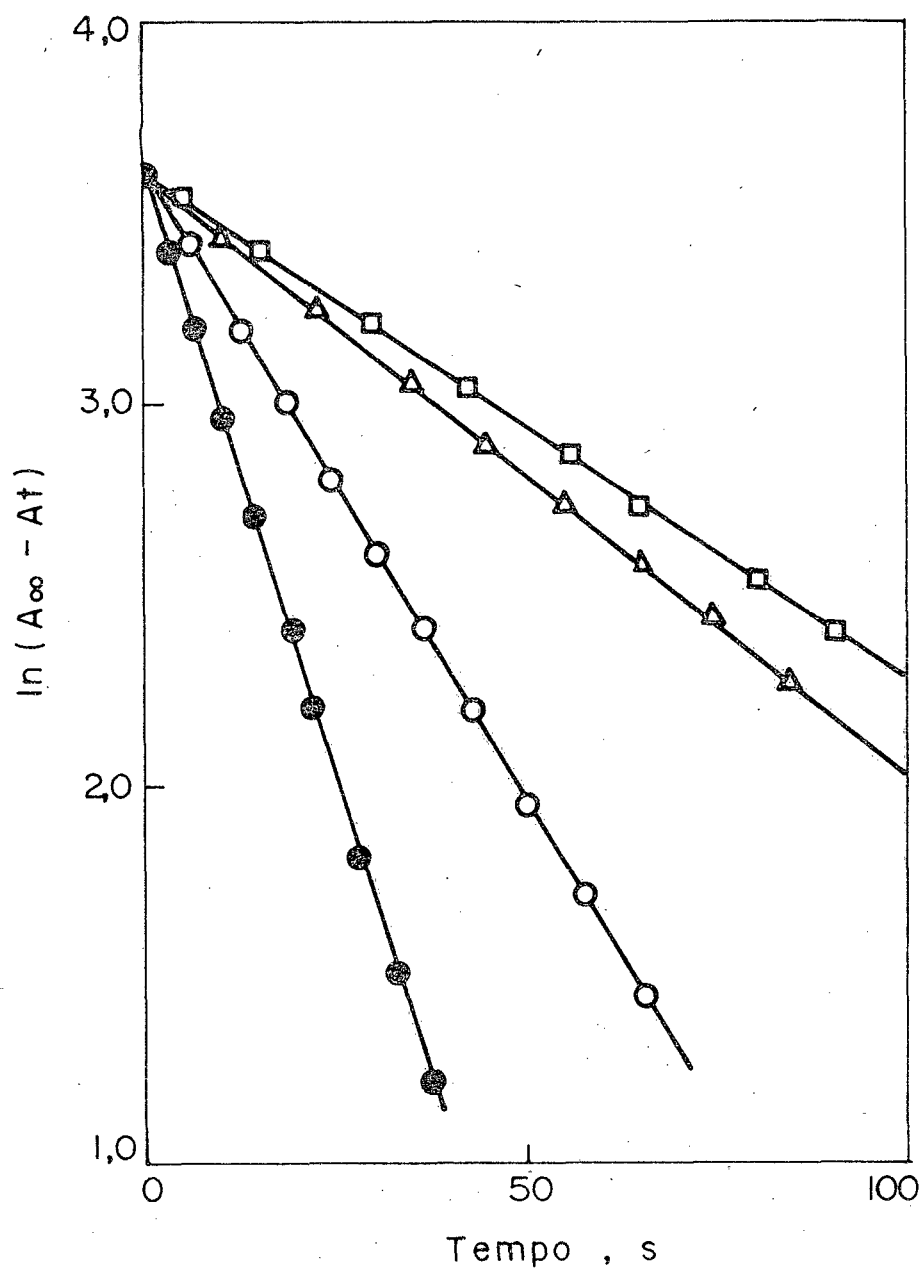


Figura 8. Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a decomposição do dicofol na presença de CTAB a 30°C, (○ pH 8,5) SDS 30°C (▲ pH 11,0) LCC a 30°C (□ pH 11,0) e CHEDAB a 30°C (△ pH 8,5).

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{2,303 R} = \log k_{25} - \log \frac{e k'}{h} - \log T + \frac{E_a}{2,303 RT} \quad (9)$$

Onde: k_{25} é a constante de velocidade experimental a 25 °C e k' é a constante de Boltzman.

A partir dos dados de entalpia e entropia calculados pelas equações anteriores, calculou-se o valor da energia livre de ativação ΔG^\ddagger , pela equação (10).

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (10)$$

As soluções de surfactantes utilizadas foram preparadas em tampão borato 10^{-3} M ao pH desejado, a uma concentração inicial 0,1 M. A partir destas, foram feitas diluições para as concentrações desejadas, que variaram, para o CTAB de $5,0 \times 10^{-4}$ M a 0,1 M; para o CHEDAB de $5,0 \times 10^{-5}$ M a 0,1 M; para o SDS de $1,0 \times 10^{-4}$ M a 0,1 M e para o LCC de $1,0 \times 10^{-4}$ M a $6,0 \times 10^{-3}$ M.

As quantidades de surfactantes utilizadas foram pesadas em balança analítica Metler e os balões volumétricos utilizados para sua dissolução foram aferidos para 10 ml e 250 ml.

Nas reações, utilizava-se uma célula termostaticada com capacidade de 1,5 ml, na qual colocava-se 1 ml da solução de surfactante na concentração e pH desejados, esperava-se quatro minutos para estabilizar o sistema e então adicionava-se 10 μ l de Dicofol 10^{-3} M e agitava-se. Então era registrado o aparecimento da 4,4'-diclorobenzofenona em função do tempo, seguindo o aumento da absorbância a 267,5 nm.

A limpeza da célula, após cada reação,

era feita pela lavagem com água destilada, passagem da solução reativa por três vezes e somente então era colocada a solução final para a reação. A limpeza da vidraria usada era feita com a utilização de solução sulfocrômica, passagem abundante de água e por fim passagem de água destilada por três vezes.

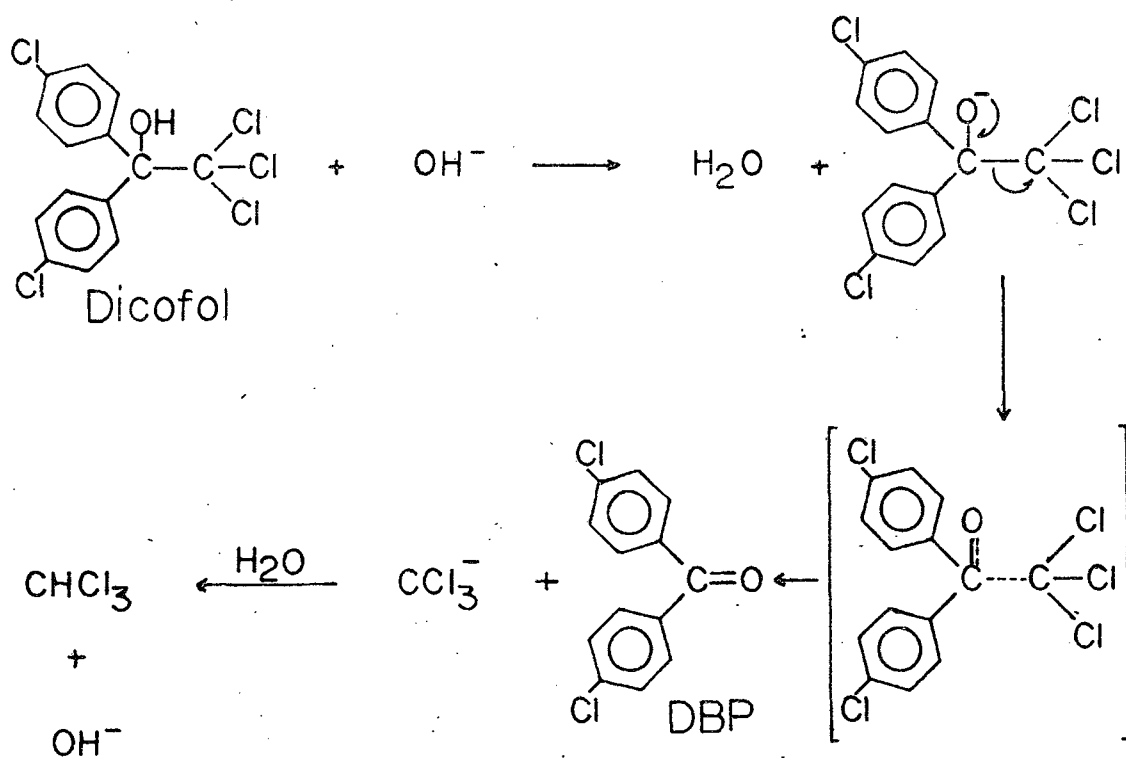
O efeito de sais sobre a velocidade da reação foi estudado com vários sais de sódio; cloreto (Merk), nitrato (Merk), brometo (Merk), acetado (Reagen), sulfato (Merk), e tosilato (Baker Analyzed Reagent). Os sais foram secados em estufa a 120 °C, por quatro horas, e depois colocados no dessecador em vácuo.

As soluções de CTAB e CHEDAB foram preparadas a uma concentração 0,1 M em pH 8,5, tampão borato 10^{-3} M, e a partir destas, foram feitas diluições com o próprio tampão, para as concentrações desejadas. As soluções de NaLS e LCC foram preparadas em tampão borato 10^{-3} M, pH 11,0, numa concentração inicial 0,1M, da qual fizeram-se diluições para as concentrações desejadas.

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reação do dicofol (1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol) com base, foi estudada em presença de quatro tipos diferentes de detergentes (CTAB, CHEDAB, NaLS, e LCC).

A equação (11) descreve a reação que ocorre em nosso sistema.



Como na reação precedente, a estrutura final, na região de 276 a 255 nm ($\log \epsilon = 2.81$) característica de um sistema aromático não conjugado do dicofol, desaparece, e uma banda de absorção bastante forte a 267,5 nm

($\log \epsilon = 4,32$) toma seu lugar. Há indicações de formação de um produto possuidor de um cromóforo aromático conjugado.

O aumento da absorção é em torno de 35 vezes, e esta reação pode então ser seguida pelo aparecimento da 4,4-diclorobenzofenona, medindo-se sua velocidade a 267,5 nm. A Figura 6 mostra os espectros de reagentes e produtos na região ultravioleta-visível do espectro. Esta reação foi estudada como função do pH em meio aquoso, mantendo-se a temperatura constante ($30 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,1$). Os dados experimentais estão contidos na Tabela I.

A análise dos dados desta tabela nos permite interpretar que a constante de velocidade experimental (k_ψ) aumenta com o aumento da concentração do íon hidróxido. Um plote do logaritmo constante de velocidade experimental da versus concentração do íon hidróxido (Figura 9) nos fornece um coeficiente angular igual a 0,96.

