

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

"MESTRE EM CIÊNCIAS"

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

*Faruk Nome*

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

*Faruk Nome*

Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

*Faruk Nome*

Prof. Faruk José Nome Aguilera, Ph.D.

*Marcos Caroli Rezende*

Prof. Marcos Caroli Rezende, Ph.D.

*Rosendo Augusto Yunes*

Prof. Rosendo Augusto Yunes, Ph.D.

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

CATÁLISE MICELAR DA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS  
DA FAMÍLIA DO DDT

Tese submetida à Universidade  
Federal de Santa Catarina para  
a obtenção do Grau de Mestre  
em Ciências.

Adley Forti Rubira

Novembro de 1980

À minha esposa Cidinha  
pelo seu apoio e compreensão e à  
pequena Tici.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Professor Faruk José Nome Aguilera por sua sempre segura e perspicaz orientação e por seu apoio constante durante a elaboração deste trabalho.

- A UFSC - UEM - CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro no desenvolvimento deste trabalho.

- Aos Professores Lavinel G. Ionescu e Juan Jacob Eduardo Humeres Allende por proporcionarem condições técnicas.

- Ao Departamento de Química da UEM pela inclusão no PICD-78.

- Aos colegas do Departamento de Química da UFSC pela acolhida, amizade sincera e compreensão, proporcionando assim ótimo ambiente para o trabalho.

- A todos que direta ou indiretamente contribuíram na realização deste trabalho.

## ÍNDICE GERAL

	p.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
1.1 - Objetivos .....	1
1.2 - Pesticidas .....	1
1.2.1 - Propriedades, Reações e Uso do DDT e Análogos .....	2
1.2.2 - DDT nos fenômenos de Transpor- te a Nível Molecular .....	6
1.2.3 - Fotodecomposição do DDT e aná- logos .....	7
1.2.4 - Degradação do DDT e Análogos..	7
1.3 - Reações de Eliminação .....	10
1.3.1 - Eliminação Concertada e não Concertada .....	10
1.3.2 - Reações de Eliminação no DDT e Análogos .....	12
1.4 - Micelas .....	15
1.4.1 - Estrutura de Micelas .....	15
1.4.2 - Modelo de ROMSTED para reações entre substratos orgânicos e íons hidrofílicos em Sistemas micelares .....	20
1.4.3 - Modelo de CHAIMOVICH-QUINA. Mo- delo de troca iônica em solu- ção.....	22
1.4.4 - Micelas nas quais o contraíon é a espécie reativa .....	28

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL .....	32
2.1 - Materiais e Métodos .....	32
2.2 - Obtenção dos dados cinéticos .....	34
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	40
3.1 - Reações na ausência de Micelas.....	40
3.2 - Efeito de Micelas Catiônicas e Fun- cionais .....	42
3.3 - Teste da teoria de troca iônica em Micelas Catiônicas .....	70
CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO .....	96
BIBLIOGRAFIA .....	97

## ÍNDICE DE FIGURAS

	p.
Figura 1 - Representação esquemática de um corte	
a) Micela lamelar de McBAIN	
b) Micela esférica de HARTLEY .....	16
Figura 2 - Corte vertical do modelo micelar proposto por MENGGER, mostrando sítios de solubilização de substâncias polares na superfície da micela e diferentes graus de penetração da água .....	19
Figura 3 - A - Dependência de $X_b$ com $K_{x/y} \cdot X_T = 10^{-3}$ M; $BY_T = 0$ . Os valores de $K_{x/y}$ são 0,10 (curva 1), 0,50 (curva 2), 2,00 (curva 3) e 10,00 (curva 4)	
B - Dependência de $X_b/X_T \cdot K_{x/y} = 0,50$ , $BY_T = 0$ . Curva 1, $X_T = 10^{-3}$ M; curva 2, $X_T = 0,020$ M.	
As linhas tracejadas indicam os valores limites a altas $C_T$ .....	26
Figura 4 - Curvas hipotéticas do comportamento de $X_b/C_D$ como função de $C_T$ . Curvas 1 - 3, $BY_T = 0$ . $X_T = 10^{-3}$ M. Os valores de $K_{x/y}$ são 0,10 (curva 1), 0,50 (curva 2) e 2,0 (curva 3). Curvas 4 - 6: $K_{x/y} = 0,50$ , $X_T = 0,020$ M. Os valores de $BY_T$ são 0 M (curva 4), $10^{-2}$ M (curva 5) e $10^{-1}$ M (curva 6) .....	27

- Figura 5 - Dependência do  $\log (k_{\psi_m}/k_2^0)$  com  $\log [X]_T$  na ausência de tampão (linhas cheias).  $K_s = 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ ,  $BY_T = 0$ . Os valores de  $C_T$  são  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  (curvas 1 - 3),  $0,04 \text{ M}$  (curvas 4 e 5) e  $0,08$  (curva 6). Os valores de  $K$  são:  $2,00$  (curva 1),  $0,50$  (curva 2 e 4) e  $0,1$  (curvas 3, 5 e 6) ..... 29
- Figura 6 - Dependência de  $k_{\psi_m}/k_{\psi_0}$  com a adição de um sal comum BY, na ausência de tampão,  $K = 0,50$ ,  $K_s = 3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ,  $X_T = 10^{-3} \text{ M}$ . Os valores de BY são  $0 \text{ M}$  (curva 1),  $10^{-2}$  (curva 2) e  $0,1 \text{ M}$  (curva 3)..... 30
- Figura 7 - Espectros de absorção no UV dos compostos: a) DDT,  $7,8 \times 10^{-4} \text{ M}$  (—) e  $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$  (---); b) DDE,  $5,3 \times 10^{-5} \text{ M}$  ..... 35
- Figura 8 - Espectros de absorção no UV em MeOH a  $25^\circ\text{C}$  dos compostos DDD (---)  $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$  e DDMU (—)  $3,8 \times 10^{-5} \text{ M}$  ..... 36
- Figura 9 - Espectros de absorção no UV em EtOH a  $25^\circ\text{C}$  dos compostos DDM (---),  $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  e DDNU (—),  $3,2 \times 10^{-5} \text{ M}$  ..... 37
- Figura 10 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a reação de desidrocloração do DDT em concentração de base  $9,75 \times 10^{-3} \text{ M}$  nas seguintes concentrações de CTABr:  $3 \times 10^{-3} \text{ M}$  (o),  $8 \times 10^{-3} \text{ M}$  ( $\Delta$ ),  $5 \times 10^{-2} \text{ M}$  ( $\square$ ) e  $0,1 \text{ M}$  ( $\bullet$ )..... 38
- Figura 11 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDT com base em função da porcentagem de etanol, a  $25^\circ\text{C}$ .. 43
- Figura 12 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDD com base em função da porcentagem de etanol, a  $25^\circ\text{C}$  .... 46
- Figura 13 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDM com base em função da porcentagem de etanol, a  $25^\circ\text{C}$  47



- Figura 14 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDT como função da concentração de CTABr a 25°C ..... 51
- Figura 15 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDD (o) e DDM ( $\Delta$ ) como função da concentração de CTABr a 25°C ..... 52
- Figura 16 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDT (o) e DDD ( $\Delta$ ) como função da concentração de CHEDAB a 25°C ..... 57
- Figura 17 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDM como função da concentração de CHEDAB a 25°C ..... 58
- Figura 18 - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDD em função da concentração de surfactante mecelizado ( $C_D$ ) para CHEDAB ( $\Delta$ ) e CTABr (o) a 25°C ..... 61
- Figura 19 - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDD em função da concentração de CTABr a 25°C ..... 62
- Figura 20 - Variação de  $C_D/k_2$  para o DDD em função da concentração de CHEDAB, a 25°C ..... 63
- Figura 21 - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDM em função da concentração de CTABr a 25°C ..... 64
- Figura 22 - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDM em função da concentração de CHEDAB a 25°C ..... 65
- Figura 23 - Gráfico do recíproco da constante de velocidade de segunda ordem experimental ( $k_{2\psi}$ ) para a desidrocloreção do DDT em função da concentração de CTABr (o) e CHEDAB ( $\Delta$ ), a 25°C ..... 66
- Figura 24 - Gráfico do recíproco da constante de segunda ordem experimental ( $k_{2\psi}$ ) para a desidrocloreção do DDD em função da concentração de CTABr (o) e CHEDAB ( $\Delta$ ) a 25°C ..... 67

- Figura 25 - Gráfico do recíproco da constante de segunda ordem experimental ( $k_{2\psi}$ ) para a desidroclo-  
ração do DDM em função da concentração de  
CTABr (o) e CHEDAB ( $\Delta$ ) a 25°C ..... 68
- Figura 26 - Variação da constante de velocidade de se-  
gunda ordem como função de concentração de  
base em CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M (o) e  $100 \times 10^{-3}$  M  
( $\Delta$ ), para a reação de desidrocloação do  
DDT, a 25°C ..... 74
- Figura 27 - Variação da constante de velocidade de pseudo  
primeira ordem como função da concentração  
de base para a reação de desidrocloação do  
DDT em CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M (o; $\square$ ) e  $100 \times 10^{-3}$  M  
( $\Delta$ ) ..... 75
- Figura 28 - Variação da constante de velocidade de se-  
gunda ordem (o) e da constante de velocidade  
de pseudo-primeira ordem ( $\Delta$ ), como função da  
concentração de base em CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M, pa-  
ra a reação de desidrocloação do DDD, a  
25°C ..... 78
- Figura 29 - Variação da constante de velocidade de  
segunda ordem (o) e da constante de velo-  
cidade de pseudo-primeira ordem ( $\Delta$ ), como  
função da concentração de base em CTABr  
 $6 \times 10^{-3}$  M, para a reação de desidrocloação  
do DDM, a 25°C ..... 79
- Figura 30 - Gráfico da constante de pseudo-primeira or-  
dem experimental para a reação de desidro-  
cloração do DDT versus concentração de  
hidróxido (o). As curvas 1, 2, 3 e 4 repre-  
sentam tentativas de ajuste dos dados expe-  
rimentais com a equação 45 e usando valores  
de  $0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $0,02 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $0,03 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
e  $0,04 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente para  $k_{2m}$  .... 83

- Figura 31 - Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de desidrocloração do DDD versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1,2,3,4 e 5 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação 45 e usando valores de  $0,001 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $0,002 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $0,003 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $0,006 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $0,01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente para  $k_{2m}$  ..... 84
- Figura 32 - Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de desidrocloração do DDM versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1, 2, 3 e 4 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação 45 e usando valores de  $1 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $4 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e  $8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  respectivamente para  $k_{2m}$  ..... 85
- Figura 33 - Valores de  $\text{OH}_b$  determinados cineticamente para a decomposição do DDT ( $\Delta$ ), do DDD ( $\square$ ) e do DDM (X).  $\text{OH}_b$  teórico (o), calculado pela equação 44 ..... 87
- Figura 34 - Determinação do valor de  $k_{2m/o}$  para a reação de decomposição do DDT, a  $25^\circ\text{C}$ , segundo a equação 48 ..... 89
- Figura 35 - Determinação do valor de  $k_{2m/o}$  para a reação de desidrocloração do DDD, a  $25^\circ\text{C}$ , segundo a equação 48 ..... 90
- Figura 36 - Determinação do valor de  $k_{2m/o}$  para a reação de desidrocloração do DDM, a  $25^\circ\text{C}$ , segundo a equação 48 ..... 91
- Figura 37 - Variação de  $k_{2m}$  com aumento da concentração de íons hidróxido para a reação de desidrocloração do DDT, a  $25^\circ\text{C}$ , CTABr =  $6 \times 10^{-3} \text{ M}$  ..... 93

Figura 38 - Variação de  $k_{2m}$  com aumento da concentração de ions hidróxido para a reação de decomposição do DDD, a  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CTABr} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$  .... 94

Figura 39 - Variação de  $k_{2m}$  com aumento da concentração de ions hidróxido para a reação de decomposição do DDM, a  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CTABr} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$  .... 95

## ÍNDICE DE TABELAS

	P.
TABELA I - Energias e entropias de ativação para as reações de desidrocloração dos derivados do DDT, DDD e DDM com NaOH em 92,6% etanol aquoso <sup>39</sup> .....	13
TABELA II - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação do DDT com KOH em diferentes misturas etanol-água .....	41
TABELA III - Constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDD com KOH em diferentes porcentagens de Etanol .....	44
TABELA IV - Constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDM com KOH em diferentes porcentagens de Etanol .....	45
TABELA V - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDT com base em presença de CTABr .....	48
TABELA VI - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTABr .....	49
TABELA VII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDM com base em presença de CTABr .....	50

TABELA VIII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CHEDAB .....	54
TABELA IX	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDD com base em presença de CHEDAB .....	55
TABELA X	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CHEDAB .....	56
TABELA XI	- Valores de $k_{2m}$ , segundo o tratamento de BEREZIN e colaboradores para as reações de desidrocloração do DDT, DDD e DDM .....	69
TABELA XII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr $6 \times 10^{-3}$ M, a $25^{\circ}\text{C}$ .....	72
TABELA XIII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr 0,1M, a $25^{\circ}\text{C}$ .....	73
TABELA XIV	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr $6 \times 10^{-3}$ M, a $25^{\circ}\text{C}$ .....	76
TABELA XV	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDM com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr $6 \times 10^{-3}$ M, a $25^{\circ}\text{C}$ .....	77

## ABSTRACT

The decomposition reactions of DDT, DDD and DDM in the presence of base were studied in different ethanol-water mixtures in order to extrapolate the rate constant in water.

The reaction of these compounds were studied in the presence of cationic and functional surfactants. Hexadecyl-dimethyl-2-hydroxyethyl ammonium bromide (CHEDAB) is some 10-times more effective as catalyst than hexadecyl-trimethyl ammonium bromide (CTABr) and in relation with water the catalytic factors were 1770, 1048 and 818 for DDT, DDD and DDM respectively. According to Berezin and Martinek treatment the catalysis observed is mainly due to an increase in the concentration of the reagents in the micellar phase, in fact the rate constant in the micellar phase, for CHEDAB, is 10, 3 and 2-fold greater than in water for DDT, DDD and DDM respectively.

In the dehydrochlorination of DDT, DDD and DDM at different base concentration, in the presence of  $6,0 \times 10^{-3}$  M CTABr it was found that the second order rate constant does not change with base concentrations smaller than  $10^{-2}$  M. Above this concentration and up to approximately 1,0 M base, the linear behavior is broken and values in the ranges of  $6,65 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  to  $2,68 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  for DDT,  $6,70 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  to  $2,25 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  for DDD and  $6,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  to  $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  for DDM are found. For the decomposition reactions of DDT, DDD and DDM, at different base concentrations, in 0,1 M CTABr,

it was observed that the second order rate constant does not change.



## RESUMO

As reações de decomposição do DDT, DDD e DDM em meio básico foram estudadas em diferentes porcentagens álcool-água para a extrapolação da constante de velocidade da reação em meio aquoso.

As reações destes compostos foram estudadas em presença de surfactante catiônico e funcional. O brometo de hexadecildimetil-2-hidroxiethylamônio (CHEDAB) catalisa as reações na ordem de 10 vezes mais que o brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr) e em relação à reação em água, os fatores catalíticos são 1770, 1040 e 818 para o DDT, DDD e DDM respectivamente. Pelo tratamento de BEREZIN e MARTINEK verificamos que este efeito catalítico observado na velocidade da reação, se deve provavelmente ao aumento da concentração dos reagentes na fase micelar, pois encontramos pelo cálculo da constante de velocidade na fase micelar uma catálise por CHEDAB de 10, 3 e 2 vezes para o DDT, DDD e DDM respectivamente. Para o CTABr encontramos uma catálise de 2 vezes para o DDT e inibição de 1,5 vezes para o DDD e de 5 vezes para o DDM.

Para as reações de desidrocloração do DDT, DDD e DDM em diferentes concentrações de base, em presença de CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M, encontramos que a constante de velocidade de segunda ordem não sofre variação em concentrações de base menores ou iguais a  $10^{-2}$  M. Em concentrações acima desta especificada, até aproximadamente 1,0 M base o comportamento linear observado deixa de existir e encontramos valores que variam de  $6,65 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $2,68 \times$

$10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o DDT,  $6,70 \times 10^{-2}$  a  $2,25 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para DDD e  $6,5 \times 10^{-3}$  a  $2,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para o DDM. Para as reações de decomposição do DDT, DDD e DDM em diferentes concentrações de base, em CTABr 0,1 M, observamos que a constante de velocidade de segunda ordem é praticamente constante.

## ABREVIATURAS

- DDT = 1,1,1-tricloro-2,2-*bis*(*p*-clorofenil) etano
- DDD = 1,1-dicloro-2,2-*bis* (*p*-clorofenil) etano
- DDM = 1-cloro-2,2-*bis* (*p*-clorofenil) etano
- DDE = 1,1-dicloro-2,2-*bis* (*p*-clorofenil) etileno
- DDMU = 1-cloro-2,2-*bis* (*p*-clorofenil) etileno
- DDNU = 1,1-*bis* (*p*-clorofenil) etileno
- DBP = 4,4'-diclorobenzofenona
- DDEO = Óxido de 1,1-dicloro-2,2-*bis* (4-clorofenil) etileno
- DCBF = 4,4'-diclorobifenil
- C.M.C. = concentração micelar crítica
- N.A. = número de agregação
- SDS = dodecil sulfato de sódio
- $K_s$  = constante de ligação
- $K_{x/y}$  = constante de seletividade
- $k_2$  = constante de velocidade de segunda ordem
- $k_{\psi_m}$  = constante de velocidade experimental em soluções micelares
- $k_{\psi_0}$  = constante de velocidade experimental em solução aquosa
- $k_{2m}$  = constante de segunda ordem na fase micelar
- $k_2^0$  = constante de segunda ordem na fase aquosa

$k_{2\psi}$  = constante de velocidade de segunda ordem experimental

$k_{2m/o}$  = constante de velocidade de segunda ordem na interface micela/solvente

$C_T$  = concentração total de surfactante

$C_D$  = concentração de surfactante micelizado

CTABr = brometo de hexadeciltrimetilamônio

CHEDAB = brometo de hexadecildimetil-2-hidroxi-etilamônio

CTAOH = hidróxido de hexadeciltrimetilamônio

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

### 1.1 - Objetivos

O principal objetivo desta dissertação é estudar o efeito de micelas catiônicas e funcionais na solubilização e degradação de DDT e compostos relacionados. Descrever-se-á o comportamento dos diferentes modelos de catálise micelar a altas concentrações de base, buscando-se avaliar os limites de validade dos modelos propostos em face à reação de desidrocloração deste tipo de composto.

Afim de permitir um melhor entendimento do nosso trabalho far-se-á uma breve introdução dos seguintes tópicos:

- I - Pesticidas
- II - Reações de Eliminação
- III - Propriedades de Micelas.

### 1.2 - Pesticidas

Pesticidas por muitos anos têm sido um importante meio para controlar as pestes que afligem o homem, seus animais e colheitas. É consenso geral de que com o aprofundamento mundial da crise de alimentos, pesticidas quími-

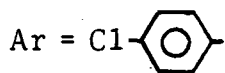
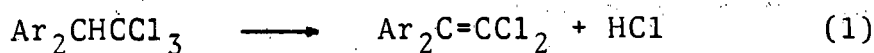
cos para controle das pestes podem continuar a serem vitais na produção de alimentos. Isto não pode minimizar outros avanços não químicos ou integrados, mas antes reconhecer que os pesticidas químicos são em muitos instantes nossa última ferramenta defensiva. Contudo, apesar do uso benéfico de pesticidas químicos, eles apresentam uma série de problemas. As propriedades físico-químicas da substância juntamente com os processos de transporte ambiental resultam, numa quantidade de pesticidas químicos que se movem para qualquer parte no meio ambiente<sup>1</sup>.

Este fato explica porque muitos pesquisadores têm encontrado traços de DDT e outros organoclorados na chuva, em pássaros, em peixes e em outros animais, e também na neve. Esta contaminação global ocorre porque os mesmos são volatilizados à atmosfera e depositados com chuva<sup>2</sup>. O aumento do nível de contaminação do meio ambiente pelos pesticidas tem sido mostrado como tendo poder de afetar organismos vivos, e de reduzir a eficiência do fitoplâncton em recarregar a atmosfera com oxigênio. O conhecimento da dinâmica dos pesticidas pode ser um ponto de aperfeiçoamento para nossa tecnologia e uso destes compostos<sup>1</sup>, pois este progresso contínuo é de vital importância para o homem, sua produção de alimentos e saúde.

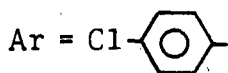
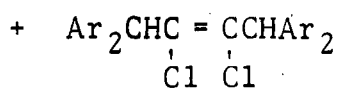
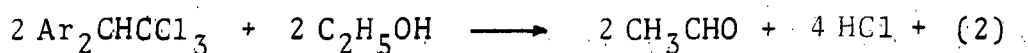
### 1.2.1 - Propriedades, Reações e Uso do DDT e Análogos

O DDT e análogos ocuparam o primeiro lugar em escala de produção e uso entre agentes químicos para controle de insetos nocivos e receberam largo uso na agricultura e saúde pública. O DDT é uma substância branca cristalina, ponto de fusão: 108,5°C - 109°C, ponto de ebulição: 185°C a 1 mmHg (decomposição parcial). O DDT é produzido como uma mistura de isômeros, sendo que o 4,4'-DDT possui maior atividade como inseticida que o 2,4'-DDT. Industrialmente o método mais usado na síntese do DDT é a condensação de cloral com clorobenzeno na presença de ácido sulfúrico concentrado. As propriedades químicas do DDT são determinadas

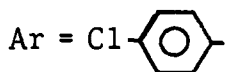
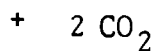
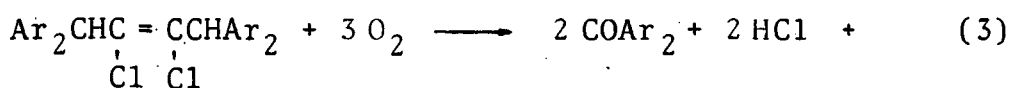
pela presença dos anéis aromáticos e do grupo triclorometila. O 4,4'-DDT puro é termicamente estável, sua decomposição começa acima de 195°C e procede conforme a equação (1)<sup>3</sup>



Quando o DDT se decompõe por influência da luz solar em solução alcoólica temos: |equação (2)|



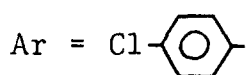
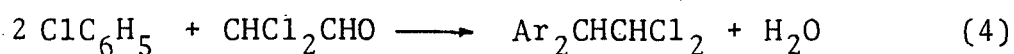
Na presença de oxigênio do ar o processo vai mais adiante e a 4,4'-diclorobenzofenona (DBP) é obtida: |equação (3)|



Aparentemente, um processo similar pode ocorrer "in vivo" nas plantas<sup>3</sup>.

A substituição de um cloro por hidrogênio no grupo triclorometila (transformação de DDT em DDD), reduz a atividade inseticida de 2-4 vezes, e a toxicidade (para animais) de 5-15 vezes. Quando um segundo átomo de cloro é substituído por hidrogênio (transformação de DDD em DDM), um decréscimo de 5 vezes em toxicidade (para animais) é observado e a atividade como inseticida decresce de 5 a 50 vezes. O composto 1,1-bis (p-clorofenil) etano não tem efeito como insetici-

da, mas é ativo como acaricida. Um grande número de análogos e homólogos do DDT tem sido estudado e encontrado uso prático, dentre os quais temos o DDD, também conhecido como TDE (Tetraclorodifenil etano), que forma cristais brancos de ponto de fusão 112°C. O 2,4'-DDD tem mostrado promissores resultados no tratamento médico de tumores malignos das glândulas adrenais<sup>4</sup>. O DDD é um dos metabólitos do DDT, sendo produzido industrialmente pela condensação do clorobenzeno com dicloroacetaldeído, | equação (4) | :



Sua toxicidade é baixa para vertebrados e sua DL<sub>50</sub> para ratos é de 3400 mg/kg peso, enquanto que a toxicidade do DDT para ratos e coelhos está na faixa de 100 - 400 mg/kg peso.

Devido a sua baixa pressão de vapor, 1,9 x 10<sup>-7</sup> mmHg a 20°C<sup>3</sup>, 3 x 10<sup>-7</sup> mmHg a 25°C<sup>5</sup>, o DDT apresenta uma evaporação lenta de superfícies aquosas<sup>6</sup> para a atmosfera onde difusão e reações fotoquímicas determinam largamente seu destino. Sua baixa pressão de vapor, estabilidade química e relativa insensibilidade a luz são fatores que determinam sua alta persistência em superfícies. A classe dos organoclorados apresenta forte caráter hidrofóbico, e o DDT seu membro mais importante, apresenta baixa solubilidade em água, 0,2 ppb<sup>7</sup> a 1,2 ppb<sup>8</sup> (3,4 x 10<sup>-10</sup> M) a 25°C encontrado por ultracentrifugação de solução de C<sup>14</sup> - DDT. Assim, o DDT e análogos são realmente adsorvidos em diversos tipos de materiais e solos, sendo que a adsorção do DDT em uma grande variedade de superfícies tem sido descrita<sup>9</sup>.

WERSHAW e outros<sup>10</sup> sugerem que o humato de sódio, o maior constituinte orgânico natural do solo, abaixa a tensão superficial da água à semelhança do dodecil sulfato de sódio, sugerindo que o humato de sódio pode ajudar a solubilizar compostos que são altamente insolúveis em H<sub>2</sub>O. Testes com DDT mostram que uma solução contendo 0,5 % de humato de



sódio aumenta em aproximadamente 20 vezes a solubilidade deste composto em água. O DDT, como seria esperado, possui um alto coeficiente de partição óleo-água e solo orgânico-água<sup>11</sup>

DDT	n-octanol - H <sub>2</sub> O	solo orgânico - H <sub>2</sub> O
	370.000	131000 a 355000

Os pesticidas exibem uma faixa extensa de períodos de degradação, que pode ser de poucas semanas para organofosforados e de alguns anos para hidrocarbonetos clorados tal como DDT<sup>12</sup>.

HAMAKER e THOMPSON<sup>13</sup> analisaram o efeito de pH na adsorção de materiais, e para o DDT não observaram efeito de pH na adsorção. KENAGA<sup>14</sup> concluiu que os metabólitos principais do DDT no meio ambiente são o DDD, que é 3 a 4 vezes mais solúvel em água, e o DDE, que possui uma mobilidade no ar muito maior. Tanto o DDD como o DDE aparecem como sendo tão ou mais persistentes do que o DDT. Tal como se espera em função da solubilidade, DDT, DDD e DDE acumulam-se em tecidos gordurosos em animais<sup>14</sup>.

LAUGER e outros<sup>15</sup> demonstraram a forte afinidade do DDT por colesterol, o qual é comum em membranas de tecidos nervosos, e especularam que esta combinação com alguma célula nervosa lipóide pode causar "um estado de excitabilidade".

Um dos caminhos para se obter uma alta concentração efetiva de DDT ( $10^{-2}$  M) em água, para estudos biológicos, é a solubilização utilizando uma lipoproteína de gema de ovo<sup>16</sup>. A liposolubilidade do DDT e a presença de lipóides nas células epidérmicas são geralmente supostos como sendo responsáveis pela sua rápida penetração<sup>17</sup>. Portanto, o DDT é um inseticida que atua principalmente por contato, e a toxicidade crônica reside em sua liposolubilidade que condiciona uma retenção no organismo. Contrações musculares e crises epiléticas são fenômenos observados pela afinidade

do DDT e análogos com membranas do tecido nervoso, ricos em gordura. Esta mesma liposolubilidade faz com que o leite, a manteiga e os ovos sejam facilmente contaminados.<sup>18</sup>

O DDT mostra um coeficiente de temperatura negativo para a sua atividade, em contraste, usualmente mostra um coeficiente de temperatura positivo em reações químicas.<sup>19</sup>

### 1.2.2 - DDT nos Fenômenos de Transporte a Nível Molecular

DDT e análogos podem influir no equilíbrio  $\text{Na}^+ - \text{K}^+$  das membranas. Estudos fisiológicos sugerem que a ação do DDT seja por uma interferência com o mecanismo de transporte de íons através da membrana. DDT e análogos interagem com fosfolipídios modificando as interações intermoleculares entre fosfolipídios, resultando numa mudança da fluidez da membrana. Segundo HAQUE e TINSLEY<sup>20</sup>, complexos entre DDT e lecitina são formados, sendo que a interação pesticida-fosfolipídio pode resultar numa mudança das propriedades da membrana, devido a interferência do pesticida no empacotamento das cadeias de hidrocarbonetos.

