

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA

HIDRÓLISE BÁSICA DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA

EM MICELAS NORMAIS

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA, PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS, ESPECIALIDADE
FÍSICO-QUÍMICA.

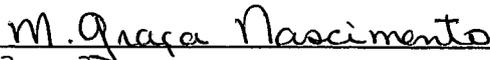
MARIA ADA LEZCANO ROMAN

FLORIANÓPOLIS, AGOSTO/1989

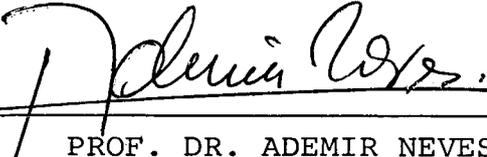
HIDRÓLISE BÁSICA DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA
EM MICELAS NORMAIS

MARIA ADA LEZCANO ROMAN

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS", ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA ORIENTADORA E MEMBROS DA BANCA..

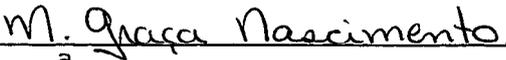


PROF^a DR^a MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO
Orientadora



PROF. DR. ADEMIR NEVES
Coordenador

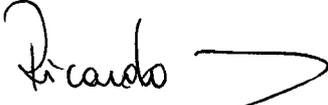
BANCA EXAMINADORA:



PROF^a DR^a MARIA DA GRAÇA NASCIMENTO



PROF. DR. FARUK JOSÉ NOME AGUILERA



PROF. DR. RICARDO JOSÉ NUNES

Aos meus Pais
e Irmãos.

AGRADECIMENTOS

A orientadora e amiga professora Maria da Graça Nascimento, pela competente orientação, amizade e apoio permanentes. Também pela contribuição a minha formação profissional desde que ingressei nesta universidade, permitindo, assim, que meu objetivo pudesse ser alcançado.

Ao professor Faruk Nome tanto por sua constante disposição e estímulo, como por sua valiosa colaboração tornando possível a concretização deste trabalho.

Aos colegas de Pós-Graduação em Físico-Química, em especial a Vera, Lígia, Marilene, Janice e Sônia.

Aos funcionários da Secretaria, às bibliotecárias e aos professores do Laboratório 411.

Aos colegas Ricardo Pereira, pelo auxílio nas correções e a Santiago Yunes pela colaboração no programa de computador.

A todos eles meus agradecimentos.

ÍNDICE

RESUMO	vii
ABSTRACT	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
I - INTRODUÇÃO	01
I.1 - OBJETIVOS	01
I.1.1 - Reações de Hidratação	02
I.1.2 - Reações de Hidrólise em meio Básico	06
I.1.3 - Reações de Alcoólise	08
I.1.4 - Reações de Aminólise	10
I.1.5 - Reações de Benzoilação	12
II - FORMAÇÃO E ESTRUTURA DAS MICELAS	13
II.1 - Surfactantes	13
II.2 - Formação de Micelas	15
II.3 - Número de Agregação	17
II.4 - Estrutura da Micela	18
III - MODELO CINÉTICO	21
IV - MATERIAIS E MÉTODOS	32
2.1 - Materiais	32
2.1.1 - Reagentes	32
2.2 - Equipamentos	39
2.3 - Métodos	40
2.3.1 - Preparação de soluções	40
2.4 - Medidas Cinéticas	41

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
- Micelas Catiônicas	43
- Micelas Não-Iônicas	61
- Micelas Aniônicas	65
- Efeito de Sais	71
CONSIDERAÇÕES GERAIS	76
CONCLUSÕES	78
BIBLIOGRAFIA	80

RESUMO

A hidrólise básica da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA) foi estudada em soluções aquosas na presença de surfactantes catiónicos, aniônica e não-iônicos a diferentes valores de pH. Os dados cinéticos foram analisados segundo o modelo de Troca-Iônica.

O brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB), catalisa a reação cerca de 100 vezes com relação à água pura e o cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl), catalisa a reação cerca de 9% maior do que CTAB.

A constante de velocidade, de primeira ordem, é 1.27 s^{-1} para o CTAB e 1.66 s^{-1} para o CTACl, e é da mesma ordem de grandeza que a constante de velocidade na água, 0.75 s^{-1} . O efeito catalítico observado na velocidade da reação deve-se provavelmente a uma maior aproximação entre reagente OH e o substrato (TCA) na fase micelar.

Com o dodecilsulfato de sódio (SDS), a constante de velocidade de primeira ordem é de 0.27 s^{-1} , e é também da ordem de grandeza que a constante de velocidade na água, 0.75 s^{-1} . Com o detergente não-iônico Tween-80, observou-se uma pequena inibição com relação a água pura.

Na presença dos sais KNO_3 e KBr , foi constatado uma grande inibição na hidrólise da TCA, sendo maior a inibição no caso de KNO_3 .

ABSTRACT

The alkaline hydrolysis of 2,2,2-trichloro-phenylethane-
none (TCA) was studied in aqueous solution in the presence of
anionic, cationic and non-ionic surfactants at various pH values.
The Kinetic data were analysed according to the Ionic Exchange
Model.

Hexadecyl trimethylammonium bromide (CTAB) catalyses the
reaction to approximately 100-fold in relation to pure water while
hexadecyl trimethylammonium chloride (CTACl) catalyses the
reaction approximately 9% more than CTAB.

The first-order rate coefficients 1.27s^{-1} for CTAB and
 1.66s^{-1} for CTACl, are of the same order of magnitude as the rate
coefficient in water, 0.75s^{-1} . The catalytic effects observed on
the velocity of the reaction are probably due to a closer
proximity between the reagents OH^- and the substrate TCA in the
micellar phase.

With sodium dodecylsulphate (SDS) the first-order rate
coefficient is 0.27s^{-1} , which is also of a similar magnitude to
the rate coefficient in water, 0.75s^{-1} .

With the non-ionic detergent, Tween-80, there is a small
inhibition of the reaction compared with that observed in pure
water.

In the presence of the salts KNO_3 and KBr , a large
inhibition of the velocity of hydrolysis of TCA is observed.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de um corte na micela esférica de Hartley. (a).

- Representação esquemática de um corte na micela de Menger. (b).

Figura 2 - Estrutura de uma micela esférica.

Figura 3 - Espectro de absorção no UV do composto TCA em acetonitrila, a 25°C.

Figura 4 - Espectro de absorção infravermelho da TCA.

Figura 5 - Espectro de ressonância magnética nuclear de próton da TCA.

Figura 6 - Variação da tensão superficial com a concentração do detergente CTAB, a 25°C.

Figura 7 - Variação da tensão superficial com a concentração do detergente CTACl, a 25°C.

Figura 8 - Variação da tensão superficial com a concentração do detergente SDS, a 25°C.

Figura 9 - Valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da variação da concentração de CTAB a 25°C com diferentes pH. 6,00 (▲), 6,33 (■); 6,54 (●).

Figura 10 - Valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da variação da concentração de CTACl a 25°C com diferentes pH. 6,78 (), 6,40 (■); 5,7 (▲).

Figura 11 - Variação da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em presença de CTACl (○); CTAB (●), Água (□); SDS (▲) em função do pH.

Figura 12 - Valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da concentração de detergente não-iônico Tween 80 a 25°C em pH 8,00 (○)

Figura 13 - Variação da constante de velocidade observada em função da concentração de SDS a 25°C em pH 8,00 (▲), 8,5 (●).

Figura 14 - Valores do efeito da concentração de sal sobre a velocidade observada da decomposição da TCA na presença de CTACl a 25°C em pH 6,80 KBr (○), KNO₃ (Δ).

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos para o equilíbrio de hidratação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanona.

Tabela 2 - Parâmetros de ativação para as reações de hidratação e desidratação da 2,2,2-tricloroacetofenona, p-cloro-2,2,2-tricloroacetofenona e m-nitro 2,2,2-tricloroacetofenona.

Tabela 3 - Constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da concentração de CTAB a 25°C a um pH 6,54.

Tabela 4 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de CTAB a 25°C a um pH: 6,33.

Tabela 5 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de CTAB a 25°C a pH. 6,00

Tabela 6 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de CTACl a 25°C a um pH. 6,78.

Tabela 7 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de CTACl a 25°C a um pH: 6,40.

Tabela 8 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de CTACl a 25°C a um pH: 5,70.

Tabela 9 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA na presença de CTAB a 25°C em função de pH

Tabela 10 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA na presença de CTACl em função do pH a 25°C.

Tabela 11 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA na água a 25°C, a diferentes pHs.

Tabela 12 - Parâmetros micelares estimados para a hidrólise da TCA em CTAB a 25°C.

Tabela 13 - Parâmetros micelares estimados para a hidrólise da TCA em CTACl a 25°C.

Tabela 14 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de Tween a 25°C a um pH: 8,00.

Tabela 15 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de SDS a 25°C a um pH: 8,50.

Tabela 16 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de SDS a 25°C a um pH: 8,00.

Tabela 17 - Constante de velocidade observada para decomposição da TCA na presença de SDS em função do pH a 25°C.

Tabela 18 - Parâmetros micelares estimados para a hidrólise da TCA em SDS, a 25°C.

Tabela 19 - Efeito da concentração de KBr sobre a constante de velocidade de decomposição da TCA na presença de CTACl a 25°C a pH: 6,80.

Tabela 20 - Efeito da concentração de KNO_3 sobre a constante de velocidade de decomposição da TCA na presença de CTACl a 25°C a pH: 6,80.

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivo

Este trabalho tem por objetivo estudar o efeito de soluções micelares de brometo, cloreto de hexadeciltrimetil amônio, CTABr e CTACl respectivamente, dodecilsulfato de sódio (SDS), e polioxietineno sorbitan monooleato (Tween 80 ou Polysorbato 80) sobre a cinética da reação de hidrólise da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA).

A fim de uma melhor compreensão dos objetivos (deste trabalho) será apresentado, a seguir uma breve introdução teórica sobre os seguintes temas:

- I) Reações características da 2,2,2-tricloro-1 feniletanona e derivados
- II) Formação e estrutura das micelas
- III) Modelos cinéticos.

I) Reações Características da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona e Derivados (X-TCA's)

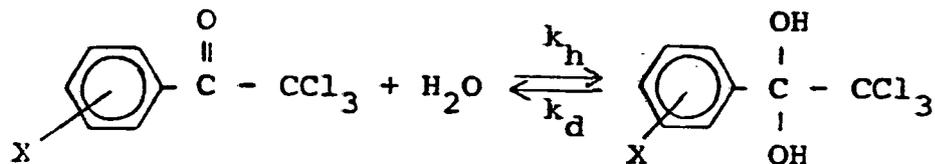
O Grupo de Catálise e Mecanismos de Reações Orgânicas do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina tem estudado comportamento da 2,2,2-tricloro-1-feniletanona (TCA) e derivados em transformações sintéticas, explorando a habilidade do grupo $C-Cl_3$ como grupo de saída, bem como o mecanismo de tais reações. (1-7)

Basicamente, os seguintes aspectos da Química da TCA têm sido estudados:

- I.1 - Reações de hidratação
- I.2 - Reações de hidrólise em meio básico
- I.3 - Reações de alcoólise
- I.4 - Reações de aminólise
- I.5 - Reações de benzoilação.

I.1 - Reações de Hidratação da TCA e Derivados em Água. ⁽¹⁾

Estas reações podem ser representadas pelo seguinte esquema [Esquema 1]:



Esquema 1 - Reações de hidratação da TCA e derivados em água.

onde.

X - H; p-Cl; m-NO₂; P-Br; p-MeO.

$$K = \frac{k_h}{k_d}$$

K = constante de equilíbrio

k_h = constante e velocidade de hidratação

k_d = constante da velocidade de desidratação.

Estas reações foram estudadas por espectroscopia na região de ultravioleta em misturas de tetrahydrofurano (THF)-água. As bandas de absorção observadas correspondem a extensão da conjugação do sistema aromático (banda K). Quando a carbonila é hidratada ocorre uma diminuição na absorvidade molar no comprimento de onda correspondente à banda K. Uma análise dos dados experimentais mostra que a constante de equilíbrio não varia com aumento da concentração de água. Estudos feitos para a TCA, p-Cl-TCA, e m-NO₂-TCA mostram que K depende da temperatura.

Utilizando-se da dependência de K_h em função da temperatura, foram calculados os parâmetros termodinâmicos para a reação de hidratação (Tabela 1).⁽⁴⁾

Tabela 1 - Parâmetros de equilíbrio e termodinâmicos para o equilíbrio de hidratação de 2,2,2-tricloro-1-feniletanonas.

	K_h		
	25°C	30°C	35°C
TCA	1,43 ± 0,03	1,19 ± 0,03	1,06 ± 0,01
p-Cl-TCA	5,00 ± 0,34	3,32 ± 0,25	3,32 ± 0,14

	ΔH°	ΔS°	ΔG°
	Kcal mol ⁻¹	u. e.	Kcal mol ⁻¹
TCA	-5,39	-17,3	-0,219
p-Cl-TCA	-7,85	-23,1	-0,946

Os valores da energia livre de Gibbs, ΔG° , e entropia de reação, ΔS° , calculados experimentalmente, mostram que a introdução de cloro na posição para, ajuda a formação do hidrato, o que é evidenciado por um menor valor de energia livre para esta reação.

O equilíbrio mais favorável para o derivado substituído em posição para é devido a uma alteração na entalpia de reação, que é compensada parcialmente pela variação de entropia. A Tabela 2 mostra os parâmetros de ativação para as reações de hidratação e desidratação da TCA, p-Cl-TCA e m-NO₂-TCA.

Tabela 2 - Parâmetros de ativação para as reações de hidratação da 2,2,2 tricloraacetofenona, p-cloro-2,2,2-tricloroacetofenona e m-nitro-2,2,2-tricloroacetofenona.⁽¹⁾

Parâmetros de ativação	TCA ^a		p-Cl-TCA ^b		m-NO ₂ -TCA ^c	
	Hidrat.	Desid.	Hidrat.	Desid.	Hidrat.	Desid.
ΔH^\ddagger . Kcal/mol	7,7	12,7	6,9	14,8	3,4	
ΔS^\ddagger . u. e. --	-44,7	-28,8	-43,8	-20,5	-51,6	
ΔG^\ddagger . Kcal. mol	21,0	21,9	20,08	20,89	18,81	

a) [H₂O] = 19,6 M b) [H₂O] = 19,6 M c) [H₂O] = 10,5 M

É observado que os valores da entalpia de ativação para

as reações de desidratação são consideravelmente maiores que para as reações de hidratação, enquanto que as entalpias de ativação são menos desfavoráveis para a reação de desidratação que para o processo de hidratação. A introdução de grupos que retiram elétrons no anel, tornam o carbono carbonílico mais eletrofílico, diminuindo o valor da entalpia de ativação para a reação de hidratação, o que representa um resultado esperado em termos de maior facilidade para a entrada de moléculas de água.

Os valores de entalpia de ativação para as reações de desidratação são maiores para substituintes aceptores de elétrons, o que também representa um resultado esperado desde que a saída de água parece ser dificultada pela maior eletropositividade do carbono carbonílico, quando o grupo cloro é introduzido como substituinte.

Foi estudada também, a reação de hidratação da p-Br-TCA e p-MeO-TCA em diferentes concentrações de $H_2O/THF^{(2,3)}$. Os resultados obtidos, mostraram que a p-Br-TCA tem uma velocidade de hidratação maior que p-MeO-TCA. A razão de velocidade relativa do p-Br/p-MeO é igual a 8,30, o que evidencia o efeito $-I_s$ do bromo sobre o grupo metoxi doador de elétrons.

Para determinar a ordem da reação (n) de hidratação e desidratação da p-MeOTCA e p-BrTCA em relação à água, foram traçados os gráficos $\log k_h$ e k_d vs $\log [H_2O]^2$. Uma análise⁽⁹⁾ da ordem da reação empregando-se o método de $\log [k_d \text{ e } k_h]$ vs $\log [H_2O]$, mostrou um comportamento não retilíneo para concentrações de água maiores do que 30 molar. Este fato é explicado pela variação de número de prótons envolvidos no estado de transição em função da concentração de água, e é uma consequência da variação da estrutura do solvente (água - THF), em termos de arranjo das

ligações de hidrogênio entre moléculas de água e de THF.⁽³⁾

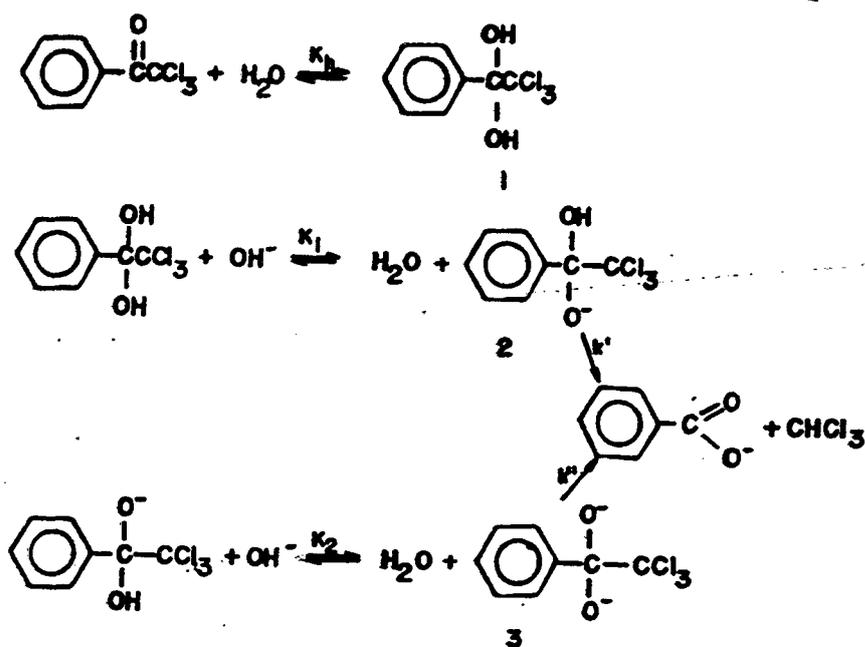
Conclui-se que a mistura água-THF apresenta regiões de comportamento termodinâmico distinto. As regiões ricas em água possuem uma estrutura altamente organizada em termos de ponte de hidrogênio entre as moléculas de água, o que caracteriza um estado de transição com participação de muitos prótons. Já nas regiões ricas em THF, a organização entre as moléculas de água é dificultada pelas moléculas de THF em excesso, o que conduz a um estado de transição com participação de poucos prótons.⁽³⁾

I.2 - Hidrólise em Meio Básico

A hidrólise das X-TCA's (X = H, OMe, Cl) foram estudadas detalhadamente em meio aquoso na presença de base e numa faixa de pH que varia entre 5,5 a 13,4⁽⁴⁾. Em todos os casos clorofórmio e os respectivos benzoatos são os produtos finais.