O valor do coeficiente angular nos indica que a reação é de primeira ordem com respeito ao íon hidróxido. Conseqüentemente, o valor da constante de velocidade experimental é dado pela equação (12),

$$k_\psi = k_2 [\text{OH}^-] \quad (12)$$

donde, um plote da constante de velocidade experimental versus concentração de hidróxido nos permite calcular a constante de velocidade de segunda ordem (k_2), cujo valor experimental encontrado foi cerca de $(2,0 \pm 0,5) \times 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A seguir estudou-se o efeito de micelas na velocidade de oxidação de dicofol. Os resultados experimentais obtidos com os diferentes surfactantes utiliza

TABELA I - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com o íon hidróxido na água a 30 °C.

pH	$k_{\psi} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
8,5	1,86
9,0	4,32
9,5	7,91
9,8	28,0
10,1	36,1
10,4	77,0
10,7	178
11,0	289

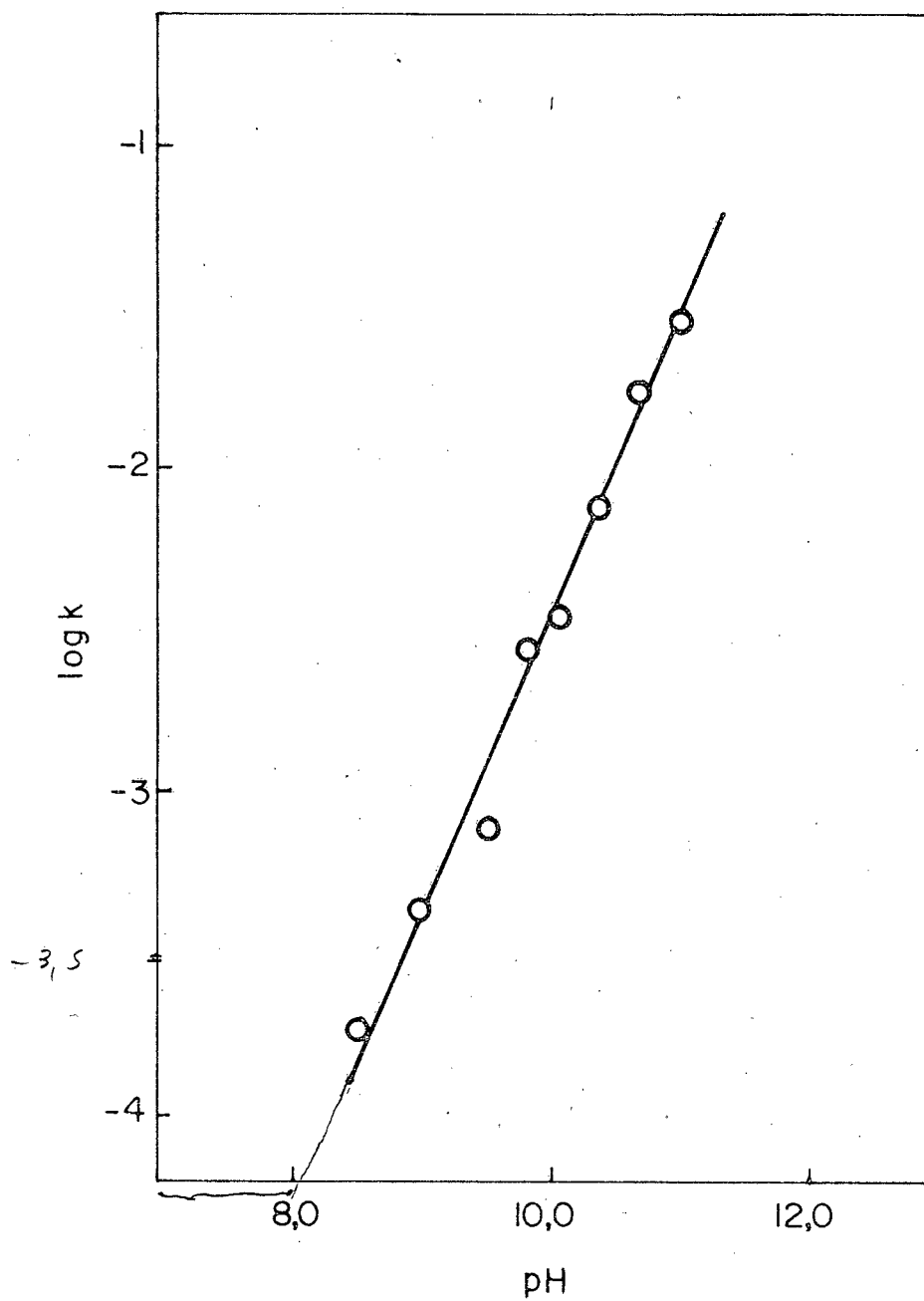


Figura 9. Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do dicro - fol em água como função do pH.

dos serão discutidos separadamente, segundo a natureza da carga da micela.

1 - MICELAS CATIONICAS

O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) foi utilizado pois é o mais comum dos detergentes formadores deste tipo de micelas, existindo muitos dados disponíveis na literatura.

As reações de oxidação do dicofol (1,1-bis(p-clorofelnil)-2,2,2-tricloroetanol) catalisadas pelo íon hidroxila em presença de CTAB, produzindo a 4,4'-diclorobenzofenona e clorofórmio, foram estudadas a uma temperatura constante de $(30 \text{ } ^\circ\text{C} \pm 0,1)$ em solução tampão borato 10^{-3}M a diferentes pH como função da concentração de detergente (Tabelas II-V).

De acordo com os dados registrados na Tabela II, podemos verificar que a velocidade da reação, além de ser influenciada pelo pH, sofre variações com a concentração do detergente. Um plote destes valores (Figura 10) mostra que a constante de velocidade aumenta à medida que aumenta a concentração de detergente, atingindo um máximo quando a concentração de CTAB for igual a $4,0 \times 10^{-3}\text{M}$. A posição deste máximo é independente do pH da solução. Além disso, a constante de velocidade aumenta com o aumento da concentração de íons hidróxido, fato experimental esperado em função do comportamento da reação em ausência de micelas.

A fim de estudar a dependência da constante de velocidade experimental em função da concentração

TABELA II - Constantes de velocidade de pseudo - primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxi do em presença de CTAB a 30 °C e pH 8,5.

[CTAB] X 10 ³ M	k _ψ X 10 ⁴ s ⁻¹
0,00	1,86
0,50	7,80
1,00	23,9
2,00	96,3
3,00	214
4,00	357
5,00	340
6,00	330
7,00	304
8,00	295
9,00	262
10,0	250
50,0	106
100,0	69,5

TABELA III - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB a 30 °C e pH 9,0

$[\text{CTAB}] \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
0,00	4,32
0,50	26,0
1,00	53,7
2,00	208
3,00	721
4,00	737
5,00	707
6,00	660
7,00	624
8,00	580
9,00	502
10,0	470
50,0	310
100,0	236

TABELA IV - Constantes de velocidade de pseudo - primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxi do em presença de CTAB a 30 °C e pH 9,5.

$[\text{CTAB}] \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
0,00	7,91
0,50	38,5
1,00	126
2,00	413
3,00	1100
4,00	1320
5,00	1280
6,00	1150
7,00	1100
8,00	960
9,00	900
10,00	753
50,0	509
100,0	284

TABELA V - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB a 26 °C e pH 10,3.

$[\text{CTAB}] \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
0,00	5,77
0,80	13,8
2,00	116
4,00	266
6,00	248
8,00	174
10,0	79,1

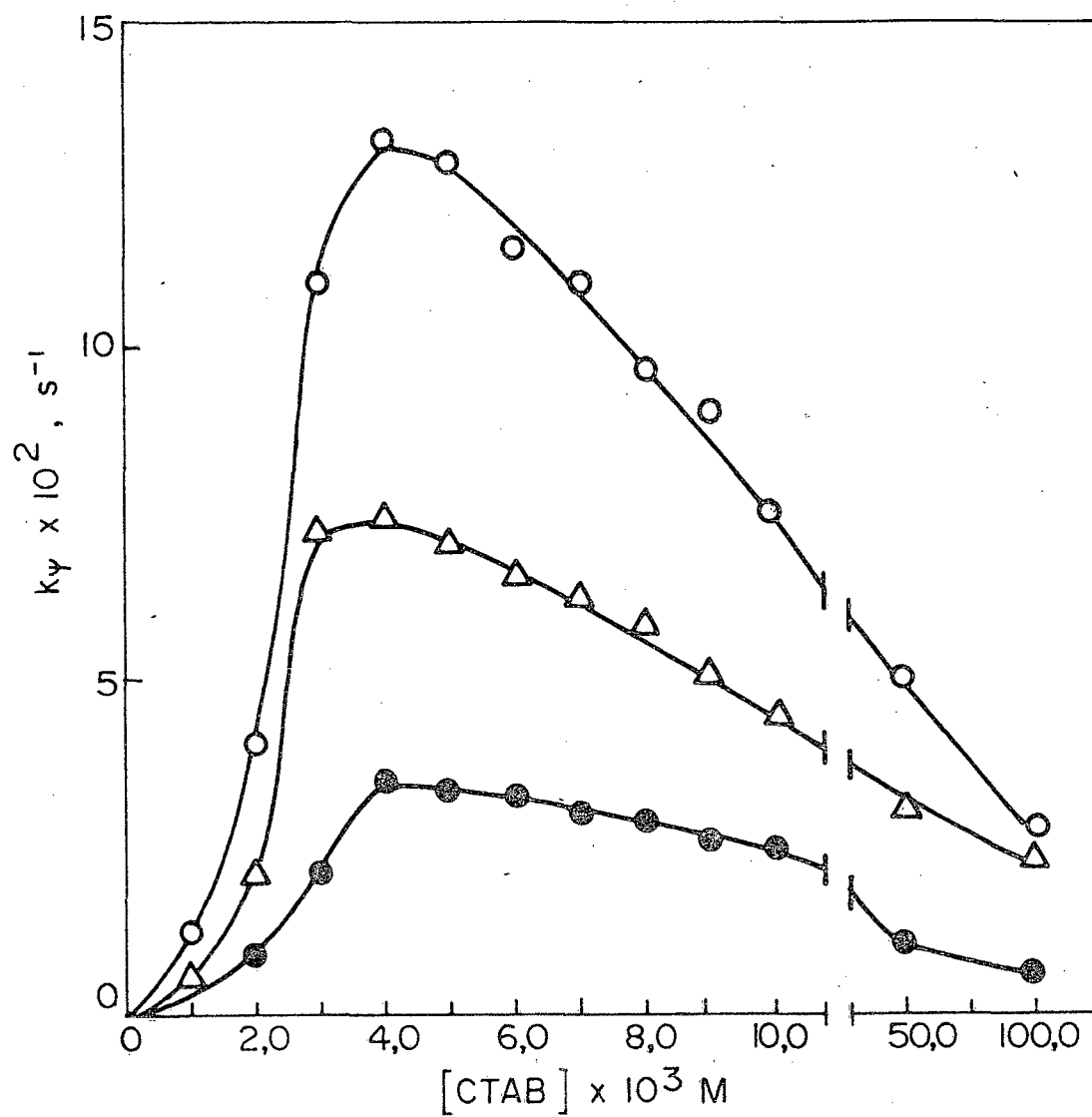


Figura 10. Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do dicofol como função da - concentração de CTAB a 30°C (● pH 8,5), (△ pH 9,0) e (○ pH 9,5).

do íon hidróxido, mediu-se o valor de k_{ψ} a concentrações de surfactante ($[CTAB] = 4,0 \times 10^{-3} M$) e variou-se o pH da solução numa faixa de 6,5 a 9,5 unidades de pH (Tabela VI).