A técnica de espectroscopia de fluorescência<sup>21</sup> forneceu um meio para medir as velocidades de movimento de provas fluorescentes em vários meios. Verificou-se que o DDT não afeta a fluidez no interior dessas membranas, mas observou-se que DDT a uma concentração de  $3 \times 10^{-6}$  M desloca quase metade da prova fluorescente para a membrana. Há, portanto, possibilidade de que o DDT possa interferir com o transporte de íons nas membranas pelo deslocamento competitivo ou interferência com moléculas envolvidas no processo de transporte. Nestes termos, considera-se que o DDT pode ser uma ferramenta valiosa na exploração do processo de transporte e novos caminhos dentro dos quais a modulação do fenômeno de transporte pode ser explicada<sup>2</sup>.

### 1.2.3 - Fotodecomposição do DDT e Análogos

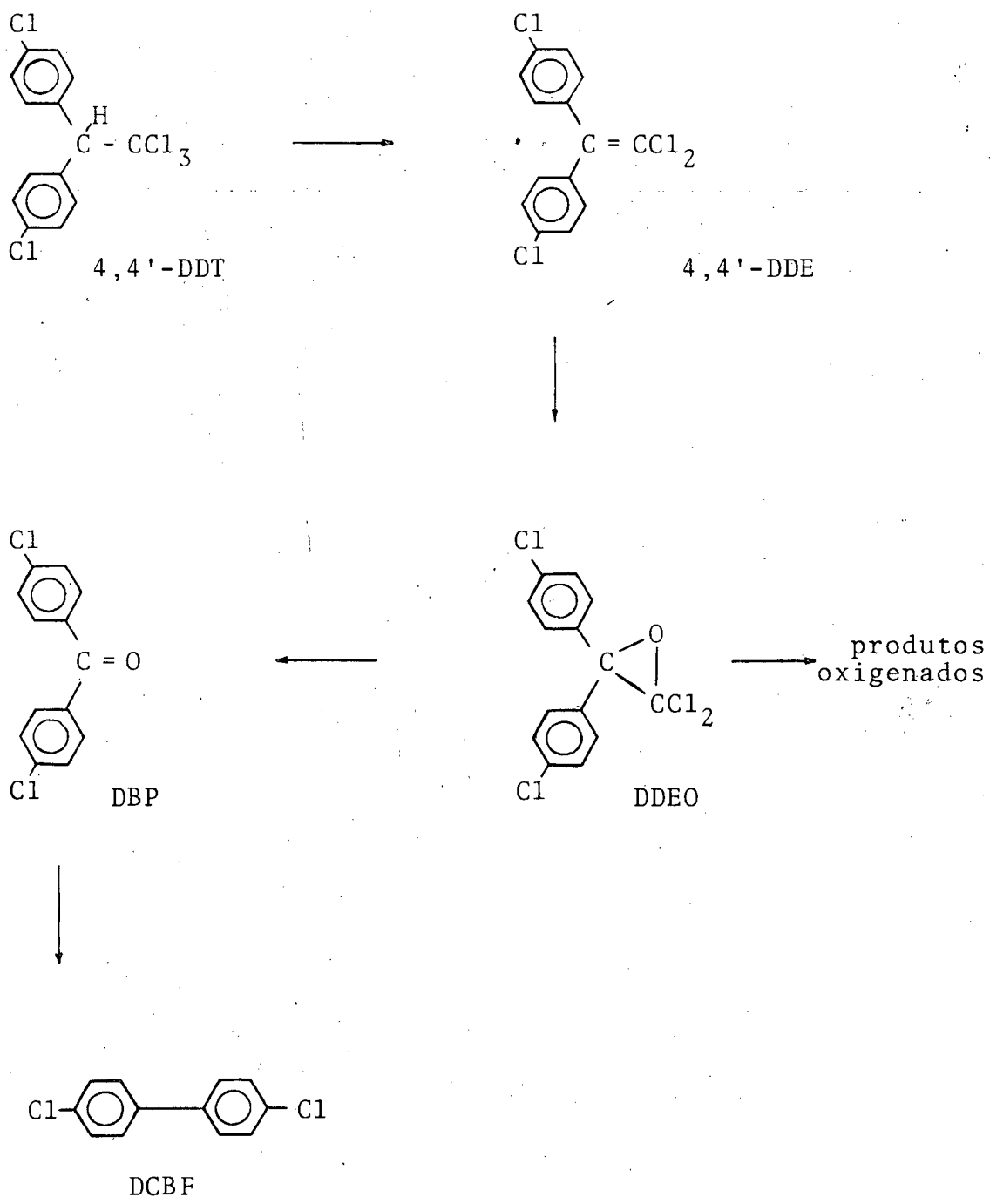
Foto-oxidações podem ocorrer na atmosfera devido a presença de luz solar e abundância de oxidantes e superfícies catalíticas<sup>22</sup>.

O esquema 1 descreve a fotoquímica da fase vapor do 4,4'-DDT<sup>23</sup> e o mecanismo para a formação da 4,4'-diclorobenzofenona (DBP). A reação inicial, desidrocloração para 4,4'-DDE indica que o DDE é um intermediário na fotodecomposição do DDT. O passo seguinte é a foto-epoxidação do DDE para produzir óxido de 1,1-dicloro-2,2-bis-(4-clorofenil)-etileno (DDEO)<sup>24</sup>. Ainda que este intermediário (DDEO) não tenha sido isolado, ele é um intermediário razoável para a formação de DBP, já que rearranjos de epóxidos dão produtos análogos ao DBP<sup>24</sup>. A irradiação de DBP em fase vapor resulta em uma lenta decarbonilação para formar diclorobifenil (DCBF), o qual é estável à irradiação em fase vapor; portanto o DCBF representa o produto final estável da fotodecomposição do DDT.

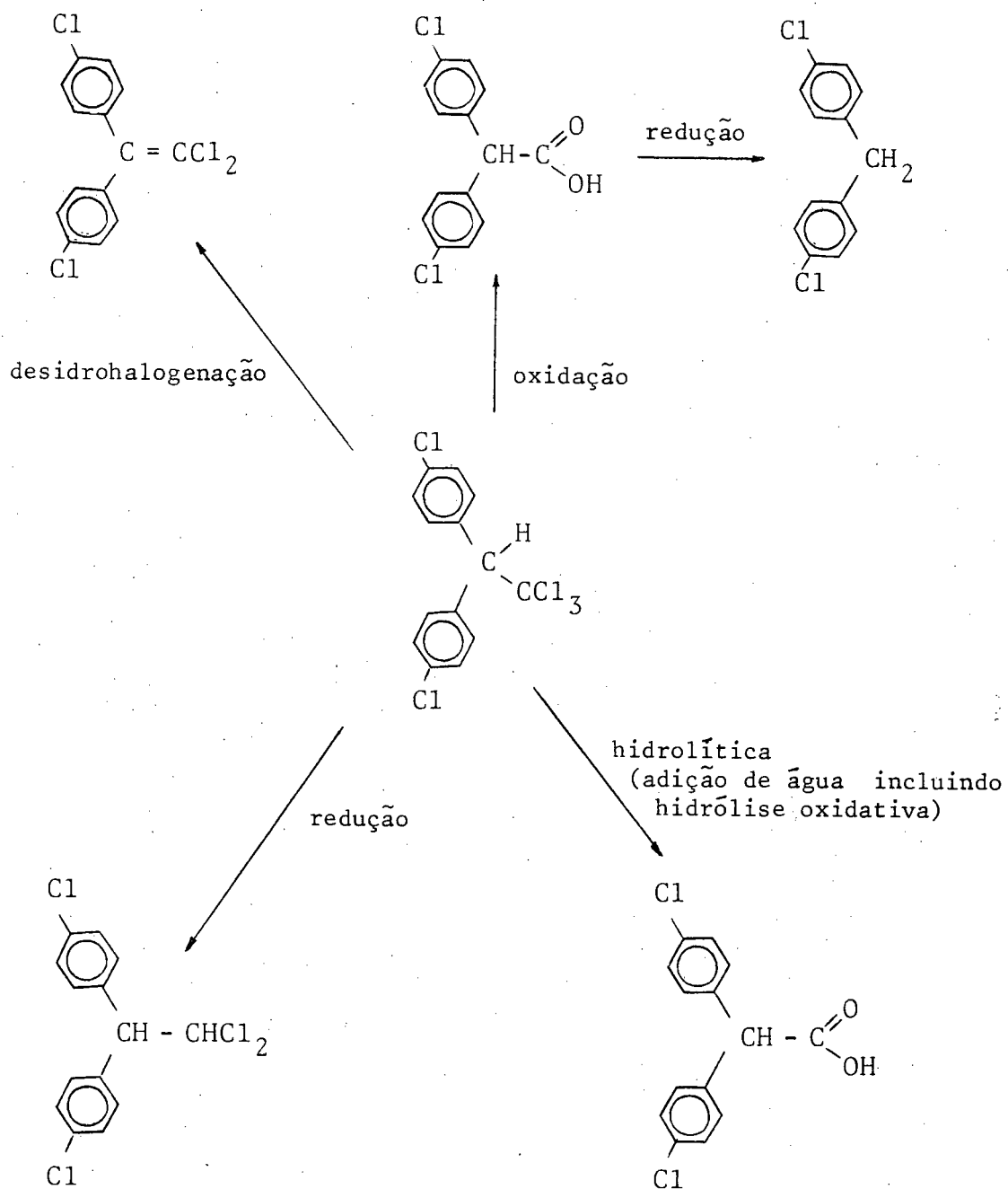
### 1.2.4 - Degradação do DDT e Análogos

Interessante, mas não surpreendente, é que todas as transformações de pesticidas em solos ou em plantas são explicadas por reações oxidativas, redutivas, hidrolíticas e conjugativas, as quais são reações fundamentais a todo sistema biológico<sup>25</sup> (Esquema 2). Os pesticidas são geralmente eliminados como tal ou após conjugação com um carboidrato, aminoácido ou lipídeo. Em geral, os produtos de degradação para serem eliminados, devem ser mais polares que o pesticida original, a fim de aumentar sua solubilidade em água.

Vários esquemas possíveis para a degradação de pesticida têm sido propostos<sup>26,27</sup>, e foram exaustivamente descritos na literatura<sup>28, 29, 30, 31</sup>.



ESQUEMA 1 - Transformação fotoquímica do 4,4'-DDT em vapor.

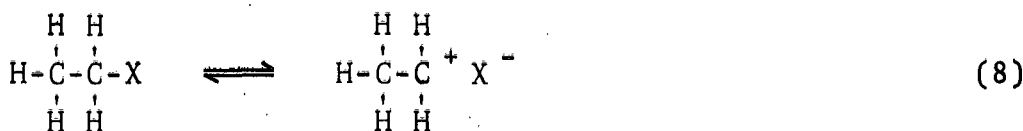
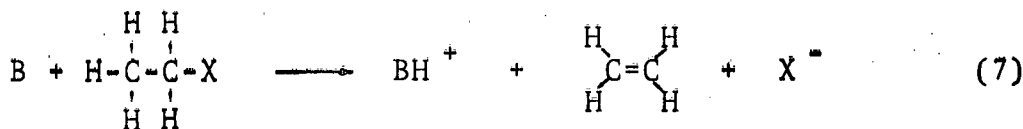
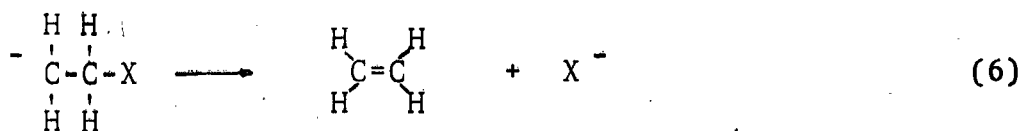
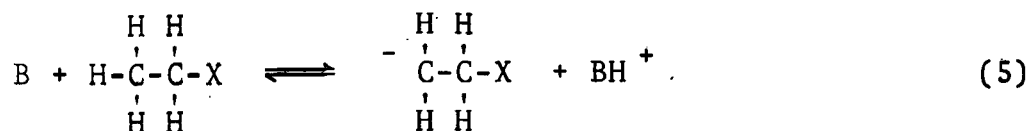


ESQUEMA 2 - Tipos de transformação de pesticidas em solo e ou planta<sup>25</sup>.

### 1.3 - Reações de Eliminação

#### 1.3.1 - Eliminação Concertada e Não Concertada

Três mecanismos de reações de eliminação particularmente difíceis de distinguir são: a) o mecanismo carbânio irreversível (E1cB)<sub>I</sub>, equações 5 e 6; b) o mecanismo E2, equação 7; e o mecanismo (E2)<sub>pi</sub> ou par iônico, equações 8 e 9.



Os mecanismos E1cB e (E2)<sub>pi</sub> onde o primeiro e o segundo passo acontecem e prosseguem a velocidades comparáveis, mostram muitas das características do mecanismo E2. O mecanismo E2 segundo a definição clássica proposta por HANHARDT e INGOLD em 1927<sup>32</sup> é: "Um processo de um estágio

no qual a base ataca o hidrogênio beta ( $H\beta$ ) e remove-o, ao mesmo tempo que a ligação alfa ( $\alpha$ ) C-X é rompida e a dupla ligação carbono-carbono (C=C) é formada". A reação não precisa ser sincronizada. Vários autores têm apontado que o rompimento C-X pode ocorrer antes da transferência de hidrogênio ou vice-versa no estado de transição<sup>32, 33, 34</sup>. Este conceito conhecido como "Teoria do Estado de Transição Variável" mostra que semelhante flexibilidade nos processos concertados pode obviamente mascarar certas características do processo  $ElcB$  num extremo, e do  $(E2)_{pi}$  no outro.

LOWE<sup>35</sup> mostrou que não há inconsistência em definir como concertada uma reação com intermediário, considerando que duas ou mais ligações estão sofrendo mudanças na etapa determinante da reação, de formação do estado de transição. Alguns intermediários mais ou menos prováveis que podemos encontrar nas reações  $E2$  incluem complexos iônicos ou ligações de hidrogênio entre base e substrato e pares iônicos com caráter covalente parcial. Estes intermediários são irrelevantes para a cinética e velocidade dos processos gerais. Todas as características de uma reação de eliminação que costumamos tentar explicar em termos de um mecanismo, tais como reatividades relativas com diferentes substratos, bases ou solventes, a competição entre eliminação *sin* e *anti* e efeitos de orientação pode ser discutida sem referência ao possível intermediário desta espécie<sup>36, 37</sup>.

Para o caminho concertado ser utilizado, deve ter mais baixa energia, e por isso mais rápido, do que o possível caminho passo a passo, para este critério experimental devemos ser capazes de estimar a velocidade do passo lento no processo não concertado, comparando-a com a velocidade observada. Para distinguir entre o  $(ElcB)_I$  e  $E2$ , devemos estimar a velocidade da transferência do próton simples que constitui o passo lento para o primeiro. Métodos para se fazer isto tem sido descritos<sup>38</sup>.

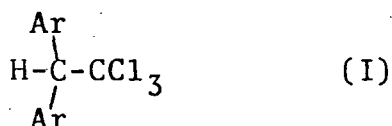
Se a reação não mostrar evidências de que ambas as ligações  $\beta$  C-H e  $\alpha$  C-X são rompidas no estado de transi-

ção, para se distinguir um processo E2 de um processo em etapas no qual os dois passos acontecem com velocidades comparáveis, usualmente pode-se fazer a variação apropriada no substrato ou nas condições da reação. Na reação ElcB, por exemplo, uma base forte pode acelerar a remoção do próton (Equação 5) mas não afeta a decomposição do carbânio (Equação 6) enquanto um péssimo grupo de saída retarda a decomposição do carbânio mas tem pequeno efeito sobre a remoção do próton. Similarmente, o passo remoção do próton (Equação 9) do mecanismo (E2)<sub>pi</sub> pode ser acelerado por uma base forte, mas a ionização do substrato (Equação 8) pode não ser afetada.

### 1.3.2 - Reações de Eliminação no DDT e Análogos

Uma reação conhecida do DDT, DDD e DDM é a desidrocloração para produzir DDE, DDMU e DDNU respectivamente. A velocidade de desidrocloração decresce do DDT para DDD para DDM<sup>39</sup>. Este decréscimo é analisado por CRISTOL e outros<sup>39</sup> baseado nas energias de ativação e entropia de ativação (Tabela I).

As reações de eliminação do DDT e compostos relacionados (I) são casos próximos da linha divisória entre E2 e (ElcB)<sub>I</sub>.



Os grupos beta arila ativam o hidrogênio beta, sendo que substituintes halogênios alfa dificultam a remoção do íon haleto<sup>40</sup>. Ambos fatores favorecem um mecanismo do tipo ElcB. Porém o DDT foi considerado por algum tempo como reagindo via mecanismo E2<sup>41</sup>. Considerando que em suas reações com hidróxido em 92,6% etanol para uma série de derivados do tipo I tem-se um  $\rho = +2,4$ <sup>39</sup> ( $\rho = +4$  a  $+5$  esperado para a simples remoção do próton<sup>34</sup>), McLENNAN e



TABELA I - Energias e entropias de ativação para as reações de desidrocloração dos derivados do DDT, DDD e DDM com NaOH em 92,6% etanol aquoso<sup>39</sup>.

Para Substituinte	Composto	Ea, Kcal . mol <sup>-1</sup>	$\Delta E_a$ (a)	$\Delta S_{30^\circ}$ cal. grau <sup>-1</sup> . mol <sup>-1</sup>	$\Delta \Delta S_{30^\circ}$ (b)
CH <sub>3</sub> O	DDT	21,4	1,6	- 6,1	3,6
CH <sub>3</sub> O	DDD	23,0		- 2,5	
CH <sub>3</sub>	DDT	21,0	1,3	- 7,1	2,7
CH <sub>3</sub>	DDD	22,3		- 4,4	
H	DDT	20,5	1,4	- 6,5	2,9
H	DDD	21,9		- 3,4	
F	DDT	19,8	1,8	- 4,6	3,3
F	DDD	21,6		- 1,3	
Cl	DDT	18,3		- 5,5	
Cl	DDD	20,1	1,8	- 2,3	3,2
Cl	DDM	20,2	0,1 <sup>(c)</sup>	- 5,8	- 3,5 <sup>(d)</sup>
Br	DDT	18,8		- 3,0	
Br	DDD	20,6	1,8	0,0	3,0
Br	DDM	20,2	- 0,4 <sup>(c)</sup>	- 5,0	- 5,0 <sup>(d)</sup>

(a) Diferenças na energia de ativação entre os compostos do DDD e DDT.

(b) Diferenças na entropia de ativação entre os compostos DDD e DDT.

(c) Diferenças na energia de ativação entre os compostos DDM e DDD.

(d) Diferenças na entropia de ativação dos compostos DDM e DDD.

WONG<sup>42, 43</sup> apresentam evidências apontando o mecanismo (ElcB)<sub>I</sub>. Utilizando a sugestão de BELL e GOODALL<sup>44</sup> de que o próton pode ser "METADE TRANSFERIDO" durante o estado de transição, e que o efeito isotópico ( $k_H/k_D$ ) é máximo quando o substrato e o ácido conjugado da base que ataca tem valores iguais de pKa, eles determinaram o efeito isotópico da reação do DDT com várias bases em etanol e encontraram o máximo para o fenóxido, o que sugere um pKa de 16 para o DDT. Cálculos teóricos a partir do difenilmetano ( $Ar_2CH_2$ ) indicam um pKa de 17 para o DDT, portanto o DDT não é mais ácido do que o esperado. Estas observações indicam claramente pequena ou nenhuma força direcional própria da quebra C-Cl na eliminação do DDT e, fortemente sugere o mecanismo (ElcB)<sub>I</sub>. O valor de  $\rho = + 2,4$  é pequeno para processos envolvendo carbânio e também pequeno comparado com valores observados para alguns derivados haletos de 2-ariletila<sup>34</sup>, para os quais há fortes evidências do mecanismo E2. Espera-se para reações que formam íons carbânio um grande valor da constante de reação ( $\rho$ ), maior do que para processos concertados. McLENNAN e WONG<sup>42, 43</sup> argumentam que o átomo de cloro alfa ajuda a dissipar parte da carga negativa no átomo de carbono beta, resultando assim um  $\rho$  menor que o esperado.

Composto do tipo DDT que reagem via mecanismo (ElcB)<sub>I</sub> com bases fracas em dimetilformamida tem valores de  $\rho$  substancialmente menor do que  $+ 2,4$ <sup>45</sup>, enquanto que a reação de DDD com metóxido em metanol elimina mais rápido do que o esperado em função do pKa estimado<sup>46</sup>, isto sugere que o DDD pode possivelmente evitar o mecanismo ElcB para desidrocloração e em vez de, eliminar primeiramente via uma rota E2 concertada<sup>46</sup>. Como vimos, variação em ambos, estrutura do substrato e condição de reação, são capazes de deslocar o mecanismo de (ElcB)<sub>I</sub> para E2<sup>47</sup>.

## 1.4 - Micelas

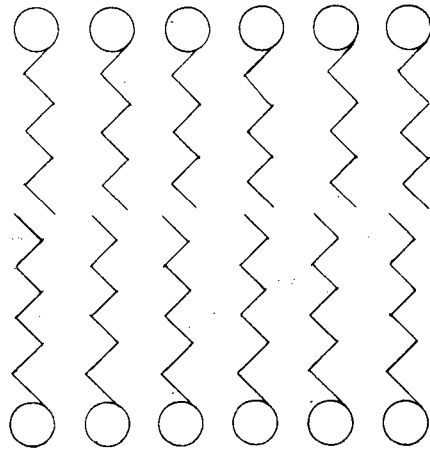
### 1.4.1 - Estrutura de Micelas

A importância das micelas evidencia-se ao se considerar o elevado número de publicações e o interesse de cientistas de diversas especialidades. Apesar do grande número de publicações, ainda não se resolveram completamente as questões relativas à forma da micela, penetração de água, aspereza da superfície, sítios de adsorção, viscosidade interior, conformação da cadeia, número de agregação e ligação do contra-íon.

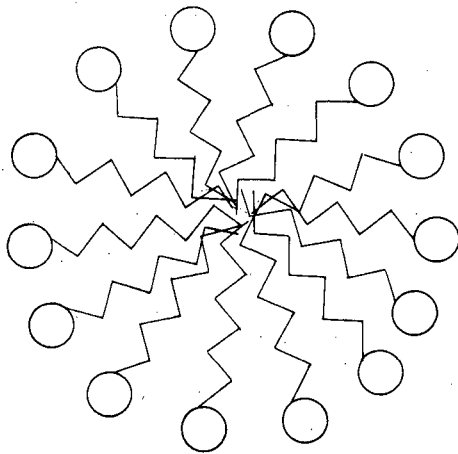
Em décadas passadas, McBAIN ponderou o fato de que surfactantes (moléculas possuindo uma "cabeça iônica" acoplada a uma longa cauda parafínica) tem um comportamento anômalo a água<sup>48</sup>: embora atuando como um eletrólito normal abaixo de uma bem definida concentração, acima desta concentração mudanças abruptas tomam lugar em muitas propriedades da solução. McBAIN assinalou este comportamento, explicando-o pela agregação do surfactante acima de uma concentração micelar crítica (C.M.C.). O conceito uniforme da abrupta C.M.C., abaixo da qual, surfactantes são monoméricos é uma simplificação excessiva da situação<sup>49</sup>. Em concentrações maiores do que C.M.C., as micelas aumentam rapidamente de tamanho e ultimamente podem produzir fases líquidas cristalinas<sup>50</sup>. Dados de raios-X<sup>51</sup> suportaram a estrutura lamelar de micela<sup>52</sup> consistindo, segundo McBAIN<sup>53</sup>, de "dupla camada de moléculas de sabão colocadas cauda a cauda e lado a lado" (Figura 1).

Devido ao trabalho de HARTLEY e outros, esta imagem foi abandonada em favor de uma micela esférica<sup>54, 55</sup> (Figura 1), na qual uma blindagem de íons hidratados (camada de Stern) rodeiam um centro de natureza não polar.

Há vários fatores a considerar: a) Uma reinterpretação dos dados de raios-X<sup>56</sup> não demandam uma estrutura micelar como a proposta por McBAIN; b) A C.M.C. depende



a)



b)

Figura 1 - Representação esquemática de um corte na  
a) Micela lamelar de McBAIN  
b) Micela esférica de HARTLEY.

muito mais do comprimento da cadeia da cauda do surfactante do que da natureza da cabeça iônica<sup>57</sup>; c) Dupla camada expõe muito mais hidrocarboneto à água externa que a micela esférica; d) Sedimentação, difusão e espalhamento de luz indicam forma de micela esférica ou elipsoidal<sup>58</sup>; e) Micelas são conhecidas como tendo números de agregação fixos<sup>56</sup>; f) As micelas esféricas ou elipsoidal persistem, também em parte, devido às facilidades com as quais essas formas se adaptam a cálculos teóricos. A micela esférica-elipsoidal de HARTLEY é geralmente considerada válida<sup>57, 59</sup>, mas na literatura encontramos controvérsias quanto a esta estrutura micelar<sup>60, 61</sup>.

Assim, PHILIPPOFF<sup>60</sup> encontrou que micelas consistem de duplas camadas parcialmente hidratadas e ionizadas. DEBYE acha que em solução de baixa força iônica os surfactantes formam duplas camadas cilíndricas<sup>61</sup>.

As dificuldades em achar um modelo micelar satisfatório origina-se não só da pequena quantidade de dados experimentais, mas também das conflitantes conclusões baseadas nesses dados. O interior das micelas é de natureza líquida, porém, menos fluído do que solventes hidrocarbonetos de similar comprimento de cadeia. Penetração de água dentro das micelas, importante matéria na estrutura micelar é controvertida. Num extremo o modelo de "recife": a água não penetra além do grupo de cabeça iônico. STIGTER, o proponente desse modelo<sup>62</sup>, acha que todos os metilenos da cauda exibem uma constante dielétrica de dois. No outro extremo, encontramos o modelo de "fiorde" no qual a água percola intimamente ao centro da micela<sup>63, 64</sup>.

Uma propriedade das micelas, que sobressai sobre todas as outras em importância é a solubilização de compostos orgânicos em água. O benzeno se dissolve em solução de dodecil sulfato de sódio (SDS) à uma extensão de 0,90 Mol por Mol de surfactante. A dificuldade em encontrar uma informação definitiva sobre microambiente micelar, resulta da comparação direta dos dados obtidos no interior micelar com dados similares em misturas de solventes. MENGER demonstra que isto representa uma simplificação, pois substân-

cias solubilizadas são distribuídas entre muitos sítios micelares de variadas características.

O número de agregação (N.A.) revela seu principal uso em informação sobre empacotamento micelar. Aqui também uma corrente de dúvidas obscurecem a situação<sup>65</sup>. O número de agregação depende da força iônica, e para o SDS aumenta de 95 a 117 e 132 com o aumento da concentração de cloreto de sódio de 0,00 para 0,10 para 0,40 M<sup>66</sup>. Dependendo do comprimento da cadeia do surfactante um monômero permanece na micela entre  $10^{-3}$  a  $10^{-8}$  segundos<sup>59</sup>.