Para as três cetonas estudadas foi observada uma dependência de primeira ordem na constante de velocidade observada em relação à concentração de íon hidróxido. Com base nas observações anteriores foi proposto o seguinte mecanismo para as reações de hidrólise básica das TCA's (Esquema 2).

Quando a reação foi realizada a pH muito baixo não se observou catálise ácida específica, provavelmente devido ao forte efeito retirador de elétrons do grupo triclorometil. Em soluções básicas, o intermediário tetraédrico monoaniônico (2), resultante da adição rápida e reversível do íon hidróxido à TCA e seus derivados poderá ir diretamente a produto (pH 5,5 - 10,0) ou



Esquema 2 - Mecanismos da hidrólise básica da TCA, MeO-TCA e p-Cl-TCA.

passar por uma espécie mais reativa, o intermediário dianiônico (3), quando a basicidade do meio aumentar (pH = 11,0 - 13,0).

A equação derivada do esquema 2 mostra a constante de velocidade observada k_{ψ} como sendo:

$$k_{\psi} = \frac{k' \cdot K_1 K_h [\text{OH}] + k'' \cdot K_1 K_2 K_h [\text{OH}]^2}{1 + K_h (1 + K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}])} \quad \text{eq. 1}$$

onde

k' e k'' = constantes de velocidade

K_h = constante de equilíbrio de hidratação

K_1 = constante de equilíbrio

K_2 = constante de equilíbrio

A equação (1) é válida pela concordância entre os dados experimentais e a curva teórica (calculada segundo o Esquema 2). Foi constatado, que a velocidade de decomposição da espécie dianiônica (3) a produto é 10^6 vezes maior do que a velocidade de decomposição do monoaniônico (2) a produto.

A maioria das moléculas do substrato decompõem-se através do monoânion, $K_1 \gg K_2$, e k_{obs} decresce na ordem $p\text{-MeOTCA} < \text{TCA} < p\text{-ClTCA}$, enquanto que k' e k'' decrescem na ordem $p\text{-ClTCA} < \text{TCA} < p\text{-MeOTCA}$.

Isso é consistente com o fato que substituintes que atraem elétrons favorecem a etapa de formação do hidrato, mas desfavorecem a etapa de eliminação do grupo de saída, comprometendo a carga negativa do monoaniônico (3) ou do diânion (2). Como a constante de hidratação (K_h) contribui significativamente para o valor de k_p , este valor será maior para as X-TCA com substituintes atratores de elétrons na posição para.

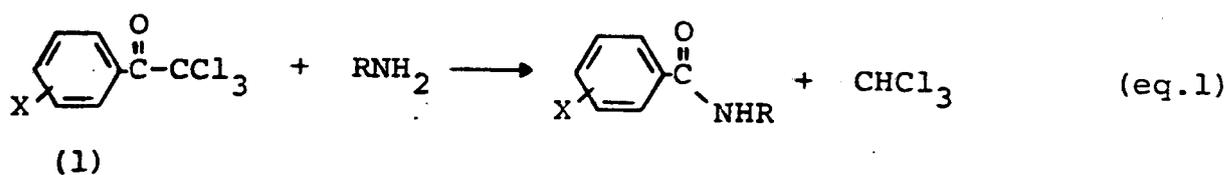
Concluindo, a reação procede através de um processo de adição e eliminação do grupo C-Cl_3 de ambos intermediários (monoânion ou diânion), sendo esta a etapa determinante da velocidade da reação. Deve-se observar ainda que a contribuição de cada espécie para a velocidade total da reação depende do pH.

I.3 - Reações de Alcoólise⁽⁵⁾

As reações da TCA e $p\text{-Cl-TCA}$ com metanol (MeOH), etanol (EtOH), n -propanol ($n\text{-PrOH}$), n -butanol ($n\text{-BuOH}$) na presença de etilamina (EtNH_2) como catalisador, resulta na formação do

IV - Reações de Aminólise⁽⁶⁾

A cinética da reação da 2,2,2-tricloro-1-arietanonas com várias aminas alquílicas primárias e secundárias foi estudada em n-heptano, diclorometano, dioxano, tetrahydrofurano (THF) e acetonitrila. Em todos os casos o produto obtido foi a correspondente amida (Esquema 4).



onde:

X = H, p-CH₃, p-Cl, p-Br e m-NO₂

R = CH₃(CH₂)_n, n = 2, 3, 5, 7, 9 e 11; (CH₃)₂CH-; (CH₃)₃C-;



Esquema 4: Reação da aminólise das X = TCA'S.

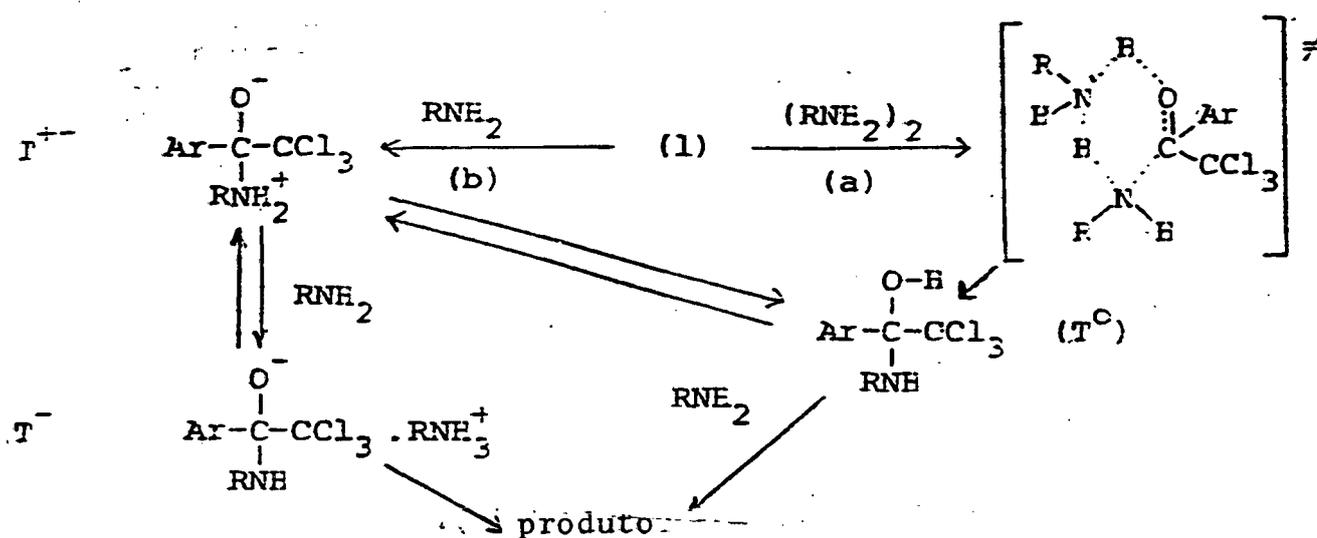
Foi constatado que a reação de aminólise da TCA é de terceira ordem em relação a amina em heptano e diclorometano, de segunda ordem em relação a amina em dioxano, acetonitrila e THF e de primeira ordem em relação a TCA independente do solvente usado.

Estudos feitos sobre efeito de substituintes no anel sobre a velocidade de reação obedece a seguinte ordem de m-NO₂-TCA > p-Cl-TCA > p-Br-TCA > TCA > p-CH₃-TCA.

O estudo sobre o efeito de impedimento estérico, em relação ao aumento do volume do grupo alifático ligado a amina, resulta numa inibição significativa da reação, seguindo a ordem

decrecente de velocidade: n-propil > ciclohexil > isopropil > morfolina > t-butilamina.

A velocidade de reação da aminólise da TCA apresenta um efeito inverso de temperatura, tanto em acetonitrila bem como em diclorometano. As várias possibilidades mecanísticas que podem explicar os dados obtidos estão no esquema abaixo (Esquema 5).



Esquema 5: Mecanismos das reações aminólise das X-TCAS.

A rota (a) envolve uma etapa inicial concertada; com duas moléculas associadas de amina e conduz diretamente a um intermediário tetraédrico T^0 . Este vai a produto com a assistência de uma terceira molécula de amina, atuando como base geral. Na rota (b) um intermediário tetraédrico T^+ é formado pelo ataque inicial de uma molécula de amina. A abstração de um proton de T^+ por uma segunda molécula de amina leva a T^- , que decompõe para formar o produto. Alternativamente, T^+ equilibra com T^0 , que se decompõe através de catálise básica. As rotas (a) e (b) são duas alternativas para reações com aminas em solventes apróticos.

I.5 - Reações de Benzoilação⁽⁷⁾

As X-TCA's podem ser utilizadas como agente benzoilante na preparação de amidas (reação mostrada no Esquema 4). Excelentes rendimentos foram obtidos pela reação da TCA e p-Cl-TCA com aminas primárias e secundárias, enquanto que aminas aromáticas menos reativas requerem refluxo e adição de trimetilamina como catalisador no meio reacional, para formar as benzanilidas correspondentes. Os rendimentos são excelentes para anilinas não substituídas, é satisfatório para as substituídas.

Em geral, as reações das X-TCA's com aminas ocorrem em condições suaves, levando a formação do produto único com excelentes rendimentos e, portanto são de grande aplicação sintética.

II - FORMAÇÃO E ESTRUTURA DAS MICELAS

II.1 - Surfactantes

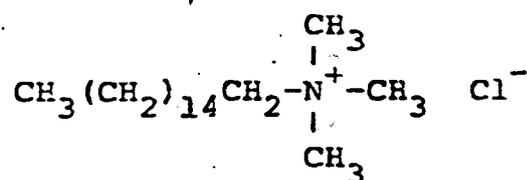
Surfactantes são geralmente moléculas anfifílicas, que possuem regiões não-polares, frequentemente grupos n-alquílas e uma região hidrofílica formada por grupos iônicos ou polares sem carga. Dependendo da estrutura química de sua cabeça polar, os surfactantes podem ser neutros, catiônicos, aniônicos ou zwitteriônicos. A parte apolar pode ter diferentes cadeias alquílicas, contendo grupos saturados e insaturados⁽⁸⁾.

Os principais surfactantes utilizados na preparação de micelas aquosas podem ser:^(9, 10)

1. Catiônicos:

Têm uma fórmula geral do tipo $R\overset{\oplus}{X}Y$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é parte iônica da estrutura do detergente e Y é o contraíon.

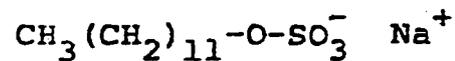
Exemplo: cloreto de hexadeciltrimetilamonium (CTACl)



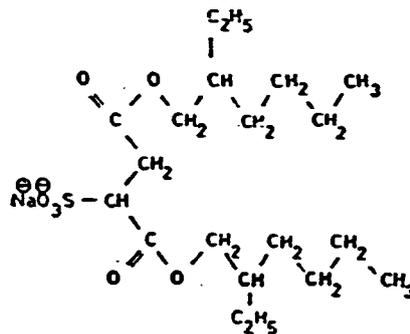
2. Aniônico:

Têm uma fórmula geral do tipo $R\bar{X}\bar{Y}^{\dagger}$, R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, \bar{X} é parte iônica (da estrutura do surfactante) e \bar{Y}^{\dagger} é o contraíon.

Exemplo: dodecilsulfato de sódio (SDS)



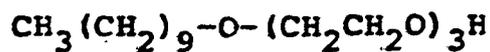
bis-2-etilhexil sulfonosuccinato de sódio, aerosol O-T
(AOT)



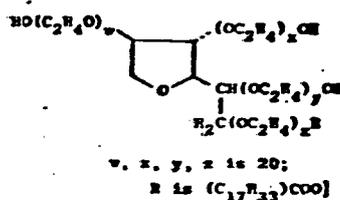
3) Não-Iônico:

Apresenta uma região polar não carregada eletrostaticamente.

Exemplo: Polietileno (3) decanol



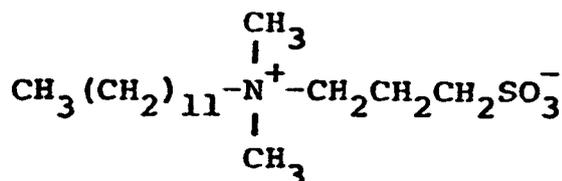
Polioxietileno (20) sorbitan monooleato (Tween 80 ou Polysorbato 80)



4) Zwitteriônicos:

Possuem grupos catiónicos e aniônicos, ligados a mesma cadeia hidrofóbica e também são chamados de anfifílicos. Dependendo do pH da solução e da estrutura, eles podem comportar-se como espécies neutras, catiónicos ou aniônicos.

Exemplo: 3-(N-N-dimetil-N-dodecilamônio propano-1-sulfonato).



II.2 - Formação de Micelas

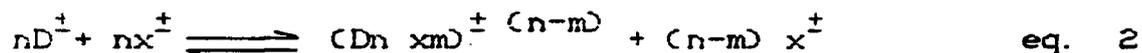
Quando os surfactantes iônicos estão em água, a baixas

concentrações funcionam como se fossem eletrólitos fortes, ou seja, dissociam-se por completo. A medida que se aumenta a concentração do surfactante, este tende a formar agregados coloidais chamados micelas.

A formação de micelas é devida ao equilíbrio existente entre as forças atrativas, pelas quais são responsáveis as regiões hidrofóbicas de cada monômero com a destruição da estrutura da água, e as forças repulsivas dos grupos hidrofílicos⁽⁸⁾.

A concentração mínima de surfactante em que começa haver a formação de micelas, é chamada de concentração micelar crítica (C.M.C.)

A sua formação pode se representada pelo equilíbrio.⁽¹³⁾



onde

D: detergente catiônico ou aniônico.

X: contra-íon com carga contrária a da molécula do detergente.

n : número de agregação micelar, comumente atribuído o símbolo N.

m: número de contra-íons na micela.

Desta forma podemos observar a formação de dois tipos de agregados micelares e que podem ser classificados de acordo com o solvente utilizado.

1. Micelas Normais⁽¹²⁾

Quando o surfactante é dissolvido em solução aquosa,

resulta na formação de agregados aproximadamente esféricos, de natureza dinâmica, com contínua mudança de moléculas de surfactante para dentro e fora do agregado num intervalo de milisegundos para microsegundos. As cabeças polares estão em contato com a água e os grupos apolares em direção ao interior do agregado.

2 - Micelas Reversas^(13, 14, 15)

São agregados formados por surfactantes em meios apolares. Em contraste com as micelas normais a cabeça do grupo apolar da molécula do surfactante está diretamente voltada para o interior do agregado formando uma coroa polar que pode solubilizar grandes quantidades de água, e as cadeias hidrofóbicas estão em contato com o solvente apolar.

II.3 - Número de Agregação⁽⁸⁾

O número de monômeros que formam uma micela, em solução aquosa geralmente varia de 10 a 100.

Os métodos reportados na literatura para determinar o número de monômeros na micelas, incluem espalhamento de luz, ultra-filtração, e ressonância magnética nuclear.⁽⁸⁾

O número de agregação depende da concentração do surfactante, da presença de aditivos orgânicos e da temperatura.

Aumentando a concentração micelar crítica, usualmente

resulta em um aumento do tamanho micelar.

De modo análogo o decréscimo na concentração micelar crítica, induzida por aditivos, pode ser acompanhada por uma diminuição no número de agregação.⁽¹⁸⁾

II.4 - Estrutura da Micela

A formação e estrutura da micela em solução de surfactante iônico tem sido estudada por muitos anos.

O modelo clássico de Hartley⁽¹⁷⁾ aceito por décadas, considera uma coroa de hidrocarbonetos rodeada pela camada polar com as cabeças dos grupos iônicos, os contraíons e a água.