A Figura 11 mostra um gráfico do logaritmo da constante de velocidade (k_{ψ}) versus pH. Ainda que a concentração do íon hidróxido na fase micelar não possa ser avaliada, a linearidade da relação observada (coeficiente angular igual a 0,96), supondo que o mecanismo da reação não mudou na presença de CTAB, sugere que a concentração de hidróxido na fase micelar é uma função linear da concentração de hidróxido na fase aquosa.

Assim, é válido o tratamento dado por Berezin Martineck e colaboradores nesta faixa de pH estudada, pois a linearidade concorda com a idéia de que $P_{OH^-} = [OH^-]_{micelar} / [OH^-]_{aquoso}$.

Comparando as retas das Figuras 7 e 9 pode-se estimar um fator catalítico de 200 vezes, o qual é independente das flutuações experimentais feitas com um só valor de pH. Como a concentração micelar crítica (CMC) do CTAB a 25 °C é de $9,2 \times 10^{-4} M$, podemos justificar a pouca influência da presença do detergente em concentrações menores de $10^{-3} M$, sobre a velocidade da reação. No entanto, para concentrações maiores do que $4,0 \times 10^{-3} M$, ocorre um decréscimo na velocidade da reação que poderia ser explicado pela diluição dos reagentes (16,57-61) ou por decréscimo no pH na fase micelar com o aumento da concentração de brometo livre (62).

Aplicando-se ao nosso sistema o modelo ma

TABELA VI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,004 M a 30 °C e diferentes pH.

pH	$k_{\psi} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
6,5	3,38
6,8	3,50
7,1	10,7
7,1	15,2
7,6	47,5
8,5	357
9,0	737
9,5	132,0

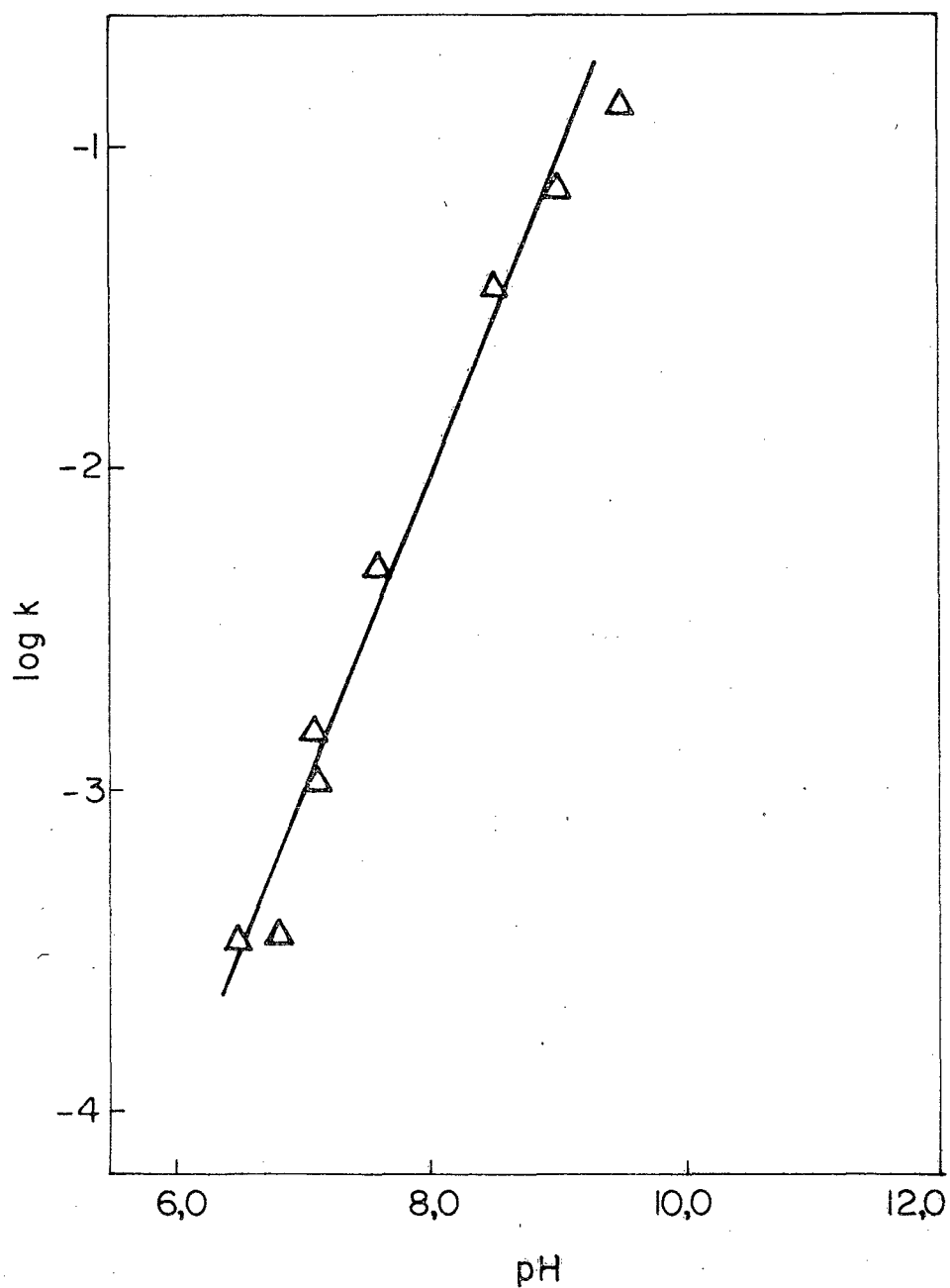


Figura 11. Dependência da constante experimental de velocidade para a decomposição do dicofol em soluções aquosas de surfactantes como função do pH.

mático de Berezin, Martinex e colaboradores, para reações de segunda ordem, obtêm-se a equação (13):

$$k_{\psi} = \frac{k_m K_{dic} K_{OH} C/V + k_w (1 - CV)}{(1 + K_{dic} C) (1 + K_{OH} C)} \quad (13)$$

A superfície da micela catiônica possui carga predominantemente positiva e o íon hidróxido, carga negativa. Além disso, o substrato, por sua natureza hidrofóbica e baixa solubilidade em água, está totalmente incorporado à micela. Daí conclui-se que a partição P_{OH^-} é muito grande, bem como a partição $P_{dicofol}$. Considerando $(1 - CV) \approx 1$, porque a fração de volume utilizada pelo detergente é muito pequena em relação ao volume de água, a equação 13 é reduzida a:

$$k_{\psi} = \frac{k_m K_{dic} K_{OH} C/V + k_w}{(1 + K_{dic} C) (1 + K_{OH} C)} \quad (14)$$

Analisando as disposições feitas e a equação 14, podemos dizer que a constante de velocidade aparenta desta reação depende das constantes de ligação do substrato com a micela, bem como da concentração de íons hidroxila do meio. No entanto, por micela e reagente possuem cargas diferentes, existe uma maior concentração de hidroxilas nas camadas Stern e Gouy-Chapman da micela. Isto é, produz-se maior aproximação de reagente e substrato, o que facilita a reação de forma catalítica.

A equação 14 tem a vantagem de que o tratamento dos dados cinéticos nos permitem avaliar as constantes K_{dic} , K_{OH} , além da constante de velocidade na fase

micelar, k_m .

Rearrajando a equação (14) obtemos:

$$\frac{C}{k_\psi - k_w} = \frac{V}{k_m K_{dic} K_{OH}} + \frac{K_{dic} + K_{OH}}{K_{dic} K_{OH} k_m} \cdot \frac{k_\psi}{k_\psi - k_w} C + \frac{V k_\psi C^2}{k_m (k_\psi - k_w)} \quad (15)$$

na qual definindo $\alpha = V/k_m K_{dic} K_{OH}$

$$\beta = \alpha (K_{dic} + K_{OH})$$

$$\gamma = \alpha K_{dic} K_{OH}$$

pode ser expressa como:

$$\frac{C}{k_\psi - k_w} = \alpha + B \frac{k_\psi}{k_\psi - k_w} C + \frac{k_\psi}{k_\psi - k_w} C^2 \quad (16)$$

Analisando a forma matemática da equação 16, podemos verificar que a razão $k_\psi / (k_\psi - k_w) \approx 1$ quando $k_\psi \gg k_w$, de acordo com esta consideração podemos definir:

$$\frac{C}{k_\psi} = \alpha + \beta C + \gamma C^2 \quad (17)$$

$$\text{onde o } \lim_{C \rightarrow 0} C/k_\psi = \alpha \quad (18)$$

$$\text{e } \frac{C/k_\psi - \alpha}{C} = \beta + \gamma C \quad (19)$$

O uso dos dados experimentais nas equações 17 e 19 nos permite, teóricamente, a avaliação das constantes k_m , K_{dic} e K_{OH} . Infelizmente, o tratamento de nossos resultados segundo a equação (17) resulta numa dispersão considerável dos dados, a concentrações baixas de surfactantes ($CTAB \leq 3,0 \times 10^{-3} M$ e $CHEDAB \leq 5,0 \times 10^{-4} M$).

Ainda que o valor de α não possa ser avaliado com precisão, podemos constatar que estes valores são consideravelmente menores que C/k_ψ a concentrações "al

tas" de surfactante (CTAB $\geq 4,0 \times 10^{-3}$ M). Considerando as aproximações descritas anteriormente, a equação (19) pode ser simplificada a:

$$1/k_{\psi} = \beta + \gamma C \quad (20)$$

A Figura 12 mostra o tratamento dos dados segundo a equação (20). Esta equação nos permite calcular β e γ dos coeficientes linear e angular respectivamente. Os valores obtidos estão contidos na Tabela VII. Os valores dos coeficientes de correlação linear, obtidos no tratamento estatístico dos dados, também se encontram na Tabela VII.

O valor do produto $K_{dic} K_{OH}$ foi calculado a partir de $C_{opt} = (K_{dic} K_{OH})^{-1/2}$, segundo Berezin, Martinek, e seus colaboradores (57).

Analisando a tabela, podemos visualizar que a constante de velocidade na fase micelar, em todos os casos, é aproximadamente igual à constante de velocidade na fase aquosa.