O modelo de estrutura micelar proposto por MENGER<sup>67</sup>, consiste em um núcleo que compreende somente uma fração do volume total da micela (15-20% dependendo da fronteira), de onde a água está excluída. Em continuação existe um domínio de hidrocarboneto mais água, com a proporção de água aumentando perto da cabeça iônica. Segundo o modelo de MENGER, a importante camada de Stern<sup>59</sup> não deve ser realmente chamada de "camada", mas, o melhor nome deve ser "região de Stern". A região de Stern penetra efetivamente dentro da micela e ocupa uma grande proporção do volume micelar. A superfície da micela é áspera, com protuberâncias e buracos que podem acomodar diferentes substratos. Este modelo concorda com a habilidade das micelas de acomodar surfactantes adicionais quando a força iônica aumenta, e prediz profunda penetração de água dentro da micela. Recente trabalho com ressonância magnética nuclear (RMN) suporta esta conclusão<sup>68</sup> e mostra que outros parâmetros, além da polaridade, podem do mesmo modo variar com a distância do centro da micela e a questão de por que muitos compostos insolúveis em água aparecem perto da superfície micelar<sup>69</sup> (Figura 2).

No modelo de HARTLEY o grupo de cabeça aparece dentro de uma blindagem aquosa de alta força iônica; em conformidade, a região de Stern pode parecer com uma solução salina concentrada. No modelo de MENGER a cabeça é imersa dentro de uma mistura peculiar de água, íons e hidrocarbonetos.

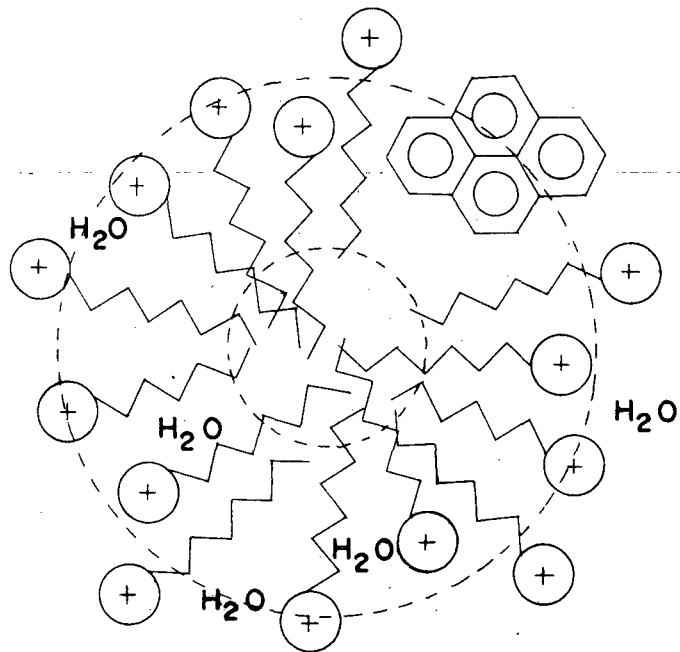


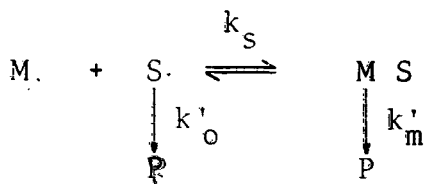
Figura 2 - Corte vertical do modelo micelar proposto por MENGINER, mostrando sítios de solubilização de substâncias polares na superfície da micela e diferentes graus de penetração da água.

O modelo "agregado poroso" de Menger pode ser considerado um modelo plausível, consistente com muitos dados, e é formalmente idêntico ao modelo proposto por ANIANSSON, baseado em cálculos teóricos<sup>70</sup>.

Os modelos descritos em continuação são incluídos nesta introdução por serem indispensáveis para o tratamento cinético dos dados. Uma comparação entre os modelos de CHAIMOVICH-QUINA, ROMSTED e outros já foi apresentada anteriormente<sup>71</sup>.

#### 1.4.2 - Modelo de Romsted para Reações entre Substratos Orgânicos e Íons Hidrofílicos em Sistemas Micelares

ROMSTED tem desenvolvido um método teórico de prever o perfil de velocidade de surfactantes assumindo que a ligação do íon à micela pode ser tratada usando o modelo de troca desenvolvido para resinas trocadoras de íons<sup>72, 73</sup>. Muitas das cargas em uma micela iônica são neutralizadas pelo contra-íon na interface micela-água na camada de Stern. Portanto, quando um surfactante iônico é adicionado a uma solução de um contra-íon reativo, há uma competição entre o contra-íon reativo e não reativo pela interação com o grupo de cabeça do surfactante. ROMSTED foi capaz de racionalizar perfis velocidade-concentração de surfactantes em termos desse modelo, porque a ligação micelar de um substrato não-iônico pode ser explicada em termos do tratamento esboçado a seguir, e para o reagente iônico, em termos de troca iônica.



onde: M é a micela, S o substrato, MS o complexo micela-substrato,  $k'_o$  e  $k'_m$  são respectivamente as constantes de velocidade para a formação de produto na fase aquosa e na fase micelar, e  $K_s$  é a constante de ligação.



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<sup>74</sup>. As micelas são consideradas como uma pseudo-fase separada e uniformemente distribuída, o que torna a expressão cinética final independente das mudanças na forma e tamanho da micela.

ROMSTED<sup>72, 73</sup> assume que a camada de Stern de uma micela iônica é saturada com contra-íon. Se  $m_X^S$  e  $m_I^S$  são funções das concentrações do íon reativo X e do contra-íon não reativo I, na camada de Stern, medidas em termos da razão dos contra-íons por grupo de cabeça na micela:

$$m_X^S + m_I^S = \beta \quad (10)$$

$$m_X^S = [X_m] / C_D \quad (11)$$

$$m_I^S = [I_m] / C_D \quad (12)$$

onde  $C_D$  é a concentração de detergente micelizado,  $[X_m]$  e  $[I_m]$  são as concentrações molares de X e I ligado a micelas respectivamente, escritos em termos do volume da solução total. O valor  $\beta$  representa o grau de neutralização de carga da micela e varia entre 0,7 a 0,9. A distribuição dos contra-íons é dada por  $K_{X/I}$ .

$$K_{X/I} = \frac{[X]_0 m_I^S}{(m_X^S) [I]_0} \quad (13)$$

onde  $[X]_0$  e  $[I]_0$  são concentrações molares na água e  $K_{X/I}$  é o correspondente coeficiente de seletividade. Efeituando algumas simplificações,  $[X]_0 \approx [X]_T$ , isto é, que pouco X é micelarmente ligado, a constante de segunda ordem ( $k_2$ ) total é dada pela equação 14.<sup>72, 73</sup>

$$k_2 = \frac{k_2^0}{1 + K_S C_D} + \frac{k_{2m} \beta K_S C_D}{([X]_T + [I]_T K_{X/I}) (1 + K_S C_D)} \quad (14)$$

onde  $k_2^0$  = constante de segunda ordem na fase aquosa

$k_{2m}$  = constante de segunda ordem na fase micelar.

A equação (14) prediz a relação entre  $k_2$  e  $C_D$ . Na ausência de eletrólito inerte,  $[I]_T$  é a concentração total do surfactante iônico e quando a concentração do surfactante é relativamente baixa  $k_2$  aumenta com aumento do surfactante, mas a equação (14) é tal que com o aumento da concentração do surfactante e concentração constante do reagente,  $X$ ,  $k_2$  passa por um máximo. A equação (14) mostra que a adição de contra-íon inerte  $I$  pode decrescer  $k_2$ . A equação de ROMSTED permite estimar a constante de troca iônica,  $K_X/I$ .

#### 1.4.3 - Modelo de Chaimovich-Quina. Modelo de Troca Iônica em Solução

O efeito da adição de sais em modificar reações em micelas são os mais variados, desde inibição à ativação. Tais efeitos são fortemente dependentes da natureza do grupo de cabeça do detergente, do contra-íon inicial presente e do conteúdo iônico total do sistema<sup>75</sup>. Há uma concordância geral de que esses efeitos refletem a "concentração local" dos íons reativos na pseudo-fase micelar<sup>76</sup>. Isto tem profundas implicações não somente na química nuclear, mas também, dentro do senso geral da ligação seletiva de íons a interfaces carregadas. O modelo de Chaimovich-Quina<sup>87</sup> apresenta uma aproximação para o tratamento da ligação seletiva de íons a micelas, e explicitamente considera o mecanismo de troca íon-íon. Esta aproximação descreve e prediz muitos efeitos de sais nas velocidades, e sobre a distribuição e dissociação de substratos em soluções micelares.

Pelo tratamento do modelo da ação das massas, os equilíbrios tornam-se matematicamente tratáveis, fazendo-se uso das seguintes aproximações:

a) Para um dado detergente,  $\alpha$ , a dissociação da micela, é essencialmente independente da concentração do anfílico e da natureza e concentração das espécies iônicas

adicionadas.

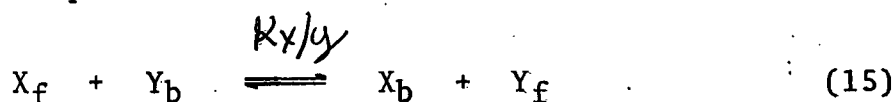
b) Interações íon-íon e íon-grupo de cabeça na micela são não-cooperativos. Isto significa que a velocidade de troca iônica dependerá somente do número de íons em um dado agregado e da concentração de íons livres em solução.

c) As velocidades de troca iônica são rápidas, em relação à escala de tempo das reações de interesse<sup>77</sup>.

d) O tamanho do agregado é representado pelo número de agregação (N.A.) mais provável.

e) A atividade das várias espécies micelares e iônicas presentes são tratadas em termos das suas concentrações analíticas (moles/litro de solução).

Feitas estas considerações, para um processo de troca do tipo



temos que:

$$K_{x/y} = \frac{[X]_b [Y]_f}{[X]_f [Y]_b} \quad (16)$$

onde b e f se referem respectivamente, aos íon ligado e livre, e  $K_{x/y}$  é o correspondente coeficiente de seletividade. Assim apesar da explícita consideração da presença de distintas espécies micelares, chegamos ao resultado de que o sistema comporta-se como se ele fosse composto de pseudo-fases, aquosa e micelar. No modelo apresentado, assume-se que  $K_{x/y}$ ,  $\alpha$  e C.M.C. não são afetados pelas variações na concentração total de detergente ( $C_T$ ).

APLICAÇÕES DO CONCEITO DE TROCA IÔNICA EM SOLUÇÕES MICELARES

I) A Ligação do Íon Reativo na Micela na Ausência de Tampão

Considerando-se uma solução micelar que contém concentrações analíticas:  $[D^+ Y^-]_T$  de detergente e  $[B^+ X^-]_T$  de contra-íons reativos, com ou sem a presença de um sal do tipo  $[B^+ Y^-]_T$ , temos as equações apropriadas,

$$C_T = [DY]_T = C_D + \text{C.M.C.} \quad (17)$$

onde  $C_T$  é a concentração total de detergente.

$$[Y]_T = [DY]_T + [BY]_T = Y_b + Y_f \quad (18)$$

$$Y_f = \alpha C_D + \text{C.M.C.} + [BY]_T + X_b \quad (19)$$

$$Y_b = (1 - \alpha)C_D - X_b \quad (20)$$

$$[BX]_T = X_T = X_f + X_b \quad (21)$$

onde  $X_T$  é a concentração total de íons reativos X.

Substituindo 17-21 em 16 temos que

$$K_{x/y} = \frac{X_b}{(X_T - X_b)} \frac{\alpha C_D + \text{CMC} + X_b + [BY]_T}{(1-\alpha) C_D - X_b} \quad (22)$$

Uma das propriedades mais interessantes da equação (22) é o comportamento limite a altas concentrações de detergente,

$$\lim_{C_T \rightarrow \infty} K_{x/y} = \frac{X_b}{(X_T - X_b)} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} = \frac{X_b}{X_f} \frac{\alpha}{(1-\alpha)} \quad (23)$$

a qual prediz que a razão  $X_b/X_f$  pode tender a um valor limite para concentrações altas de detergente. Visto que as concentrações analíticas das espécies iônicas reativas e a C.M.C. dos detergentes comumente empregados são baixas,

este limite é acessível a razoáveis concentrações de detergentes na ausência de sais comuns. Desta forma, o valor de  $\alpha$  e um valor estimado de  $X_b$  ou  $X_f$  são suficientes para determinar  $K_{x/y}$ . Pode-se demonstrar que para o caso especial  $K_{x/y} = 1$ ,  $X_b/(X_b + Y_b) = X_T/(X_T + Y_T)$ . Por outro lado, para  $K_{x/y} \neq 1$ , equação 22 pode ser resolvida para  $X_b$ :

$$X_b = \{ -(A_1 + [BY]_T + [(A_1 + [BY]_T)^2 + 4(1 - K_{x/y}) \cdot X_T K_{x/y} (1 - \alpha) C_D]^{1/2}) / 2(1 - K_{x/y}) \} \quad (24)$$

onde:

$$A_1 = \alpha C_D + CMC + K_{x/y} X_T + (1 - \alpha) C_D K_{x/y} \quad (25)$$

Tendo-se  $X_T$  e  $K_{x/y}$  e empregando razoáveis valores para  $\alpha$ <sup>72, 73</sup> e C.M.C.<sup>59, 78</sup>, curvas hipotéticas para o comportamento de  $X_b$ ,  $X_f$  e  $X_b/C_D$  como função de  $C_T$  pode ser gerada (Figuras 3 e 4).

## II) Reação Bimolecular entre um Substrato não Carregado de Íon X Univalente Reativo, cuja Carga é Oposta a do Anfifílico

O Tratamento cinético de uma reação bimolecular em solução micelar, estudada sob condições de pseudo-primeira ordem ( $X_T \gg S_T$ )<sup>59, 73, 74</sup> é:

$$k_{\psi_m} = k_2^0 X_f (S_f/S_T) + k_{2m} \bar{X}_b (S_b/S_T) \quad (26)$$

$$\bar{X}_b = X_b / (C_D + \bar{V}) \quad (27)$$

onde:

$k_{\psi_m}$  = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para solução micelar.

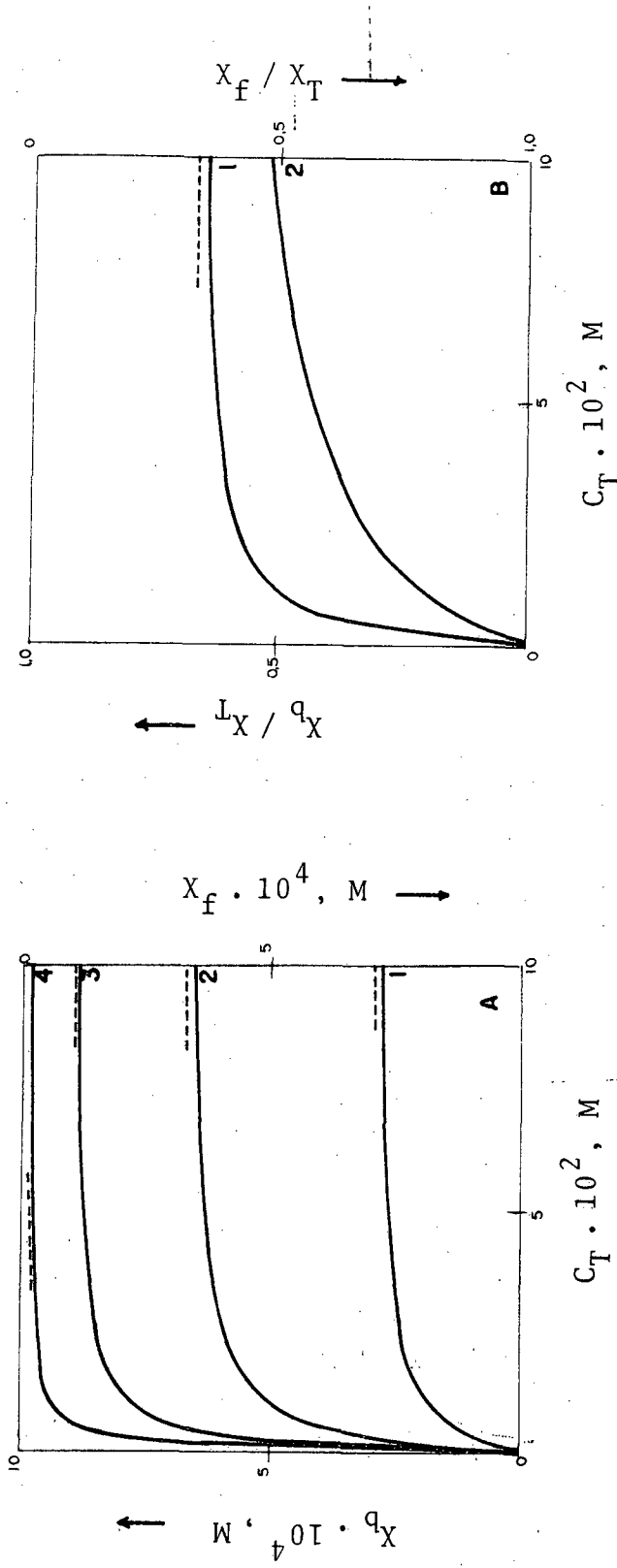


Figura 3 - A - Dependência de  $X_b$  com  $K_{x/y} \cdot X_T = 10^{-3}M$ ;  $BY_T = 0$ . Os valores de  $K_{x/y}$  são 0,10 (curva 1), 0,50 (curva 2), 2,00 (curva 3) e 10,00 (curva 4).

B - Dependência de  $X_b/X_T \cdot K_{x/y} = 0,50$ ,  $BY_T = 0$ . Curva 1,  $X_T = 10^{-3}M$ ; curva 2,  $X_T = 0,020M$ .

As linhas tracejadas indicam os valores limites a altas  $C_T$ .

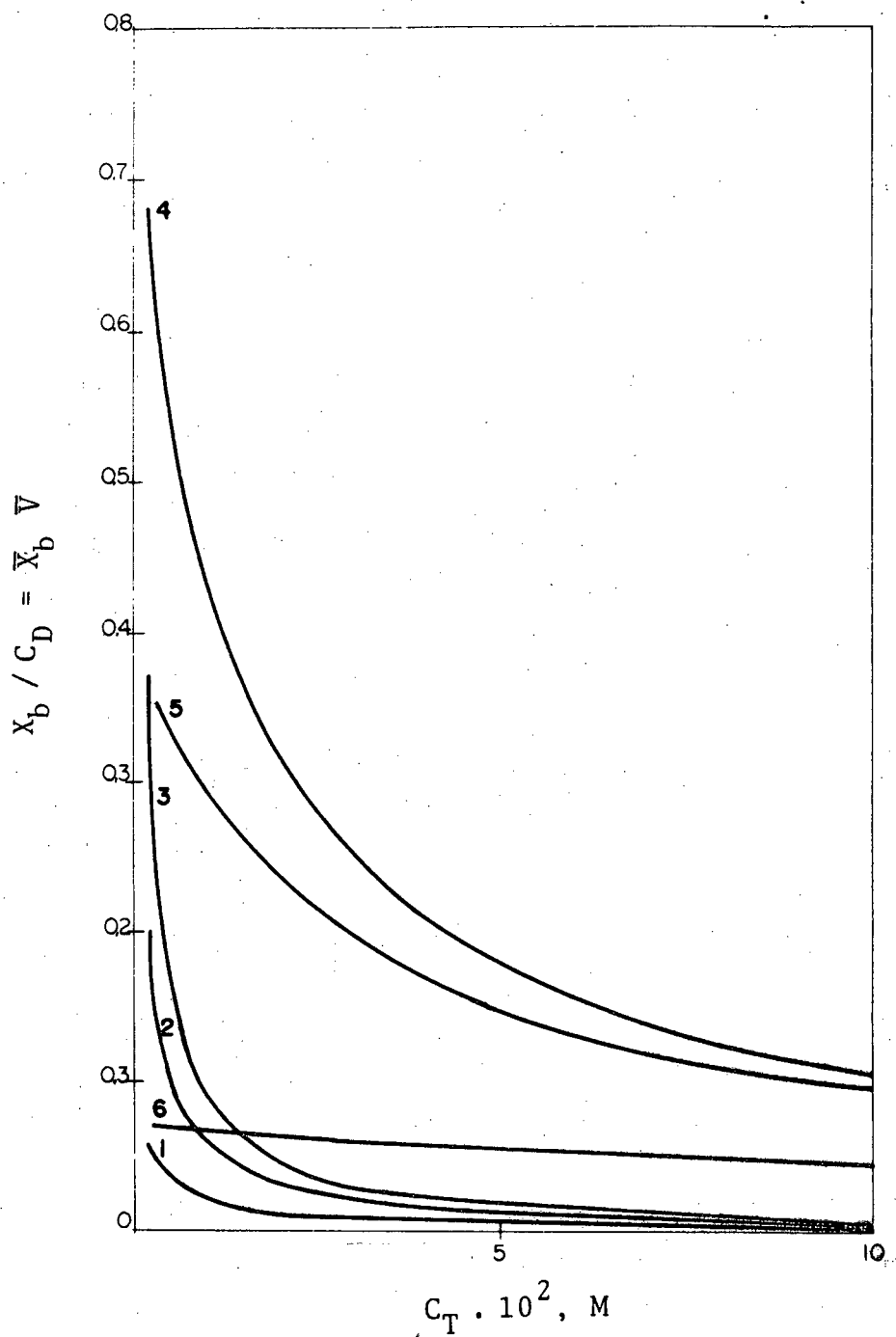


Figura 4 - Curvas hipotéticas do comportamento de  $X_b/C_D$  como função de  $C_T$ . Curvas 1-3,  $BY_T = 0$ .  $X_T = 10^{-3}M$ . Os valores de  $K_{x/y}$  são 0,10 (Curva 1), 0,50 (Curva 2) e 2,0 (Curva 3). Curvas 4 - 6:  $K_{x/y} = 0,50$ ,  $X_T = 0,020M$ . Os valores de  $BY_T$  são 0 M (Curva 4),  $10^{-2}M$  (Curva 5) e  $10^{-1}M$  (Curva 6).

$k_2^0$  = constante de 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.

$\bar{V}$  = volume efetivo por mol de detergente micelizado.

Quando X é uma espécie ativa que possui carga oposta a do anfifílico, na ausência de tampão,

$$k_{\psi m} = \frac{X_T [(k_{2m}/\bar{V}) (K_s K_{x/y}) (Y_b/Y_f) + k_2^0]}{(1 + K_s \hat{C}_D) [1 + K_{x/y} (Y_b/Y_f)]} \quad (28)$$

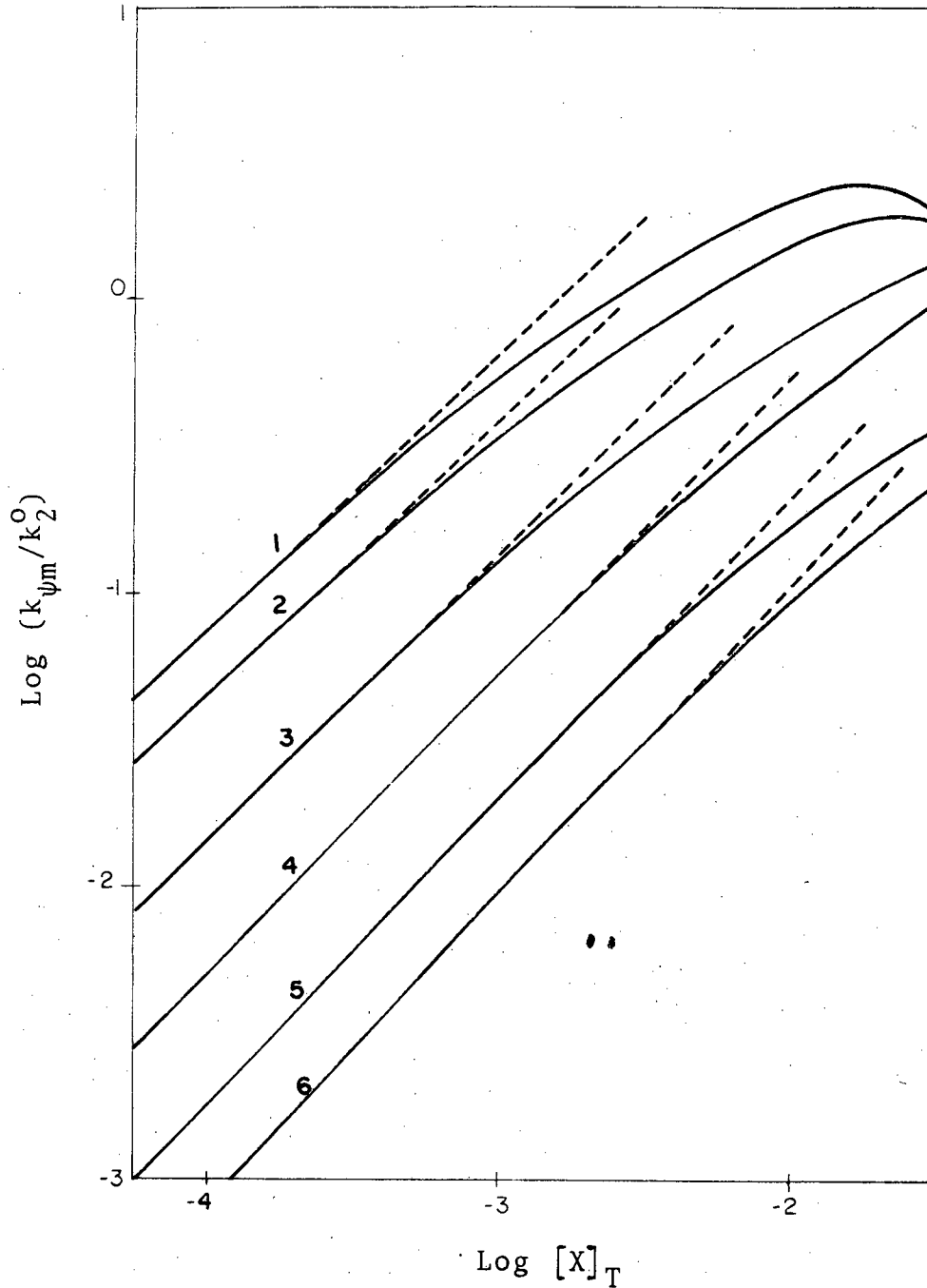
Embora se possa antecipar uma dependência linear de  $k_{\psi m}$  com  $X_T$  a qualquer  $C_D$ , pode-se notar que, exceto no caso limite da alta concentração de reagente (equação 23),  $\bar{X}_b$  (veja equação 27) não é necessariamente uma função linear de  $X_T$ . Isto é implícito pela dependência de  $X_b$  com  $X_T$  (Figura 3-B) e é exemplificado pela curvatura dos gráficos de ordem de reação mostrados na Figura 5.

A equação 28 prediz que a velocidade de reação para um determinado substrato aumenta com aumento da concentração de surfactante, passando por um máximo para decrescer após um certo valor de  $C_D$  (Figura 6).