Este modelo é geralmente referido como um sistema de duas fases. Suas principais características são:

- a) uma organização radial das cadeias de surfactante,
- b) uma superfície micelar lisa,
- c) pouca penetração de água dentro da micela, e
- d) mínimo contato água-hidrocarboneto na superfície da micela.

Mais recentemente foi descrito o "modelo de Menger"⁽²¹⁾, onde é difícil diferenciar as regiões micelares, como no modelo de Stinger.

Apresenta as seguintes características:

- a) uma coleção desorganizada de moléculas de surfactantes, sendo que muitas delas estão curvadas,

- b) a superfície da micela é irregular, com pequena penetração de água,
- c) a presença de cadeias de hidrocarboneto na superfície micelar em contato direto com a água, e
- d) uma coroa central de hidrocarboneto como no modelo de Hartley, mas que abrange uma menor porcentagem do volume micelar total.

A figura 1 mostra o modelo de Hartley (a) e o de Menger (b).

Stigter⁽¹⁹⁾ propôs um modelo de micela em solução diluída como sendo um agregado periférico composto de três partes: a) as cadeias de hidrocarbonetos (região hidrofóbica); b) a parte hidrofílica do surfactante, os contraíons e a água de hidratação (camada de Stern); e c) uma dupla camada elétrica que contém os íons dissociados neutralizando a carga residual (camada de Gouy-Chapman) (figura 2).

Neste modelo o raio da região hidrofóbica era aproximadamente igual ao comprimento da cadeia de hidrocarboneto e a espessura da camada de Stern era aproximadamente o diâmetro do grupo polar hidratado.

Uma diferença fundamental entre a micela de Menger e a tradicional de Hartley, constitui no grande contato hidrocarboneto-água.

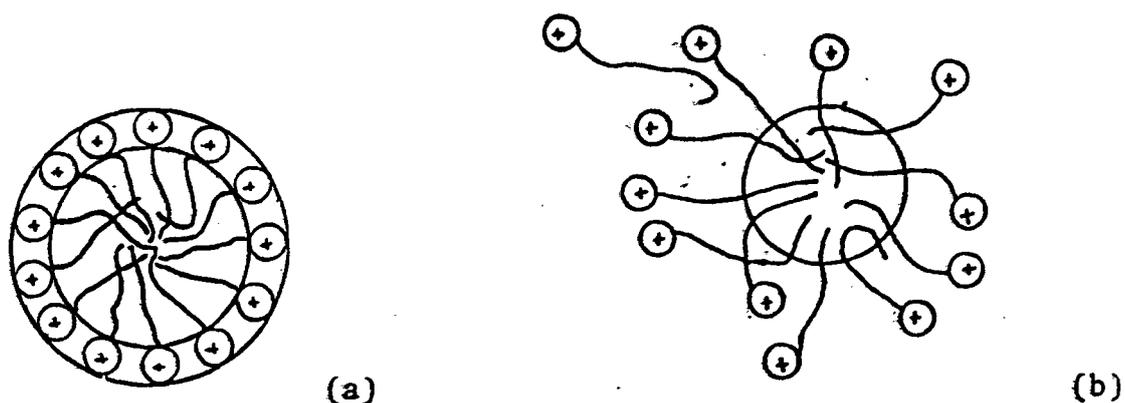


Figura 1 - Representação esquemática de um corte na
 Micela de HARTLEY (a)
 Micela de MENER (b)

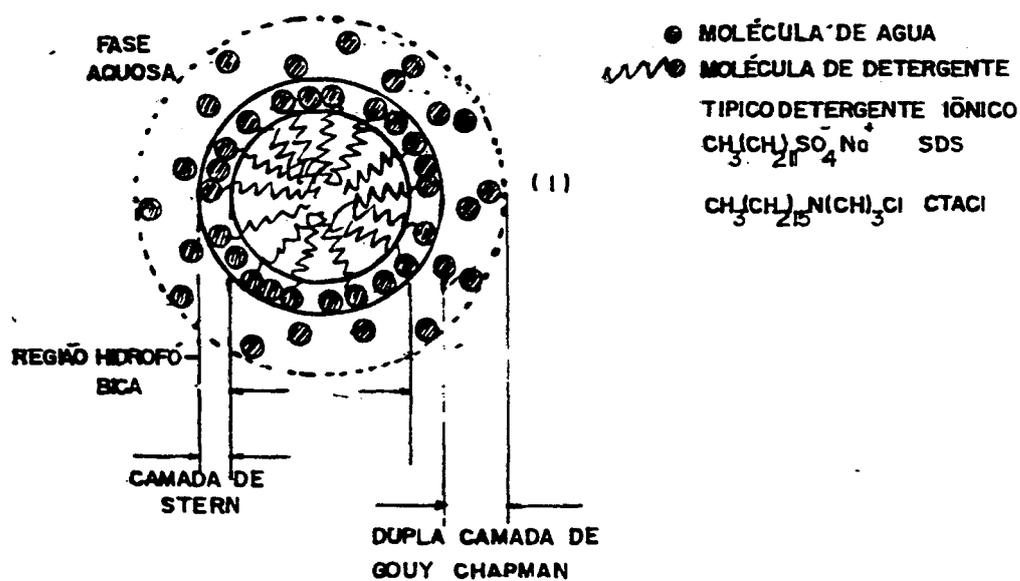


Figura 2 - Estrutura de uma micela esférica (modelo de Stigter)

III - MODELOS CINÉTICOS

As micelas catalisam ou inibem as reações químicas pela incorporação dos reagentes dentro da micela, onde a constante de velocidade e concentração difere daquelas em solução aquosa. ^(20,21,22)

Várias teorias sobre catálise micelar foram propostas pelos seguintes autores: Menger e Portnoy⁽²³⁾; Bunton^(24,25,26); Berezin e col.⁽²⁷⁾; Martinek e col.⁽²⁸⁾; Romsted^(29, 30); Quina e Chaimovich⁽³¹⁾.

Romsted^(29,30) apresenta um modelo que na sua essência é uma combinação das análises cinéticas desenvolvidas por Berezin e colaboradores e do modelo de Stigter para distribuição dos íons pequenos.

A aplicação deste tratamento cinético depende de assumir que:

a) a camada de Stern da fase micelar é saturada com respeito a seu contra-íon hidrofílico;

b) na ausência de contra-íons hidrofóbicos e aditivos não-eletrolíticos, o grau de ionização α , e a concentração de contra-íons na camada de Stern são essencialmente independentes da concentração do surfactante e da força iônica;

c) para soluções micelares que contenham misturas^d de dois ou mais contra-íons, as concentrações relativas na camada de Stern dependerão somente do potencial de absorção das frações molares em

solução.

Finalmente, mesmo que a concentração de contraions na camada de Stern (α) sofra alguma modificação com o incremento da concentração de surfactante ou de sal, a mudança não pode ter uma contribuição significativa na velocidade da reação.

Em conclusão, as micelas podem aumentar drasticamente as concentrações relativas do substrato orgânico e dos íons hidrofílicos; e visto que a camada de Stern acomoda somente um número limitado de íons, os contraions não reativos exercem efeito de inibição sobre as velocidades de reação de segunda ordem, e de ordem superior, pela troca dos contraions reativos na camada de Stern e não pelo decréscimo do potencial de superfície da micela.

A derivação da constante de segunda ordem para a reação entre um substrato orgânico e um íon hidrofílico segue o método de Berezin e colaboradores⁽²⁵⁾.

As micelas são consideradas como uma pseudo-fase separada e uniformemente distribuídas, o que torna a expressão cinética final independente das mudanças na forma e tamanho da micela.

Assume que um substrato orgânico A, numa solução micelar está distribuído entre a fase micelar e a fase aquosa de acordo com a função de distribuição.

$$P_A = \frac{(A)_m}{(A)_o}$$

onde

P_A = coeficiente de partição do reagente A

$(A)_m$ = reagente na fase micelar

$(A)_o$ = reagente na fase aquosa.

O modelo geral desenvolvido por Bunton⁽²⁵⁾, para reações bimoleculares catalisadas por micelas, considera que a transferência de reagente entre a água e as micelas é mais rápida que a reação química, isto é, há uma distribuição equilibrada dos reagentes entre as duas fases. Considera-se, também, que as propriedades micelares não são afetadas pela incorporação dos reagentes. Esta consideração é razoável para elevadas razões de concentração detergente-reagente, sendo que desta forma uma micela contém poucas moléculas de reagentes ou ions. Conhecendo-se as concentrações dos reagentes na pseudo-fase micelar e aquosa, é possível calcular as constantes de velocidade de segunda ordem em cada pseudo-fase.

Um tratamento mais recente para a catálise micelar tem sido desenvolvido por Berezin, Martinek e seus colaboradores⁽²⁶⁾, para reações de segunda ordem.

Considerando a reação $A + B \rightarrow$ produto, supõe-se que a solução consiste de duas fases, uma aquosa e uma micelar. Este tratamento também considera que as propriedades das micelas não modificam a concentração micelar crítica. A troca de moléculas entre as fases ocorre rapidamente, isto é, a reação química não altera o equilíbrio de partição.

Para o caso de soluções diluídas de surfactantes, a fração volumétrica da fase micelar é muito pequena $CV < 1$. Quando os reagentes estão fortemente ligados com as micelas, PA e $PB \gg 1$ sendo (PA coeficiente de partição do reagente A e PB o coeficiente de partição do reagente B).

A seguir será discutido, com detalhes, o modelo da troca-iônica e este será considerado na análise dos dados

cinéticos obtidos neste trabalho.

B) Modelo da Troca-Iônica de Quina-Chaimovich⁽⁹¹⁾

Uma explicação considerável da troca-iônica em soluções micelares leva a uma análise da influência de micelas carregadas sobre reações que envolvem espécies iônicas permutáveis.

Estes estudos incluem: tratamento da ligação de um contra-íon reativo na micela na presença e ausência de sal e tampão; reação de primeira ordem de um substrato iônico na micela; reação de segunda ordem de um nucleófilo iônico com um substrato neutro solubilizado na fase micelar; efeito de micelas sobre a dissociação de ácidos fracos e reação de segunda ordem das correspondentes bases conjugadas. As principais considerações para este modelo são:

a) as interações ion-ion "cabeça polar" na superfície micelar não são cooperativas, o que faz com que, o tratamento seja feito num equilíbrio de troca entre os íons da superfície micelar e os íons da fase aquosa o que dependem do número de íon em um dado agregado, bem como na fase aquosa;

b) as velocidades de troca iônica são rápidas comparadas com o tempo de meia vida da micela;

c) para um mesmo detergente, o grau de ionização, α , não depende da concentração de surfactante, nem da natureza e concentração das espécies iônicas, e está relacionado com o número de contraíons ligado a micela (M) pela expressão $M = \bar{N}(1 - \alpha)$ onde \bar{N} é o número de agregação da micela;

d) as atividades das várias espécies iônicas presentes em solução, são tratadas em termos de sua concentração analítica (moles/litro de solução).

É possível descrever a troca iônica entre a fase micelar e a fase aquosa por um equilíbrio do tipo



onde

$$K_{X/Y} = \frac{X_b \cdot Y_f}{X_f \cdot Y_b} \quad \text{eq. 4}$$

b = ligado

f = livre

$K_{X/Y}$ = Coeficiente de seletividade ou constante de troca iônica.

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

I. a) Na Ausência de Tampão

Considera-se uma solução micelar contendo uma concentração analítica $[D^+Y^-]_T$ de detergente e uma concentração $[B^+Y^-]_T$ de contraíons reativos com ou sem presença de um sal comum do tipo $[B^+Y^-]_T$.

As seguintes equações descrevem o sistema

$$C_T = D_Y = C_D + CMC \quad \text{eq. 5}$$

$$Y_T = |DY|_T + |BY|_T = Y_b + Y_f \quad \text{eq. 6}$$

$$Y_f = \alpha \cdot C_D + CMC + |By|_T + X_b \quad \text{eq. 7}$$

$$Y_b = (1 - \alpha) C_D - X_b \quad \text{eq. 8}$$

$$|By|_T = Y_T = X_f + X_b \quad \text{eq. 9}$$

onde:

C_T = concentração do detergente

C_D = concentração do detergente micelizado

CMC = concentração micelar crítica

α = grau de dissociação dos contraíons na cama da de Stern.

Substituindo equação de 5-9 em 4

$$K_{X/Y} = \frac{X_b \cdot (\alpha C_D + CMC + X_b + [BY]_T)}{(X_T - X_b) (1 - \alpha) C_D - X_b} \quad \text{eq. 10}$$

A propriedade mais interessante da equação 10, é o comportamento limite a altas concentrações de detergente.

$$\lim. K_{X/Y} = \frac{X_b}{(X_T - X_b)} \frac{\alpha}{(1 - \alpha)} = \frac{X_b}{X_f} \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad \text{eq. 11}$$

o qual prediz que a razão $\frac{X_b}{X_f}$ tende ao valor limite sob tais condições. Visto que as concentrações analíticas das espécies iônicas reativas e a CMC dos reagentes empregados geralmente são baixos. Este limite é acessível à concentrações de detergente razoáveis na ausência de sais comuns.

Então, o valor de alfa (α) e os valores estimados de X_b e X_f são suficientes para o cálculo de $K_{X/Y}$. Pode-se demonstrar

para o caso especial em que $K = 1$

$$\frac{X_b}{X_b + Y_b} = \frac{X_T}{X_T + Y_T} \quad \text{eq. 12}$$

Por outro lado, para $K_{X/Y} = 1$, a equação pode ser resolvida para X_b .

$$X_b = \frac{\{-CA_1 + |BY|_T + [CA_1 + |BY|_T]^2 + 4(1 - K_{X/Y})X_T \cdot K_{X/Y}(1 - \alpha C_D)^{1/2}\} / [2(1 - K_{X/Y})]}{1} \quad \text{eq. 13}$$

onde:

$$A_1 = \alpha \cdot C_D + CMC + K_{X/Y} \cdot X_T + (1 - \alpha C_D) \cdot K_{X/Y} \quad \text{eq. 14}$$

Se o sal adicionado for um sal diferente do tipo $[B^+ Z^-]_T$ as expressões apropriadas são as equações (3) e (7), mais

$$Y_f = \alpha \cdot C_D + CMC + |BY|_T + X_b \quad \text{eq. 15}$$

$$Y_b = (1 - \alpha) C_D - X_b - Z_b \quad \text{eq. 16}$$

$$|BZ|_T - Z_T = Z_f + Z_b \quad \text{eq. 17}$$

As ligações competitivas de mais de duas espécies iônicas na fase micelar, ou seja $(\bar{X}, \bar{Y}$ e $\bar{Z})$ pode ser tratada com base na equação (2) para ambos os processos de troca iônica, X/Y e X/Z .

Utilizando-se estas equações pode-se mostrar que:

$$Z_b = \frac{X_b \cdot Z_T}{K_{X/Y} \cdot X_T + X_b(1 - K_{X/Z})} \quad \text{eq. 18}$$

e uma expressão geral para X_b pode ser formulada

$$\begin{aligned}
& X_b^3 (1 - K_{X/Z}) (1 - K_{X/Y}) + X_b^2 [A_1 (1 - K_{X/Z}) + \\
& + (1 - K_{X/Y}) (X_T [K_{X/Z} + Z_T]) + X_b \cdot X_T (K_{X/Y} (Z_T - \\
& - (1 - \alpha) C_D (1 - K_{X/Z})) + K_{X/Z} A_1) - K_{X/Y} (1 - \alpha) \\
& \cdot C_D \cdot K_{X/Z} X_T^2 = 0 \qquad \text{eq. 19}
\end{aligned}$$

O conhecimento de α , CMC, e quaisquer dois valores de $K_{X/Y}$, $K_{Z/Y}$ e $K_{X/Z}$ (onde $K_{Y/Z} = K_{X/Z}/K_{X/Y}$) nos permite o cálculo de X_b , tendo-se em vista um dos vários métodos utilizados para resolver equações cúbicas. Pode-se mostrar que a equação 17 representa a equação 13 se o sal adicionado e um sal comum $ZT = [BY]_T$.

I. b) Presença de Tampão

É uma solução micelar contendo uma concentração analítica $|DY|_T$ de detergente adicionado a um tampão apropriado de contraíon reativo \bar{X} , com ou sem adição de um sal comum $|\bar{B}\bar{Y}|_T$.

Além das equações 5 - 8 é necessário assumir que o sistema micelar permanece tamponado na fase aquosa, e que X_f será constante. Aplicando esta condição e substituição na equação 2 tem-se

$$X_b = \frac{- (A_2 + |BY|_T + [CA_2 + |BY|]_T^2 + 4 K_{X/Y} \cdot X_f \cdot C_D)}{(1 - \alpha)^{1/2}} > / 2 \qquad \text{eq. 20}$$

onde

$$A_2 = \alpha C_D + \text{CMC} + K_{X/Y} \cdot X_f \qquad \text{eq. 21}$$

Em contraste ao sistema não tamponado, tem-se X_f e não

$|X|_T$, que é mantido constante na presença de tampão. A medida que a capacidade do tampão não é excedida, X_b pode ser maior que X_f ; se $K_{X/Y}$ é maior do que aproximadamente 0,25.

Isto é uma consequência necessária do limite na equação 9 a concentrações infinitas de detergente.

$$\lim_{C_T} X_b = K_{X/Y} \cdot X_f \left(\frac{1 - \alpha}{\alpha} \right) \quad \text{eq. 22}$$

e com uma faixa de α entre 0,15 - 0,25.