Como:

$$k_m = \frac{k T}{h} e^{-\frac{\Delta G_m^\ddagger}{RT}} \quad (21)$$

e

$$k_w = \frac{k T}{h} e^{-\frac{\Delta G_w^\ddagger}{RT}} \quad (22)$$

podemos estimar k_m/k_w , que corresponde a:

$$\frac{k_m}{k_w} = e^{\frac{\Delta G_m^\ddagger - \Delta G_w^\ddagger}{RT}} = e^{\frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (23)$$

Os valores de $\Delta \Delta G^\ddagger$ também estão incluídos na Tabela V. É obvio que a variação na energia de ativação cai dentro de uma faixa de erro experimental, e por

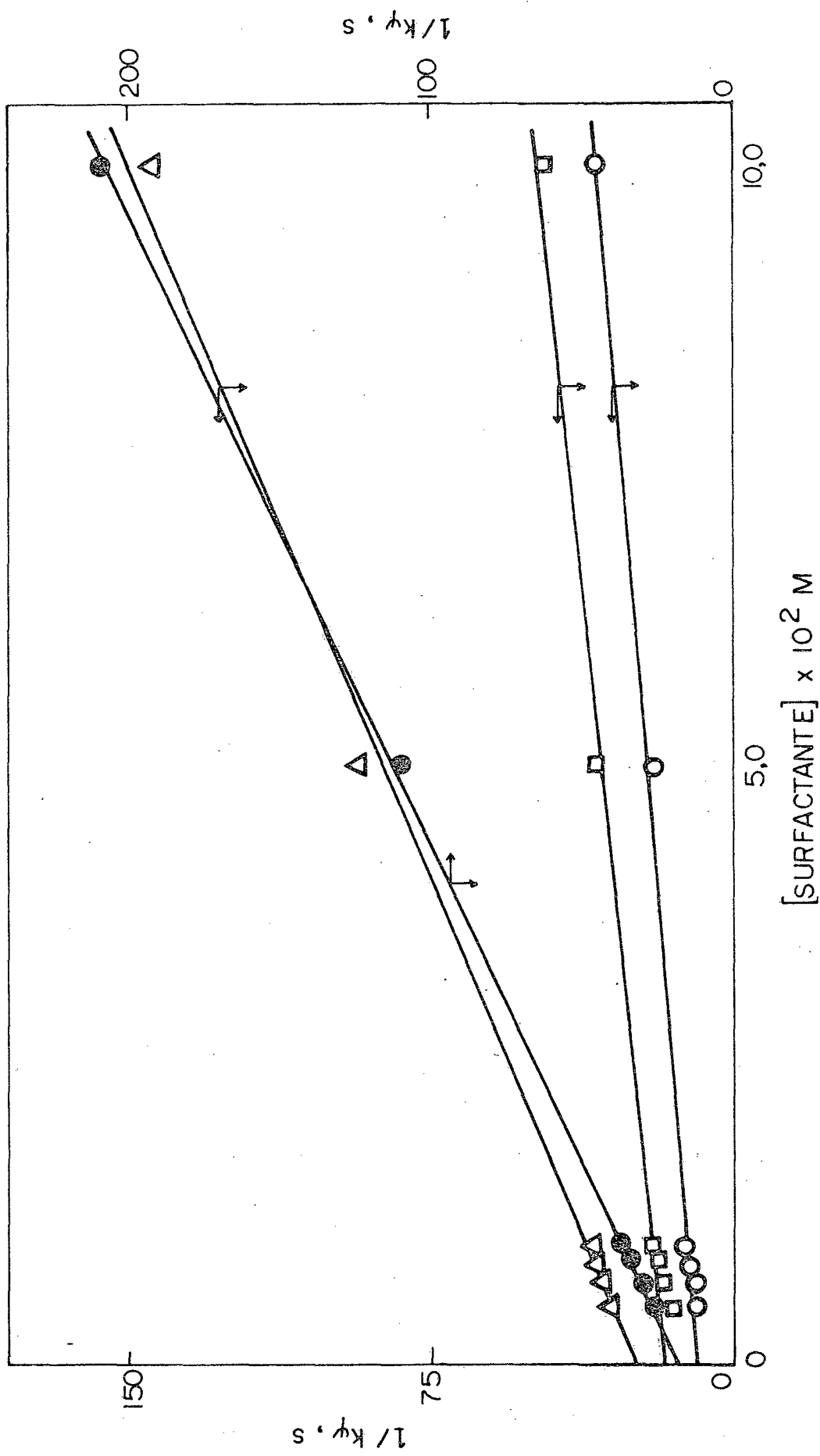


Figura 12. Análise dos resultados experimentais da decomposição do dicofol na presença de CTAB e CHEDAB, segundo o modelo de Berezin e Martinek.
 CTAB, pH 8,5 (Δ); CTAB, pH 9,0 (\square); CTAB, pH 9,5 (\odot) e CHEDAB, pH 8,5 (\bullet).

TABELA VII - Resultados da análise da catálise micelar da decomposição do dicofol, segundo o modelo de Berezin Martinek.

Surfactante	pH	$k_w \times 10^4$ (s^{-1})	$K_{dic} K_{OH}$	$k_m \times 10^4$ (s^{-1})	k_m/k_w	$\Delta\Delta G^\ddagger$ kcal/mol	β	γ
CTAB	8,5	1,86	$6,3 \times 10^4$	2,4	1,29	-0,15	26,5 ^a	1208 ^a
CHEDAB	8,5	1,86	$1,0 \times 10^6$	1,5	0,81	+0,13	15,2 ^b	1964 ^b
CTAB	9,0	4,32	$6,3 \times 10^4$	10,0	2,31	-0,50	15,5 ^c	282
CTAB	9,5	7,91	$6,3 \times 10^4$	11,0	1,39	- 0,20	7,7 ^d	268

a - coeficiente de correlação linear 0,995

b - Coeficiente de correlação linear 0,999

c - Coeficiente de correlação linear 0,975

d - Coeficiente de correlação linear 0,987

tanto podemos verificar que em nosso caso a "catálise" micelar seria somente um efeito de aumento nas concentrações dos reagentes na fase micelar, fato que pode ser verificado pelo valor de $(K_{dic} K_{OH})$. Os parâmetros de ativação para a reação em presença de micelas foram medidos a concentrações de CTAB 0,004 M e 0,1 M. Mediu-se a constante de velocidade como função da temperatura na faixa de 25 °C até 40 °C, com intervalos de 3 °C, e fez-se duas determinações da constante de velocidade (k_{ψ}) para cada temperatura, Tabela VIII, IX. Estas determinações foram feitas a fim de verificar se a inibição encontrada, aumentando a concentração de surfactante, é também em efeito de concentração.

É importante salientar que tanto a energia de ativação de Arrhenius como a entalpia de ativação dependem na razão de constantes de velocidade a diferentes temperaturas, e portanto são independentes da forma de calcular a constante de velocidade. Portanto poder-se-ia esperar que um efeito de concentração influísse na entropia de ativação de nosso sistema.

Um gráfico do logaritmo natural da constante de velocidade experimental versus o inverso da temperatura absoluta (Figura 13) é linear em toda a faixa estudada, permitindo a avaliação do valor da energia de ativação de Arrhenius (E_a). Os valores encontrados de E_a foram 28,3 ($\rho = 0,995$) e 27,3 ($\rho = 0,998$) kcal/mol para 0,004 M e 0,1 M de CTAB respectivamente.

Os valores de $\Delta G^{\ddagger} = 19,8$ kcal/mol, $\Delta H^{\ddagger} =$

TABELA VIII - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,004 M a diferentes temperaturas e pH 8,5.

Temperatura (°C)	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\bar{k}_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1a}$
25	13,9	13,8
25	13,8	-
28	22,0	22,0
28	22,0	-
30	35,7	35,7
34	67,9	61,0
34	54,0	-
37	98,8	97,0
37	95,5	-
40	133,0	131
40	128,0	-

a - Constante de velocidade, média de dois valores experimentais.

TABELA IX - Constantes de velocidade experimental de pseudo-primeira ordem para a reação do dicofol com o íon hidróxido em presença de CTAB 0,1 M a diferentes temperaturas e pH 8,5.

Temperatura (°C)	$k_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	$\bar{k}_{\psi} \times 10^3 \text{ s}^{-1a}$
25	3,0	-
25	3,08	3,04
28	4,7	-
28	4,44	4,57
30	6,95	6,95
31	7,6	7,75
31	7,9	-
34	12,0	12,0
34	12,0	-
37	19,8	19,0
37	18,2	-
40	26,0	26,3
40	26,6	26,3

a - Constante de velocidade, média de dois valores experimentais.

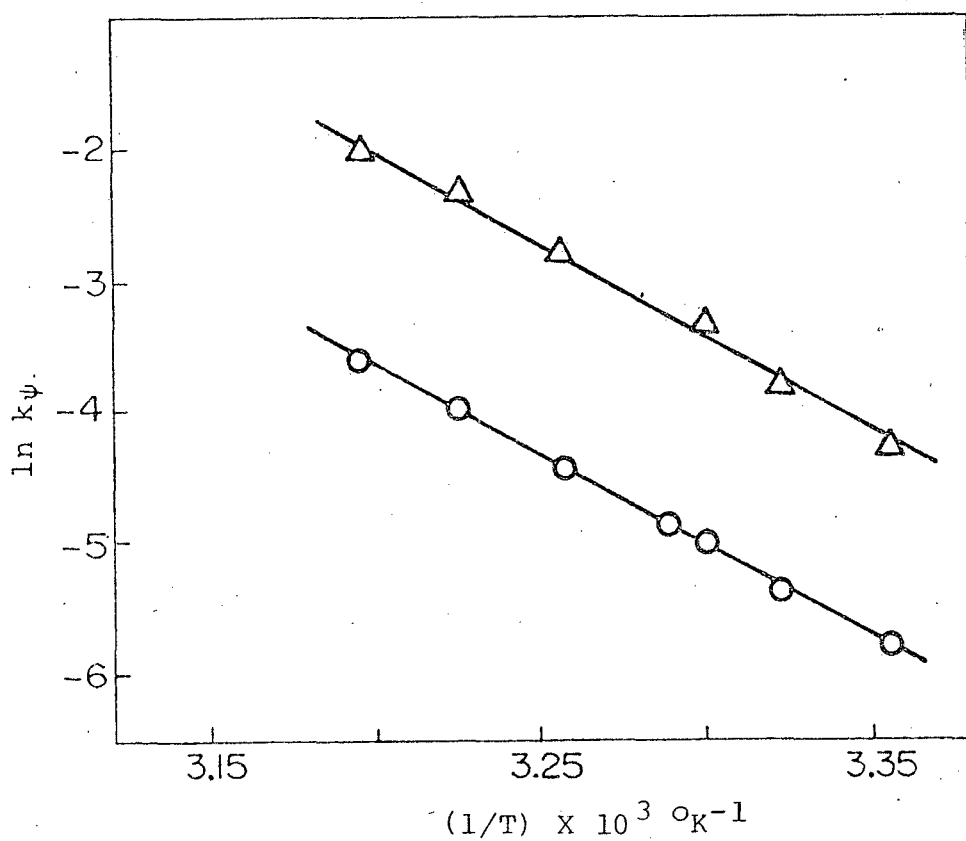


Figura 13. Variação da constante de velocidade experimental da decomposição do dicofol em presença de CTAB 0,1M (\circ) e 0,004M (Δ) como função da temperatura.