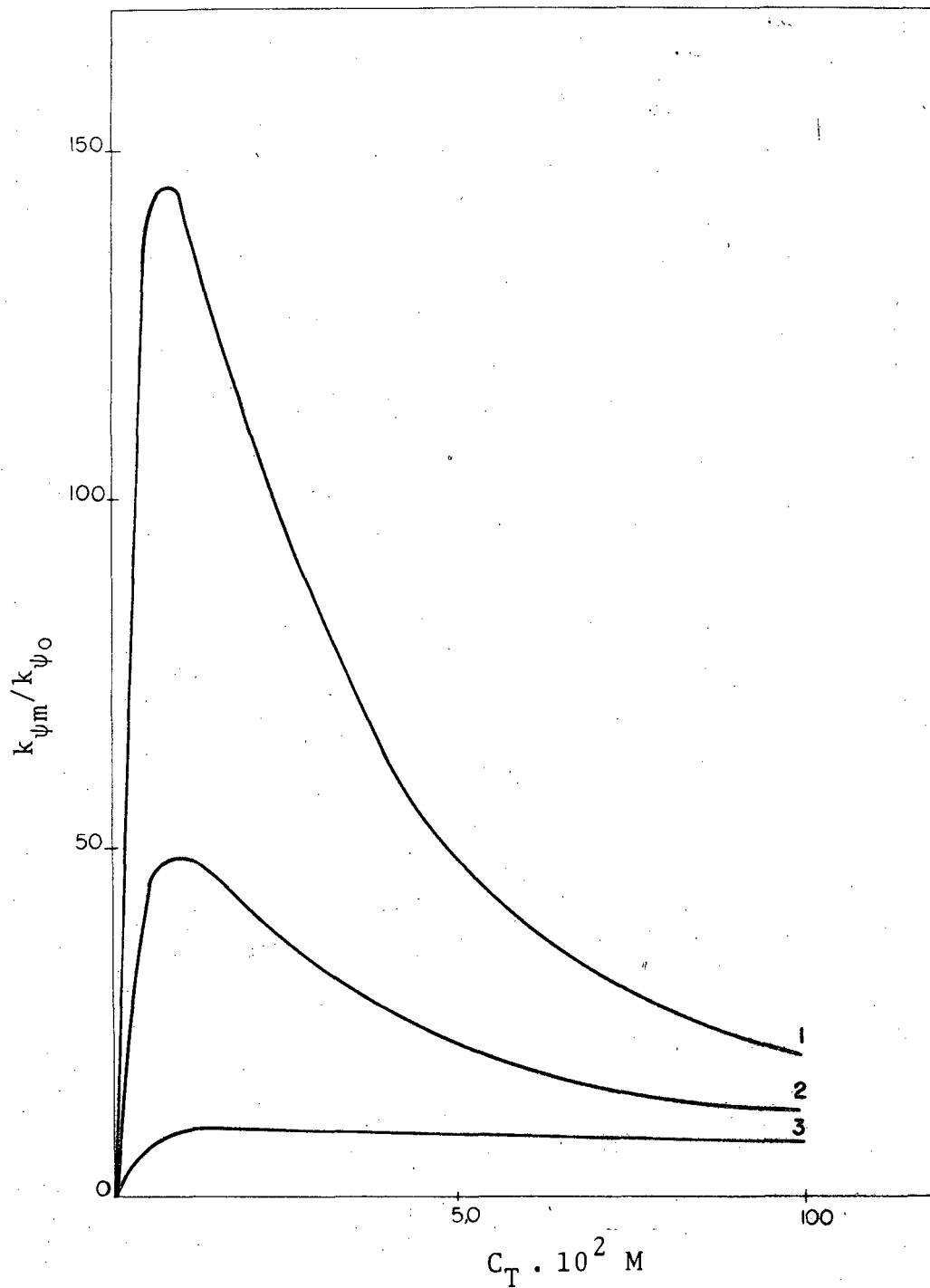
#### 1.4.4 - Micelas nas quais o Contra-Ion é a Espécie Reativa

Examinando cinéticas de reações bimoleculares em soluções micelares aquosas, notamos que o aumento da velocidade em reações de segunda ordem são devidos largamente à concentração dos reagentes dentro de um pequeno elemento de volume na interface micela-água.





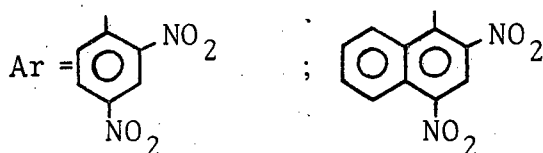
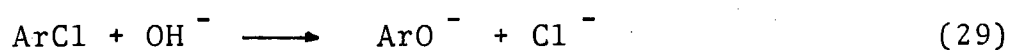
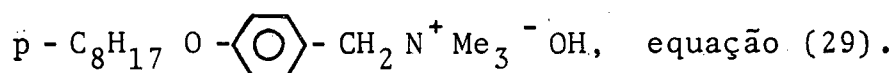
**Figura 5** - Dependência do  $\log(k_{\psi_m}/k_2^0)$  com  $\log[X]_T$  na ausência de tampão (linhas cheias).  $K_s = 3 \times 10^3 \text{M}^{-1}$ ,  $BY_T = 0$ . Os valores de  $C_T$  são  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  (curvas 1 - 3),  $0,04 \text{M}$  (curvas 4 e 5) e  $0,08$  (curva 6). Os valores de  $K$  são:  $2,00$  (curva 1),  $0,50$  (curva 2 e 4) e  $0,1$  (curvas 3, 5 e 6).



**Figura 6** - Dependência de  $k_{\psi_m} / k_{\psi_o}$  com a adição de um sal comum BY, na ausência de tampão,  $K = 0,5$ ,  $K_s = 3 \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ ,  $X_T = 10^{-3} \text{ M}$ . Os valores de BY são 0 M (curva 1),  $10^{-2} \text{ M}$  (curva 2) e 0,1 M (curva 3).

O modelo da pseudo-fase para reações bimoleculares catalizada por micelas, envolve uma questão fundamental que é a validade de assumir que as reações ocorrem ou i) na pseudo-fase aquosa/ou ii) na pseudo-fase micelar. Considera-se que um substrato na fase aquosa não pode reagir com outro na fase micelar. Em casos nos quais o contra-íon do surfactante é quimicamente inerte e pode competir com o íon reativo, isto parece ser válido. Porém, se o íon reativo for o único contra-íon na solução, então, a quantidade de íon reativo na camada de Stern da micela pode depender só da extensão da neutralização da carga, portanto o tratamento cinético discutido anteriormente prediz que a velocidade da reação pode aumentar regularmente até um patamar com aumento da concentração do surfactante, sendo que este aumento é devido essencialmente à incorporação do substrato na micela. Este comportamento é observado na hidrólise de acetais do 4-nitro-benzaldeído em soluções de ácidos alquil e aril sulfônicos micelizados<sup>79</sup>.

Este tratamento falha para substituição nucleofílica aromática por íon hidróxido em micelas de



Como predito, a velocidade da reação aumenta com o aumento da concentração do surfactante, mas justamente quando todo o substrato é ligado à micela a velocidade continua a aumentar com o aumento da concentração do surfactante, e ademais pela adição de íons hidróxido<sup>79</sup>. A explicação desse resultado é que o íon hidróxido na pseudo-fase aquosa pode reagir com o substrato na pseudo-fase micelar.

## CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 - Materiais e Métodos

Os compostos, 1,1-*bis*(*p*-clorofenil) - 2,2,2-tricloroetano (DDT) e o 1,1-*bis*(*p*-clorofenil)-2,2-dicloroetano (DDD), foram adquiridos da Aldrich Chemical Company (940 West St. Paul Avenue, Milwaukee, Wisconsin, 53233, USA). Uma amostra de 1,1-*bis*(*p*-clorofenil)-2-cloroetano (DDM) foi sintetizado em nossos laboratórios pelo professor Ademir Neves<sup>71</sup>. A qualidade do DDT, DDD e DDM foi testada através de cromatografia em camada delgada (CCD), utilizando como adsorvente a sílica gel da Merck HF<sub>254</sub>, tipo 60, e como eluente o éter de petróleo DAB 7 da Merck, faixa de ponto de ebulição 40-60°C, e considerados de pureza ótima.

Os espectros obtidos no UV do DDT, DDD e DDM são consistentes com a literatura<sup>80, 81, 82</sup> e estão nas figuras 7, 8 e 9. O DDT apresenta um  $\lambda_{\text{máx.}}$  em 265,5 nm de uma região de absorção devido a banda B do anel benzênico, sendo que a banda E<sub>2</sub> do anel aparece neste composto deslocada para 236 nm. O DDD apresenta um  $\lambda_{\text{máx.}}$  em 268,5 nm que corresponde a banda B do anel benzênico, outros picos de absorção de menores intensidades desta mesma região aparecem localizados em 277,0 261,5 e 255,5 nm. Para o DDD a banda E<sub>2</sub> encontra-se em 232 nm. O DDM apresenta um espectro muito semelhante ao do DDD, com  $\lambda_{\text{máx.}}$  em 269, 277 e 262 nm correspondente a banda B do anel benzênico e em 226,5 nm correspondente a banda E<sub>2</sub>. Em geral, soluções de DDT, DDD e

DDM foram preparadas em metanol (Merck) a uma concentração de  $10^{-3}$  M.

A purificação do brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTABr), do brometo de hexadecildimetil-2-hidroxietilamônio (CHEDAB) foi feita mediante três cristalizações consecutivas em etanol. As amostras foram depois secadas a vácuo por um período de quarenta e oito horas. As soluções dos detergentes utilizados foram preparadas em água destilada, partindo-se de uma solução 0,1 M.

As soluções de hidróxido de potássio (KOH Merck, pureza 99,6 %) foram preparadas em água destilada, sendo que as soluções estoque foram tituladas com ácido clorídrico tritisol da Merck, usando como indicador o alaranjado de metila (Carlo Erba do Brasil S.A.). Foi efetuado um mínimo de três medidas para a titulação de cada solução estoque, sendo considerado o valor médio para a concentração de hidróxido.

As soluções de detergentes para medidas cinéticas foram sempre preparadas no momento, a fim de evitar reações do detergente.

As soluções de hidróxido de potássio alcoólico a diferentes porcentagens de álcool, foram preparadas no momento de serem usadas, e o álcool usado foi etanol absoluto da Merck.

Os espectros de absorção dos compostos utilizados foram obtidos usando-se um espectrofotômetro Shimadzu 210-A UV-Vis, equipado com um registrador potenciométrico ECB (Equipamento Científico do Brasil) modelo RB 101.

As medidas cinéticas foram realizadas mantendo-se a temperatura constante com oscilações de  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , usando um banho termoregulado HAAKE FJ nº 73914, o qual fornecia um fluxo contínuo de água através de uma célula de parede dupla.

## 2.2 - Obtenção dos Dados Cinéticos

As reações de eliminação do DDT, DDD e DDM na presença de CTABr ( $6 \times 10^{-3}$  M) foram realizados numa variação de concentração de hidróxido no intervalo de  $1 \times 10^{-3}$  M a  $4,09 \times 10^{-1}$  M,  $1,6 \times 10^{-3}$  M a  $2,30$  M e  $3,2 \times 10^{-3}$  M a  $2,30$  M respectivamente. Na presença de CTABr  $0,10$  M foi realizada para o DDT num intervalo de concentração de hidróxido de  $1 \times 10^{-3}$  M a  $6,32 \times 10^{-1}$  M.

Usando-se uma concentração fixa de hidróxido, foram determinadas as constantes de velocidade das reações do DDT, DDD e DDM para uma variação da concentração do CTABr e CHEDAB num intervalo de  $3 \times 10^{-3}$  M a  $0,1$  M e  $6 \times 10^{-4}$  a  $10,0 \times 10^{-3}$  M respectivamente para os dois detergentes.

Todas medidas foram efetuadas a uma temperatura de  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ . Para uma extrapolação da possível velocidade de reação do DDT, DDD e DDM em água, foi utilizado o sistema água-etanol-hidróxido de potássio a diferentes porcentagens de água-etanol.

As reações foram estudadas em condições de pseudo-primeira ordem, sendo que as constantes de velocidade de eliminação do DDT foram determinadas seguindo-se o aparecimento do DDE, a um comprimento de onda de  $260$  nm (Figura 7), as do DDD foram determinadas seguindo-se o aparecimento do DDMU, a um comprimento de onda de  $257$  nm (Figura 8) e para o DDM foram determinadas seguindo-se o aparecimento do DDNU, a um comprimento de onda de  $252$  nm (Figura 9).

As constantes experimentais de pseudo-primeira ordem ( $k_{\psi_m}$  e  $k_{\psi_0}$ ) foram calculadas a partir de gráficos de  $\ln(A_{\infty} - A_t)$  versus tempo de reação. Na figura 10 apresentamos alguns exemplos que demonstram a linearidade para no mínimo 90% da reação, com coeficientes de correlação todos maiores que  $0,999$ .

Após cada reação a célula era lavada várias vezes com água destilada e mais duas vezes com a solução reati-

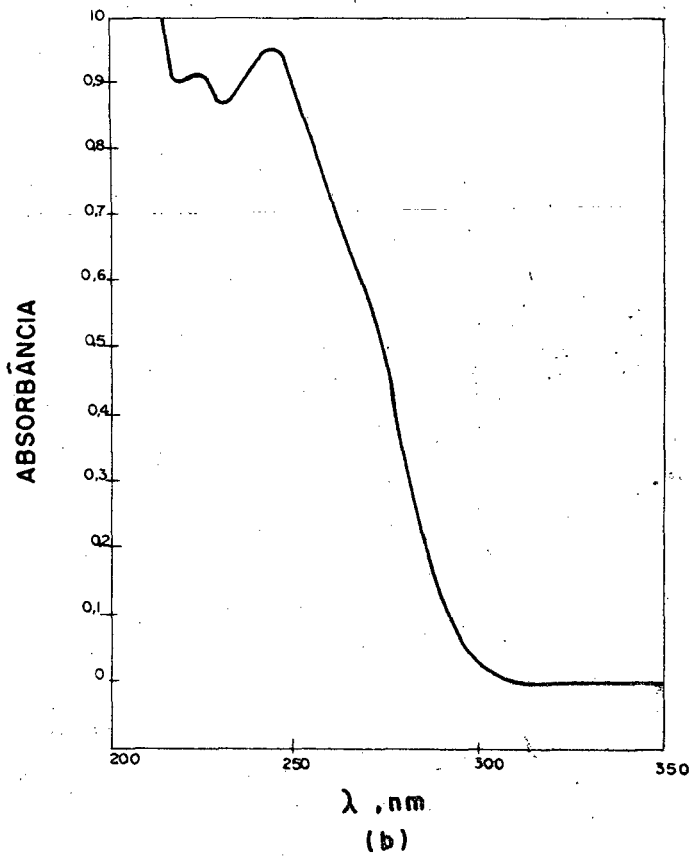
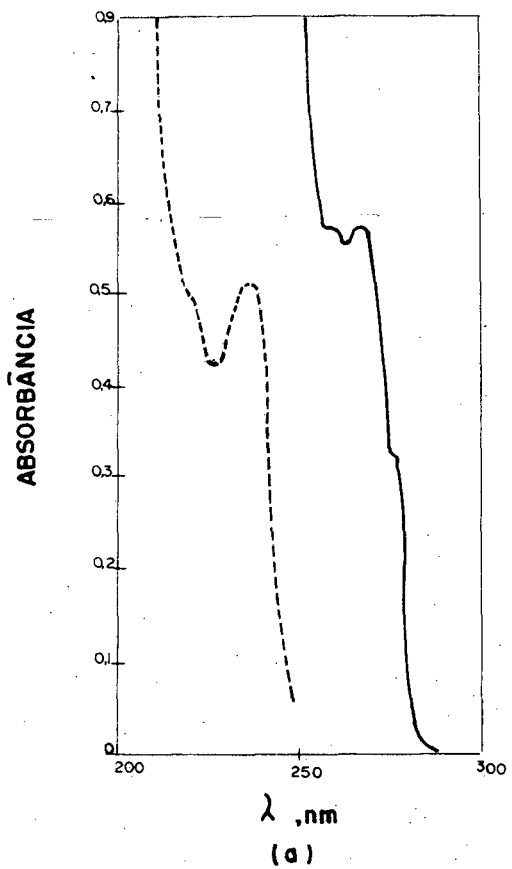


Figura 7 - Espectros de absorção no UV dos compostos: a) DDT,  $7,8 \times 10^{-4} M$  (—) e  $2,5 \times 10^{-5} M$  (---); b) DDE,  $5,3 \times 10^{-5} M$ .

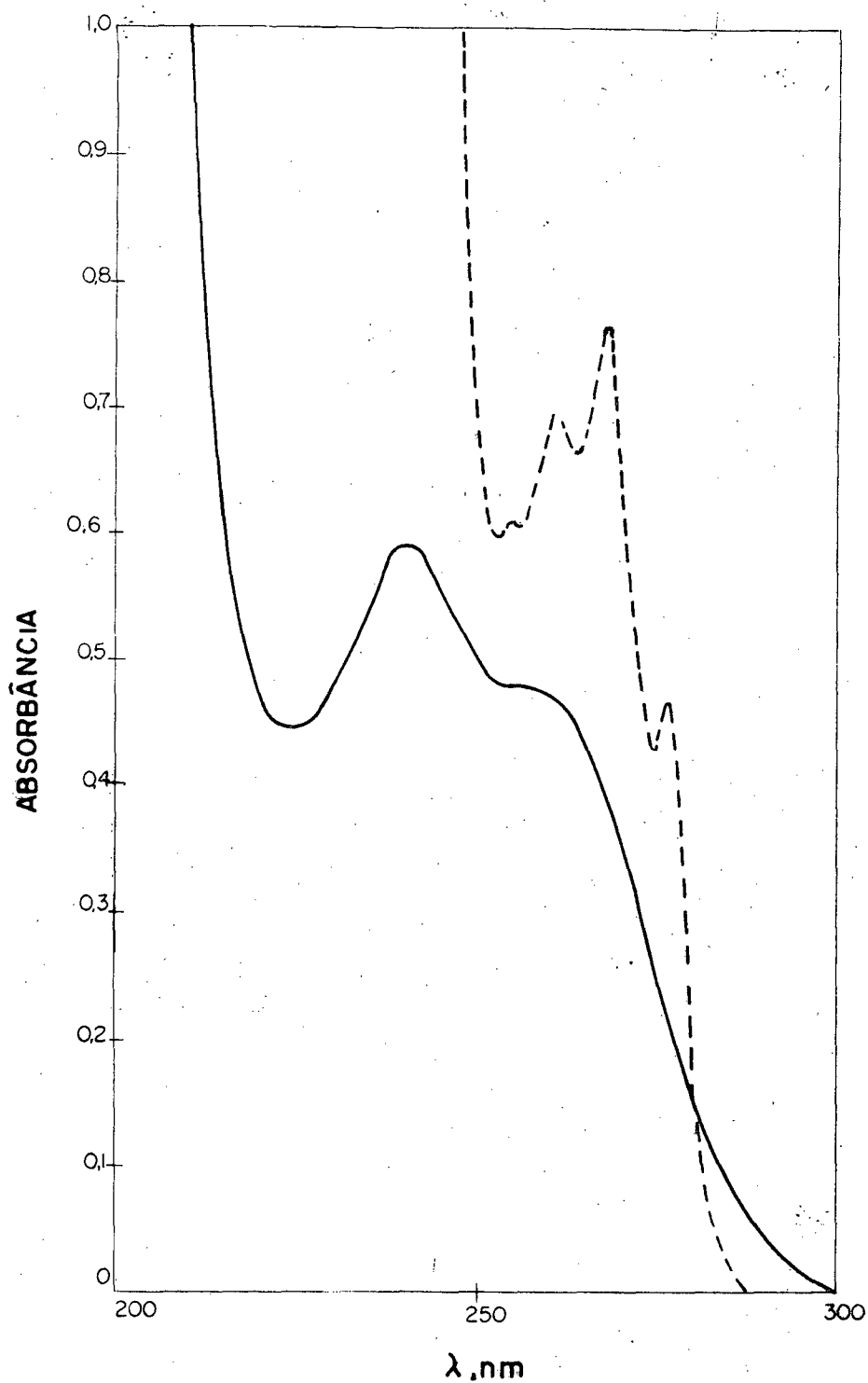


Figura 8 - Espectros de absorção no UV em MeOH a 25°C dos compostos DDD (---)  $1,2 \times 10^{-3}$  M e DDMU (—)  $3,8 \times 10^{-5}$  M.



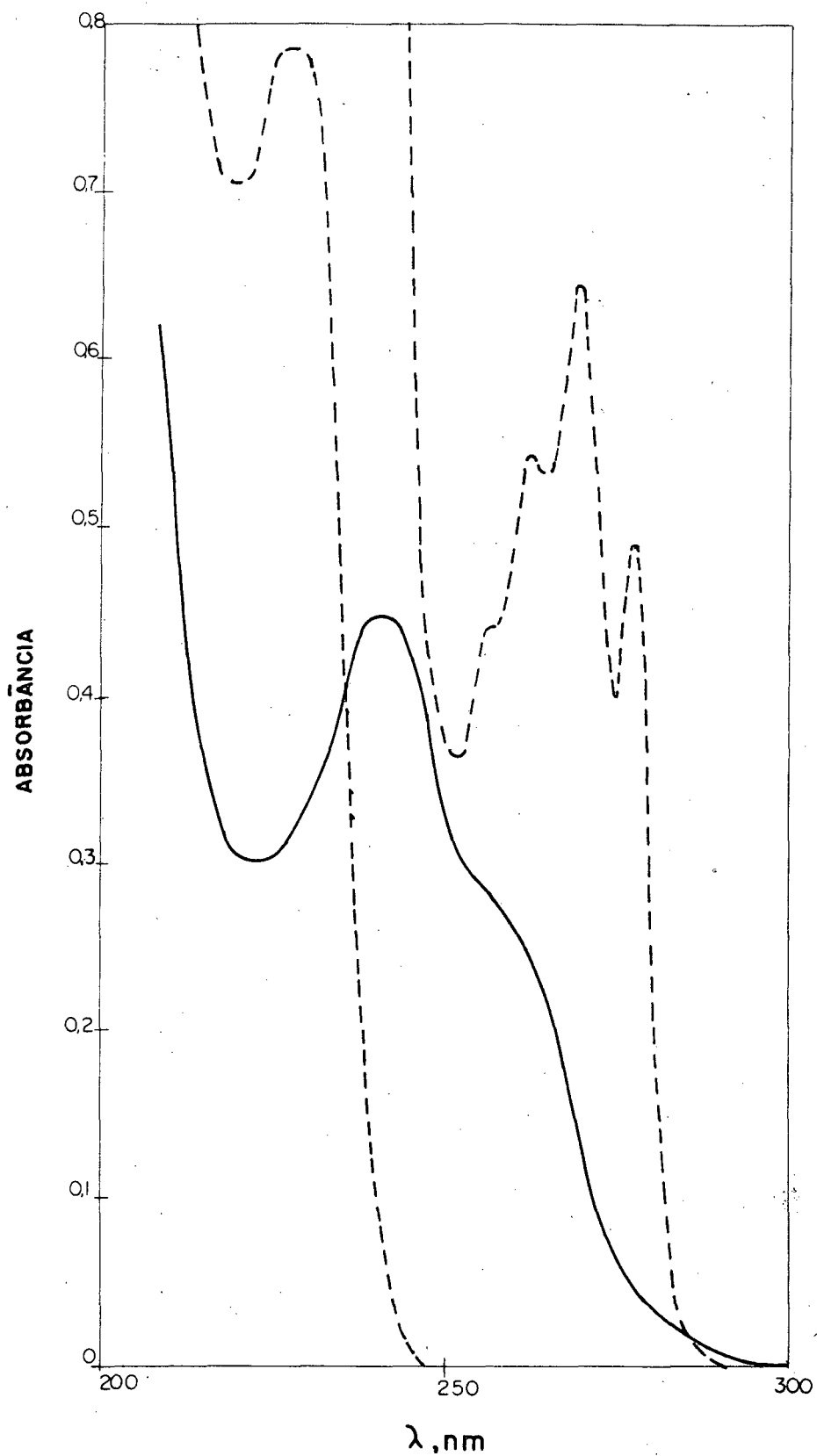


Figura 9 - Espectros de absorção no UV em EtOH a 25°C dos compostos DDM (---), 1,0x 10<sup>-3</sup>M e DDNU (—), 3,2x10<sup>-5</sup>M.

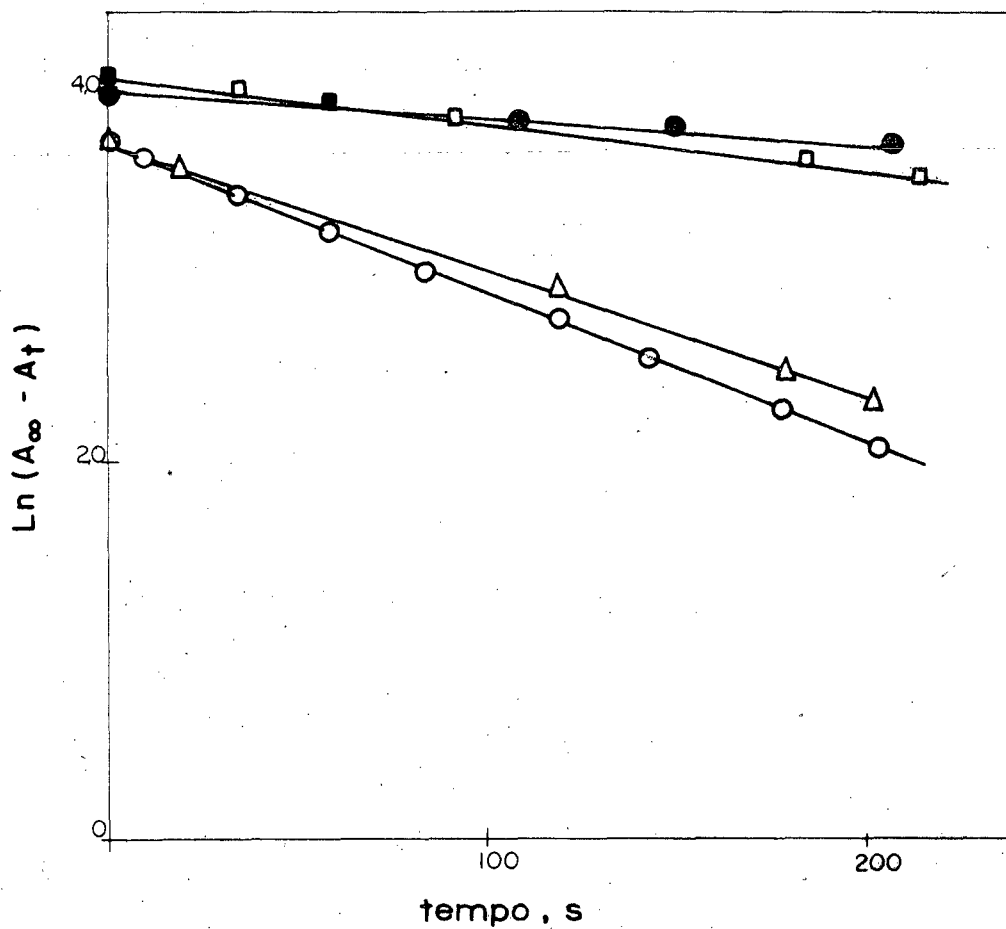


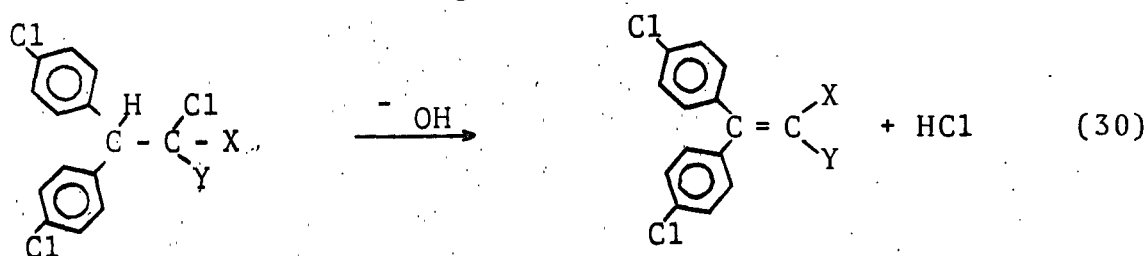
Figura 10 - Determinação da constante de pseudo-primeira ordem para a reação de desidrocloração do DDT em concentração de base  $9,75 \times 10^{-3} \text{M}$  nas seguintes concentrações de CTABr:  $3 \times 10^{-3} \text{M}$  (o),  $8 \times 10^{-3} \text{M}$  ( $\Delta$ ),  $5 \times 10^{-2} \text{M}$  ( $\square$ ) e  $0,1 \text{M}$  ( $\bullet$ ).

va, esperando-se 3-5 minutos para equilíbrio de temperatura, e somente então era colocada a solução do composto polihalogenado para realizar-se a reação.

## CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 - Reações na Ausência de Micelas

As reações de eliminação catalisadas por base, dos compostos DDT, DDD e DDM (Equação 30), foram estudadas em diferentes misturas etanol-água, a fim de extrapolar a constante de velocidade em água.