I. c) Reação Bimolecular entre um substrato não carregado e um íon X univalente reativo cuja carga é oposta a do anfifílico.

O ponto de partida para o tratamento cinético de uma reação bimolecular numa solução micelar feita sob condições de pseudo-primeira ordem ($X_T \gg S_T$)

$$k_{\psi_m} = k_2^0 \cdot X_f \left(\frac{S_f}{S_T} \right) + k_{2m} \cdot \bar{X}_b \left(\frac{S_b}{S_T} \right) \quad \text{eq. 23}$$

onde:

k_{ψ} = Constante de velocidade observável de pseudo primeira ordem.

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

k_{2m} = Constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar.

S_b = Concentração analítica do substrato ligado.

S_f = Concentração analítica do substrato livre.

S_T = Concentração analítica total do substrato.

K_s = Constante de associação do substrato.

K_{ψ_m} = Constante de velocidade observável na fase micelar.

onde \bar{X}_b é a concentração local de X_b na pseudo fase micelar e está relacionada a concentração analítica de íons X_b pela equação 24.

$$\bar{X}_b = \frac{X_b}{(C_D \bar{V})} \quad \text{eq. 24}$$

sendo \bar{V} o volume efetivo por mol de detergente micelizado.

Para um reagente X não carregado e um substrato S , pode-se verificar que:

$$k\psi_m = X_T \frac{(k_{2m} \bar{V}) K_S K_{X/Y} C_D + k_2^0}{(1 + K_S C_D) (1 + K_{X/Y} C_D)}$$

Na presença de tampão a expressão correspondente é

$$k\psi_m = \frac{X_f [(k_{2m} \bar{V}) (K_S \cdot K_{X/Y}) (\frac{Y_b}{Y_f}) + k_2^0]}{(1 + K_S \cdot C_D)} \quad \text{eq. 26}$$

A função relacionando $k\psi_m/k\psi_0 = (k\psi_m/k_2^0 X$, onde $X = X_T$ na ausência de tampão e $X = X_f$ na presença de tampão) com C_T é caracterizada em todos os casos pela presença de um máximo a um determinado valor de C_T .

Todos os fatores que influenciam Y_b/Y_f , bem como os valores de K_S e $K_{X/Y}$, podem afetar a forma da curva de $k\psi_m/k\psi_0$ versus C_T .

Embora se possa antecipar a dependência linear de $k\psi_m$ com X_T (ou X_f na presença de tampão) a qualquer C_D . (como para equação 24, será notado que, exceto em grande concentração de detergente (equação 10) \bar{x}_b (veja eq. 23), não é necessariamente função linear de X_T .

Levando-se em consideração este tratamento, os dados cinéticos obtidos neste trabalho serão posteriormente analisados e discutidos.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1 - Materiais

2.1.1 - Reagentes

A 2,2,2 tricloroacetofenona foi preparada no laboratório conforme a técnica descrita na literatura⁽⁹²⁾. Para confirmar sua pureza foram feitas análises por cromatografia de camada delgada, espectroscopia de ultravioleta, infravermelho e ¹H.RMN.

Os espectros obtidos são idênticos aqueles reportados anteriormente (figura 3, 4, 5).^(4,6)

Todos os reagentes usados foram de procedência Meck.Darmstadt. O dodecilsulfato de sódio (SDS) usado, foi purificado mediante três recristalizações em etanol.

O brometo de hexadeciltrimetil amonium (CTAB) foi recristalizado três vezes consecutivas numa mistura de etanol-acetona⁽⁹³⁾, e seco a vácuo por um período de 48 horas.

A pureza dos detergentes SDS, CTAB, CTACl foram determinadas por medidas de concentração micelar crítica (CMC). Observou-se ausência do mínimo na curva de tensão superficial versus concentração de detergente, o que comprovou o grau de pureza desejada (figuras 6, 7, 8).

O cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl) foi preparado utilizando-se procedimento descrito por Selpuveda.⁽³⁴⁾

O Tween 80, foi de procedencia Sigma e foi utilizado sem purificação prévia.

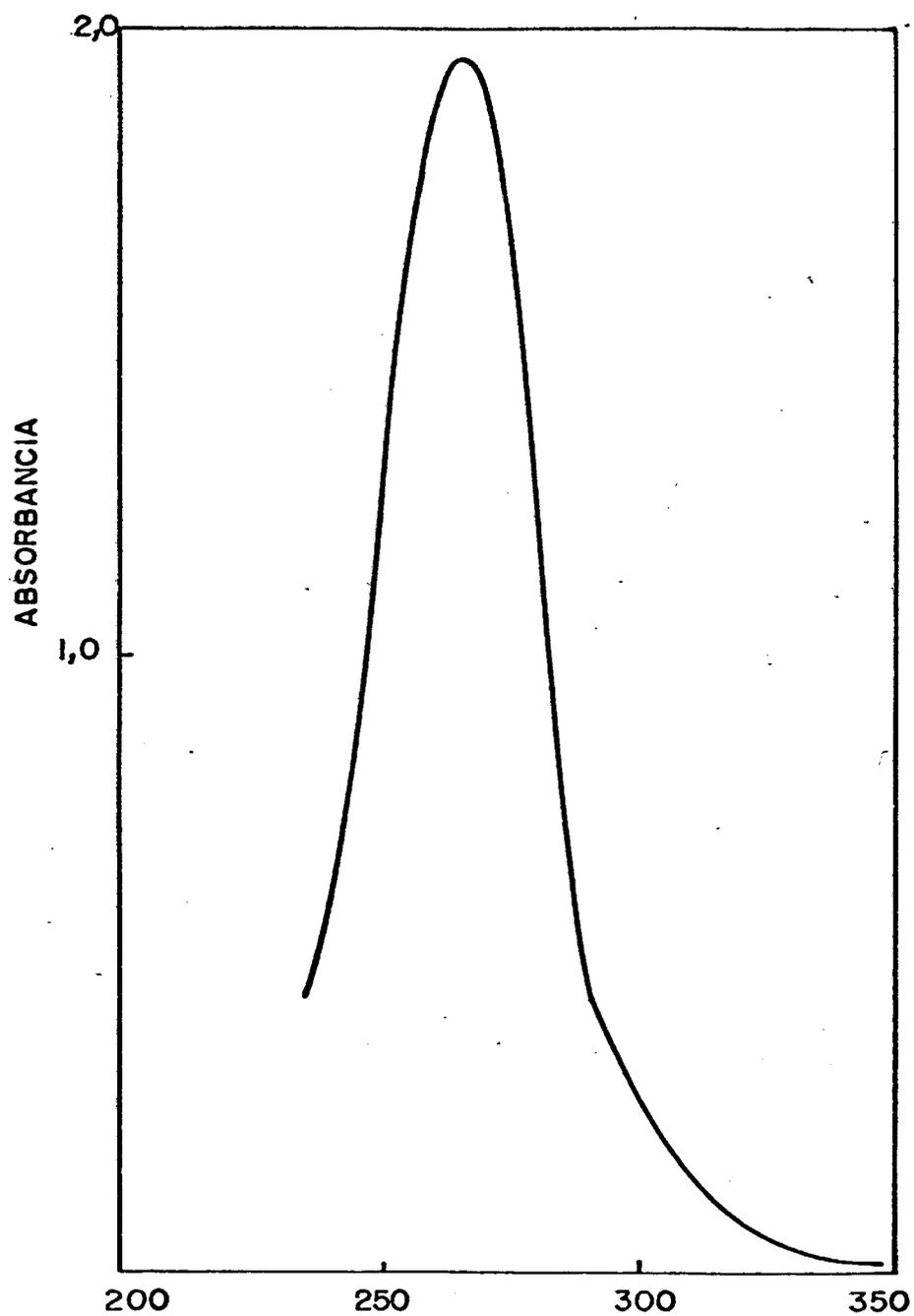


Figura 3 - Espectro de ultra violeta da 2,2,2-tricloro-acetofenona. 5×10^{-2} a 25°C, em acetonitrila.

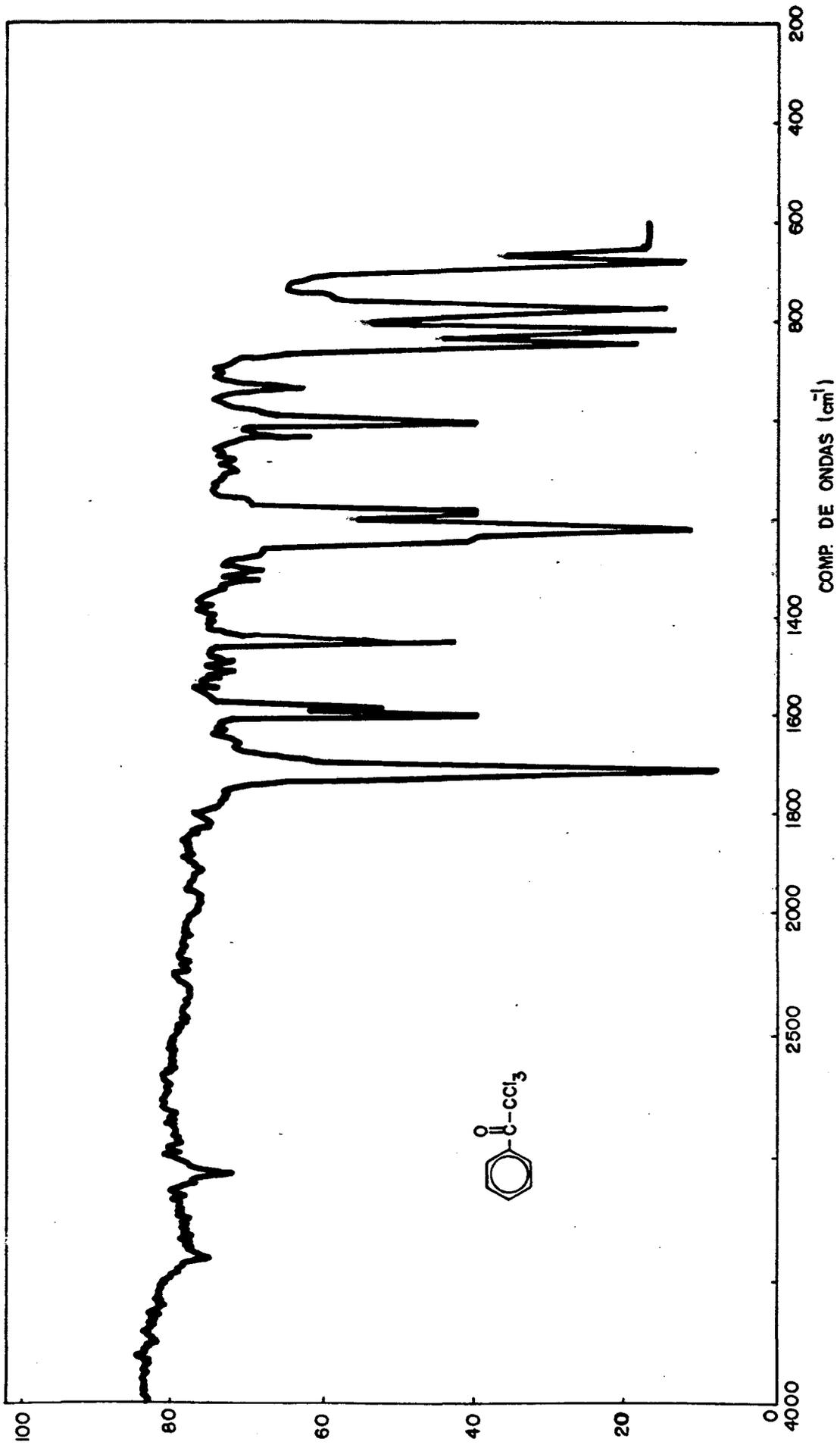


Fig. 4 - Espectrograma na zona do infravermelho do composto TCA

em disco de KBr.

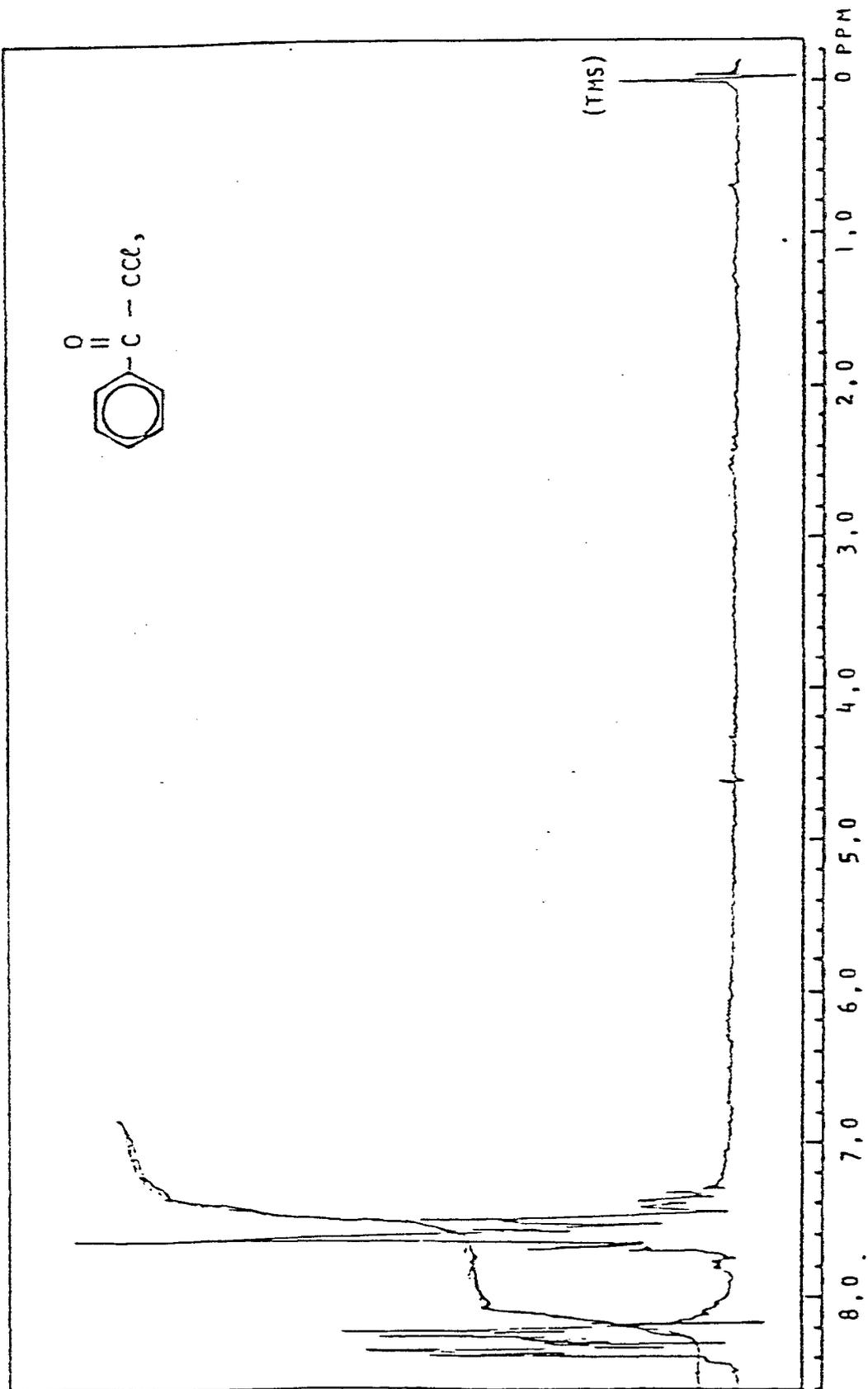


FIGURA 5 - ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTONS DA 2,2,2-TRICLORO-1-FENILETANONA EM $CDCl_3$.

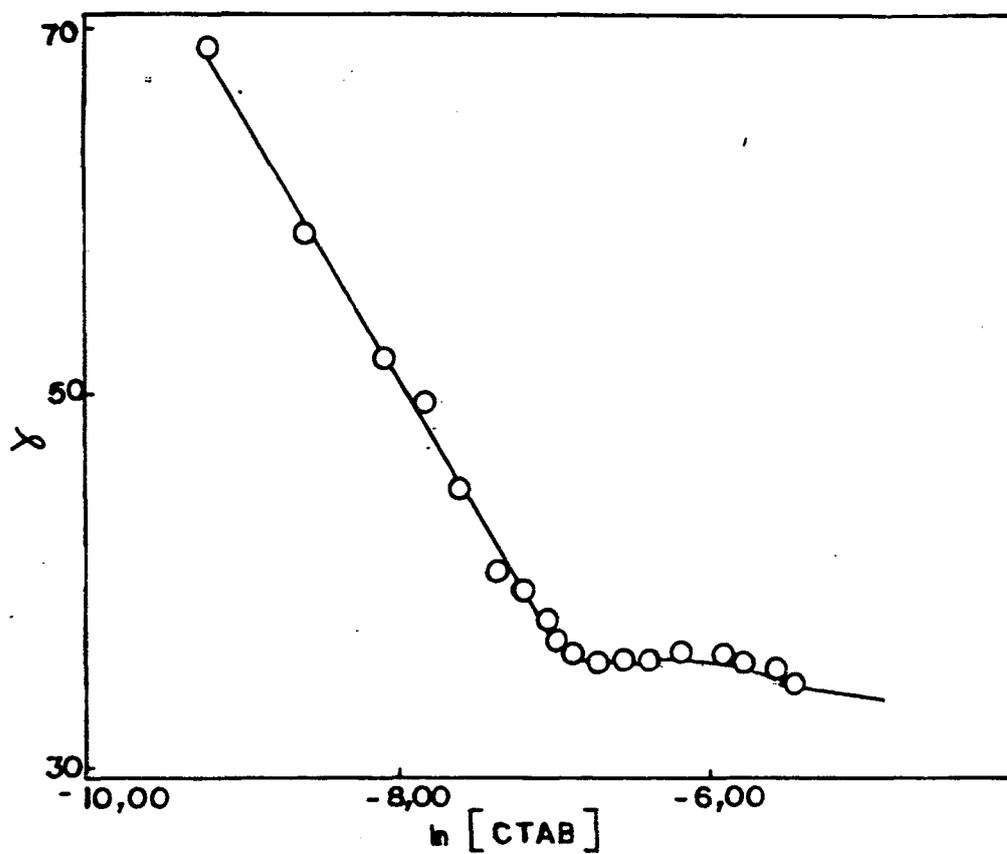


Fig. 6 - Variação da tensão superficial em função da concentração de surfactante de CTAB.