27,7 kcal/mol e $\Delta S^\ddagger = 25,9$ u.e., foram calculados para CTAB 0,004 M e valores de $\Delta G^\ddagger = 20,8$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 26,7$ kcal/mol e $\Delta S^\ddagger = 19,6$ u.e., foram calculados para CTAB 0,1 M.

A evidência dos dados mostra que o aumento no valor de ΔG^\ddagger , aumentando a concentração de surfactante de 0,004 M para 0,1 M, seja uma resultante da variação de ΔS^\ddagger . Em verdade os valores de ΔH^\ddagger para CTAB 0,004 M e 0,1 M são iguais, considerando o erro experimental da determinação. Assim, a diminuição da velocidade com o aumento da concentração de surfactante é uma resultante de um efeito de natureza entrópica, o qual reflete uma diminuição de concentração dos reagentes.

A comparação dos valores de ΔH^\ddagger da reação, em presença de micelas, com os valores obtidos em metanol⁽⁶³⁾, nos permitem confirmar este fato. Os valores de $\Delta G^\ddagger = 23,3$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 28,0$ kcal/mol e $\Delta S^\ddagger = 16$ u.e., calculados a partir da reação de oxidação do dicofol feita em metanol, são fatores comparativos para os valores obtidos em nosso estudo, podendo-se dizer que embora a velocidade da reação em meio aquoso seja maior que em meio metanólico, neste o efeito também é meramente entrópico.

O valor da energia de ativação de Arrhenius, calculado da mesma forma que no caso anterior, em meio metanólico, é de 28,6 kcal/mol.

O efeito de sais na velocidade de decomposição oxidativa do dicofol está dado nas Tabelas X e XI. Como pode ser visto na Figura 14, o efeito salino é similar para todos os sais estudados, pois todos resultam num de

TABELA X - Efeito da concentração do NaCl, NaBr e NaOTos sobre a velocidade da reação de pseudo-primeira ordem do dicofol em meio Alcalino na presença de CTAB a 30 °C. e pH 8,5.

[SAL] X 10 ³ M	k _ψ X 10 ³ s ⁻¹		
	NaCl	NaBr	NaOTos
0,00	8,88	8,88	8,88
0,50	-	-	1,66
1,00	-	-	1,40
5,00	8,55	7,08	0,56
10,0	-	6,87	0,34
15,0	7,70	5,77	-
20,0	7,00	5,13	-
30,0	3,90	2,96	-
40,0	-	2,59	-
50,0	3,50	2,47	-

TABELA XI - Efeito da concentração do NaNO_3 e Na_2SO_4 sobre a velocidade da reação de pseudo-primeira ordem do dicofol em meio alcalino na presença de CTAB a 30 °C e pH 8,5.

[SAL] X 10 ³ M	k_{ψ} X 10 ³ s ⁻¹	
	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
0,00	8,88	8,88
5,00	4,66	1,19
10,0	3,05	1,06
15,0	2,20	1,10
20,0	2,03	1,48
30,0	1,60	1,11
40,0	1,48	1,30
50,0	1,03	1,28

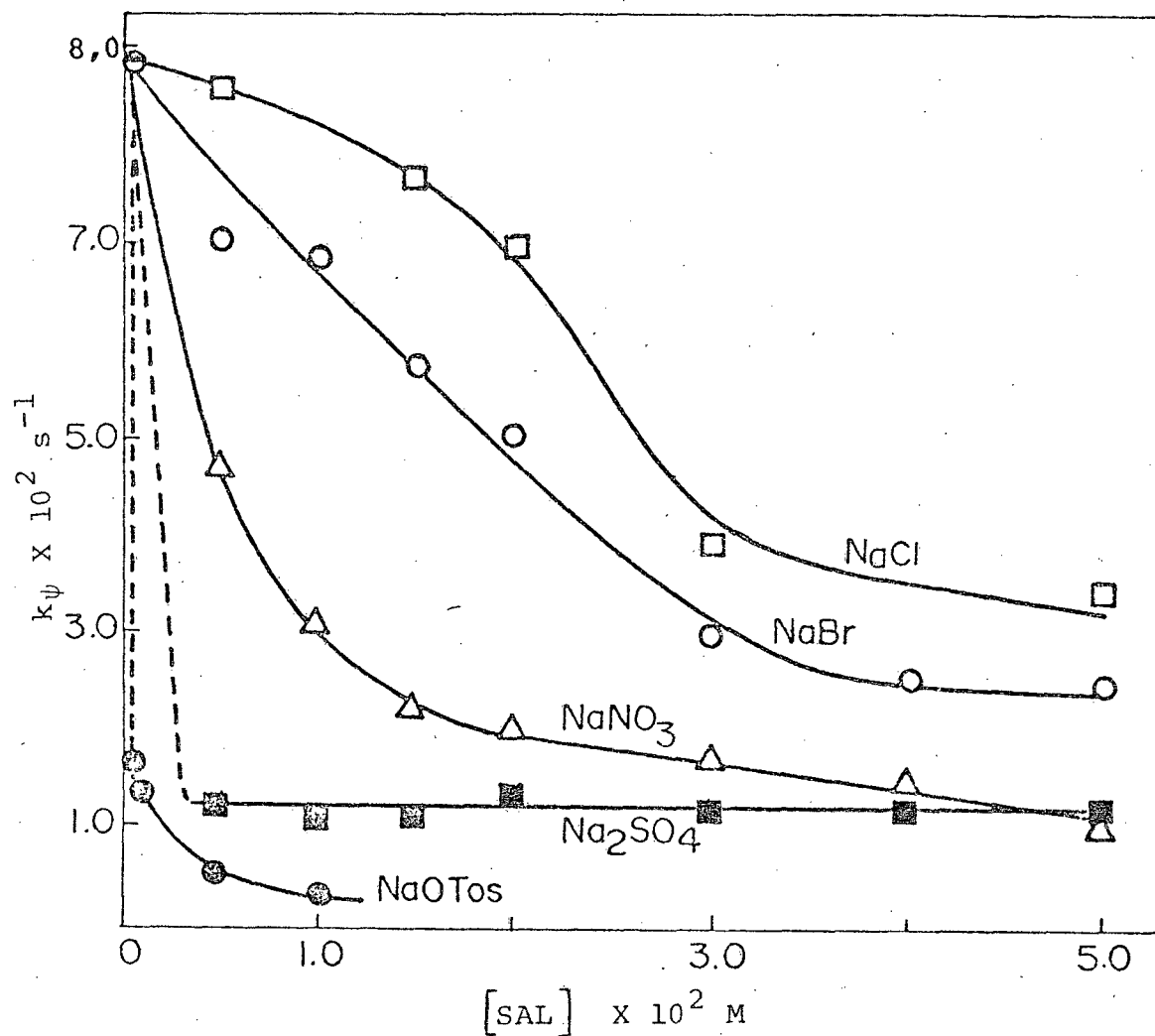


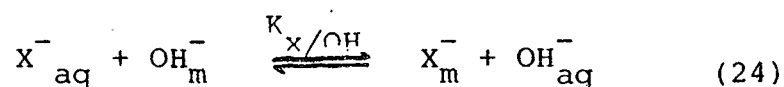
Figura 14. Plote das constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CTAB 0,004M e de diferentes tipos de sais de sódio.

crêscimo da constante de velocidade observada.

A efetividade dos sais em decrescer a velocidade da reação está na ordem $\text{NaCl} < \text{NaBr} < \text{NaNO}_3 < \text{Na}_2\text{SO}_4 < \text{NaOTos}$. Em verdade a natureza do efeito salino é muito difícil de explicar e pode ser atribuída a trocas na estrutura da micela e ou exclusão de um dos reagentes da superfície da micela ⁽¹⁶⁾.

Recentemente Chaimovich e Quina do Instituto de Química da Universidade de São Paulo tem desenvolvido outro tratamento quantitativo para a cinética de reações na presença de micelas ⁽⁶²⁾. Basicamente eles assumem que a micela comporta-se de forma idêntica a uma coluna de intercâmbio iônico, aonde, agregando um ânion em solução, se produz um equilíbrio entre este ânion na fase micelar e na fase aquosa.

Este equilíbrio estaria representado pela equação 24:



onde $K_{\text{X/OH}}$ representa uma constante de seletividade entre o ânion adicionado (X) e o íon hidróxido. Segundo a equação (24), o efeito de sais pode ser facilmente entendido pois, aumentando a concentração de sais no meio, haveria uma tendência a deslocar o íon hidróxido da fase micelar para a fase aquosa. Assim, os sais estariam diminuindo o pH da fase micelar.

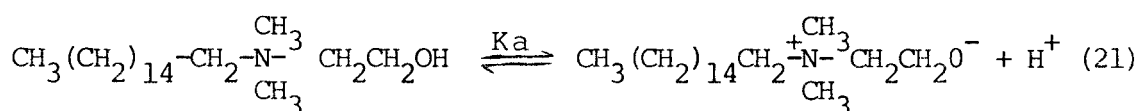
A diferente atividade inibidora dos sais pode ser explicado em termos de um aumento na constante

$K_{x/OH}$. Em termos quantitativos, o aumento da constante de seletividade na ordem $K_{Cl/OH} < K_{Br/OH} < K_{NO_3/OH} < K_{SO_4/OH} < K_{Tos/OH}$ pode ser justificado, utilizando-se a teoria de ácidos e bases brandas e duras.

Sendo o amônio quaternário um ácido brando, ele teria preferência por bases mais brandas. Tal raciocínio concorda com a evidência encontrada experimentalmente na medida das constantes de velocidade.

2 - MICELAS FUNCIONAIS

O brometo de hexadecildimetil-2-hidroxiethylamônio (CHEDAB) ainda que considerado como uma micela funcional (o pKa do grupamento alcóxido é estimado em ≈ 11) portanto, no pH que trabalhamos (8,5) existe essencialmente como um detergente catiônico, estando o álcool na sua forma não dissociada.⁽¹⁶⁾



A reação de dicofol com íon hidróxido foi estudada em função da concentração de CHEDAB (Tabela XII). Os dados são mostrados na Figura 15 e pode ver-se imediatamente uma semelhança com o perfil obtido com o CTAB.

Aumentando a concentração de surfactante, existe um aumento da velocidade até uma concentração de CHEDAB igual a $1,0 \times 10^{-3}$ M, após a qual um aumento da concentração deste surfactante resulta num decréscimo da constante de velocidade. Um fator catalítico (k_{ψ}/k_w) igual a 345 vezes pode ser determinado para uma concentração de CHEDAB igual a $1,0 \times 10^{-3}$ M. Fatores catalíticos semelhan

TABELA XII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para reação do dicofol com íon hidróxido em presença de CHEDAB a 30 °C e pH 8,5.