DDT: X = Y = Cl

DDE: X = Y = Cl

DDD: X = Cl Y = H

DDMU: X = Cl Y = H

DDM: X = Y = H

DDNU: X = Y = H

A medida direta da constante de velocidade para estas reações em água é indispensável para podermos estimar o efeito micelar, e não é possível determiná-la diretamente devido à baixa solubilidade dos compostos acima descritos (DDT  $\approx 3,4 \times 10^{-10}$  M<sup>8</sup>; DDD  $\approx 1 \times 10^{-9}$  M<sup>14</sup>).

A Tabela II contém os dados obtidos para a reação do DDT com hidróxido de potássio em diferentes concentrações de etanol na faixa de 20% V/V a 93% V/V, A reação depende fortemente da porcentagem de álcool, sendo que um aumento exponencial na constante de velocidade ocorre com

TABELA II - Constantes de velocidade de segunda ordem para a reação do DDT com KOH em diferentes misturas etanol-água (a).

Porcentagem V/V de Etanol	$k_2^o \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
20 %	38,0
	48,0
25 %	44,0
30 %	58,8
40 %	63,3
50 %	77,5
60 %	102
70 %	127
80 %	173
85 %	213
90 %	264
93 %	323

(a) a 25°C.

um aumento na porcentagem de etanol; este resultado é melhor ilustrado na Figura 11. A extrapolação para porcentagem zero de etanol resulta numa constante de velocidade igual a  $3,1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

As Tabelas III e IV mostram os dados obtidos para DDD e DDM em condições semelhantes às descritas para DDT. Como pode ser visto nas Figuras 12 e 13, o comportamento observado com DDD e DDM é completamente análogo ao do DDT. Extrapolação dos dados para fração molar de (1,0) de água resultou em valores de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para DDD e  $1,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para DDM. A diminuição em reatividade com a diminuição do número de cloros no carbono terminal é consistente com aquela observada na literatura<sup>39</sup>. Embora a validade da extrapolação possa ser contestada, não temos outro método melhor para obter a constante de velocidade no solvente puro.

### 3.2 - Efeito de Micelas Catiônicas e Funcionais

Estudou-se o efeito de diferentes concentrações de surfactantes sobre a constante de velocidade para as reações do DDT, DDD e DDM com base. As Tabelas V, VI e VII mostram os resultados obtidos com CTABr para DDT, DDD e DDM respectivamente.

Em concentrações menores que aproximadamente  $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  de CTABr não foi possível medir a constante de velocidade, devido a não solubilização de quantidades suficientes dos compostos citados para medir a cinética de formação dos produtos. Como pode ser visualizado nas Figuras 14 e 15, um aumento da concentração de surfactante resulta num suave decréscimo da constante de velocidade de segunda ordem ( $k_{2\psi}$ ) experimental. Os fatores catalíticos obtidos para DDT, DDD e DDM, calculados de  $k_{2\psi \text{ máx.}} / k_2^0$

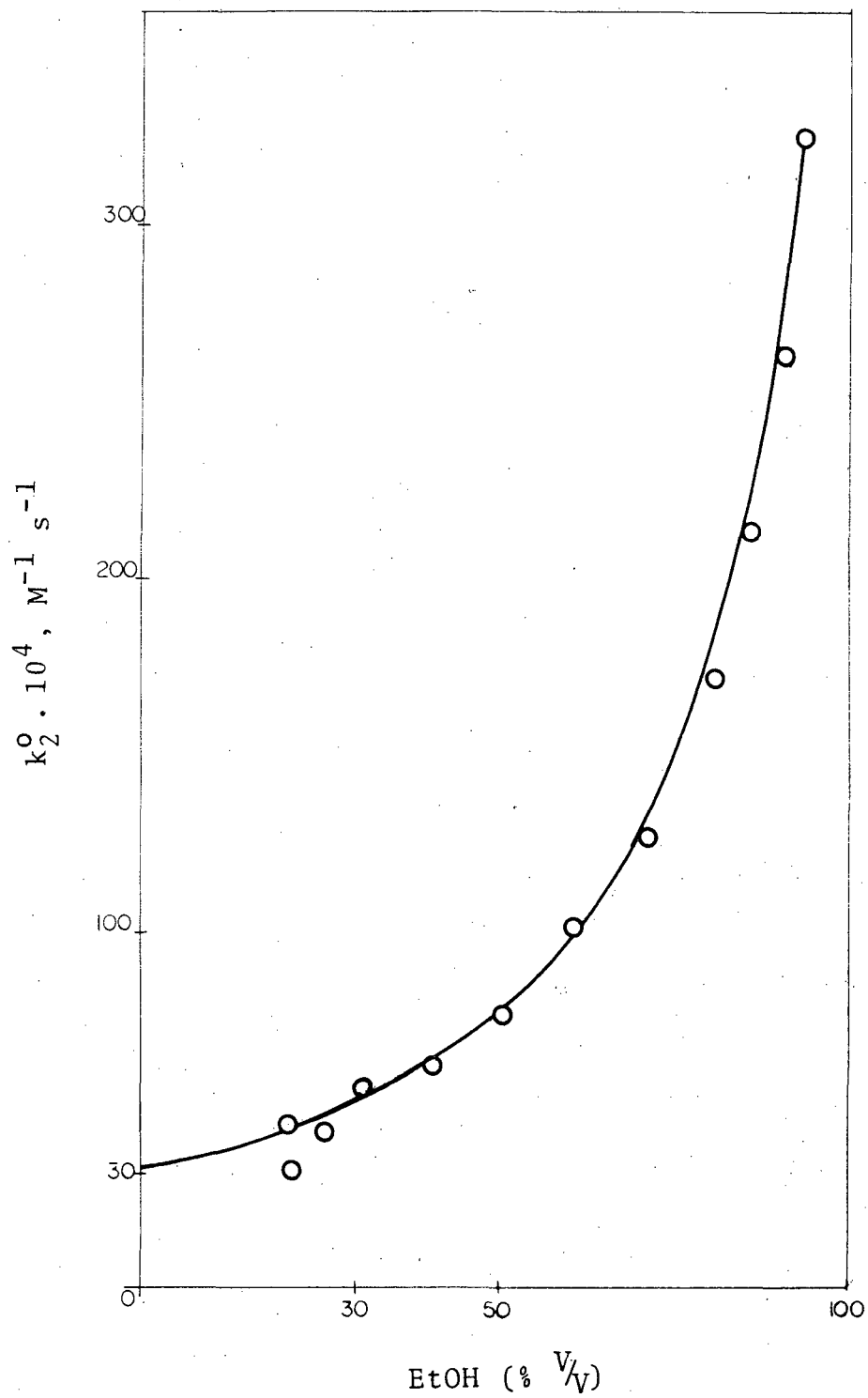


Figura 11 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDT com base em função da porcentagem de etanol, a 25°C.

TABELA III - Constante de Velocidade de segunda ordem para a reação do DDD com KOH à diferentes porcentagens de Etanol (a).

Porcentagem V/V de Etanol	$k_2^o \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
20 %	11,2
30 %	12,2
40 %	14,5
50 %	12,0
	16,0
	20,3
60 %	21,3
75 %	36,6
80 %	44,2
90 %	73,4
93 %	115

(a) a 25°C.



TABELA IV - Constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDM com KOH à diferentes porcentagens de Etanol(a).

Porcentagem V/V de Etanol	$k_2^o \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
20 %	24,1
30 %	27,9
40 %	32,4
50 %	34,8
60 %	47,5
70 %	57,7
80 %	73,2
90 %	116
93 %	178

(a) a 25°C.

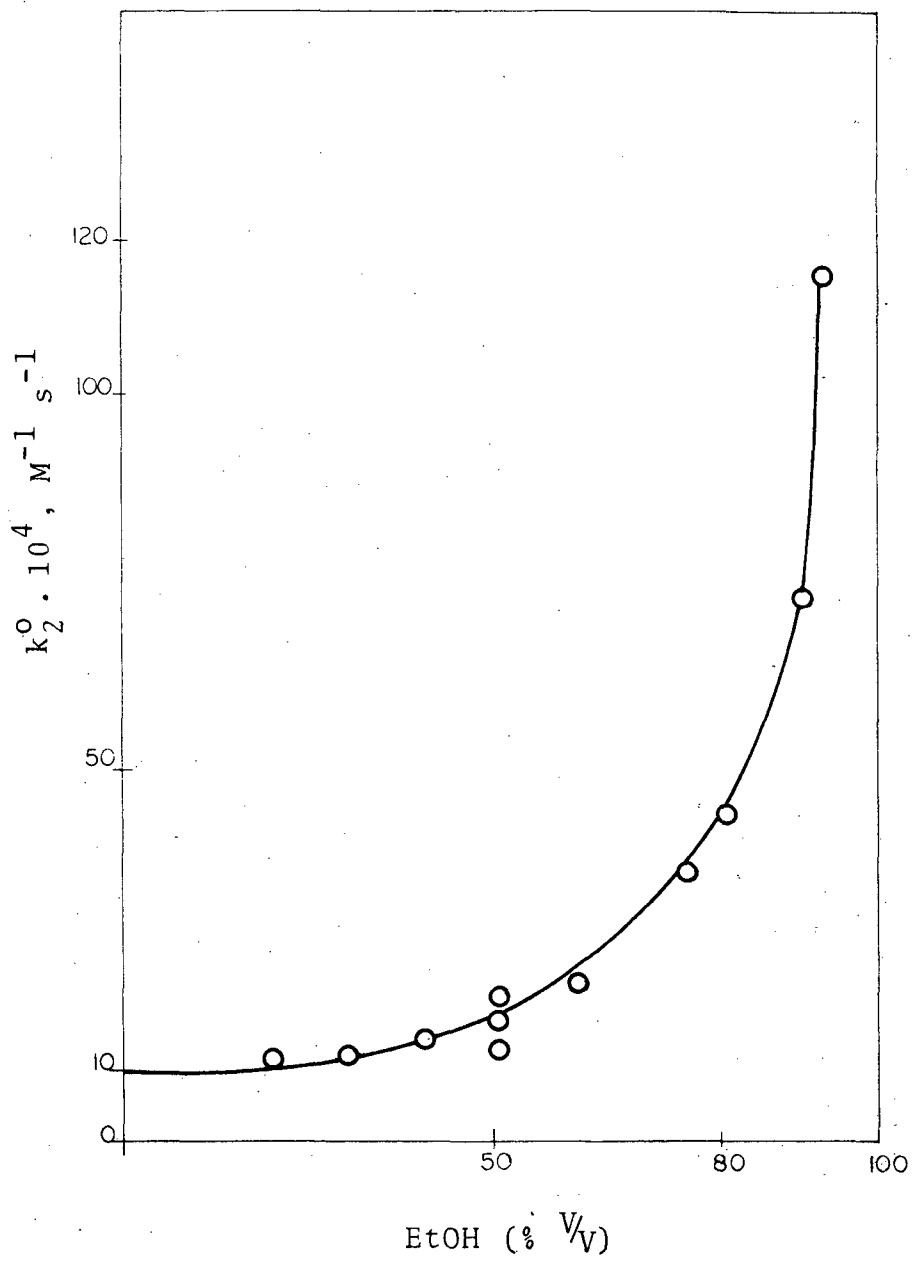
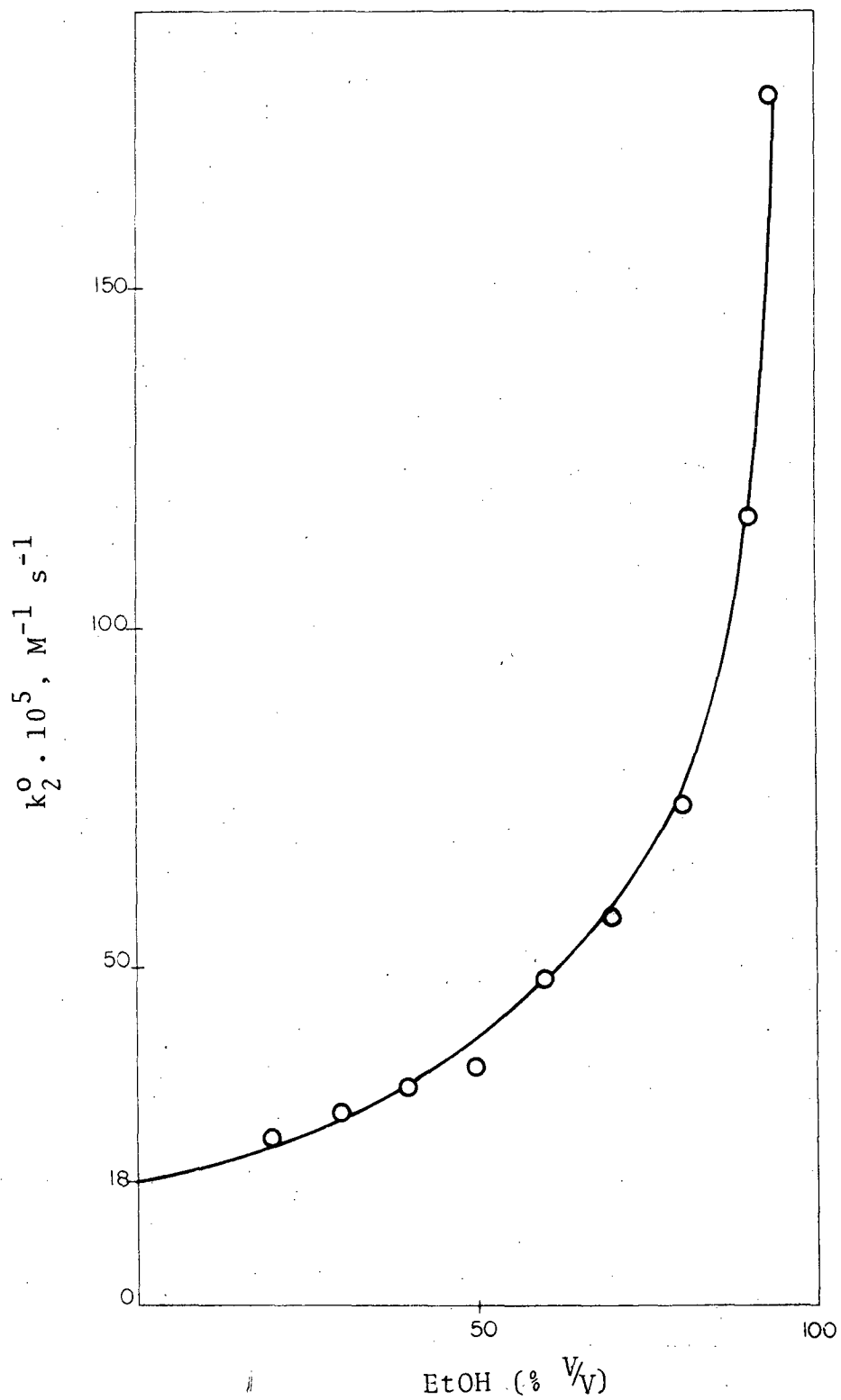


Figura 12 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDD com base em função da porcentagem de etanol, a 25°C.



**Figura 13** - Variação da constante de velocidade de segunda ordem para a reação do DDM com base em função da porcentagem de etanol, a 25°C.

TABELA V - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDT com base em presença de CTABr<sup>(a)</sup>.

$[\text{CTABr}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3,0	8,09	8,30
4,0	8,50	8,76
5,0	7,80	8,00
6,0	7,67	7,87
7,0	7,30	7,50
8,0	7,20	7,38
9,0	6,80	6,98
10	6,05	6,21
50	2,50	2,63
100	1,51	1,55

(a) A 25°C,  $[\text{KOH}] = 9,75 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

TABELA VI - Constantes de velocidades de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTABr<sup>(a)</sup>.

$[\text{CTABr}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3,0	9,63	9,87
4,0	9,29	9,53
5,0	8,23	8,44
6,0	8,20	8,40
7,0	7,63	7,82
8,0	6,87	7,04
9,0	6,70	6,87
10	6,60	6,77
50	2,50	2,57
100	1,60	1,65

(a) A 25°C,  $[\text{KOH}] = 9,75 \times 10^{-3} \text{ M}$ .

TABELA VII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDM com base em presença de CTABr<sup>(a)</sup>.

$[\text{CTABr}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
3,0	1,68	6,83
4,0	1,74	7,09
5,0	1,71	6,98
6,0	1,68	6,85
7,0	1,47	6,01
8,0	1,35	5,52
9,0	1,20	4,88
10	1,12	4,58
50	0,46	1,85
100	0,24	0,98

(a) A 25°C,  $[\text{KOH}] = 2,45 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

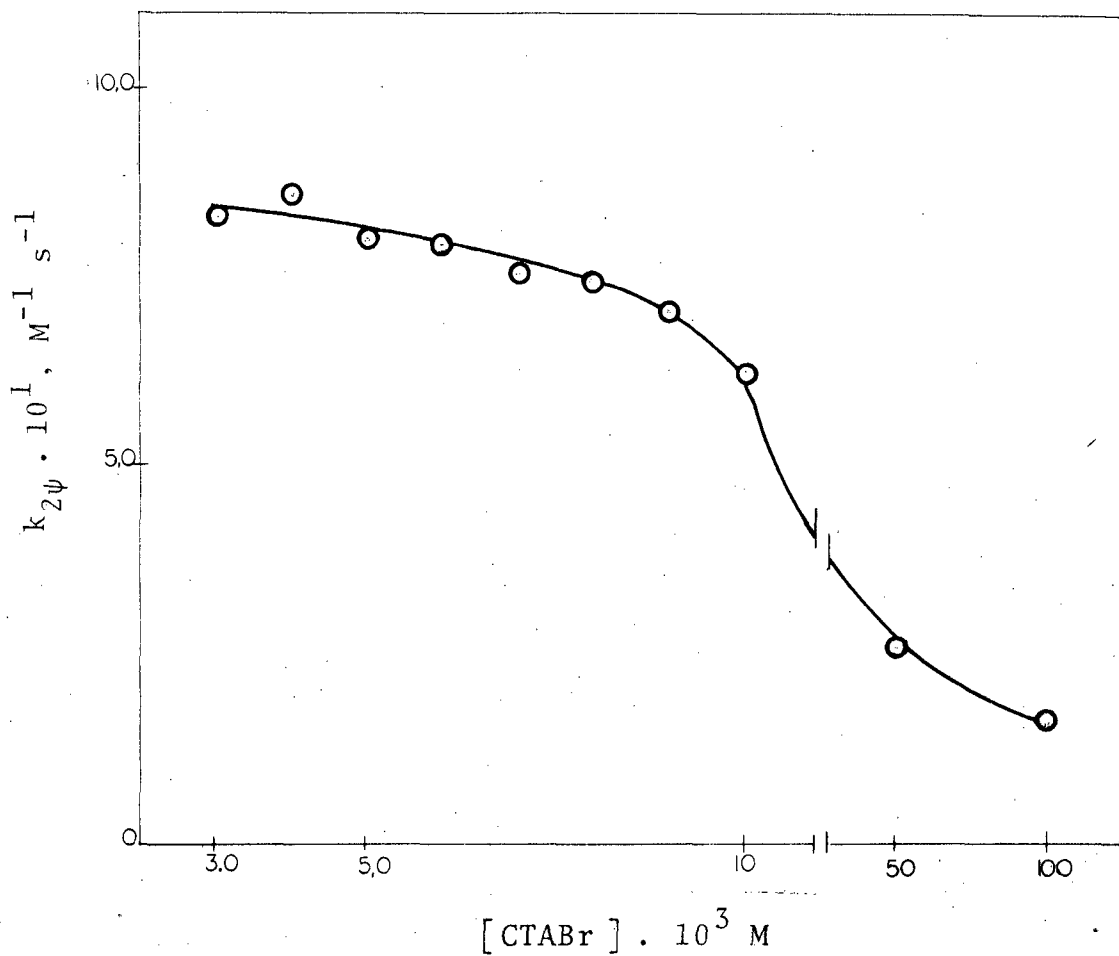
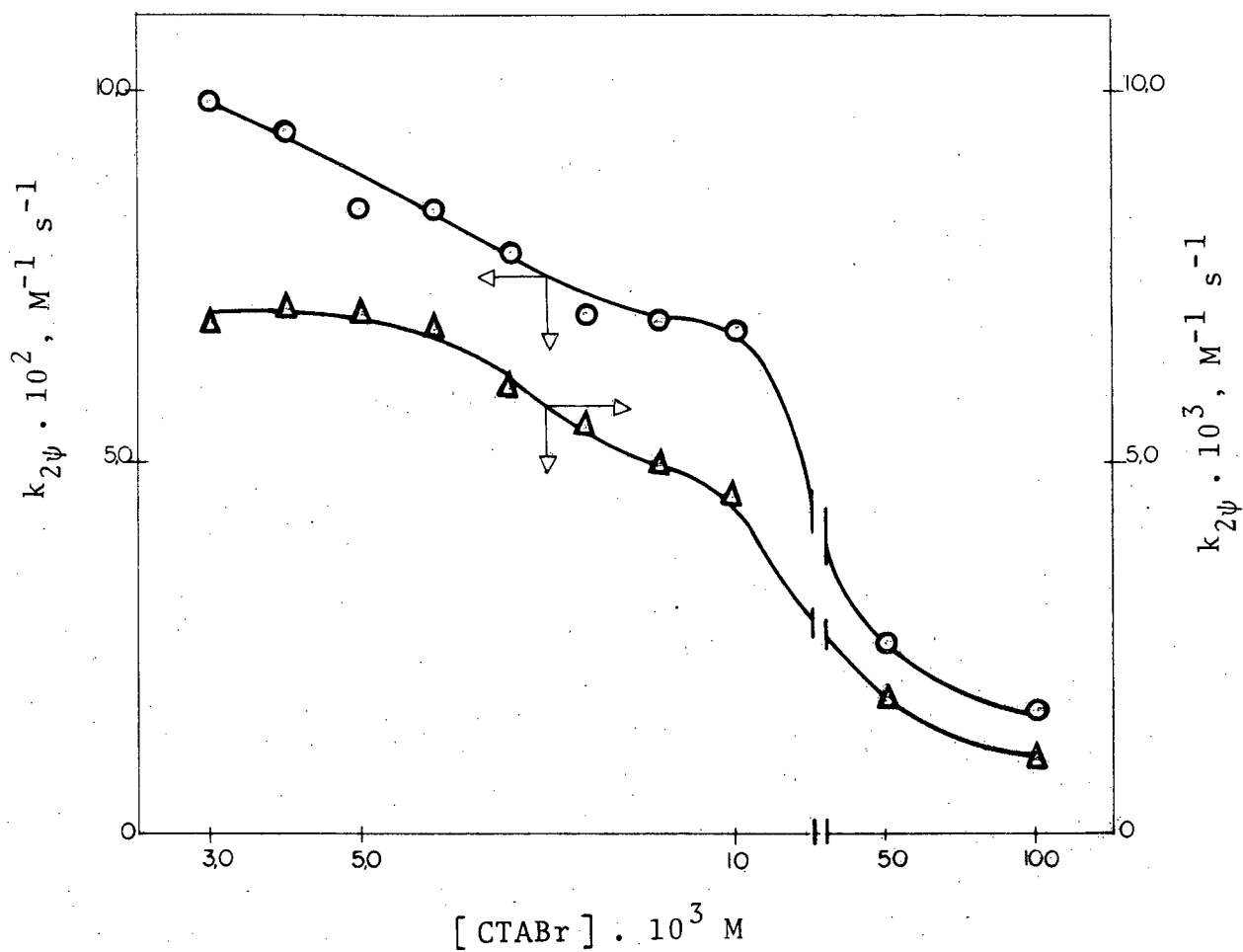


Figura 14 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDT como função da concentração de CTABr a 25°C.



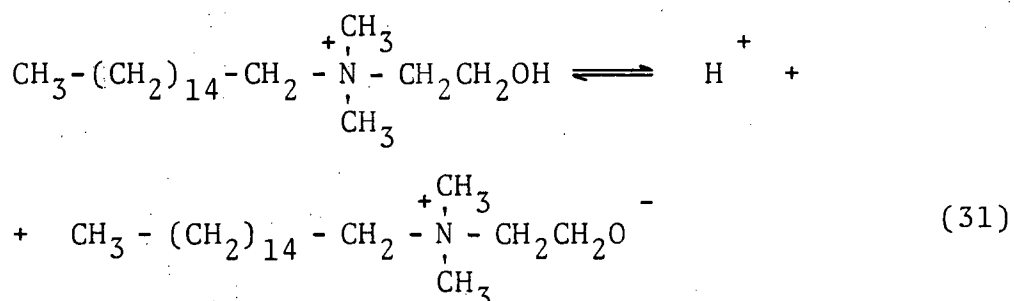
**Figura 15** - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDD (o) e DDM ( $\Delta$ ) como função da concentração de CTABr a 25°C.



são 284,98 e 38,6, respectivamente.  $k_{2\psi \text{ máx.}}$  é o valor máximo da constante de velocidade de segunda ordem experimental para uma determinada concentração de detergente (CTABr  $4,0 \times 10^{-3}$  M para o DDT) e  $k_2^0$  é a constante de segunda ordem experimental para fração molar de 1,0 (um) de água.

Os dados contidos nas Tabelas VIII, IX e X mostram os resultados obtidos com CHEDAB, para as reações do DDT, DDD e DDM respectivamente, com base. As Figuras 16 e 17 mostram que um aumento na concentração do surfactante resulta num decréscimo da constante de velocidade obtida experimentalmente. Estas constantes de velocidade foram obtidas medindo-se a cinética de formação dos correspondentes produtos. Em concentrações inferiores a  $\approx 0,6 \times 10^{-3}$  M de CHEDAB não foi possível medir a constante de velocidade para o DDT, DDD e DDM devido a baixa solubilidade. Os fatores catalíticos obtidos, calculados de  $k_{2\psi \text{ máx.}} / k_2^0$ , são 1770, 1040 e 820 para DDT, DDD e DDM respectivamente.

O surfactante CHEDAB, na concentração de base utilizada ( $1,2 \times 10^{-2}$  M), apresenta-se parcialmente dissociado segundo a equação (31), sendo que o pKa aparente para este equilíbrio na micela é estimado em 12,4<sup>83</sup>.



Tomando-se em conta que alcóxido é uma base mais forte que hidróxido, isto nos leva a considerar razoável o resultado obtido experimentalmente com este surfactante.

O cálculo da constante de velocidade na fase micelar é interessante, para que tenhamos o efeito específico das micelas sobre a reatividade do DDT. Isto é possível, usando um dos tratamentos teóricos que permitem estimar o efeito causado pelas micelas baseado em concentração de

TABELA VIII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CHEDAB(a).

$[\text{CHEDAB}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,6	5,88	4,90
0,8	6,59	5,50
1,0	6,23	5,20
2,0	3,82	3,20
	3,97	3,30
3,0	3,55	2,96
4,0	4,34	3,61
5,0	3,50	2,92
6,0	2,80	2,34
	3,91	3,25
7,0	3,43	2,85
8,0	2,60	2,16
	3,26	2,71
9,0	3,26	2,71
10	3,16	2,63

(a) A  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{KOH}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

TABELA IX - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDD com base em presença de CHEDAB(a).

$[\text{CHEDAB}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,6	12,5	10,4
0,8	12,4	10,3
1,0	11,9	9,94
2,0	11,1	9,25
3,0	9,10	7,58
4,0	7,85	6,54
5,0	7,67	6,39
6,0	6,12	5,09
7,0	6,31	5,35
8,0	5,90	4,92
9,0	5,57	4,64
10	5,23	4,36
25	2,92	2,44

(a) A  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{KOH}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

TABELA X - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CHEDAB(a).

$[\text{CHEDAB}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,6	18,0	15,0
0,8	15,3	12,8
1,0	15,0	12,5
2,0	11,2	9,33
3,0	11,9	9,96
4,0	10,1	8,42
5,0	10,0	8,36
6,0	7,80	6,50
7,0	8,13	6,78
8,0	7,90	6,58
9,0	6,60	5,50
10	6,71	5,59

(a) A  $25^\circ\text{C}$ ,  $[\text{KOH}] = 1,2 \times 10^{-2} \text{ M}$ .