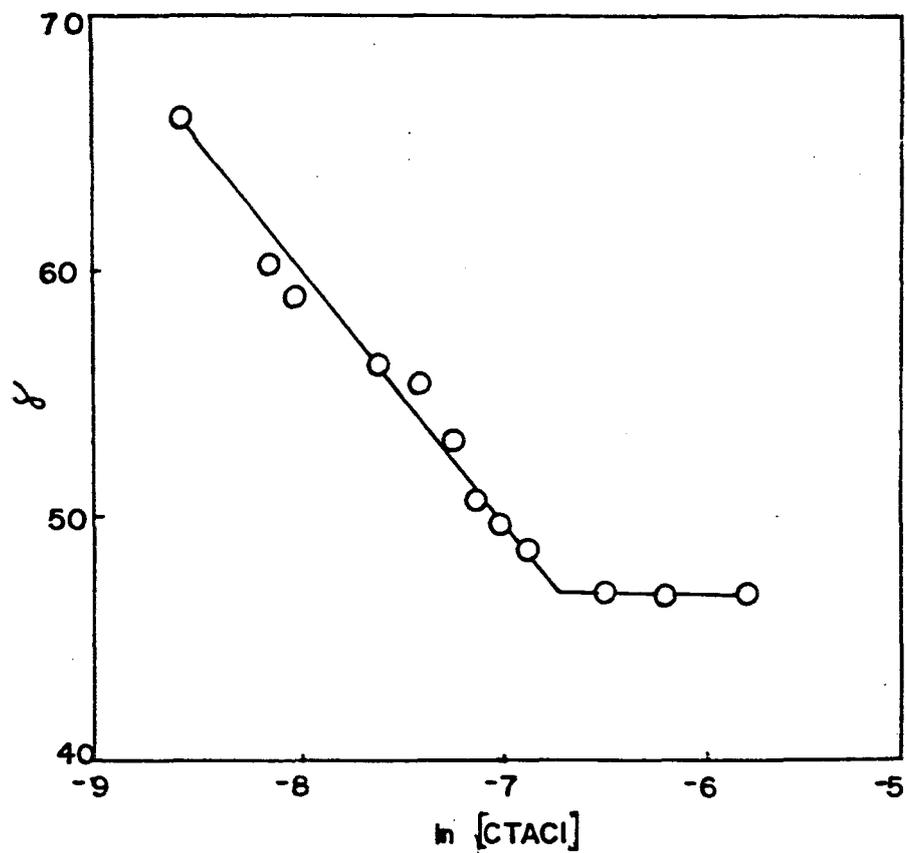


Fig. 7 - Variação da tensão superficial em função da concentração de detergente CTACl.

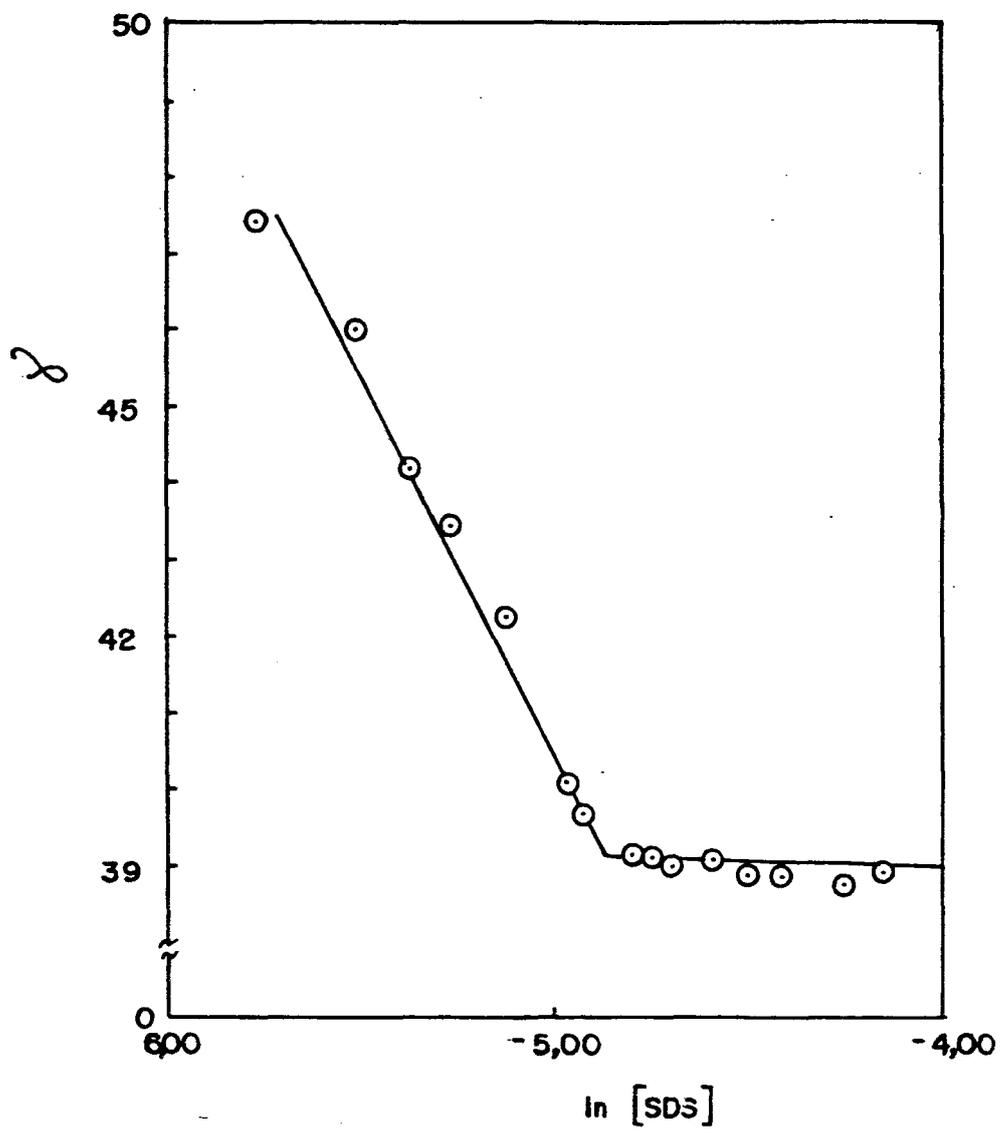


Fig. 8 - Variação da tensão superficial em função da concentração de SDS.

Os sais de potássio (cloreto e nitrato) utilizados para o estudo de seus efeitos sobre as velocidades das reações, foram secos em estufa a 120° por quatro horas e depois colocadas no dessecador a vácuo sobre pentóxido de fósforo.

A água utilizada nos trabalhos foi destilada, deionizada, fervida e armazenada sob atmosfera de nitrogênio.

Para a preparação das soluções tampão foram utilizados fosfato de sódio/ácido fosfórico (pH 6-8); borato de sódio/ácido acético (pH = 4-6); borato de sódio/ácido bórico (pH = 8-10).

A acetonitrila utilizada para preparar a solução estoque de TCA foi de grau espectroscópico.

2.2 - Equipamentos

Os valores de tensão superficial foram medidos em um tensiômetro Fisher du Nouv. modelo 20. o qual emprega-se o método do anel.⁽³⁵⁾

As medidas de pH foram obtidas num potenciômetro da Micronal modelo B-222.

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos num espectrômetro Perkin Elmer, modelo 781. Espectro de absorção no ultravioleta e medidas cinéticas foram obtidos num espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV 210A, termostaticado e acoplado a um registrador da mesma marca, modelo U - 135.

As constantes de velocidade observadas foram calculadas em microcomputador TDK-3000 (método iterativo).

2.3 - Métodos

2.3.1 - Preparação de soluções

Para preparar as soluções tampão utilizou-se o seguinte procedimento.

Pesou-se a quantidade de massa requerida de fosfato de sódio, borato de sódio para preparar somente 500 ml de solução 0.01. Dissolveu-se o sal até aproximadamente 300 ml, com auxílio de um pH-medidor, ajustou-se o pH desejado adicionando NaOH e ácido bórico. Um procedimento semelhante foi utilizado na preparação do tampão acetado de sódio/ácido acético. As soluções foram transferidas para balões volumétricos e volume completados até a marca.

As soluções dos detergentes foram preparadas pesando-se a massa de soluto necessária para o volume de 100 ml (em tampão desejado) de concentração 5×10^{-2} M. (solução estoque). A partir desta solução foram feitas diluições com o próprio tampão para o CTAB e CTACl, numa variação de concentração de 1×10^{-4} a 1×10^{-2} M. Para o SDS preparou-se uma solução estoque 0,1 M. Trabalhou-se com concentração na faixa de 2×10^{-3} a 160×10^{-3} M. A solução de Tween 80 foi preparada na faixa de 1×10^{-4} a 9×10^{-3} M.

As soluções de sais foram preparadas em tampão fosfato 0.01 M a um pH 6,80 numa concentração inicial 1M. A partir desta solução fez-se várias diluições para as concentrações necessárias.

2.4 - Medidas Cinéticas

As cinéticas de hidrólise das 2-2-2-tricloro-1-feniletanonas foram feitas por espectroscopia de U.V. através do desaparecimento da banda característica da carbonila conjugada com o anel aromático a 25°C no comprimento de onda de 255 nm. Utilizou-se um espectrofotômetro acoplado a um microcomputador que fornecia diretamente o valor das constantes da velocidade observada de primeira ordem. As reações foram realizadas em cubetas de quartzo, com capacidade de 3 ml. Antes de cada reação a cubeta foi lavada com água destilada e acetona, e posteriormente seca.

Em seguida colocava-se a solução micelar na cubeta por um tempo previamente determinado para termostatização.

Finalmente, adicionou-se 5 μ l de solução estoque das TCAs 5×10^{-2} M, e a reação foi acompanhada até pelo menos 4 meias-vidas.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Ao estudar reações orgânicas em meio micelar é importante considerar alguns fatores⁽³⁶⁾ tais como, concentração local, viscosidade, polaridade e efeito eletrostático.

- Concentração local, resulta da grande concentração de solutos que podem existir no pequeno volume da micela. Este efeito é comumente observado para reações bimoleculares entre solutos hidrofóbicos.

- Efeito de microviscosidade: a viscosidade no interior da micela é maior do que a viscosidade total da solução.

- Efeito de polaridade: existe porque o interior de uma micela é menos polar que a fase aquosa, mas mais polar (devido a penetração ou contato da água), do que solventes de hidrocarbonetos. Entretanto, reações afetadas pela polaridade terão diferentes reatividades em micelas, comparadas com as soluções aquosas ou solventes orgânicos. A real polaridade ou viscosidade observada pelo substrato será um valor médio das várias localizações que cada substrato ocupa. Entretanto, a localização média de um substrato pode ser completamente diferente para substratos com diferentes hidrofobicidade.

- Efeito eletrostático: resulta da presença de espécies carregadas associadas com a camada de Stern nas micelas. A reatividade química pode ser alterada por mudança de carga do

surfactante. Este fenómeno e tambem observado para reações bimoleculares onde um ou mais substratos são carregados, e e observado para reações fotoquimicas com intermediários carregados. (36)

Neste trabalho, estudou-se o efeito da catálise micelar na velocidade de decomposição da TCA (2,2,2-tricloro-1-feniletano-na). Os resultados experimentais obtidos serão discutidos separadamente, segundo a natureza do surfactante.

Micelas Catiônicas

A hidrólise básica da TCA e uma reação de primeira ordem com relação a base, e forma intermediário tetraédrico aniônico, onde a etapa determinante e a saída do grupo $C-Cl_3$ (Esquema 2 página 7). (4)

Os estudos foram feitos a uma temperatura de 25°C em soluções tampão (borato, fosfato, acetato) a diferentes pH's em função da concentração de detergente.

O perfil de velocidade observada (figuras 9 e 10) para hidrólise básica da TCA em tampão borato, fosfato, acetato pode ser explicado em termos de solubilização da TCA na micela e tambem da concentração do ion hidróxido na superfície micelar.

Em reações (37,38,39) entre substratos não carregados e ions nucleofílicos catalisados por micelas catiônicas, e geralmente observado um maximo em gráficos da constante de

velocidade versus concentração do detergente.

Por exemplo, na hidrólise da 2,4 dinitrofluor benzeno ou p-nitro fenil fosfato catalisada pelo CTAB, um platô é observado. Estas observações mostram que o substrato é incorporado no interior da micela catiónica.⁽³⁷⁾

Observando-se os dados das tabelas 3, 4, 5 para a reação da hidrólise da TCA com CTAB, podemos constatar que a velocidade de reação, é influenciada pelo pH, e que também depende da concentração do detergente atingindo um máximo quando a concentração de CTAB é aproximadamente a $2 \times 10^{-3}M$, independente de pH da solução. figura 9. O mesmo comportamento é verificado com o detergente CTACl (tabelas 6, 7, 8 e Figura 10).

Foi observado, também que a constante de velocidade aumenta com aumento da concentração do ion hidróxido. Este resultado é análogo ao encontrado para a mesma reação na ausência de micelas. Estes resultados estão mostrados nas tabelas 9, 10, 11 e figura 11.

A figura 11 mostra o logaritmo da constante de velocidade observada, K_p , versus pH. Observando esta figura ainda não é possível avaliar a concentração de ions hidroxidos na fase micelar. A linearidade da relação observada, supondo que o mecanismo da reação não mudou na presença de CTAB e em CTACl, sugere que a concentração de ion hidróxido na fase micelar é uma função linear da concentração de ion hidróxido na fase aquosa. Comparando as retas das figuras de CTAB e CTACl (figura 11) com relação à água, pode-se estimar um fator catalítico aproximado de 100 vezes.

Tabela 3 - Valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da concentração de CTAB a 25°C a pH 6,54.

[CTAB] $\times 10^3$ M	$K_p \times 10^3, s^{-1}$
0,3	1,79
0,4	6,15
0,5	8,57
0,6	10,8
0,7	14,7
0,8	14,9
1,00	20,00
2,00	22,3
3,00	22,00
4,00	21,9
5,00	22,1
7,00	19,0
8,00	17,8
9,00	16,8
10,00	15,00

Tabela 4 - Valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da concentração de CTAB a pH 6,33.

$[\text{CTAB}] \times 10^3 \text{ M}$	$K\psi \times 10^3, \text{ s}^{-1}$
0,3	1,03
0,4	2,88
0,5	4,18
0,6	5,00
0,7	5,92
0,8	7,08
0,9	7,28
1,00	8,23
3,00	11,32
5,00	11,00
6,00	10,00
8,00	9,91

Tabela 5 - Variação da constante de velocidade observada para decomposição da TCA em função da concentração de CTAB a 25°C a pH 6,00.