$[\text{CHEDAB}] \times 10^4 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
0,00	1,86
0,50	18,0
1,00	35,5
2,00	82,5
3,00	177
4,00	350
5,00	444
10,0	642
20,0	597
30,0	520
40,0	462
50,0	413
60,0	355
70,0	316
80,0	280
90,0	290
100,0	274
500,0	90,2
1000,0	47,0

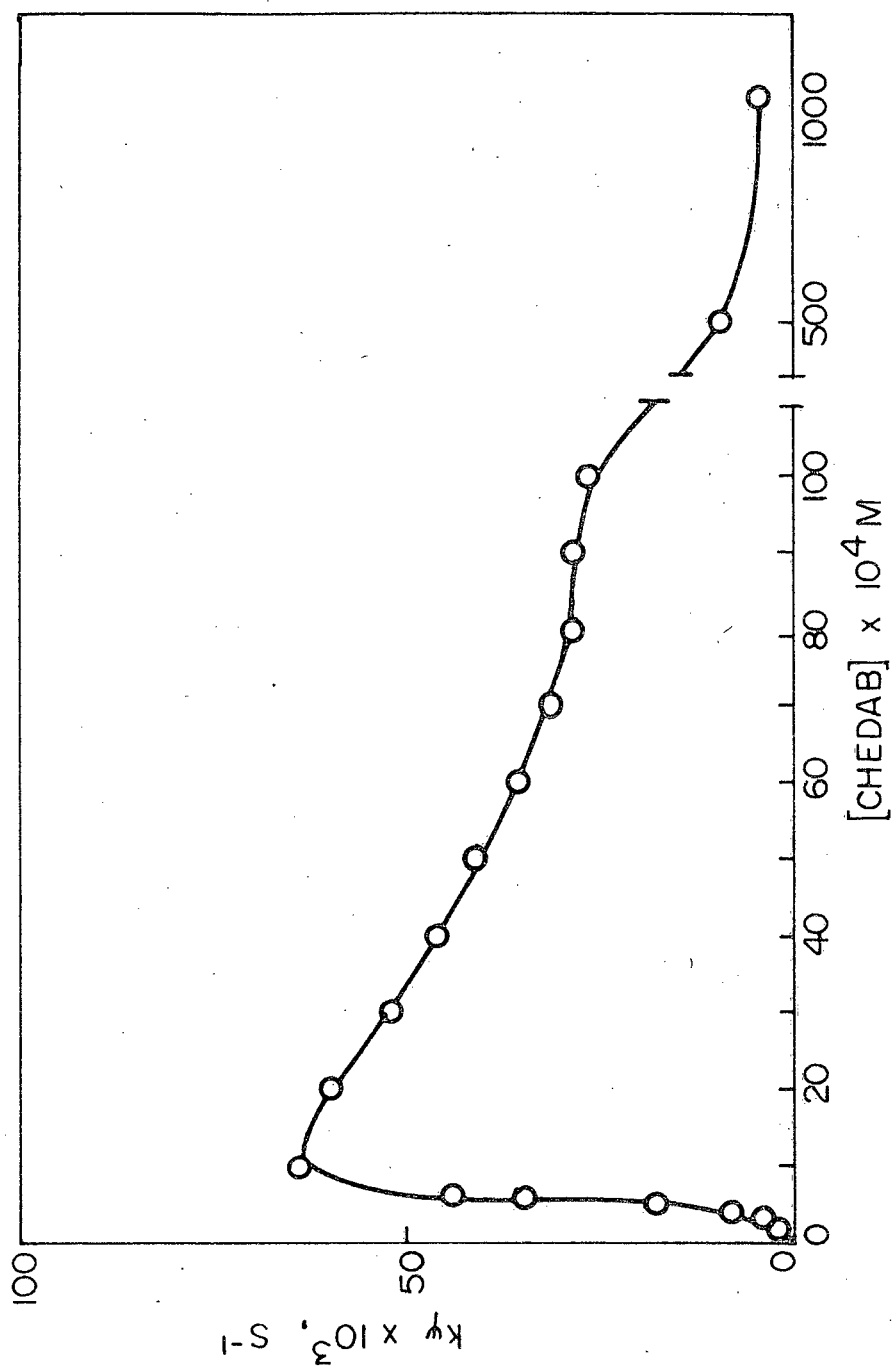


Figura 15. Variação da constante de velocidade experimental para a decomposição do dicofol como função da concentração de CHEDAB a 30°C e pH 8,5.

TABELA XIII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem observadas para a reação do dicofol com íon hidróxi do em presença de NaLS a 30 °C e pH 11,0

$[\text{NaLS}] \times 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi} \times 10^4 \text{ s}^{-1}$	$K_{\text{dic}} \times 10^{-3}$
0,00	2,89	-
1,00	224	
2,00	154	0,80
3,00	136	0,70
4,00	85,6	0,80
5,00	46,3	1,25
6,00	29,6	1,80
7,00	5,98	8,00
8,00	4,50	9,00
9,00	3,00	12,00
10,0	1,75	18,00
50,0	0,109	52,0
100,0	0,074	42,0

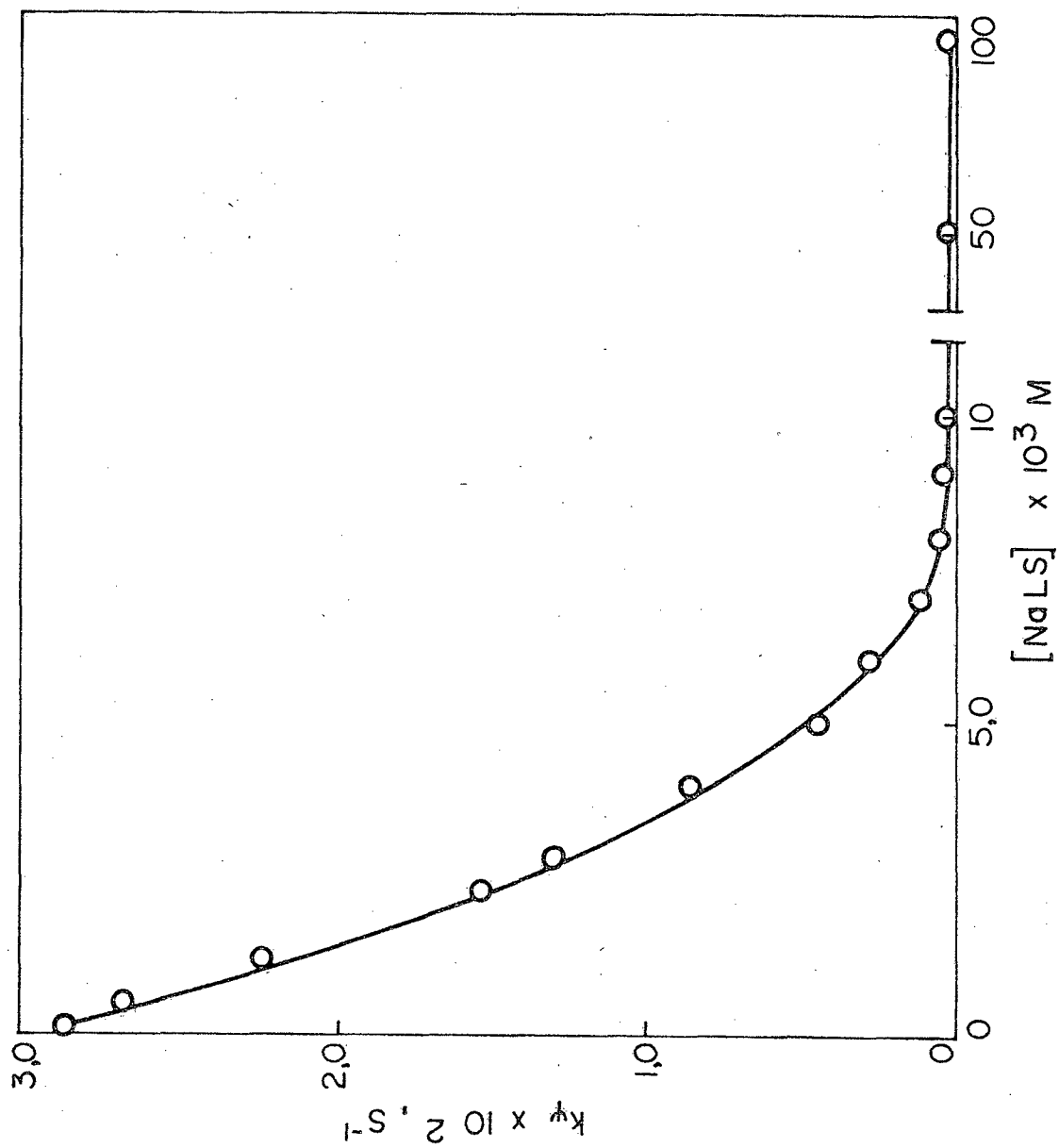


Figura 16. Inibição da decomposição do dicofol pela presença de NaLS a 30°C e pH 11,0.