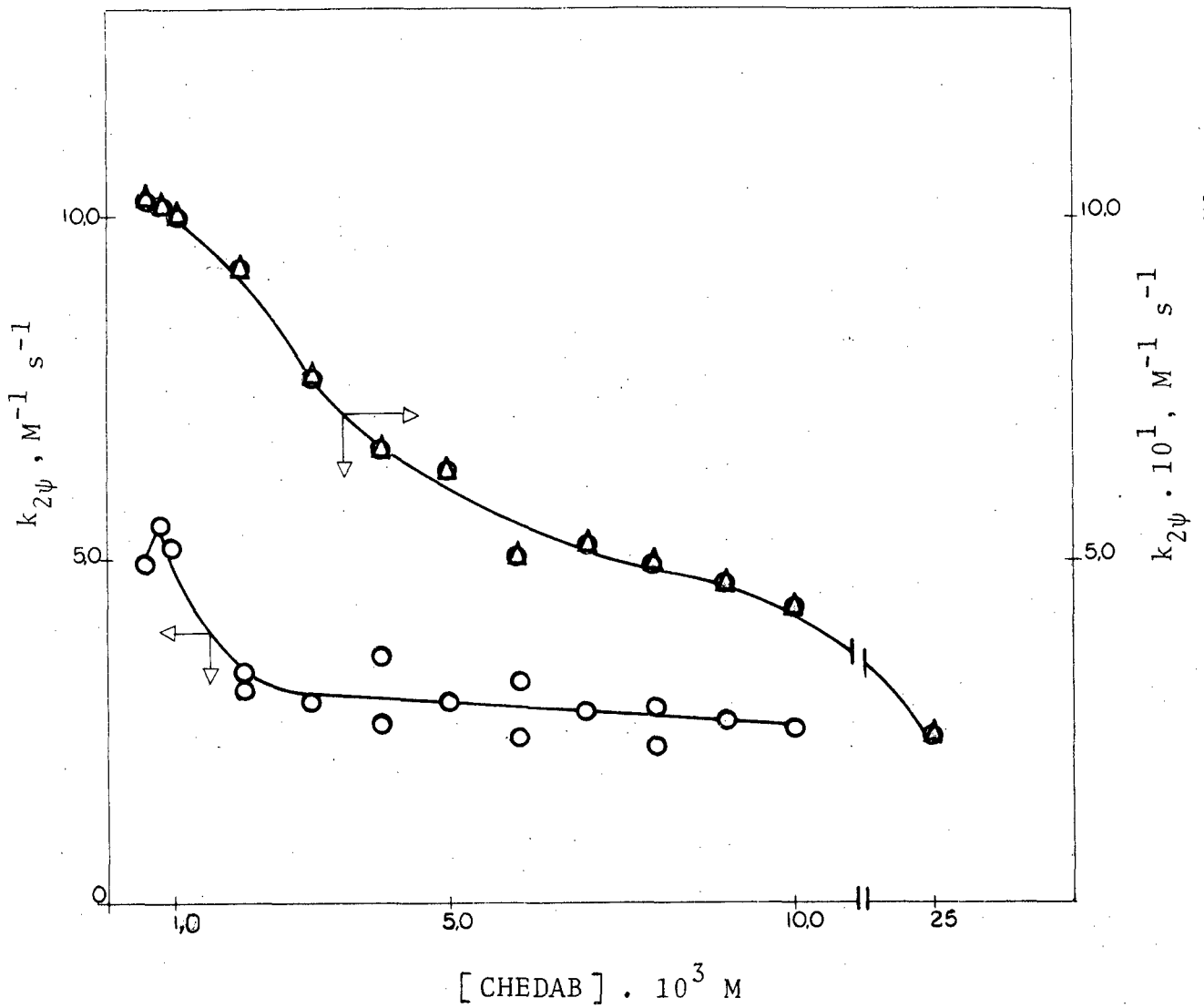


Figura 16 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDT (o) e DDD (Δ) como função da concentração de CHEDAB a 25°C.

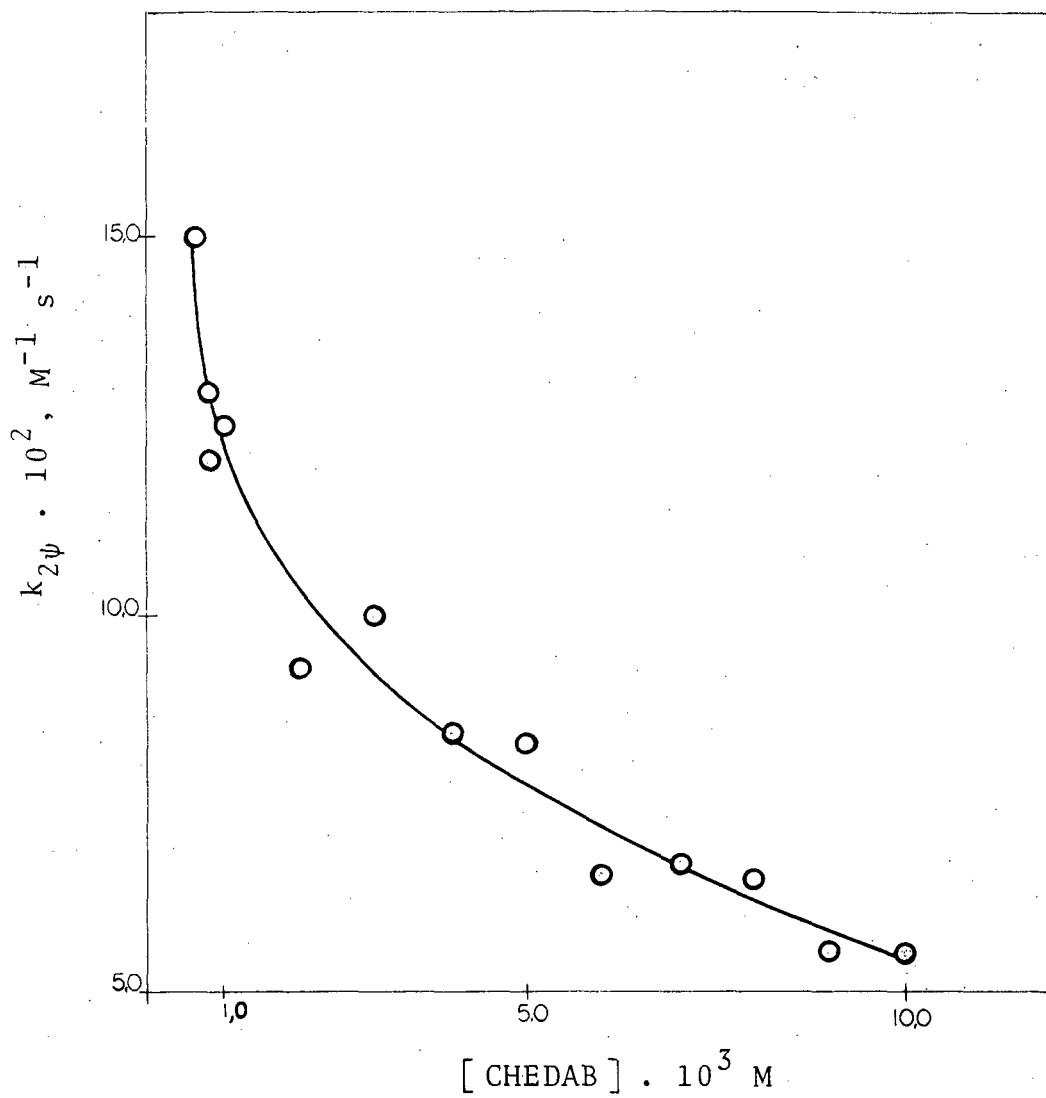


Figura 17 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem experimental para a decomposição do DDM como função da concentração de CHEDAB a 25°C.

reagentes na fase micelar. Escolhemos o tratamento de BEREZIN e colaboradores<sup>84</sup> a fim de podermos comparar os nossos resultados com os obtidos por SCHINGWEL<sup>31</sup>, ainda que nos pareça importante salientar que efeitos idênticos são preditos pelas teorias de ROMSTED e CHAIMOVICH-QUINA.

A equação geral descrita por BEREZIN e colaboradores<sup>84</sup>, adaptada ao nosso sistema, que descreve o efeito de micelas em reações bimoleculares é:

$$k_{2\psi} = \frac{\frac{k_{2m}}{V} \cdot K_{DDT} \cdot K_{OH} C_D + k_2^0}{(1 + K_{DDT} C_D) (1 + K_{OH} C_D)} \quad (32)$$

$k_{2\psi}$  = constante de velocidade de segunda ordem experimental

$k_{2m}$  = constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar

$k_2^0$  = constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa

$V$  = volume molar do surfactante

$K_{DDT}$  = constante de ligação do DDT

$K_{OH}$  = constante de ligação do hidróxido

$C_D$  = concentração de surfactante micelizado.

A equação (32) pode ser facilmente rearranjada para

$$\frac{C_D}{k_{2\psi} - k_2^0} = \alpha + \beta \frac{C_D k_{2\psi}}{k_{2\psi} - k_2^0} + \gamma \frac{C_D^2 k_{2\psi}}{k_{2\psi} - k_2^0} \quad (33)$$

onde  $\alpha = V/k_{2m} \cdot K_{DDT} \cdot K_{OH}$

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

$\gamma = V/k_{2m}$ .

Em nossas condições experimentais  $k_{2\psi} \gg k_2^0$ , logo a equa-

ção (33) pode ser reduzida a

$$\frac{C_D}{k_{2\psi}} = \alpha + \beta C_D + \gamma C_D^2 \quad (34)$$

A avaliação de  $\alpha$  na equação (34) pode ser feita utilizando a relação

$$\lim_{C_D \rightarrow 0} \frac{C_D}{k_{2\psi}} = \alpha ,$$

infelizmente a falta de solubilidade de DDT, DDD e DDM à baixas concentrações de surfactantes impede uma adequada extrapolação para o valor de  $\alpha$ . Porém, o tratamento dos dados no intervalo de  $3 \times 10^{-3}$  M até  $10 \times 10^{-3}$  M para o CTABr e de  $0,6 \times 10^{-3}$  M até  $10 \times 10^{-3}$  M para CHEDAB indica que o valor de  $\alpha$  é muito pequeno em relação aos valores de  $C_D/k_{2\psi}$  a essas concentrações. Na verdade (Figura 18 a 22) aparentemente  $\alpha$  é próximo de zero. Assim, podemos simplificar a equação (34) para

$$\frac{1}{k_{2\psi}} = \beta + \gamma C_D \quad (35)$$

onde representando em gráfico  $1/k_{2\psi}$  versus  $C_D$  deveríamos ter uma linha reta com coeficiente angular  $\gamma$  e coeficiente linear  $\beta$ .

As Figuras 23 a 25 mostram o tratamento dos dados segundo a equação (35). Boas relações lineares foram obtidas em todos os casos, fato que justifica as considerações utilizadas na derivação da equação (35). Utilizando o valor de  $\gamma$ , pode ser calculado  $k_{2m}$  com valores de  $V$  de 0,350 para o CTABr e de 0,380 para o CHEDAB. A Tabela XI mostra os resultados obtidos usando o tratamento de BEREZIN e Colaboradores, para as reações de DDT, DDD e DDM com base, na presença de micelas cationicas e funcionais. Embora tenhamos mostrado somente as equações correspondentes ao DDT, as equações para o DDD e DDM são idênticas.

Os dados da Tabela XI mostram que o CTABr não afeta grandemente a reatividade dos compostos utilizados, sendo



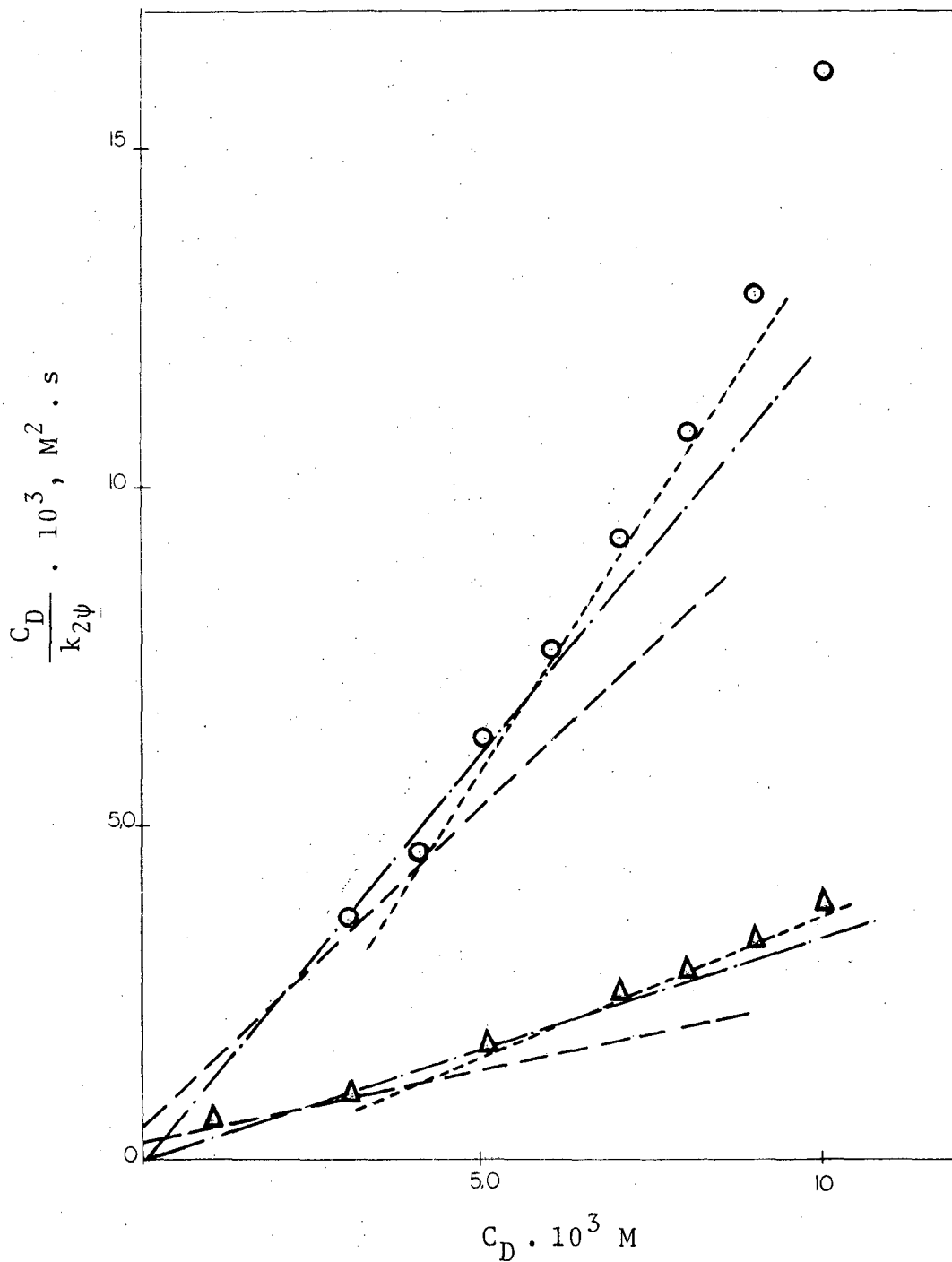
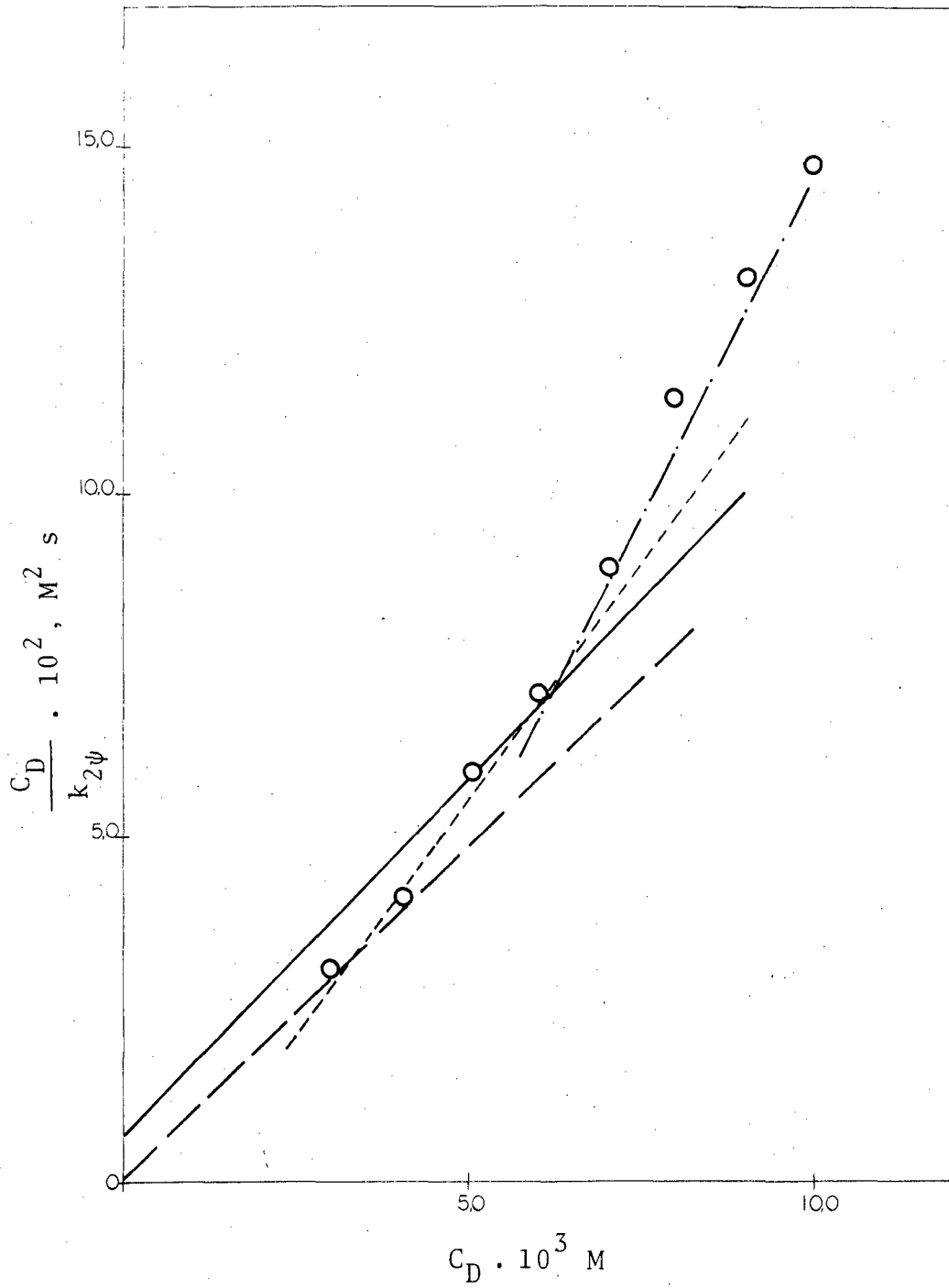
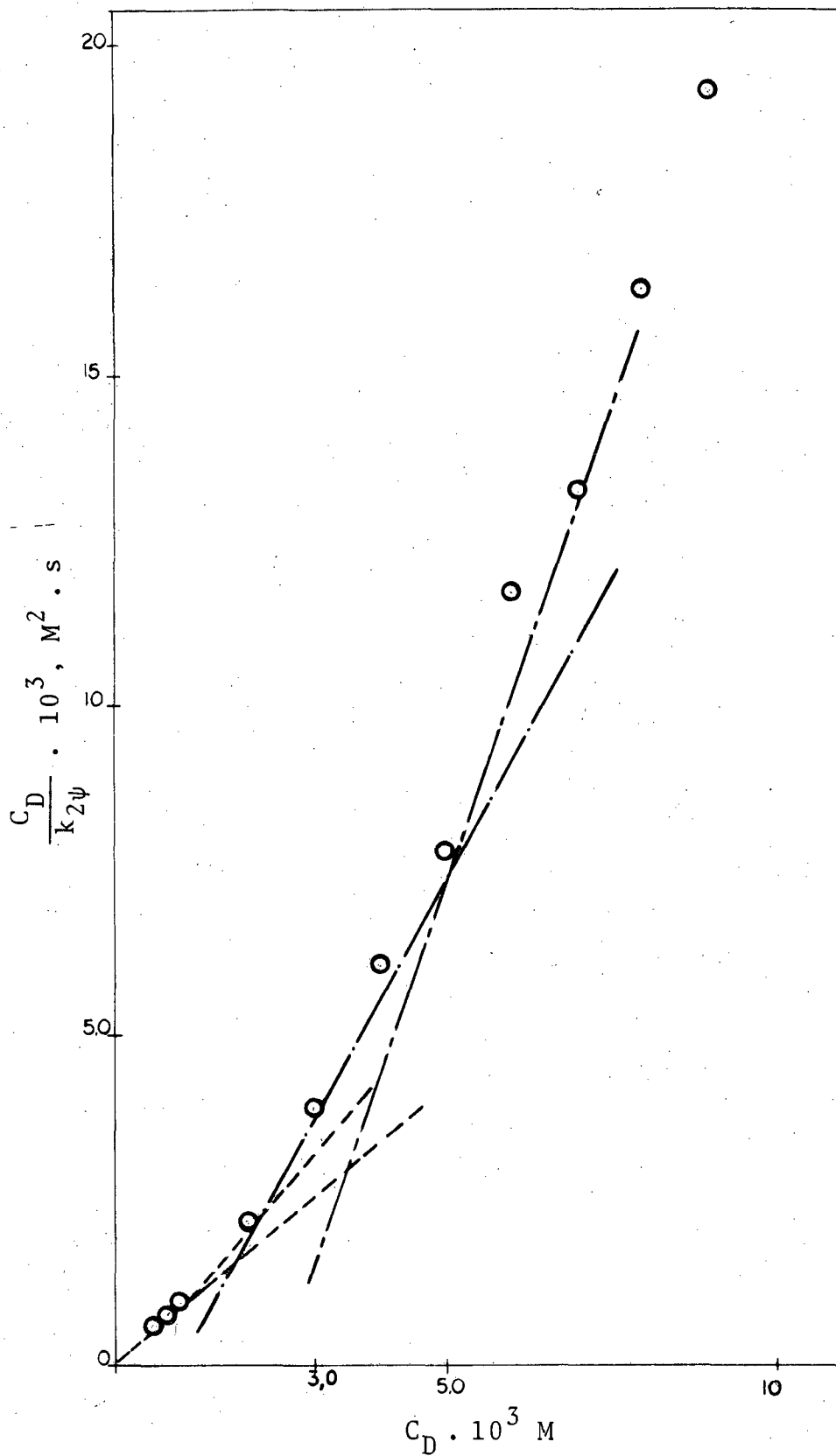


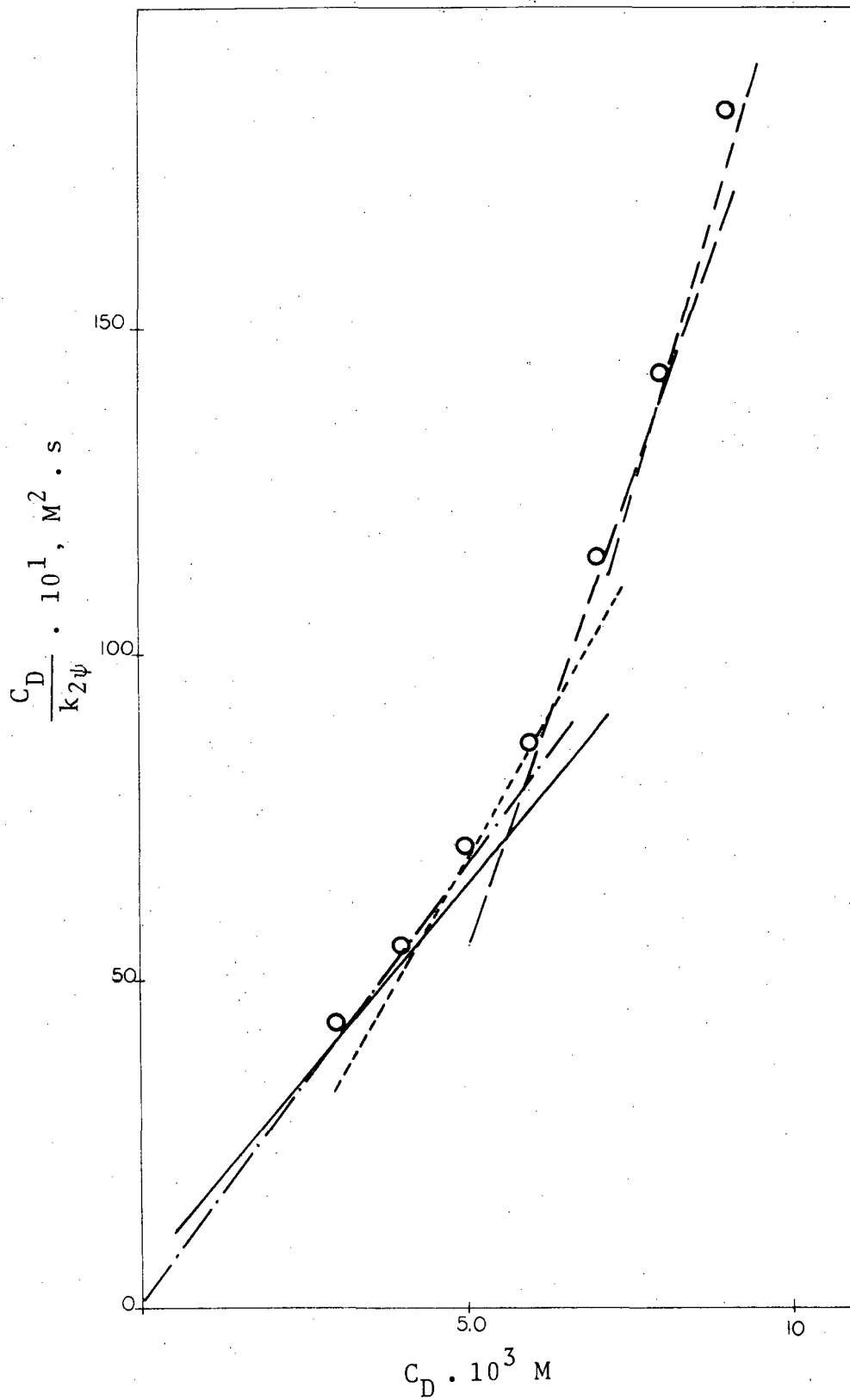
Figura 18 - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDT em função da concentração de surfactante micelizado ( $C_D$ ) para CHEDAB ( $\Delta$ ) e CTABr (o) a 25°C.