[CTAB] x 10 ³ M	K _ψ x 10 ³ , s ⁻¹
0,2	0,97
0,3	1,64
0,4	2,19
0,5	2,48
0,6	3,23
0,7	3,28
0,8	3,95
0,9	5,47
1,00	4,75
3,00	5,72
5,00	5,09
7,00	5,73
9,00	5,47

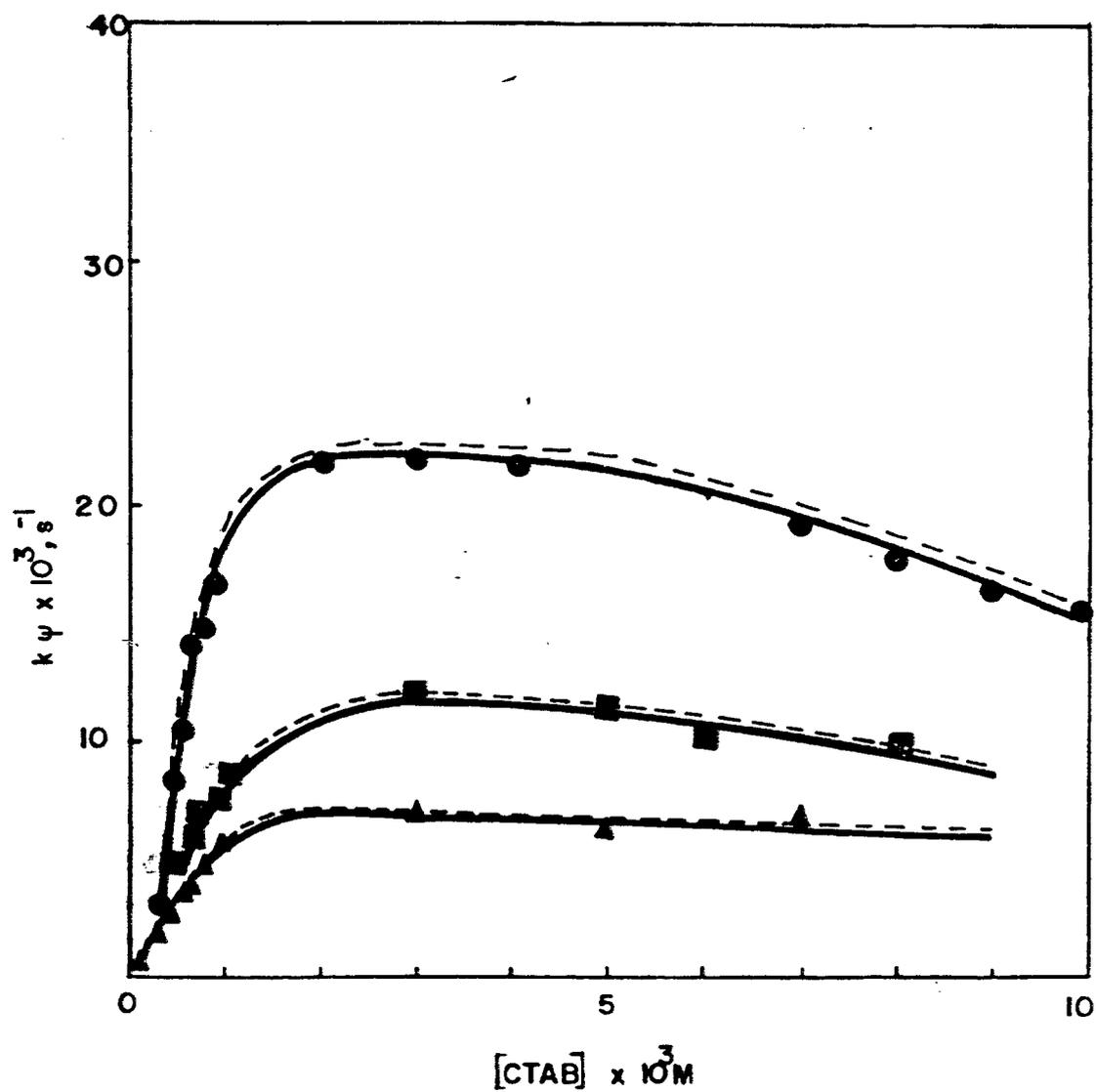


Figura 9 - valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da variação da concentração de CTBA a 25°C (\blacktriangle pH = 6,00) (\blacksquare pH = 6,33) (\bullet pH = 6,54).

— curva experimental

--- curva teórica

Os resultados obtidos, na reação de hidrólise da TCA, mostram um comportamento típico de catálise por micelas cationicas. A medida que aumenta a concentração de detergente (CTACl ou CTAB), ocorre um aumento na velocidade de reação, passa então por um máximo (que depende do surfactante e do pH da solução), e depois diminui. Esta diminuição da constante de velocidade a altas concentrações de surfactante pode ser explicada devido a efeitos de diluição^(40, 41)

Estudos mecanísticos da hidrólise da TCA em solução aquosa mostraram que a constante de velocidade observada é dada pela Equação 1 página 7 e dão como produto a benzofenona e clorofórmio⁽⁴⁾.

Em nossos estudos, utilizando soluções micelares de CTAB e CTACl, tem-se que na faixa de pH estudado (5 - 7) a concentração de OH é muito baixa e portanto é possível fazer as seguintes aproximações:

$$k' K_1 K_h [\text{OH}] \gg k'' K_1 K_2 K_h [\text{OH}]^{-2}$$

$$1 \gg K_1 [\text{OH}] + K_1 K_2 [\text{OH}]^{-2}$$

Como discutido anteriormente a hidrólise da TCA segue o mesmo mecanismo tanto em água bem como em soluções micelares.

Assim, a equação 1 pode ser simplificada para:

$$k_{\psi} = \frac{k' K_1 K_h [\text{OH}]}{1 + K_h}$$

eq. 27

Tabela 6 - Valores da constante de velocidade observado para decomposição da TCA em função da concentração de CTACL a pH 6,78.

$[CTACL] \times 10^3 \text{ M}$	$K_p \times 10^3, \text{ s}^{-1}$
0,2	0,722
0,3	2,61
0,4	5,69
0,5	11,9
0,6	12,7
0,7	16,00
0,8	18,00
0,9	23,00
1,00	21,7
3,00	31,2
4,00	32,6
5,00	28,3
6,00	30,0
8,00	27,1

Tabela 7 - Constante de velocidade observada para a reação da TCA com ion hidróxido em função da concentração de CTACl a 25°C a pH 6,40.

$[CTACl] \times 10^3 \text{ M}$	$K_{\psi} \times 10^3, \text{ s}^{-1}$
0,3	1,18
0,4	2,38
0,5	3,92
0,6	5,84
0,7	7,43
0,8	8,59
0,9	10,4
1,00	11,2
2,00	12,9
3,00	13,3
4,00	13,2
5,00	12,7
6,00	11,7
7,00	10,6
8,00	9,74

Tabela 8 - Valores da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da concentração de CTACl a 25°C a um pH = 5,70

$[CTACl] \times 10^3 \text{ M}$	$K_p \times 10^3, \text{ s}^{-1}$
0,6	0,75
0,7	1,02
0,8	1,58
0,9	2,10
1,00	2,37
3,00	2,41
4,00	2,19
5,00	2,01
6,00	1,98
8,00	1,54

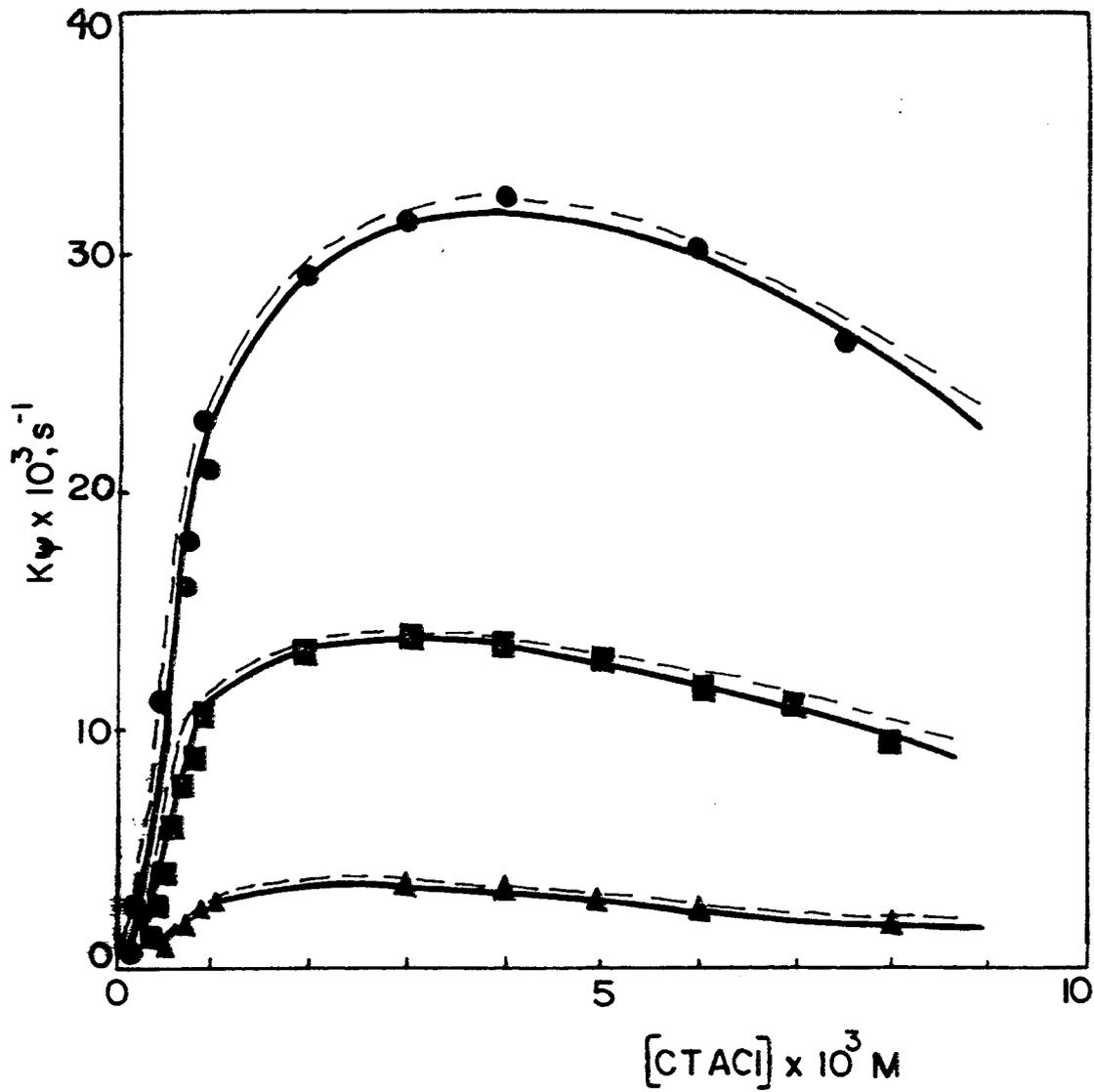


Figura 10-Valores da constante de velocidade observada para a decomposição de TCA em função da variação da concentração de CTACl a 25°C. (● pH = 6,78) (■ = pH = 6,40) (▲ pH = 5,70).

— curva experimental

--- curva teórica

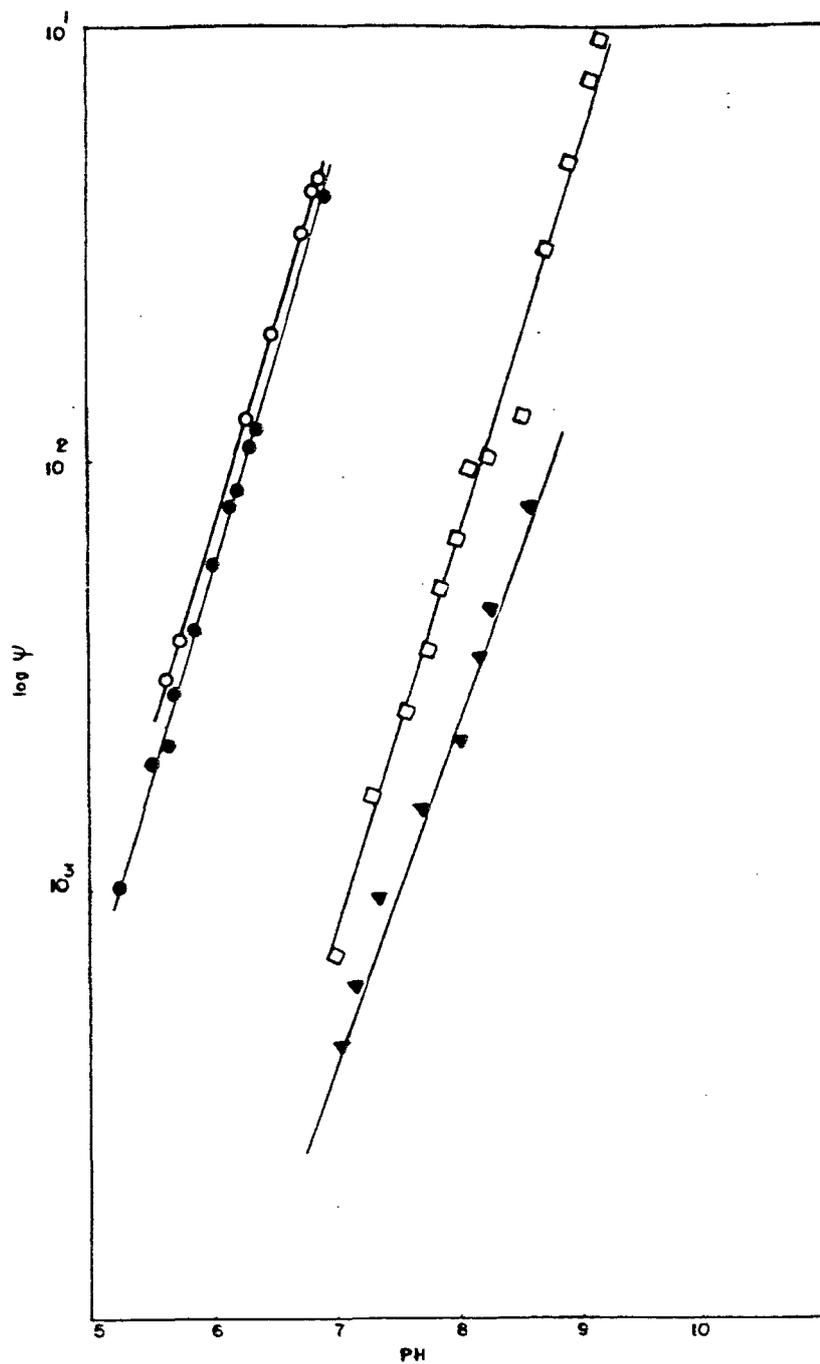


FIGURA 11: Variação do $\log k_{\psi}$ observado para a decomposição da TCA em função do pH a 25°C. SDS (▲) , H₂O (□) , CTAB (●) e CTACl (○) .

Tabela 9 - Valores da constante de velocidade observada para a reação de decomposição da TCA na presença de CTAB em função do pH.

pH	$K_p \times 10^3, s^{-1}$
5,27	1,07
5,51	1,98
5,66	2,19
5,68	2,82
5,87	4,04
6,00	5,72
6,15	7,85
6,22	8,24
6,33	11,4
6,35	12,8
6,54	20,00
6,90	42,4

Tabela 10 - Valores da constante de velocidade observada para a reação da TCA em presença de CTACl a 25°C em diferentes pH.

pH	$K_p \times 10^3, s^{-1}$
5,66	3,20
5,74	3,90
6,15	8,08
6,17	8,37
6,33	13,2
6,78	34,7
6,86	41,3
6,90	44,00

Tabela 11 - Valores da constante de velocidade para a reação de decomposição da TCA na água a 25°C.

pH	$K_p \times 10^3, s^{-1}$	
7,06	0,69	(a)
7,30	1,61	(a)
7,60	2,62	(b)
7,80	3,60	(a)
7,89	5,05	(b)
8,01	6,56	(b)
8,15	9,88	(b)
8,26	10,01	(b)
8,55	22,19	(b)
8,71	31,98	(b)
8,95	48,66	(b)
8,96	48,94	(b)
9,13	73,64	(b)
9,22	92,06	(b)

(a) Referência 4

(b) Referência 48

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

$$k\psi_m = k_{2m} [\overline{\text{OH}}]_m \quad \text{eq. 28}$$

$k\psi_m$ = constante de pseudo ordem primeira observada.

$[\text{OH}]$ concentração em moles por litro do íon $[\text{OH}^-]$.

Portanto, considerando que o substrato está totalmente incorporado, tem-se que:

$$k_{2m} = \frac{k' K_1 K_h}{1 + K_h} \quad \text{eq. 29}$$

Considerando que o valor de K_{2m} pode ser expresso através da equação 29, tratamento de pseudo-fase troca-iônica proposto por Ouina e Chaimovich⁽³¹⁾ (equação 26) em sua forma final é dada por:

$$k\psi_m = \frac{[\text{OH}]_f \cdot \frac{k' K_1 K_h}{1 + K_h} / V \cdot \frac{K_s \text{KOH} / Y_B / Y_f + k_2^0}{1 + K_s C_D}}{\quad} \quad \text{eq. 30}$$

Na equação 30, é mostrada também a contribuição das várias etapas envolvidas na hidrólise TCA (Esquema 2, página 7).

O valor de k_{2m} foi calculado por um programa de computador utilizando a equação 30. Por esta equação obtém-se também os valores teóricos de $k\psi_m$ em função da concentração de detergente.

Na presença de tampão, as expressões apropriadas para as concentrações analíticas de $(Y)_b$ e $(Y)_f$; onde $Y = Cl, Br$ ou Na , ligado (b) ou livre (f) são:

$$Y_f = \alpha \cdot C_D + CMC + \beta Y + X_b \quad \text{eq. 31}$$

$$Y_b = (1 - \alpha) C_D - X_b \quad \text{eq. 32}$$

Os resultados obtidos para a reação estudada em diferentes pH's a 25°C, utilizando da equação acima citada e mantendo constante os valores de α , KOH/γ e K_s para cada reação (verestes valores nas respectivas figuras) estão mostradas nas figuras 9 e 10.

Conhecendo os diferentes valores de k_{2m} , é possível calcular k' através da equação 30, para os diferentes surfactantes e tampões utilizados.