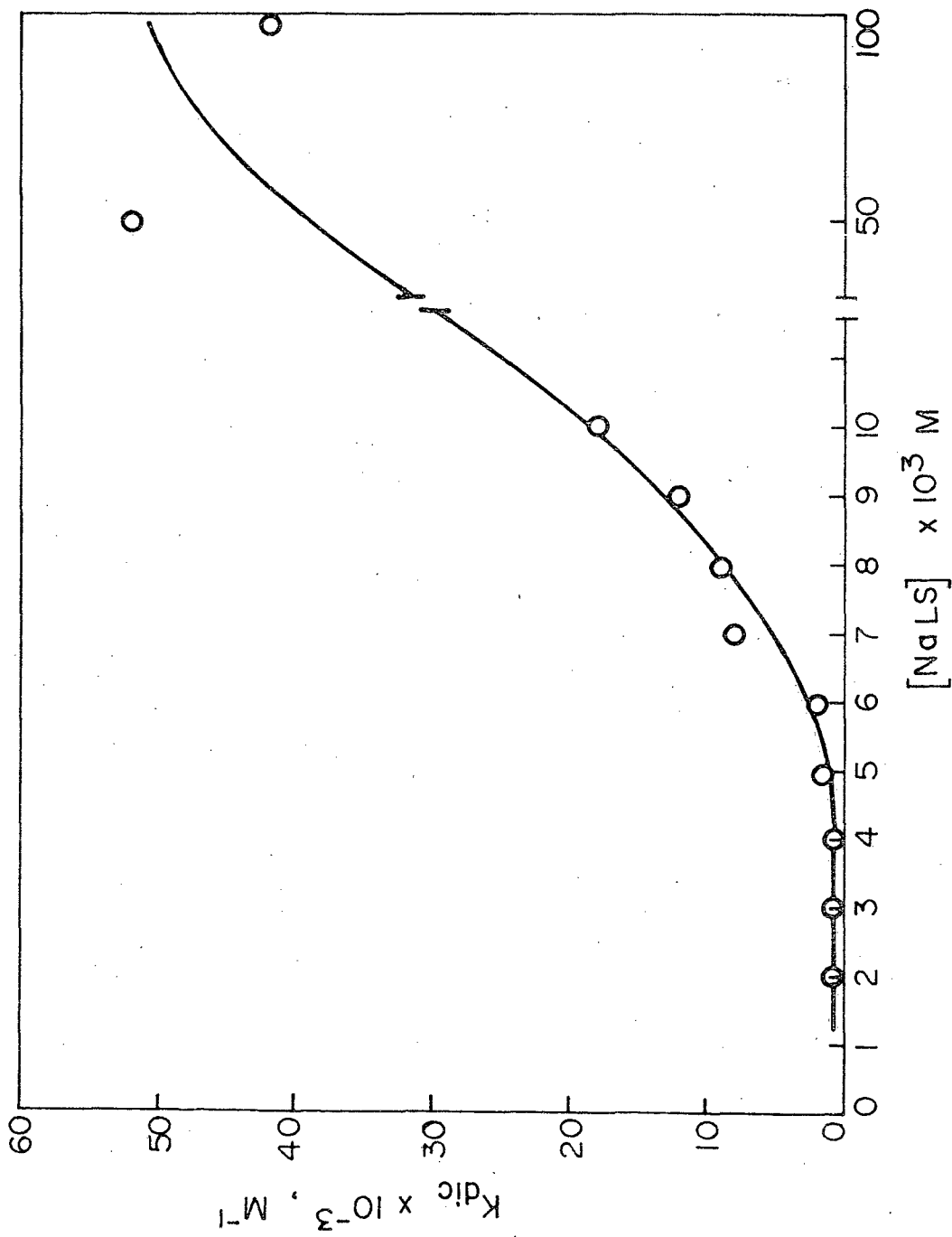


Figura 17. Análise da inibição da decomposição do dicofol por micelas de NaLS, segundo o modelo de Berezin e Martinek.

po aniônica podemos dizer que, ao formarem-se as micelas, a camada de Stern fica carregada positivamente e ocorre uma diminuição da concentração de íon hidróxido na fase micelar comparado com a fase aquosa.

Como o íon hidróxido não consegue aproximar-se da camada de Stern por repulsão eletrostática, a reação praticamente ocorre na fase aquosa. Entretanto, o dicofol por sua natureza e características hidrofóbicas, estará em maior quantidade na fase micelar. Assim, a reação vai se tornando cada vez mais lenta, pois um aumento do volume na fase micelar (aumentando a concentração de NaLS) diminuirá a concentração de dicofol na fase aquosa.

Segundo o tratamento proposto por Berezine e Martinek, a equação 25 descreve a inibição observada.

$$k_{\psi} = \frac{k_w}{(1 + K_{dic} C)} \quad (25)$$

O tratamento de nossos dados a concentrações de detergentes menores ou iguais a $6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ nos permite estimar um valor de K_{dic} de aproximadamente 1000 M^{-1} . porém, a concentrações maiores ou iguais a $6,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, requer-se um valor de K_{dic} bastante maior para expressar nos resultados.

Na figura 17 podemos visualizar a variação no valor de K_{dic} com a concentração de surfactante, a qual está em contradição com a teoria de Berezine, Martinek e seus colaboradores, pois eles assumem que o coeficiente de partição e, portanto, a constante de ligação são independentes da concentração de surfactante. Infelizmente

TABELA XIV - Constantes de velocidade do Pseudo -primeira ordem observadas para a reação do dicofol com o íon hidróxido em presença de LCC a 30°C e pH 10,34

[LCC] X 10 ³ M	k _ψ X 10 ⁴ s ⁻¹
1,00	41,8
1,00	40,3
5,00	41,2
9,06	43,0
11,0	47,0
13,6	51,0
18,2	49,0

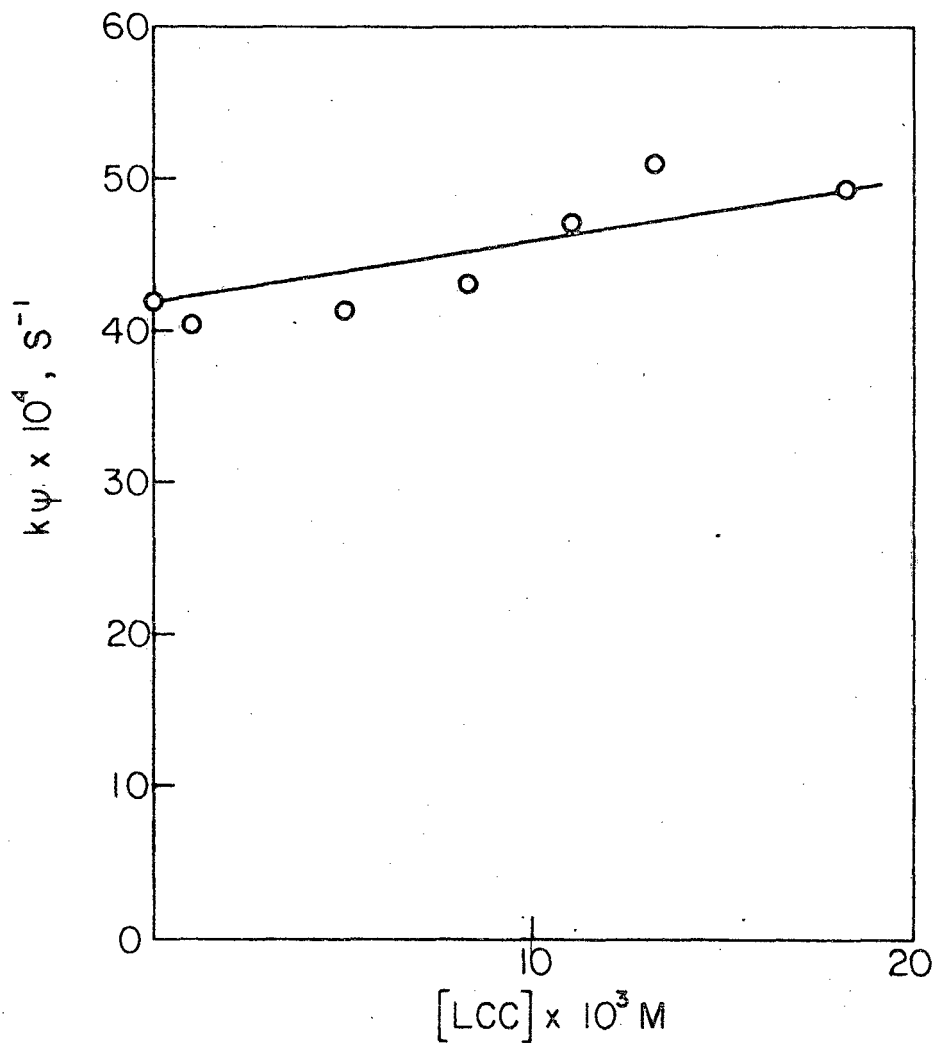


Figura 18. Inibição da decomposição do dicofol na presença de LCC a 30°C e $\text{pH } 11,0$.

não temos outro modelo a disposição para fazer o tratamento de nossos dados.

O cloreto de lauril carnitina, um detergente que se apresenta em forma zwitteriônica ao pH estudado produz resultados que são consistentes com as regras de Hartley (Tabela XIV). Em verdade na faixa de $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ até $1,82 \times 10^{-2} \text{ M}$ um aumento de aproximadamente 25% na constante de velocidade é observado (Figura 17). Geralmente de detergentes não iônicos e zwitteriônicos tem efeito desprezível sobre a velocidade da reação ⁽¹⁵⁾. O pequeno acréscimo da velocidade observada pode ser explicado facilmente em termos de um efeito salino não específico.

Aparentemente, a teoria de Berezin, Martinek e colaboradores ⁽⁵⁷⁾, como já foi visto com as micelas aniônicas e catiônicas, dá uma grande dispersão de dados a concentrações de surfactantes vizinhas da concentração micelar crítica. Talvez seria mais adequado tomar uma grande quantidade de exemplos da literatura para verificar este fato.

Em linhas gerais, este estudo ainda não está esgotado e poder-se-ia fazer um trabalho semelhante, variando os tipos de surfactantes e introduzindo substituintes no dicofol a fim de verificar se este desvio da teoria é um fenômeno geral ou particular.

Com respeito a nossos objetivos iniciais, este estudo parece sugerir que na presença de fosfolípidos, lipossomas e outras interfases biológicas positivamente carregadas, o dicofol poderia degradar-se oxidativa

mente a 4,4-diclorobenzofenona diretamente. Cremos que es
ta é a descoberta mais importante de nosso trabalho.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- 01 - EIDUSON, H.P. Report of kelthane. Associate referee (food and drug administration). Department of Health, Education and Welfare. Buffalo 3, N.Y.
- 02 - CAVERO, H. S; GUERRA, M.S; SILVEIRA, C.P.D. Manual de inseticidas e acâricidas: aspectos toxicológicos. Ed. Aimara LTDA. Pelotas, 1976.
- 03 - KHAN, M; GASSMAN, M; HAQUE, R. Biodegradation of pesticides. Chemtech. January: 62 - 9, 1976.
- 04 - KHUR, R. Inseticidas metabolites in and on plants. - Chemtech, May: 316 - 21, 1976
- 05 - KORTE, F. and KLEIN, W. Some problems of environmental chemistry. Pharma Inter. 5:1 - 35 (1971).
- 06 - NOME, F; FENDLER, J.H. Effects of surfactantes on the interaction of vitamin B_{12a} with cysteine and N-Alkanoylcysteines in water and in benzene. Influence of aqueous micelles and solvent restrictions. J.Amer.Chem. Soc. 99: 1557, 1977.
- 07 - NOME, F; FENDLER, J.H. Interaction of cysteine with vitamin B_{12a}: kinetic and thermodynamic investigations. J. of Chemical Society Dalton. USA, 1976.
- 08 - FENDLER, J.H; NOME, F; WOERT, H.C. Effects of surfactantes on ligand exchange reactions in vitamin B_{12a} in water and in benzene. Influence of aqueous micelles and of solvents restrictions. J. Amer. Chem. Soc. 96: 6745, 1974
- 09 - ROBINSON, G.C; NOME, F; FENDLER, J.H. Effects of

- surfactants on cobalamin dependent methyl transfer. Influence of aqueous and reversed micelles on the interaction of mercuric ion with methyl - cobalamin. J. Amer. Chem. Soc. 99: 4969, 1977.
- 10 - IONESCU; L.G; TSANG, J. K. Interaction of surfac - tants with myoglobin. Bull. N. México Acad. Sci. 16(2): 27, 1975.
- 11 - IONESCU; L. G; TSANG, J.K. Interaction of ferrimyoglobin with surfactants. Rev. Roum Biochim. 15: - 211, 1978.
- 12 - TSANG, J. K. Interaction of respiratory pigments with surfactants. Tese de mestrado, New Mexico Highlands University, Las Vegas, N. Mexico, 1975.
- 13 - ARMSTRONG, D. W; NOME, F; FENDLER, J. H; NAGYVARY, J. Novel prebiotic systems: nucleotide oligome - rization in surfactant entrapped water pools. J. Mol. Evol. 9: 213-23.1977.
- 14 - FENDLER, J. H; NAGYVARY, J. Compartmentalization of amino acids in surfactants aggregates. J.Mol. Evol, 6: 215-32, 1975.
- 15 - FENDLER, J. H; FENDLER, E. J. Catalysis in micelar and macromolecular systems. Academic Press, New York, 1975.
- 16 - BUNTON, C. A; IONESCU, L. G. Hydrolysis of di-and trisubstituted phosphate esters catalyzed by necleophilic surfactants. J. Amer. Chem. Soc., 95: 2912, 1973.