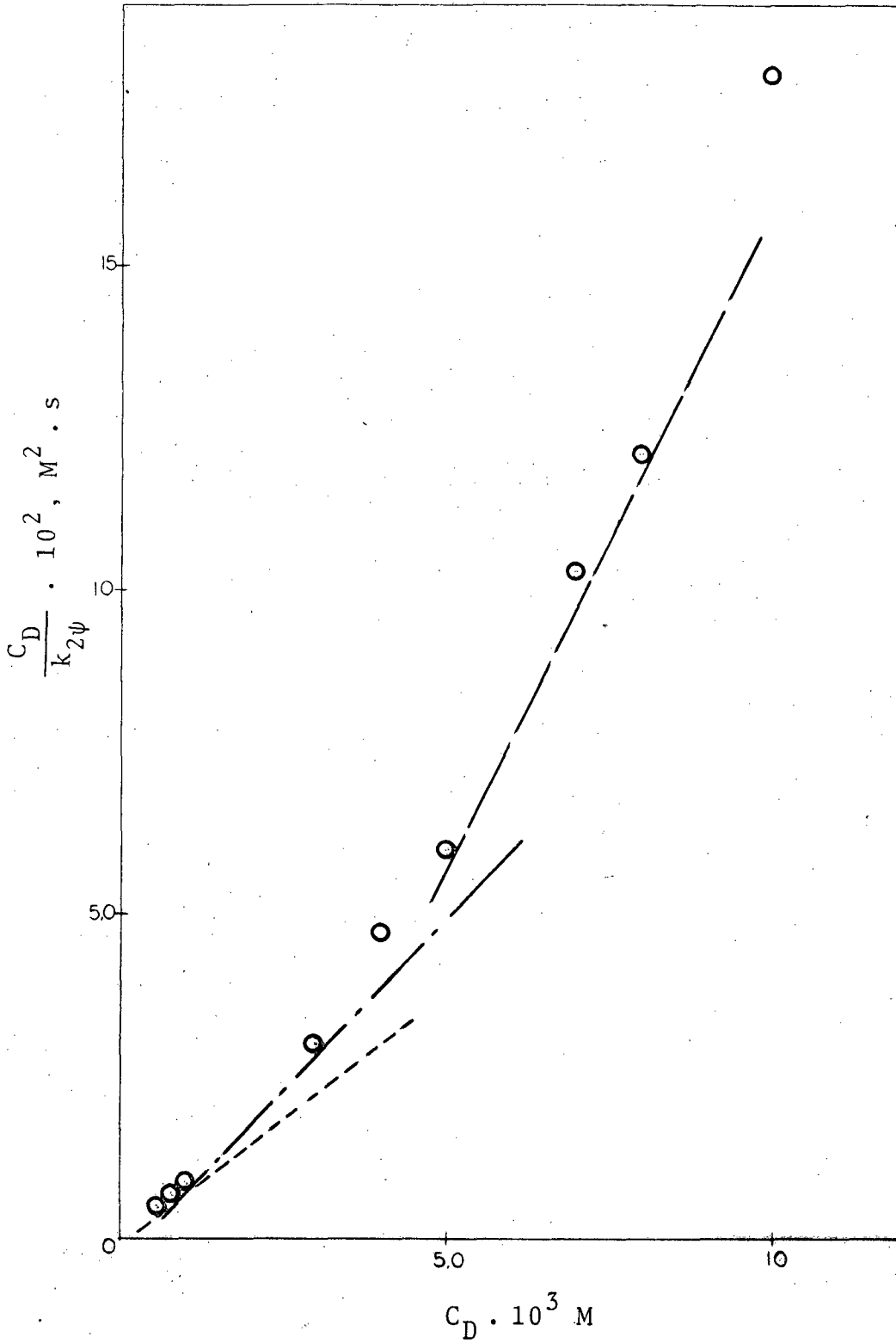
**Figura 19** - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDD em função da concentração de CTABr a 25°C.



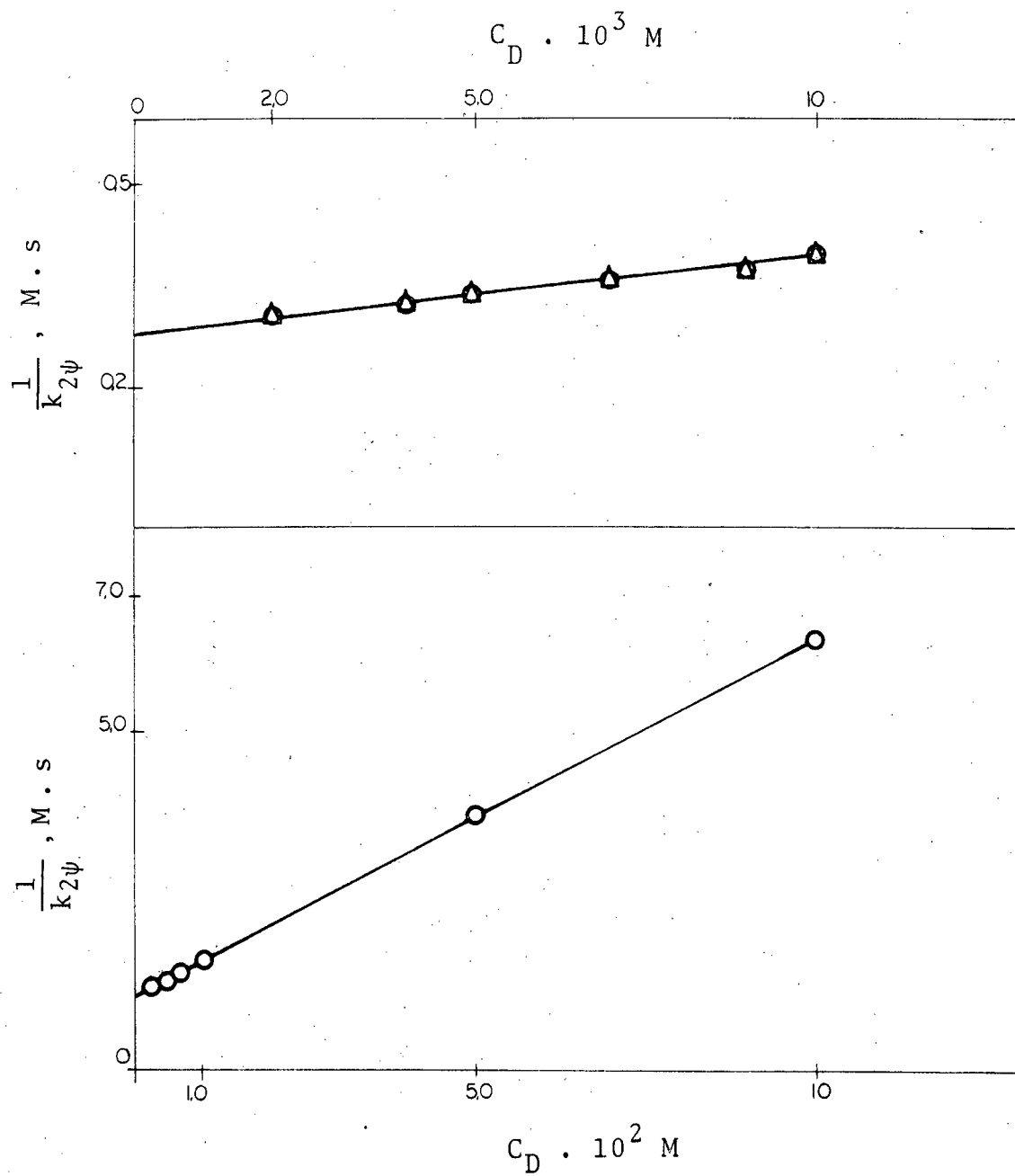
**Figura 20** - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDD em função da concentração de CHEDAB, a 25°C.



**Figura 21** - Variação de  $C_D/k_2\psi$  para o DDM em função de concentração de CTABr a 25°C.



**Figura 22** - Variação de  $C_D/k_{2\psi}$  para o DDM em função da concentração de CHEDAB a 25°C.



**Figura 23** - Gráfico do recíproco da constante de velocidade de segunda ordem experimental ( $k_{2\psi}$ ) para a desidrocloração do DDT em função da concentração de CTABr (o) e CHEDAB ( $\Delta$ ), a 25°C.

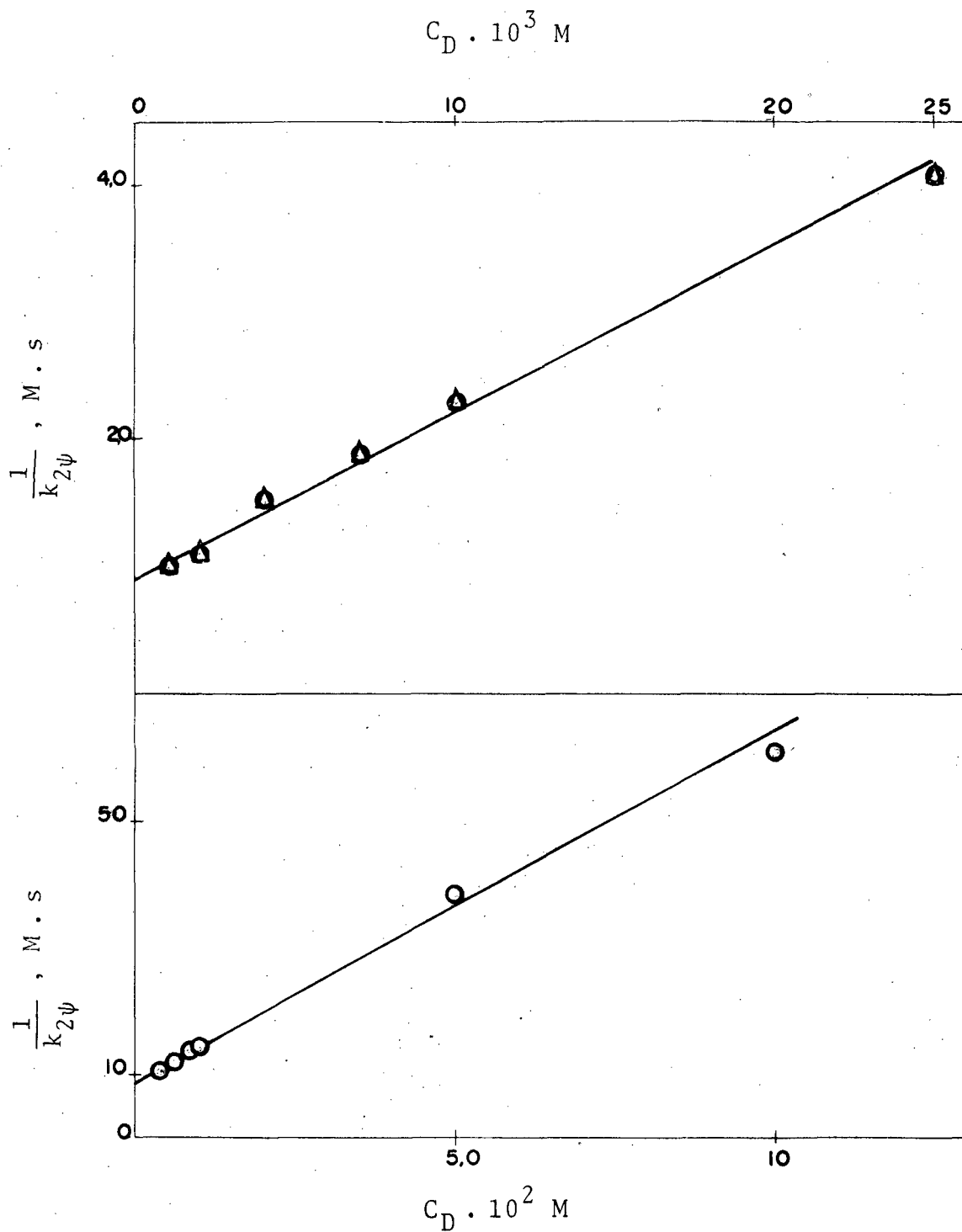


Figura 24 - Gráfico do recíproco da constante de segunda ordem experimental ( $k_{2\psi}$ ) para a desidrocloração do DDD em função da concentração de CTABr ( $\circ$ ) e CHEDAB ( $\Delta$ ) a 25°C.

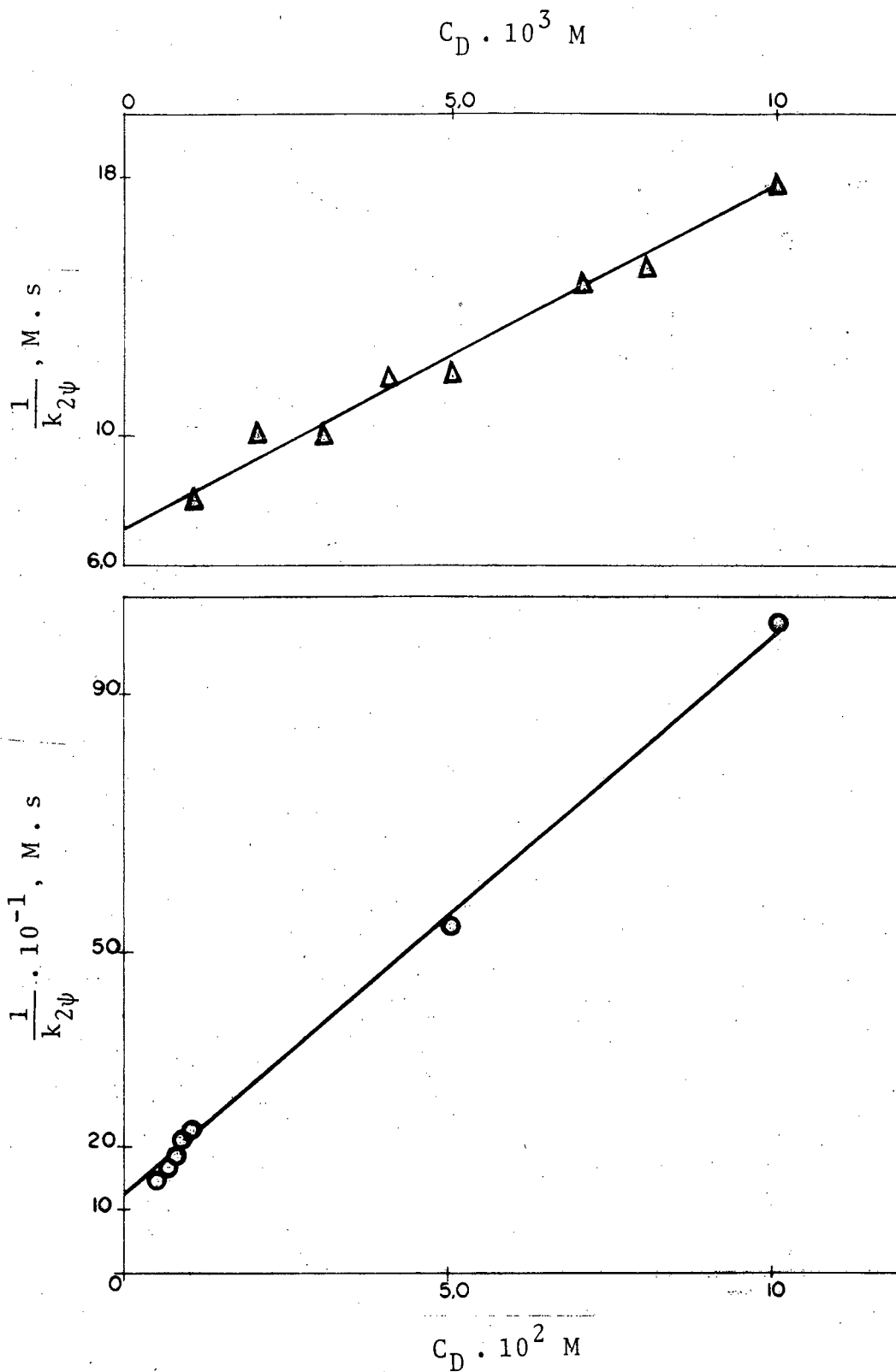


Figura 25 - Gráfico do recíproco da constante de segunda ordem experimental ( $k_{2\psi}$ ) para a desidroclo-  
ração do DDM em função da concentração de  
CTABr (o) e CHEDAB ( $\Delta$ ) a 25°C.



TABELA XI - Valores de  $k_{2m}$ , segundo o tratamento de BEREZIN e colaboradores para as reações de desidrocloração do DDT, DDD e DDM<sup>(a)</sup>.

	$k_2^0$	$k_{2m}$	
	H <sub>2</sub> O	CTABr	CHEDAB
DDT	$3,1 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$6,50 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$30,4 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
DDD	$1,0 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0,65 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2,69 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
DDM	$1,8 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$0,39 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3,30 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

(a) A 25°C,  $k_2^0$  obtida por extrapolação.

que para o DDT há uma catálise de 2 vezes, para o DDD uma inibição de 1,5 vezes e para o DDM uma inibição de aproximadamente 5 vezes. No caso do CHEDAB, uma catálise de aproximadamente 10,3 e 2 vezes é observada para a reação do DDT, DDD e DDM respectivamente.

SCHWINGEL<sup>31</sup> e NOME e colaboradores<sup>85</sup> estudaram a catálise micelar da reação de decomposição oxidativa do 1,1-bis(4-clorofenil)-2,2,2-tricloroetanol (DICOFOL ou KELTHANE) em meio alcalino sendo que os resultados são idênticos aos nossos quanto ao comportamento matemático segundo a equação de BEREZIN e colaboradores, indicando que grande parte do poder catalítico mostrado por micelas, é derivado do efeito de concentração de reagentes na fase micelar. O CHEDAB é mais efetivo que CTABr em ambos os casos, sendo que em nossa reação parte do efeito catalítico é devido à ionização parcial do grupamento alcóxido da micela funcional, sendo que, no caso de NOME, SCHWINGEL e IONESCU<sup>85</sup> por trabalhar em pH = 8,5, CHEDAB funcionava basicamente como uma micela catiônica. Isto é refletido no fato de que eles observaram um valor de  $k_{2m} < k_2^0$ , sendo que nós observamos tanto para DDT como para DDM valores de  $k_{2m} > k_2^0$ .

### 3.3 - Teste da Teoria de Troca Iônica em Micelas Catiônicas

A fim de verificar a validade dos modelos de troca iônica (ROMSTED, CHAIMOVICH-QUINA e FUNASAKI), foi efetuada uma série de estudos da variação da constante de velocidade da reação de desidrocloração do DDT, DDD e DDM em função da concentração de base, à concentração constante de CTABr. Este estudo não foi feito com CHEDAB devido ao fato de que o equilíbrio de dissociação, que ocorre neste último surfactante, impede um tratamento quantitativo dos dados.

Os resultados obtidos para DDT, DDD e DDM estão con-

tidos nas Tabelas XII a XV. Como pode ser observado na Tabela XII, a constante de velocidade de segunda ordem para a reação de eliminação do DDT em presença de CTABr de concentração  $6 \times 10^{-3}$  M, permanece relativamente constante para concentrações de base  $\leq 10^{-2}$  M, sendo que, a partir desse valor, um aumento da concentração resulta numa diminuição da constante de velocidade. Considerando que um número maior do que 30 corridas cinéticas foram realizadas, não existe dúvida de que este fenômeno não é decorrente do erro experimental. Um experimento semelhante, utilizando 0,1 M de CTABr (Tabela XIII), mostra que a constante de velocidade de segunda ordem não varia significativamente dentro do mesmo intervalo de concentração de base estudadas. Este efeito é melhor ilustrado na Figura 26.

A aparente dispersão na região de  $k_{2\psi}$  igual a constante resulta em verdade, de que, estes valores são obtidos através de um processo de diferenciação ponto a ponto, o qual conduz a um aumento do erro experimental.

Na Figura 27 pode-se ver que as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem em função da concentração de base nas regiões de aparente dispersão estão dentro de limites razoáveis de erro experimental.

Em verdade, os coeficientes angulares para a porção linear de  $k_{\psi m}$  versus concentração de hidróxido na Figura 27 permitem calcular valores de  $k_{2\psi} = 7,73 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M e  $k_{2\psi} = 1,40 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para 0,10 M CTABr sendo que coeficiente de correlação de 0,999 e 0,9995 são obtidos. A Figura 27 mostra ainda que para CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M, a concentrações maiores que  $10^{-2}$  M de base, um desvio da linearidade é observado. Para DDD e DDM efeitos semelhantes em todo aspecto do descrito para DDT foram observados (Tabelas XIV e XV). A similaridade é melhor visualizado comparando a forma das curvas nas Figuras 28 e 29, com as descritas para a reação do DDT.

Poderia ser arguido que a falta de linearidade indica provavelmente uma mudança de mecanismo de E2 para

TABELA XII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M, a 25°C.

$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\text{p}} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\text{p}} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,10	0,77	7,71		39,6	5,34
0,16	1,19	7,43	9,30	48,9	5,25
0,24	1,71	7,15	11,2	52,2	4,68
0,32	2,46	7,68	14,9	62,4	4,19
0,48	3,80	7,90	18,6	55,4	2,98
0,60	4,56	7,60		70,8	3,85
0,80	5,78	7,23		77,0	4,14
0,98	7,67	7,87	22,3	70,3	3,15
1,60	11,9	7,49	26,0	80,6	3,09
2,48	16,5	6,65	29,8	85,3	2,87
3,10	18,6	6,01	33,5	94,2	2,81
3,72	24,3	6,54	37,2	96,0	2,58
5,58	28,4	5,08		98,2	2,64
	32,4	5,79		106	2,86
	32,9	5,90	40,9	109	2,68
7,44	39,0	5,25			

TABELA XIII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr 0,1 M, a 25°C.

$[\text{OH}] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,10	1,15	1,15
0,16	1,50	0,94
	2,01	1,26
0,24	2,86	1,19
	3,00	1,25
0,40	5,64	1,41
0,60	9,18	1,53
0,80	9,96	1,25
1,00	10,0	1,00
1,24	17,2	1,39
1,86	26,8	1,44
2,48	33,5	1,35
3,72	53,0	1,45
6,20	90,1	1,45
9,30	140	1,51
14,9	205	1,33
22,3	257	1,15
	324	1,45
33,5	416	1,25
63,2	757	1,20

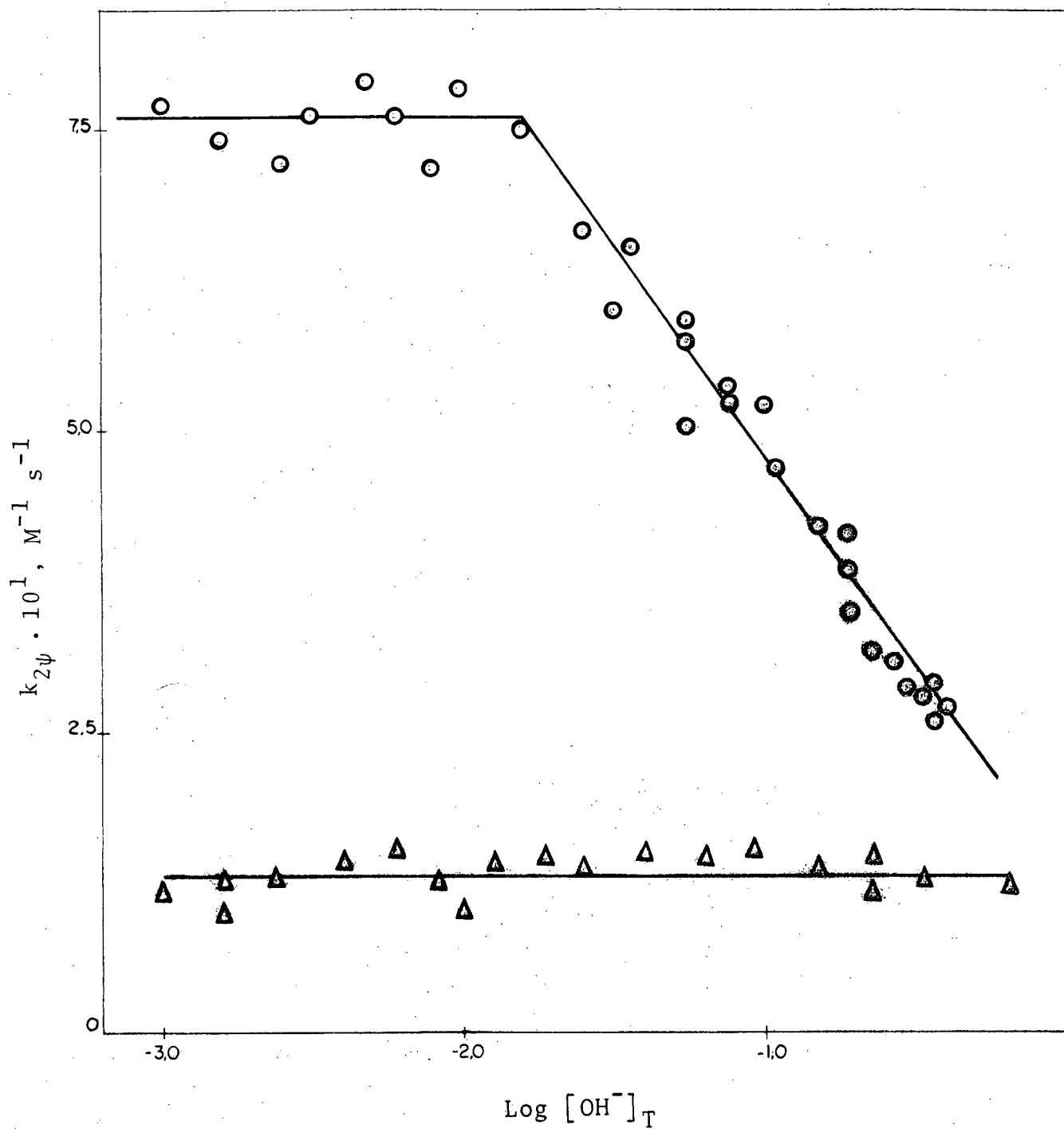
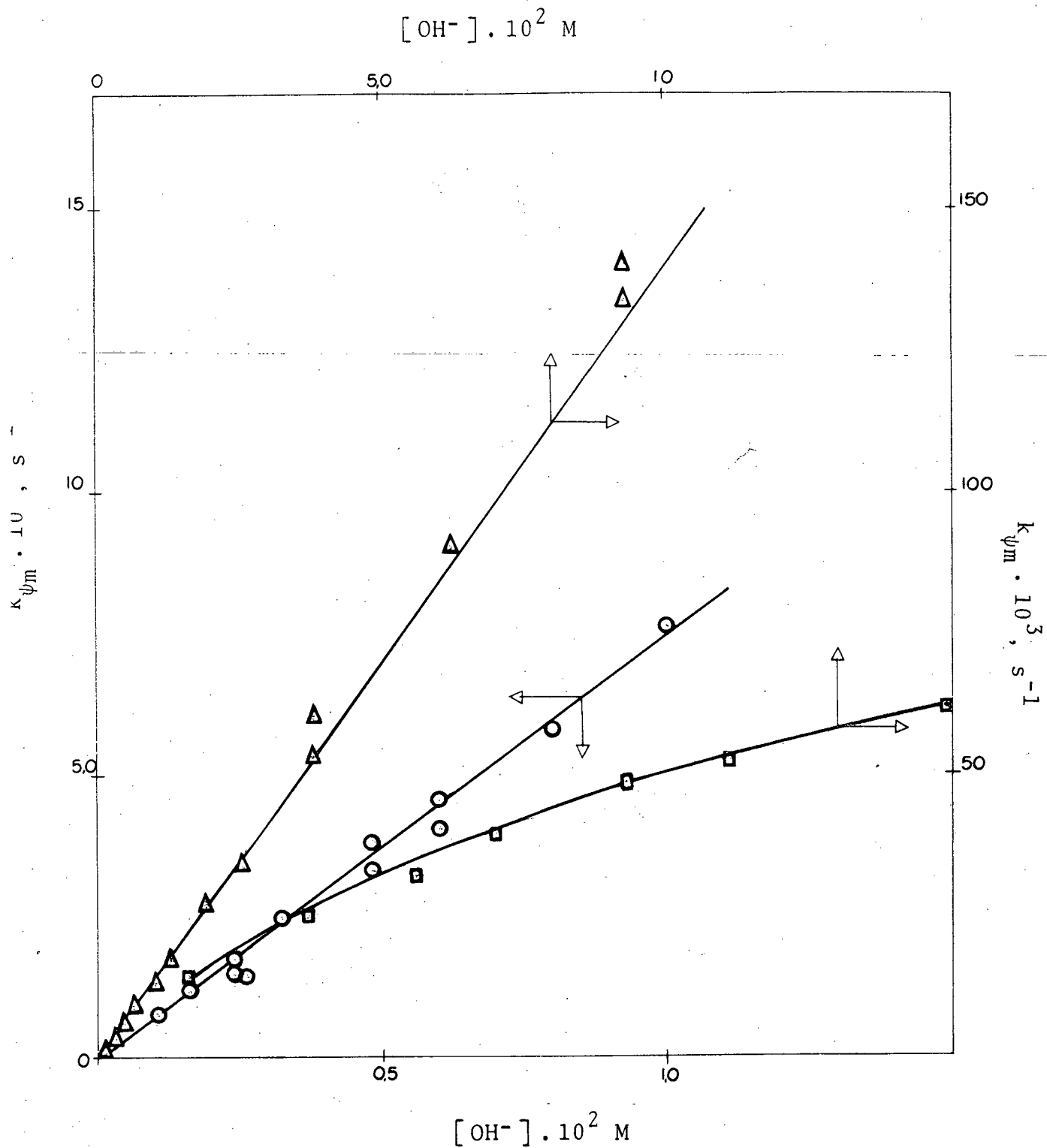


Figura 26 - Variação da constante de velocidade de segunda ordem como função de concentração de base em CTABr  $6 \times 10^{-3} \text{M}$  (o) e  $100 \times 10^{-3} \text{M}$  ( $\Delta$ ), para a reação de desidrocloreção do DDT, a 25°C.