As tabelas 12 e 13 incluem também os valores da constante de velocidade na fase micelar para a reação de decomposição do monoaniôn de TCA (k'). Os valores de $K_1 = 1.55 \times 10^4 M^{-1}$ e $K_n = 1.53$ foram tomados da referência (4), necessários para calcular k' segundo a equação 29. Os parâmetros usados para ajustar os dados experimentais para a hidrólise da TCA em CTAB e CTACl estão contidos nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12 - Parâmetros micelares estimados para a hidrólise da
TCA em CTAB a 25°C

$[\text{OH}]_f \times 10^8 . \text{M}$	$k_{2m} . \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$K_s . \text{M}^{-1}$	$K_{\text{OH/Br}}^{(a)}$	$k' . \text{s}^{-1} (b)$	$\alpha^{(c)}$
3.46	11.100	100	0.08	1.16	0.19
2.13	11.621	90	0.08	1.24	0.26
1.0	12.973	100	0.08	1.38	0.30

(a) $K_{\text{OH/Br}}$ = Constante de troca iônica.

(b) k' = Constante de velocidade de decomposição da TCA (Esquema 1).

(c) α = Grau de ionização micelar

$$\bar{V}_1 = 0.37 \text{ l/mol}^{(42)}$$

Tabela 13 - Parâmetros micelares estimados para a hidrólise da
TCA em CTACl. a 25°C.

$[\text{OH}]_f \times 10^8 . \text{M}$	$k_{2m} . \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$K_s . \text{M}^{-1}$	$K_{\text{OH/Cl}}$	$k' . \text{s}^{-1}$	α
6.03	17.760	100	0.056	1.69	0.26
2.51	18.500	100	0.076	1.97	0.26
0.51	10.360	200	0.066	1.17	0.26

Micelas não-iônicas

A constante de velocidade observada para a hidrólise básica da TCA na presença do surfactante não-iônico Tween-80, sofre uma leve inibição com o aumento da concentração do surfactante (figura 12).

A tabela 14 contém os dados da reação da TCA com íon hidróxido a pH 8.00 na presença de diferentes concentrações de Tween-80.

Bunton e col.⁽⁴³⁾ reportaram que várias reações são inibidas na presença de micelas não carregadas e este foi um resultado não esperado. Por exemplo, a hidrólise de dianions 2,4-dinitrofenilfosfato é inibida levemente por Igepal-24. Embora substratos não carregados possam se absorvidos na fase micelar quando detergentes não-carregados são usados, a velocidade de reação raramente é afetada. Excessões destas generalizações são as reações de p-nitrofenildifenilfosfato com os íons hidróxido e fluoreto, que são fortemente inibidos por micelas não-carregadas de Igepol-24.

O trabalho de Bunton e Ljunggren⁽⁴⁴⁾ mostra que micelas catiónicas de CTAX (X = Br, Cl), brometo de dodeciltrimetilamônio e laurilsulfato de sódio (NaLS) inibem a hidrólise de cloretos e arenosulfonatos estericamente impedidos. Os resultados indicaram que a polaridade da superfície da micela e a atividade da água, são insensíveis a carga na micela.

Alternativamente, o substrato pode estar na região externa da micela, mas orientado de tal modo que não reage como reagente nucleofílico.

Acredita-se que a leve inibição observada na hidrólise básica da TCA na presença do detergente não-iônico Tween-80 pode ser explicada levando-se em consideração alguns dos fatos descritos nos trabalhos citados anteriormente⁽⁴⁾. No pH 8,00, pode-se prever que uma certa fração de substrato estará ligado ao surfactante e portanto a carbonila estará mais protegida do ataque do reagente nucleofílico (OH).

Assim, diferenças na constante de velocidade em micelas catiônicas e aniônicas devem ser indicativas de interações específicas entre os grupos de cabeça da micela e o centro de reação.

Bunton e col^(44,45) sugerem que a catálise ou inibição micelar depende não somente se os reagentes são incorporados pela micela, mas também da região que eles ocuparão e da extensão na qual a micela pode estabilizar ou desestabilizar o estado de transição. Em muitos casos, o substrato está provavelmente na região externa, rica em água, onde estaria exposto ao reagente; mas em casos especiais o substrato levemente solúvel, é levado para o interior da micela onde está protegido do nucleófilo aniônico. Este efeito torna-se mais evidente a medida que se aumenta a concentração do surfactante.

Alternativamente pode-se assumir que o efeito do detergente não polar sobre a reação é semelhante ao efeito de um solvente comum. Assim, as mudanças de velocidade observadas podem ser relacionadas com mudanças na polaridade microscópica do sítio de solubilização da TCA nas micelas de Tween-(80).

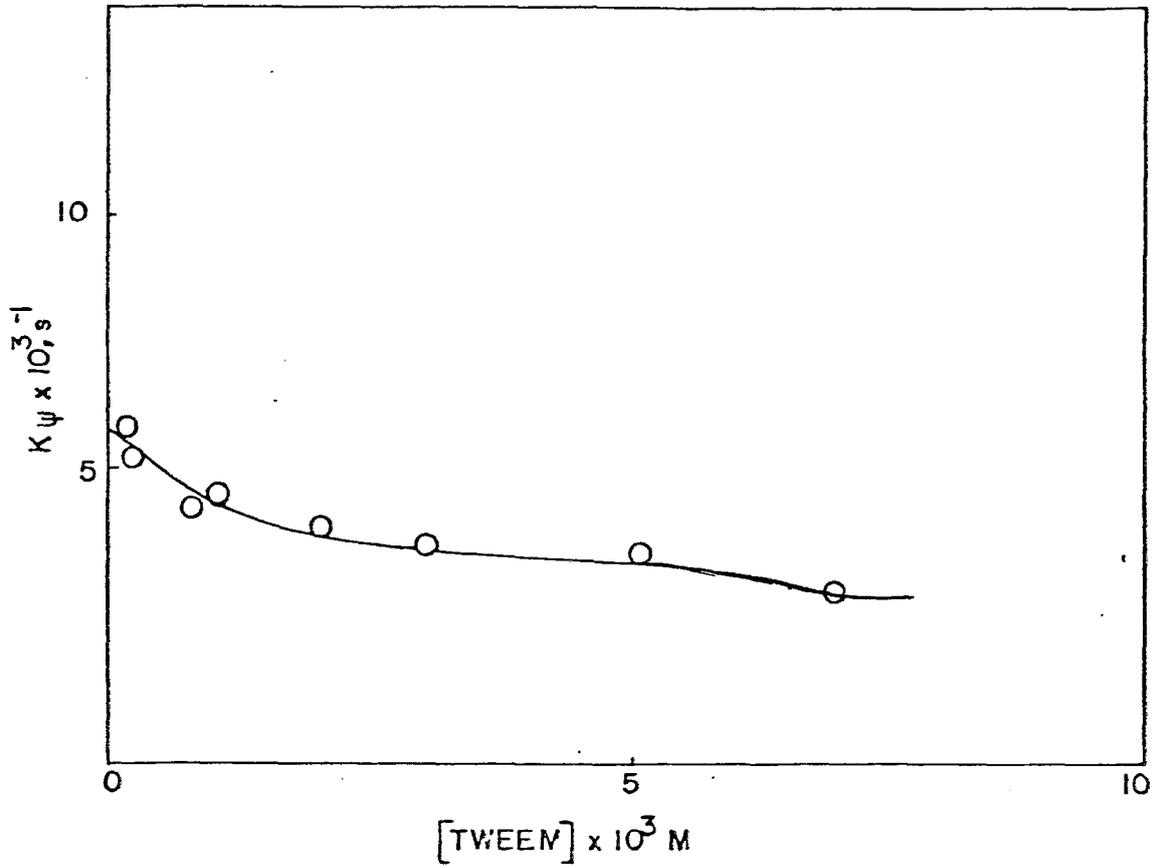


Figura 12-Valores da constante de velocidade observada para a decomposição de TCA em função da variação da concentração de detergente não.iônico Tween' 80 a 25°C em pH = 8,00.

Tabela 14 - Variação da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em funções da variação do detergente nao-ionico Tween a um pH 8,00.

[Tween] x 10 ³ M	K _ψ x 10 ³ , s ⁻¹
0,2	5,96
0,4	5,38
0,8	4,15
1,00	4,41
2,00	3,80
3,00	3,37
5,00	3,17
7,00	2,40

Micelas aniônicas

A solução micelar de surfactante aniônico, dodecilsulfato de sódio (SDS) produz uma grande inibição na velocidade de hidrólise alcalina da TCA.

As tabelas 15 e 16 contém os dados de decomposição da TCA em meio básico na presença do detergente aniônico SDS a pHs 8,00 e 8,50.

Como pode ser observado na figura 13, ao aumentar a concentração de SDS resulta num decréscimo da constante de velocidade observada experimental k_p . Como as micelas formadas por SDS são do tipo aniônico, observa-se o efeito típico inibitório a medida que se aumenta a concentração do surfactante sobre a velocidade de reação.

Na tabela 17 e figura 11 é mostrado o logaritmo da constante de velocidade observada versus pH. A linearidade observada evidencia que o mecanismo da reação não mudou na presença de SDS.

Comparando as retas da figura 11 é observado uma inibição em torno de 20 vezes com relação a reação em água.

Schwingel, E.⁽⁴⁰⁾ estudou a decomposição oxidativa de 1,1-bis(p-clorofenil)-2,2,2-tricloroetano (Dicofol) em meio alcalino na presença do surfactante aniônico, Lauril sulfato de sódio (NALS), e foi constatado que a medida que aumenta a concentração de detergente, ocorre um decréscimo da constante de velocidade experimental k_p .

Como o íon hidróxido não consegue aproximar-se muito da camada de Stern devido a repulsões eletrostáticas, considera-se

Tabela 15 - Valores da constante de velocidade observada para decomposição da TCA como função da variação de SDS a 25°C a pH 8,50.

[SDS] x 10 ³ M	K _ψ x 10 ³ , s ⁻¹
2,00	21,3
3,00	26,5
4,00	22,5
5,00	21,7
6,00	16,8
7,00	13,3
8,00	9,17
9,00	8,25
10,00	7,89
20,00	3,57
30,00	2,43
50,00	3,52
70,00	1,36
90,00	2,14
120,00	1,67
140,00	1,63
160,00	1,86

Tabela 16 - Variação da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA como função da concentração de SDS a 25°C a pH = 8,00.

[SDS] x 10 ³ M	K _ψ x 10 ³ , s ⁻¹
2,00	9,01
3,00	7,08
4,00	,78
5,00	5,38
6,00	4,98
7,00	4,63
8,00	4,01
9,00	3,18
10,00	2,21
30,00	1,30
50,00	1,45
70,00	0,857
90,00	0,838
120,00	0,108
140,00	0,117
160,00	0,151

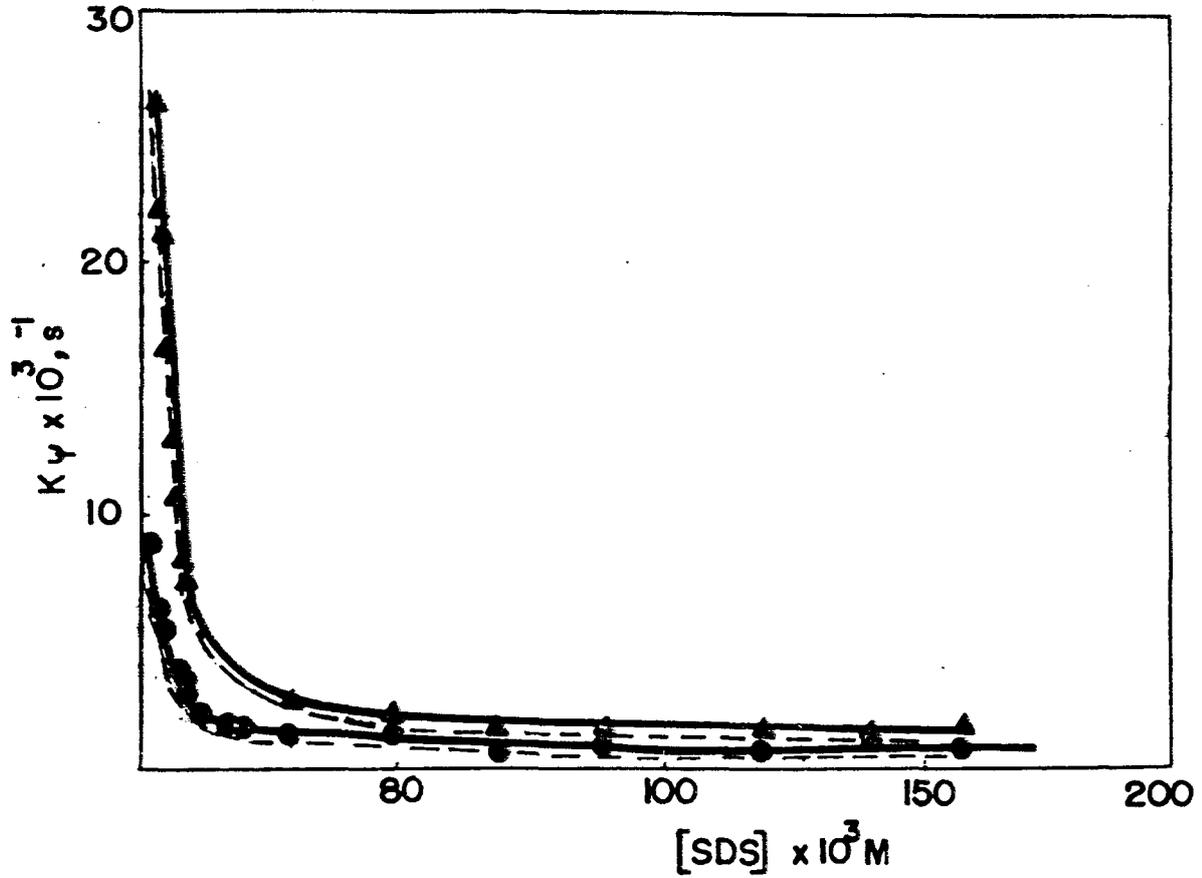


Figura 13- Variação da constante de velocidade observada para a decomposição da TCA em função da variação da concentração de SDS a 25°C. Δ pH = 8,00; \bullet pH = 8,50
 — curva experimental
 --- curva teórica

Tabela 17 - Constante de velocidade observada para reação da TCA em função de íon com hidróxido na presença de SDS a diferente pH a 25°C.

pH	$K_p \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
7,03	0,447
7,15	0,602
7,30	0,961
7,40	0,966
7,64	1,24
7,74	1,52
8,03	2,21
8,22	3,42
8,31	4,67
8,60	7,69

que a concentração de OH^- na fase micelar é menor que a $[\text{OH}^-]$ na fase aquosa.

Os dados experimentais obtidos para a hidrólise da TCA em solução micelar de SDS foram tratados usando a equação 32, que também leva em consideração o modelo da Troca-Iônica⁽³¹⁾.

$$K_{\psi m} = \frac{k_2^m \cdot K_s \cdot C_D [\text{OH}]_m + k_2 [\text{OH}]_w}{1 + K_s C_D} \quad \text{eq. 32}$$

Para o tratamento cinético considerou-se o valor da constante da Troca Iônica H^+/Na^+ , $K_{\text{H}/\text{Na}} = 1.2$, e $V = 0.25$ ⁽⁴²⁾.

A concentração de OH^- na fase micelar, $[\text{OH}]_m$, é calculada considerando que a constante de ionização da água na fase micelar, K_w^{micela} , é igual a constante de ionização na fase aquosa, $K_w^{\text{H}_2\text{O}}$ (equações 33, 34)

$$K_w^{\text{micela}} = K_w^{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{eq. 33}$$

$$[\text{OH}]_m = \frac{K_w}{[\text{H}^+]_m} \quad \text{eq. 34}$$

A figura 13 mostra a boa concordância existente entre os dados experimentais e os teóricos, obtidos por simulação de computador através da equação 32; e validam a utilização deste modelo.

As constantes utilizadas na simulação dos dados da figura 13, estão contidos na tabela 18.

Verifica-se, que os valores de k_2' obtidos 0.25s^{-1} , são aproximadamente iguais ao valores de k_2 obtidos em solução aquosa, 0.75s^{-1} .

Estes resultados corroboram que o mecanismo de hidrólise da TCA é o mesmo tanto em solução micelar bem como em solução aquosa, e independe se a micela é catiônica ou anionica.

Tabela 18 - Parâmetros micelares estimados para a hidrólise da TCA em SDS, a 25°C.

$[\text{OH}]_i \times 10^6, \text{M}$	$k_2^m, \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	K_s, M^{-1}	$K_{\text{H/Na}}$	k', s^{-1}	α	k_2
1.0	10.000	295	1.2	0.27	0.3	9000
3.16	10.000	300	1.2	0.27	0.3	25000

Efeito de sais

Os resultados da adição de sais na velocidade de decomposição da TCA em meio básico estão contidos nas Tabelas 19, 20 e Figura 15.

Para os sais estudados, o comportamento é similar, pois todos apresentam um decréscimo da constante de velocidade observada.

O efeito inibitório observado sobre a velocidade da reação está na ordem $\text{KNO}_3 > \text{KBr}$. Este resultado pode ser explicado considerando que os aniões adicionados Br ou NO_3^- não competem com o contraion relativo OH, levando a uma diminuição desta espécie na superfície da micela e portanto a uma diminuição na constante de velocidade observada experimentalmente. Isto é consistente com

Tabela 19 - Efeito da concentração de KBr sobre a constante de velocidade de decomposição da TCA na presença de CTACl a 25°C a pH 6,80.