- 18 - TOKUHIRO, T; IONESCU, L. G. Solution chemistry of surfactants. Plenum Press, New York. 1: 497 - 506, 1979.
- 19 - TOKUHIRO, T; IONESCU, L. G; FUNG, D. S. Temperature effect on molecular dynamics in micellar system. Proton spin-lattice relaxation study of cetyltrimethylammonium bromide in water-dimethylsulfoxide mixtures. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. em impressão
- 20 - HALL, D. G. Thermodynamics of solutions of ideal multi-component micelles. Trans. Farad. Soc. 570(66) : 1351-8, 1970.
- 21 - MULLER, N. Recent Advances in the chemistry of micelles. (Ed., E. H. Cordes) Plenum Publishing Corporation, New York, N. Y.
- 22 - AHMAD, S. I; FRIBERG, S. Chemie, Physikalische chemie und anwendungstechnik der grenzfläche - naktiven stoffe. München, Ed. Carl Hauser Verlag, 1973.
- 23 - SCHERAGA, H.A. Interactions in aqueous solution. J. Amer. Chem. Soc. 12: 7 - 14, 1979.
- 24 - LINDBLOM, G; PERSSON, N; ARVIDSON, G. Ion binding and water orientation in lipid model membrane systems studied by NMR. ACS - 152. Washington, 1976.
- 25 - JACOBS, P. T; GEER, R. D; ANACKER, E. W. A comparison of micellar aggregation numbers as determined by dye solubilization and light scattering.

- ring. J. Coll Interface Sci. 39 (3): 611 - 20, 1972.
- 26 - MILLER, K. W; HILDEBRAND, J. H. Solutions of inert gases in water. J. Amer. Chem. Soc. 90(12) 3001 - 4, 1968.
- 27 - REIS-HUSSON, F; LUZZATI, V. The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in perre water as determined by absolute small-angle X-ray scattering techniques. J. of Phys, Chem. 68: 3504 - 11, 1964.
- 28 - IONESCU, L. G; TOKUHIRO, T; CZERNIAWSKI, B. J. Formation of micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide in water-N, N-dimethyl formamide solutions. Bull.Chem. Soc. of JAPAN. 52 (3): - 922 - 4, 1979.
- 29 - DENNIS, E. A; RIBEIRO, A. A. Use of nuclear magnetic resonance techniques to study monoionic surfactants micelles and mixed with phospholipids. ACS, Washington DC, 1976.
- 30 - WALLACE, S. C; THOMAS, J. K. Reactions in micellar systems. Radiation Research, 54 (1): 49-61, 1973.
- 31 - NOME, F; CHANG, S. A; FENDLER, F. H. Indicators in benzene in the presence of polyoxyethylene (6) nonylphenol. Coll.Interface Sci. 56 (1) : 146 - 58, 1976.
- 32 - NOME, F; CHANG, S. A; FENDLER, J.H. Indicators in benzene in the presence of dodecylammonium pro

- pionate. J. Amer. Chem. Soc., Faraday Trans I.
72: 296 - 302, 1976.
- 33 - ESCABI-PEREZ, J. R; NOME, F; FENDLER, J. H. Energy transfer in micellar systems. Steady state and time resolved luminescence of aqueous micelle solubilized naphthalene and terbium chloride. J. Amer Chem. Soc. 99: 7749, 1977.
- 34 - TSUJII, K; SUNAMOTO, J; NOME, F; FENDLER, J. H. Concentration dependent ground and excited state behavior of dodecylammonium pyrene-1-butylate in ethanol and benzene. J. of Phys. Chem. - 82 (4): 423 - 9, 1978.
- 35 - CORREL, G. D; CHESER, R. N; NOME, F; FENDLER, J.H. Fluorescence probes in reversed micelles. Luminescence intensities, lifetimes, quenching, energy transfer, and depolarization of pyrene derivatives in cyclohexane in the presence of dodecylammonium propionate aggregates. J.Amer. Chem. Soc. 100, 1254, 1978.
- 36 - ROBSON, R. J; DENNIS, E. A. The size shape and hydration of nonionic micelles of Triton X-100. J. Amer. Chem. Soc. 81: 1075, 1977.
- 37 - ROSENHOLM, J. B; LINDMAN, B. NMR studies of counter ion binding in the water-sodium octanoate-pentanol system. J. Coll. Interface Sci. 57 (2): 362 - 378, 1976.
- 38 - BUNTON, C. A. In " Reaction kinetics in micelles (E. H. Cordes, ed.), p. 73, Plenum, New York

- 39 - MINCH, M. J; GIACCIO, M; WOLFF, R. Effects of cationic micelles on the acidity of carbon acids and phenols. Electronic and H nuclear magnetic resonance spectral studies of nitro carbonions in micelles. J. Amer. Chem. Soc. 97 (13): 3766-72, 1975.
- 40 - LINDBLOM, G; LINDMAN, B; MANDELL, L. Effect of micellar shape and solubilization on counter-ion binding studied by ^{81}Br NMR. J. Coll. Interface Sci. 42 (2): 400 - 9, 1973.
- 41 - FRANKS, F. The Physics and physical chemistry of water. Plenum Press. New York - London, vol 1, 1972.
- 42 - SHINODA, K. et al . Colloidal surfactants: Some physico-chemical properties. New York. Academic Press. 1963.
- 43 - ELWORTHY, P. H. et al . Solubilization by surface active agents and its applications in chemistry and the biological sciences. London Chapman & Hall, 1968.
- 44 - MUKERJEE, P; MYSELS, K. J. Critical micelles concentration of aqueous surfactants systems. NSRDS-NBS 36. Washington DC, Superintendent of Documents, U.S. Gov. Printing Office, 1971.
- 45 - MOLYNEUX, P. et al, . Trans. Faraday Soc., 61:1043 1965.
- 46 - NEMETHY, G; SCHERAGA, H. A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. I. A model for thermodynamics properties of liquid wa

- ter. J. of Chem. Phys. 36 (12): 3382 - 400, 1962.
- 47 - HARTLEY, G. S. Aqueous solutions of paraffin chain salts. Paris Ed. Hermann, 1936.
- 48 - NEMETHY, G; SCHERAGA, H. A. Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. II model for the thermodynamics proprieties of aqueous solutions of hydrocarbons. J. Chem. Phys. 36 (12) : 3401 - 17, 1962.
- 49 - FRANK, H. S. Free volume and entropy in condensed systems. J. of Chem. Phys. 13 (11): 478-92, 1945.
- 50 - KAVANAU, J. L. Structure and function in biological membranes. San Francisco, California, Holden Day 1, 1965.
- 51 - JENCKS, W. P. Catalysis in chemistry and enzymology Mac Graw-Hill, New York, N. Y., 1969.
- 52 - BUNTON, C. A. Micellar catalysis and inhibition. Pure Appl. Chem. 49: 969, 1977.
- 53 - CORDES, E. H;, Ed. " Reaction Kinetics in micelles. Plenum Press, New York, N. Y., 1973.
- 54 - FENDLER, E. J; FENDLER, J. H. Micellar catalysis in organic reactions: kinetics and mechanistic implications. Adv. Phys. Org. Chem. 8: 271, 1970.
- 55 - BUNTON C. A; MINCH, M. J. Micellar catalyzed decarboxylation of 6-nitrobenzisoazole-3-carboxylate ion. Tetrahedron Letters 44: 3881-84, 1970.
- 56 - BUNTON, C.A; KAMEGO, A; MINCH, M. J. Micellar effects upon the decarboxylation of 3-bromo and 2-cyano carboxylate ions. J. of Org. Chem. 37 : 1388, 1972.

- 57 - MARTINEK, K; YATSIMIRSKI, A. K; LEVASHOV, A.V and BEREZIN, I. V. "The kinetic Theory and the Mechanisms of Micellar Effect on Chemical Reactions" in "Micellization, Solubilization and Microemulsions. K. L. Mittal, Ed., vol 2, Plenum Press, New York, 1977, p. 489-509.
- 58 - BEREZIN, I.V; MARTINEK, K; YATSIMIRSKI, A. K. Physico chemical fundations of micellar catalysis. Russian Chemical Reviens. Uspekhhikhimii, 1973.
- 59 - MARTINEK, K; OSIPOV, A. P; UATSIMIRSKI, A. K; BEREZIN, I. V. Mechanism of micellar effects in imidazole catalysis. Acylation of benzimidazole and its N-methyl derivates by p-nitrophenyl carboxylates. Tetrahedron. 31: 709-718, 1975.
- 60 - MARTINEK, K; OSIPOV, A. P; YATSIMIRSKI, A.K; DADALI, V.A; BEREZIN, I. V. The reactivity of imidazole derivates on their being acylated in the surface layer of cationic micelles. Tetrahedron Letters 15: 1279 - 82, 1975
- 61 - MARTINEK; K; LEVASHOV, A. V; BEREZIN, I. V. Mechanism of the catalysis by functional micelles containing a hydroxy group. A model of action of serine proteinases. Tetrahedron Letters, 15: 1275 - 78, 1975.
- 62 - QUINA, F; CHAMIVICH, H. J. Phys. Chem. Em impressão.
- 63 - ERBS, W. Trabalho de Tese, UFSC.
- 64 - BUNTON, C.A; DIAZ, S; HELLEYR, J. M; IHARA, Y; IONESCU, L. G. Micellar effects upon the reac

- tions of 2,4-dinitrophenyl phosphate and ethyl p-nitrophenyl phosphate with amines. J. Org. Chem. 40, 2313, 1975.
- 65 - IONESCU, L. G; MARTINEZ, D. A. Micellar catalyzed reactions of phosphate esters. J. Colo. - Wyo. Acad. Sci., 7 (5), 13, 1974.
- 66 - BUNTON, C. A; ROBINSON, R; STAMM, S. The hydrolysis of p-nitrophenyl diphenyl phosphate catalyzed by a nucleophilic detergent. J. Amer. Chem. Soc., 92: 7393, 1970.