$[\text{KBr}] \times 10^2 \text{ M}$	$K\psi \times 10^3, \text{ s}^{-1}$
9,0	28,84
18	26,69
27	22,58
36	21,7
45	16,14
54	14,76
63	12,23
72	11,2
81	9,96

Tabela 20 - Efeito da concentração de KNO_3 sobre a constante de velocidade de decomposição da TCA na presença de CTACl a 25°C a pH 6,80.

$[\text{KNO}_3] \times 10^2 \text{ M}$	$K_p \times 10^3, \text{ s}^{-1}$
9,0	19,1
18	11,5
27	7,45
36	5,73
45	4,77
54	4,09
63	3,93
72	3,02
81	2,89

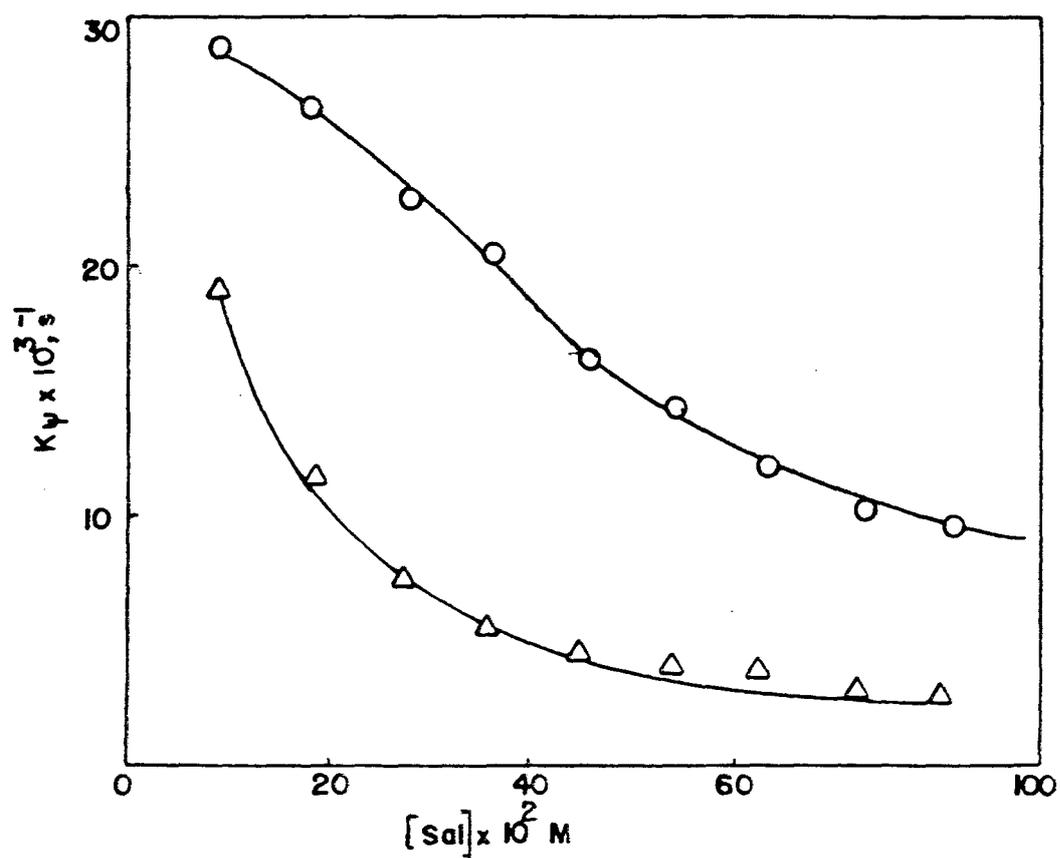


FIGURA 14 : Efeito da concentração de sal sobre a velocidade observada na decomposição da TCA na presença de CTACl a 25°C a pH=6,80, KBr (○) e KNO_3 (△).

o fato de que o anion NO_3^- é mais hidrofóbico que Br^- , e portanto liga-se melhor a superfície micelar. Resultados semelhantes foram obtidos na reação de desidrocloração de pesticidas cloratos da família DDT na presença de micela catiónica de CTAB⁽⁴⁷⁾.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

A tabela 21 contem os valores das constantes utilizadas no tratamento dos dados experimentais neste trabalho.

Tabela 21 - Constantes utilizadas no tratamento dos dados experimentais

Detergente	$k \cdot s^{-1}$	KsM^{-1}	Fator Catalítico
CTACB	1,27	96,66	100
CTACl	1,66	123,33	109
H ₂ O ⁽⁴⁾	0,75	--	1
Tween 80 ^(a)	0,578	--	0,67
SDS	0,27s ⁻¹		

(a) k' estimado a partir da redução de velocidade observada.

(b) $\frac{k_{obs, mic}}{k_{obs, W}}$

A hidrólise básica da TCA na presença do surfactante catiônico CTAB com concentração $3,0 \times 10^{-3} M$ apresenta um fator catalítico, k_{ψ}/k_w igual a 100 vezes. A mesma reação na presença de CTACl é aproximadamente 9% mais eficiente do que o CTAB. Isto pode ser explicado considerando que a troca iônica OH/Cl, é mais eficiente do que a OH/Br⁽⁴⁷⁾

Ao estudar a hidrólise básica da TCA na presença do surfactante iônico SDS, é verificada uma redução de 20 vezes na constante de velocidade. Deve-se considerar que a concentração de íon hidróxido na camada de Stern é menor do que aquela na fase

aquosa, devido à repulsões eletrostáticas

Como surfactante não-iônico Tween-(80) a reação é mais lenta, que na água.

A constante de velocidade observada para esta reação depende da constante de ligação do substrato com a micela (k_s), bem como da concentração de íons hidroxila presentes no meio reacional. No caso de micelas catiônicas, a cabeça polar da micela e os reagentes possuem cargas diferentes, portanto haverá uma maior concentração de íons hidroxilas nas camadas de Stern e Gouy-Chapman. Assim haverá uma maior aproximação entre reagente (OH) e substrato (TCA), facilitando a reação

Os resultados apresentados na tabela 19 mostram que a constante de velocidade na fase micelar para as micelas catiônicas, é aproximadamente igual à constante de velocidade na fase aquosa

CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são

1. Na hidrólise básica da TCA em solução micelar dos ar detergentes catiônicos CTAB e CTACl verifica-se que há um aumento na constante de velocidade observada com a concentração do detergente, atinge um "patamar" e depois decresce independente do surfactante e do pH utilizado.

2. Na presença de CTAB, a hidrólise básica da TCA apresenta um fator catalítico $k\psi/k_w$, igual a 100 vezes, e para CTACl um fator catalítico de 109 (uma eficiência de 9% maior do que o CTAB).

3. A constante de velocidade na fase micelar de CTAB foi de $1,66s^{-1}$ e da CTACl $1,27s^{-1}$, que é da mesma ordem de grandeza de constante de velocidade na fase aquosa, $0,75s^{-1}$.

4. O surfactante aniônico, dodecilsulfato e sódio (SDS) (S) inibe fortemente a decomposição da TCA em meio básico. É verificado uma redução no fator catalítico de 20 vezes quando comparado à água. A constante de velocidade de primeira ordem é de $0,27s^{-1}$, aproximadamente igual a constante de velocidade na água, $0,75s^{-1}$.

5. Com o detergente não-iônico, Tween-80, observa-se ser uma leve inibição com relação a água.

6. Na presença de sais foi constatado uma forte inibição da hidrólise da TCA. Em solução micelar de CTACl, a eficiência da inibição está na ordem de $\text{KNO}_3 > \text{KBr}$.

7 Conclui-se que o mecanismo em solução micelar é o mesmo daquele observado em solução aquosa

BIBLIOGRAFIA

1. SILVA, Mauro B. Hidratação da 2,2,2 triclora-1-feniletanona. Tese. (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química. UFSC, Florianópolis, 1983.
2. MARCONI, Dilma M. O. Reações de Hidratação da 2,2,2 triclora-1-feniletanona e Derivados. Estudo do Efeito Isotópico. Tese. (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química. UFSC, Florianópolis, 1985.
3. WENDHAUSEN, Renato. Hidratação da 2,2 Dicloro-1 (Metonitrofenil Etanona). Um Novo Tratamento Matemático para Análise dos Dados Cinéticos. Tese. (M. Sc.) Curso de Pós-graduação em Físico-Química. UFSC, Florianópolis, 1988.
4. ZUCCO, C.; NOME, F.; LIMA, G.; REZENDE, M. C. & VIANA, J. F. Mechanistic Studies on the Basic Hydrolysis of 2,2,2-trichloro-1-arylethanones. J. Org. Chem., **52**:5356, 1987.
5. UIEARA, M.; ZUCCO, C.; ZANETTE, D.; REZENDE, M. C. & NOME, F. Kinetic and Thermodynamic Parameters for the Alcoholysis of 2,2,2-Trichloro-1-arylethanones. J. Chem. Soc. Perkin II, 175-179, 1987.
6. DRUZIAN, Janice; ZUCCO, C.; REZENDE, M. C. & NOME, F. The Aminolysis of 2,2,2-trichloro-1-arylethanones in Aprotic Solvents. J. Org. Chem., 1988.
7. REBELO, R. A.; REZENDE, M. C.; NOME, F. & ZUCCO, C. The Use of 2,2,2-trichloro-1-arylethanones as Benzoylating agents. Synthetic Communications **17** (14), 1987.
8. FENDLER, J. H.; FENDLER, E. J. Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems. New York, Academic Press, 1975.

9. MITTAL, K.L. Micelization, Solubilization and Microemulsions. New York, Plenum Press, 1977. V. 1, p. 3-4.
10. MITTAL, K. L. Solution Chemistry of Surfactants. New York, Plenum Press, 1979. V. 11, p. 3.
11. EVANS, A. C Alkil. Sulphates Part I Critical Micelle Concentrations of the Sodium Salts. J. Chem. Soc., 86:579, 1956
12. TANFORD, C. The Hydrophobic Effect. 2. ed. New York, J. Wiley & Sons, 1980. p. 57.
13. LUISI, P. L & MAGID, L. U. Solubilization of Enzymes and Nucleic Acid in Hydrocarbon Micellar Solutions. Critical Rev. Biochem. 20 (4): 409, 1984.
14. ZAMPIERE, G.G; JACKIE, H. & LUISI, P. P. Determination of Structural Parameters of Reverse Micelle after Uptake of Proteins. J. Phys. Chem., 90:1849-53, 1986.
15. LUISI, P.L. et alii Reverse Micelles as Hosts for Proteins and Small Molecules. Biochim. Biophys. Acta, 947:209-246, 1988.
16. POLITI, M. J. & CHAIMOVICH, H. Water Activity in Reversed Sodium Bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Micelles. J. Phys. Chem., 90(2): 282-7, 1986.
17. HARTLEY, G. S. "Aqueous Solutions of Paraffin-Chain Salts. A Study of Micelle Formation". Paris, Hermann, 1936.
18. MENDER, F. M. On the Structure of Micelles. Acc. Chem. Res. 12: 111, 1979.
19. STIGTER, D. Micelle Formation by Ionic Surfactants. I. Two Phase-model, Gouy-Chapman model. Hydrophobic Interactions. J. Coll. Interf. Sci., 47(2): 473-81, 1974

20. CORDEE, E. H. Reaction Kinetic in Micelles. New York, Plenum, 1973.
21. BUNTON, C. A. & ROBINSON, L. Micellar Effects upon the Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphaate with Hydroxide and Fluoride ions. J. Org. Chem., 34(4) 773-80, 1969.
22. BUNTON, C. A. et alii Micellar Effects upon the Hydrolysis of Activated Amides. Mechanistic Aspects. J. Phys. Chem., 87: 5262-67, 1983.
23. MENGER, F. M. & PORNOY, C. E. On the Chemistry of Reactions Proceeding Inside Molecular Agregates. J. Am. Chem. Soc., 89: 4698, 1967.
24. BUNTON, C. A. Micellar Catalysis and Inhibition. Progr. Solid State Chem., Oxford, 8: 239, 1973.
25. BUNTON, C. A., ROMSTED, L. S. & SAVELLI, G. Test of the Pseudo Phase Model of Micellar Catalysis: Its Partial Failure. J. Am. Chem. Soc., 101:1253, 1979.
26. BUNTON, C. A.; FRANKSON, J. & ROMSTED, L. S. Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosfate in Cetyltrimethylammonium Fluoride. Apparent Failure of the pseudo phase Model for Kinetics. J. Phys. Chem., 84: 2607, 1980.
27. BEREZIN, I. U., MARTINEK, K., & YATSIMIRSKI, A. K. Physico-chemical Foundations of Micellar catalysis. Russ. Chem. Rev., 42: 787, 1973.
28. MARTINEK, K. et alii A Kinetic Theory and the Mechanism of Micellar Effects on Chemical Reactions. In: Mittal, K. L. Micellization, Solubilization, and Microemulsions. New York, Plenum Press, 1977. V. 2, p. 489.
29. ROMSTED, L. Rate Enhancements in Micellar Systems. Indiana

- University. Tese de Doutorado. 1975.
30. ROMSTED, L. A General kinetic Theory of Rate Enhancements for Reactions Between Organic Substrates and Hydrophilic Ions in Micellar Systems. In: MITTAL, K. L. Micellization Solubilization and Microemulsions. New York. Plenum Press. 1977. V. 2. p. 509.
31. QUINA, F. H. & CHAIMOVICH, H. Ion Exchange in Micellar Solutions. I. Conceptual Framework for Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., **83**: 1844. 1979.
32. BONJOKO, D. & EZEANI, C. J. Base Catalysis in Nucleophilic Aromatic Substitution Reactions. Evidence of Cyclic Transition State Mechanism Over the Dimer Mechanism in a Non-Polar Aprotic Solvent. J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II: 531. 1986.
33. STADLER, E et alii. Kinetic Behaviour of Cetyltrimethylammonium Hydroxide. The Dehydrochlorination of 1,1,1-trichloro-2,2-bis (p-chlorophenyl) ethane and Some of its Derivatives. J. Phys. Chem., **88**: 1892-6. 1984.
34. SEPVEDA, L. et alii. A New and Rapid Method for Preparing Long - Chain. Alkyltrimethylammonium Salts with a Variety of Counterions. J. Coll. Interf. SCI., **117** (2): 460-3. 1987.
35. ADAMSON, A. W. Physical Chemistry of Surfaces. 3. ed. New York. J. Wiley & sons. 1976.
36. TURRO, N. J. COX, G. S & PACZKOWSKI, M. A. Photochemistry in Micelles. Top. Curr. Chem., **129**: 57-97. 1985.
37. BUNTON, C. A., et alii. Micellar-catalyzed Hydrolysis of Nitrophenyl Phosphates. J. Am Chem. Soc., **90**(20): 5512-16.

1968.

38. BUNTON, C. A. & ROBINSON, L. Micellar Effects upon the Reaction of p-nitrophenyl Diphenyl Phosphate with Hydroxide and Fluoride Ions. J. Org. Chem., 34(4) 773-80. 1969.
39. VERA, S & RODENAS, E. Inhibition Effect of Cationic Micelles on the Basic Hydrolysis of Aromatic Esters. Tetrahedron, 42(1):143-9. 1986.
40. BUNTON, C. A. & IONESCU, L.G. Hydrolysis of Di and-trisubstituted Phosphate Ester Catalyzed by Nucleophilic Surfactants. J. Amer. Chem. Soc., 95: 2912. 1973.
41. MARTINEK, K.; LEVASHOV, A. V. & BEREZIN, T. V. Mechanism of the Catalysis by Functional Micelles Containing a Hydroxy Group. Tetrahedron Lett., 15: 1275-78. 1975.
42. QUINA, F. H. et alii Alkaline Hydrolysis in Micellar Sodium Dodecyl Sulfate: The "Binding" of -OH to Anionic Micelles In: MITTAL, K. I. & FENDLER, E. J. Solution Behaviour of Surfactants. New York, Plenum Press, 1982. V. 2., p. 1125-36.
43. BUIST, G. J. et alii Micellar Effects upon the Hydrolysis of Bis-2,4-dinitrophenyl Phosphate. J. Amer. Chem. Soc., 90: 5972-8. 1970.
44. BUNTON, C. A. & ROBINSON, L. J. Micellar Effectss Upon Nucleophilic Aromatic and Aliphatic Substitution. J. Am. Soc., 90:5972 (1968).
45. BUNTON, C. A.; ROBINSON, L. Electrolyte and Micellar Effects Upon the Reaction of 2-4-Dinitrofluorbenzene with Hydroxide Ion. J. Org. Chem., 34:780. 1969.
46. SCHWINGEL, E. W. Catálise Micelar da Reacão de Decomposi-

- ção Oxidativa do Dicofol em Meio Alcalino. Tese. (M. Sc.)
Curso de Pós-graduação em Físico-Química. UFSC., Florianópolis, 1979.
47. NASCIMENTO, M. G., MIRANDA, S. A. & NOME, F. Use of Reactive Counterion Type Micelles for the Determination of Selectivity Coefficients. J. Phys. Chem., 90(15):3366-8, 1986.
48. VIANA, J. F. Hidratação e Decomposição da w.w.w-tricloroacetofenona e da w.w-dicloroacetofenona. Tese de Mestrado. UFSC. 1982.