**Figura 27** - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem como função da concentração de base para a reação de desidrocloração do DDT em CTABr  $6 \times 10^{-3} M$  ( $\circ$ ;  $\square$ ) e  $100 \times 10^{-3} M$  ( $\Delta$ ).

TABELA XIV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloreção do DDD com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M, a  $25^{\circ}\text{C}$ .

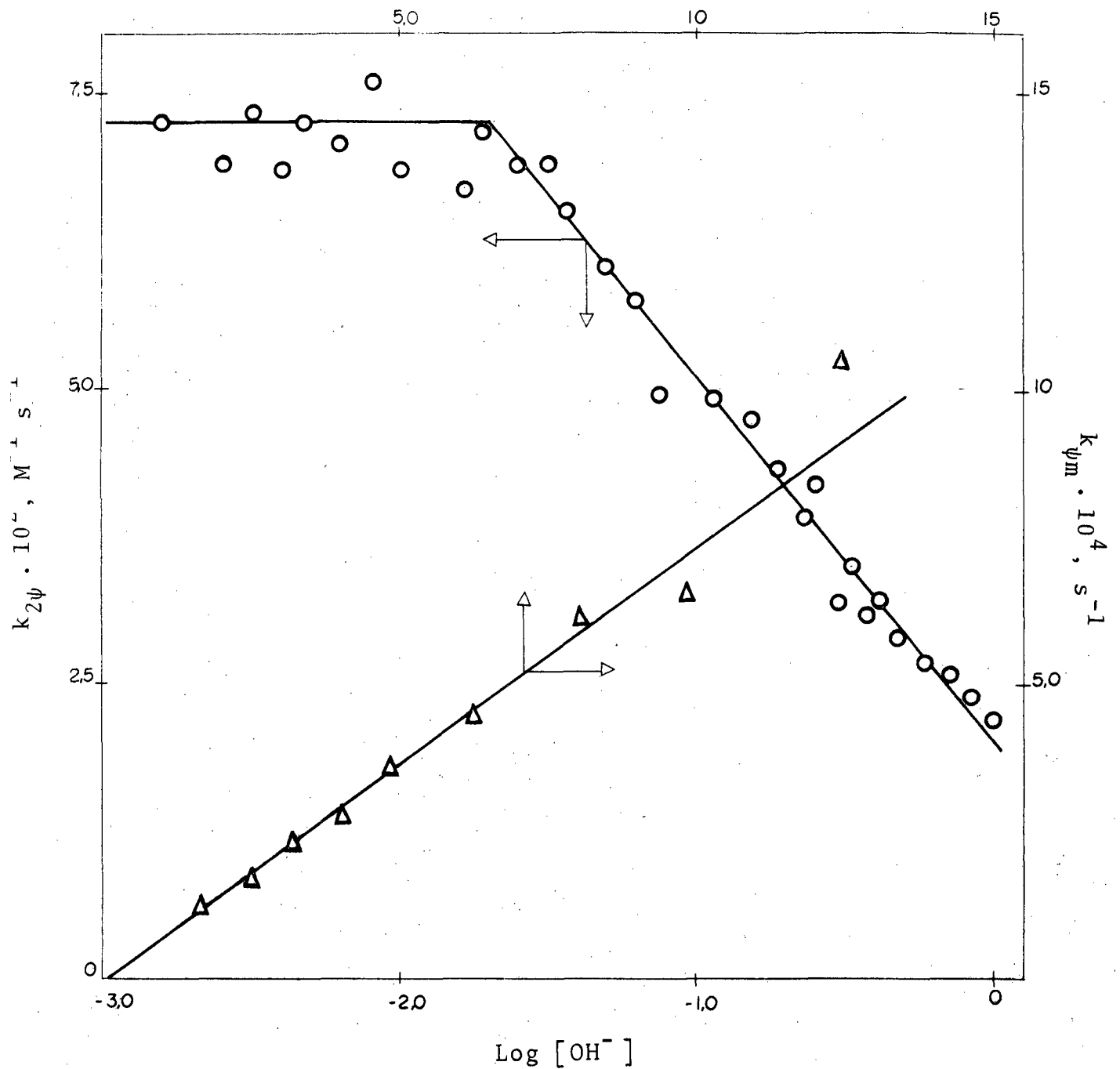
$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,16	1,15	7,23	11,2	54,6	4,90
0,24	1,68	6,89	14,9	70,6	4,75
0,32	2,30	7,33	18,6	71,5	3,84
0,40	2,72	6,80	22,3	87,2	3,90
0,48	3,47	7,23	26,0	94,2	4,22
0,62	4,38	7,07	29,8	95,5	3,21
0,80	6,08	7,60	33,5	116	3,47
0,98	6,66	6,80	37,2	104	3,01
1,60	10,7	6,70	40,9	131	3,20
1,86	13,4	7,21	47,0	137	2,91
2,48	17,1	6,89	58,8	158	2,69
3,10	21,3	6,88	70,6	184	2,60
3,72	24,2	6,51	82,3	198	2,41
4,96	30,0	6,06	94,1	212	2,25
6,20	35,6	5,75			
7,44	36,9	4,96			



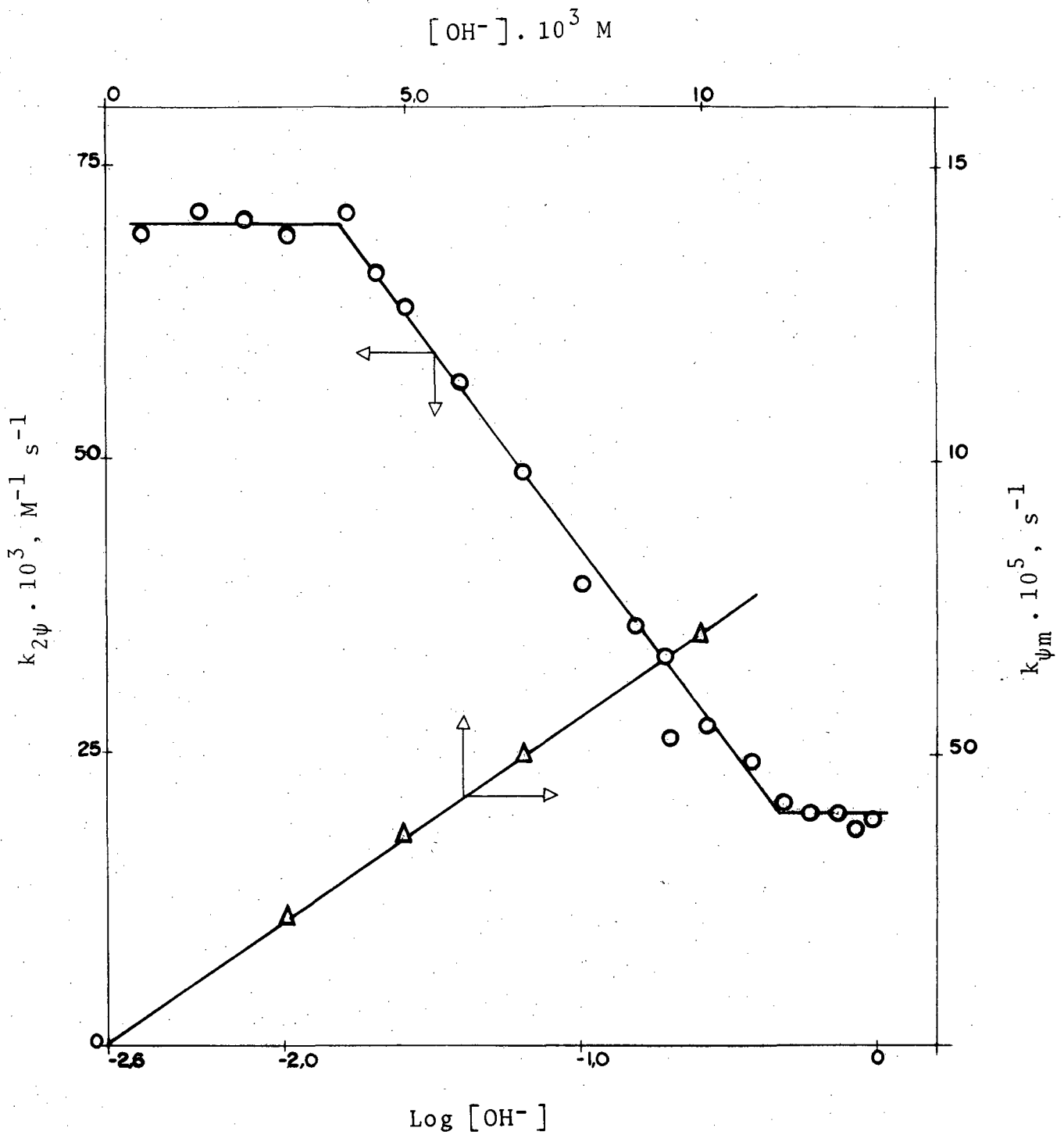
TABELA XV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de decomposição do DDM com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTABr  $6 \times 10^{-3}$  M, a 25°C.

$[\text{OH}] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi_m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,32	0,22	6,80
0,50	0,36	7,10
0,70	0,49	7,00
0,98	0,68	6,85
1,55	1,11	7,20
2,48	1,56	6,30
3,72	2,12	5,69
6,20	2,97	4,79
9,92	3,85	3,88
14,9	5,36	3,60
18,6	4,94	2,66
20,1	6,79	3,38
26,0	7,75	2,97
37,2	9,14	2,45
47,0	9,95	2,11
58,8	12,1	2,06
70,6	14,4	2,04
82,3	15,1	1,84
94,1	17,8	1,89

$[\text{OH}^-] \cdot 10^3 \text{ M}$



**Figura 28** - Variação da constante de velocidade de segunda ordem (o) e da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\Delta$ ), como função da concentração de base em CTABr  $6 \times 10^{-3} \text{ M}$ , para a reação de desidrocloração do DDD, a  $25^\circ \text{C}$ .



**Figura 29** - Variação da constante de velocidade de segunda ordem (o) e da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ( $\Delta$ ), como função da concentração de base em CTABr  $6 \times 10^{-3} \text{M}$ , para a reação de desidrocloração do DDM, a  $25^\circ\text{C}$ .

ElcB; a curvatura em um gráfico de  $k_{\psi}$  versus concentração de hidróxido na presença de CTABr tem sido relacionada com uma mudança de mecanismo<sup>86</sup>. No nosso caso entretanto, o fato de que a curvatura para os três substratos estudados ocorre na mesma concentração de base, apesar de que o pKa para a formação do carbânio deve ser diferente de DDT para DDD para DDM<sup>39, 47</sup>, é fortemente indicativo de que é uma propriedade das micelas e não da reação em si. Neste estágio nos parece importante salientar que é sumamente perigoso tirar conclusões acerca do mecanismo da reação em micelas usando argumentos análogos àqueles normalmente utilizados em soluções homogêneas não micelares, devido ao fato anteriormente descrito.

Um tratamento quantitativo dos dados pode ser feito utilizando-se a equação (36); o primeiro termo na equação representa a reação em água e o segundo termo representa a reação no meio micelar.

$$k_{\psi m} = k_2^o \text{OH}_f \frac{\text{DDT}_f}{\text{DDT}_T} + k_{2m} \text{OH}_b \frac{\text{DDT}_b}{\text{DDT}_T} \quad (36)$$

onde  $k_{\psi m}$  = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem experimental

$k_2^o$  = constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa

$k_{2m}$  = constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar

$\text{OH}_f$  = concentração de íons hidróxido na fase aquosa

$\text{OH}_b$  = concentração de íons hidróxido na fase micelar

$\text{DDT}_T$  = concentração de DDT total

$\text{DDT}_b$  = concentração de DDT na fase micelar.

Como a solubilidade do DDT em  $\text{H}_2\text{O}$  é da ordem de  $10^{-10}$  M,  $\text{DDT}_b/\text{DDT}_T$  é aproximadamente 1,0; assumindo que  $k_{2m}$  é da mesma ordem de  $k_2^o$  e em conjunto com  $\text{DDT}_f/\text{DDT}_T$  aproximadamente igual a zero, é possível simplificar (36) para

$$k_{\psi m} = k_{2m} \overline{OH}_b \quad (37)$$

sendo que

$$\overline{OH}_b = \frac{OH_b}{C_D \cdot \bar{V}} \quad (38)$$

onde  $C_D$  = concentração do surfactante micelizado

$\bar{V}$  = Volume Molar do surfactante

$\overline{OH}_b$  = concentração molar de íons hidróxido na fase micelar.

Usando o modelo de troca iônica descrito por CHAIMOVICH-QUINA<sup>87</sup> temos que:

$$K_{OH/Br} = \frac{OH_b \cdot Br_f}{OH_f \cdot Br_b} \quad (39)$$

$$OH_T = OH_b + OH_f \quad (40)$$

$$K_{OH/Br} = \frac{OH_b \cdot Br_f}{(OH_T - OH_b) \cdot Br_b} \quad (41)$$

$$(Br_b/Br_f) \cdot K_{OH/Br} = \frac{OH_b}{OH_T - OH_b} \quad (42)$$

$$OH_b = K_{OH/Br} \cdot (Br_b/Br_f) \cdot OH_T - K_{OH/Br} (Br_b/Br_f) OH_b \quad (43)$$

$$OH_b = \frac{OH_T \cdot (K_{OH/Br} \cdot Br_b/Br_f)}{1 + K_{OH/Br} (Br_b/Br_f)} \quad (44)$$

Combinando as equações 37, 38 e 44 temos a equação (45):

$$k_{\psi m} = \frac{k_{2m}}{C_D V} [\text{OH}]_T \frac{K_{\text{OH/Br}} (\text{Br}_b/\text{Br}_f)}{1 + K_{\text{OH/Br}} (\text{Br}_b/\text{Br}_f)} \quad (45)$$

A equação (45) é formalmente idêntica à derivada por CHAIMOVICH-QUINA<sup>87</sup>. Considerando que  $K_S \times C_D \gg 1$  na equação (28), uma expressão idêntica à equação (45) é encontrada.

De fato, se o coeficiente de partição do substrato é maior que 1,  $K_S = P_S \times V$ . O valor de  $P_S$  para o coeficiente de partição de DDT entre micela e água pode ser estimado razoavelmente a partir de dados de solubilidade. Assim valores de aproximadamente  $10^7 - 10^8 \text{ M}^{-1}$  para DDT e  $10^6 \text{ M}^{-1}$  para DDD podem ser calculados. Assim ainda a concentrações de surfactante de aproximadamente  $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$  que é o valor mínimo estudado em nosso caso,  $K_S \times C_D$  é  $\gg 1$ .

Nas Figuras 30, 31 e 32, mostramos um gráfico dos valores experimentais com DDT, DDD e DDM respectivamente e das diferentes tentativas de ajuste dos dados experimentais utilizando a equação (45).

Como pode ser visto, nenhuma das curvas teóricas coincide com os dados experimentais, ainda mais, a forma das curvas é diferente. Isto significa que a altas concentrações de base o modelo de troca iônica perde, em nosso caso, sua validade rigorosa. Em verdade, em reações de substituição aromática nucleofílica nas quais o contra-íon é a espécie reativa<sup>83</sup> um fenômeno semelhante ao descrito no presente trabalho é observado. LAPINTE e VIOUT<sup>88</sup> também observaram em reações de eliminação utilizando o 1-bromo-2-fenilpropano como substrato uma falta de linearidade entre  $k_{\psi m}$  e concentração de hidróxido a altas concentrações de base.

Utilizando as equações 37 e 38, e os valores de  $k_{2m}$  igual a  $1,14 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $1,09 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  e

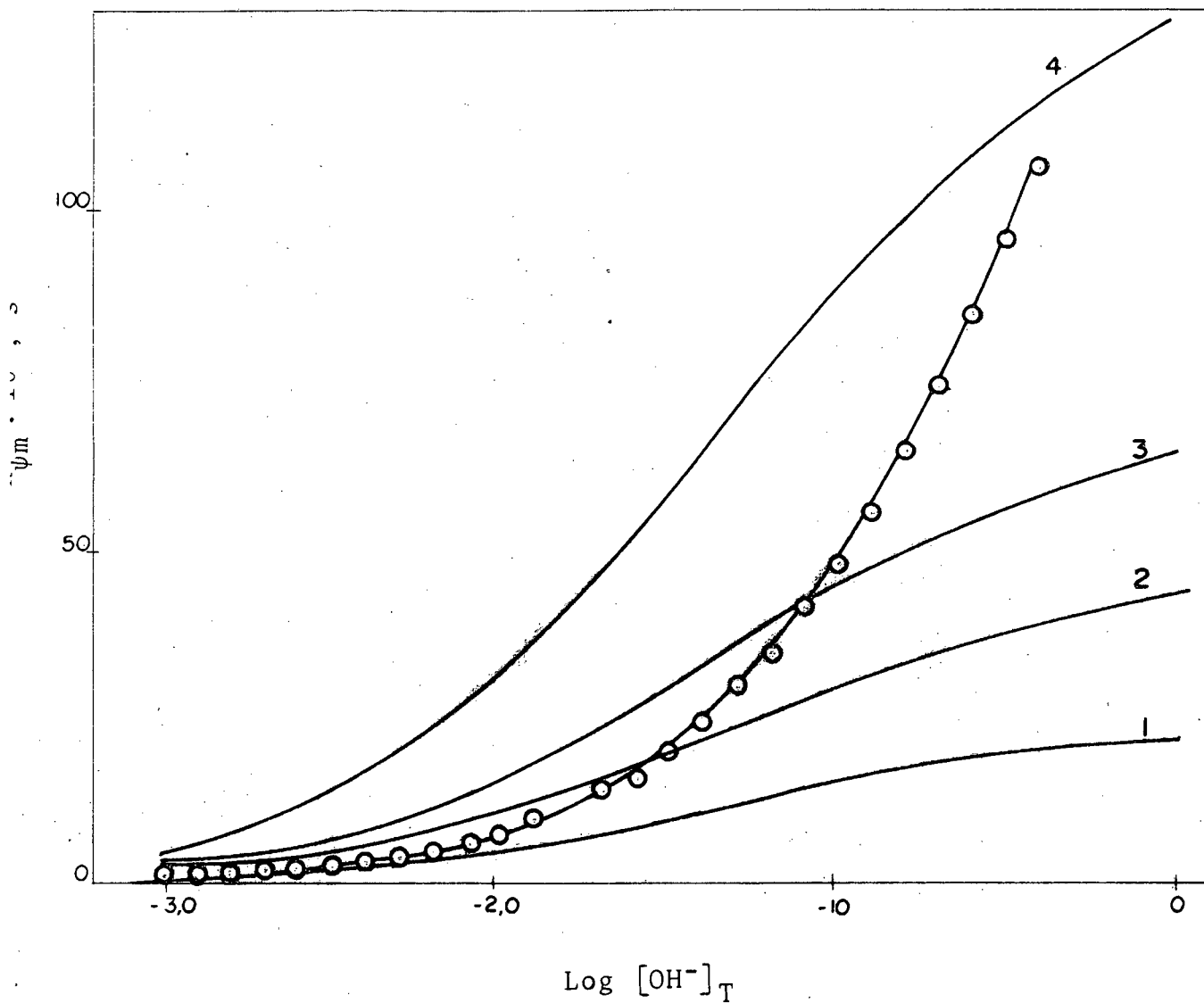
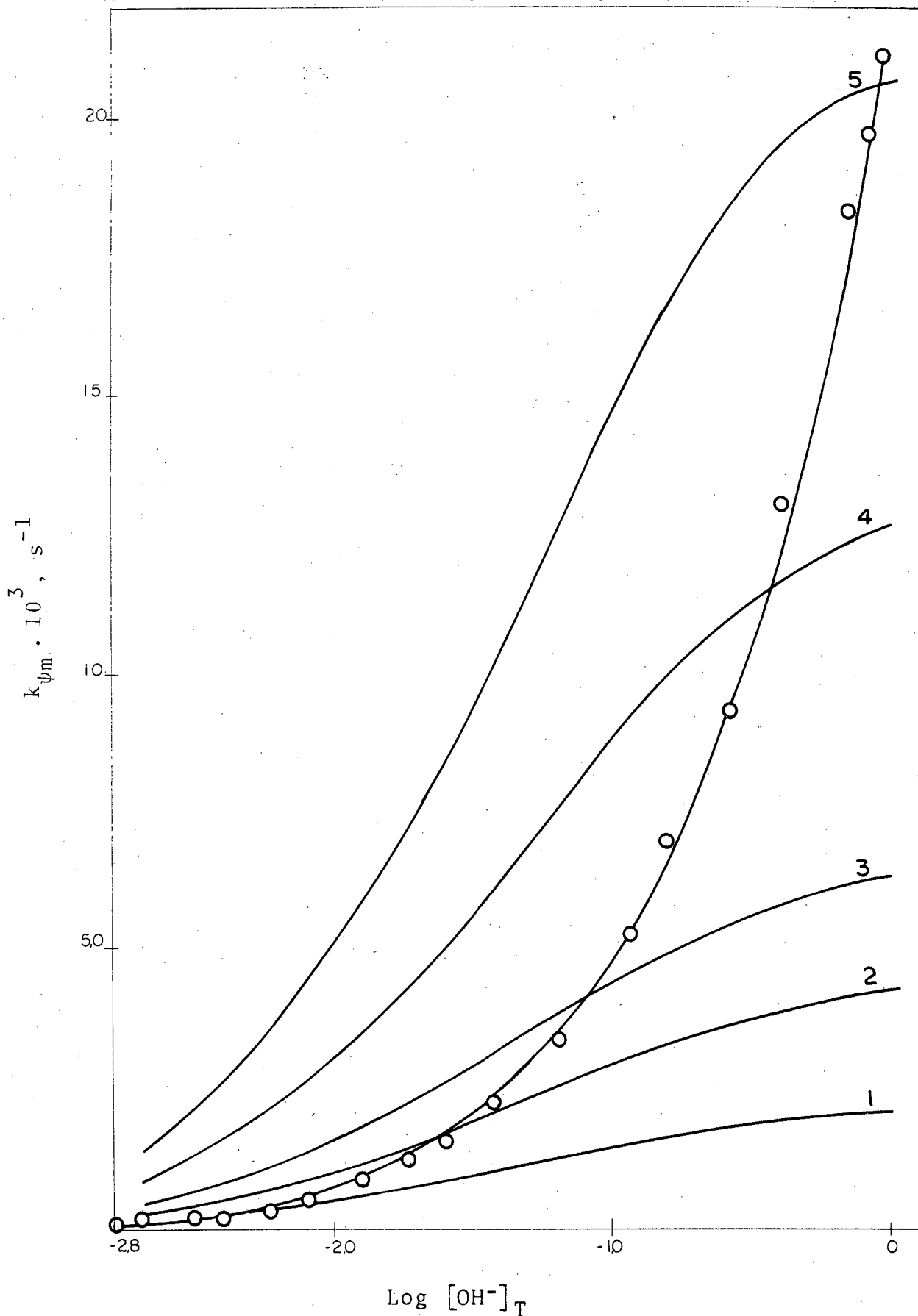


Figura 30 - Gráfico da constante de pseudo primeira ordem experimental para a reação de desidrocloração do DDT versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1,2,3 e 4 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação 45 e usando valores de  $0,01\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $0,02\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $0,03\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $0,04\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  respectivamente para  $k_{2m}$ .



**Figura 31** - Gráfico da constante de pseudo-primeira ordem experimental para a reação de desidrocloração do DDD versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1,2,3,4 e 5 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação 45 e usando valores de  $0,001\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $0,002\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $0,003\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $0,006\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $0,01\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  respectivamente para  $k_{2m}$ .



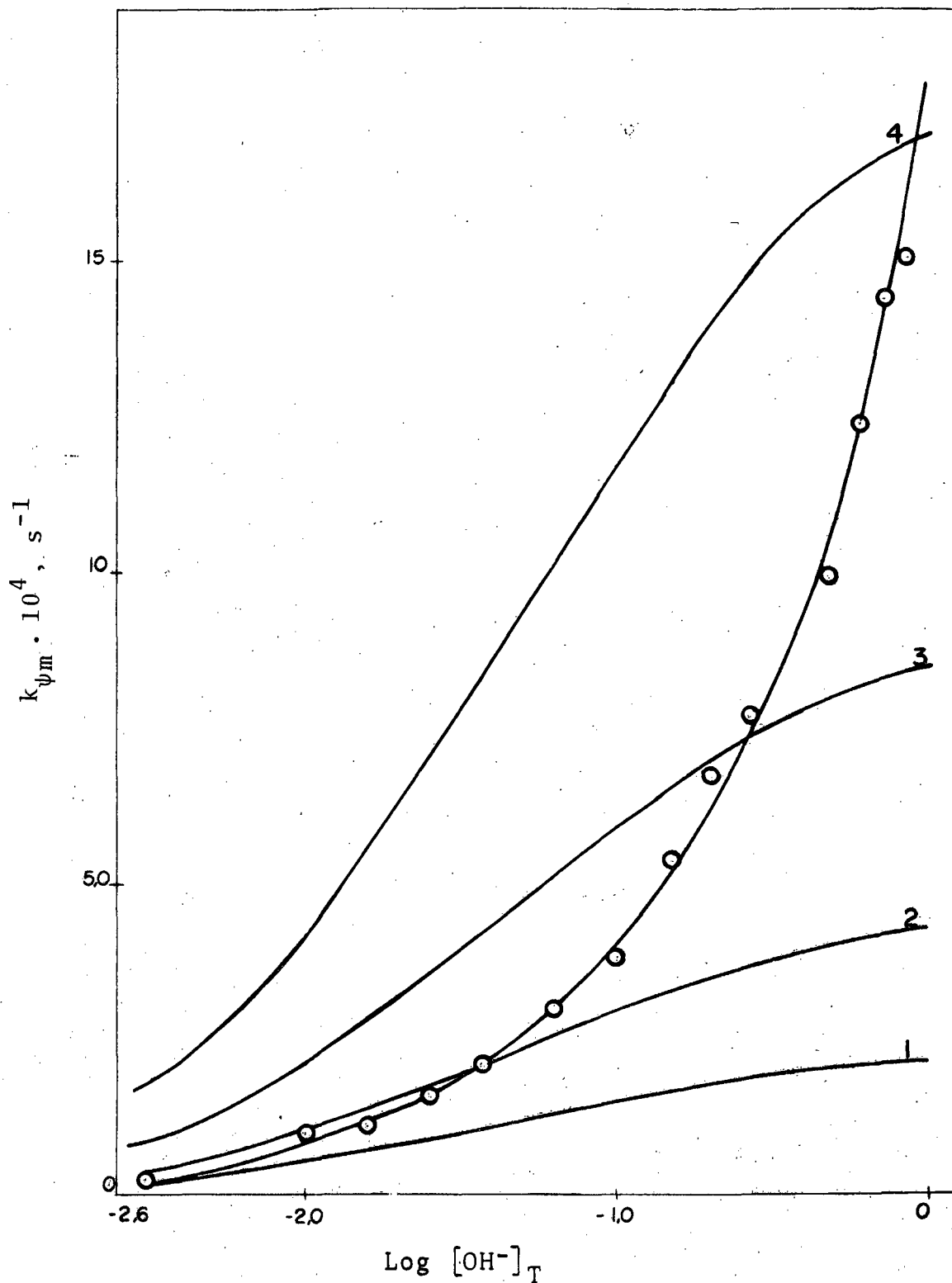


Figura 32 - Gráfico da constante de pseudo primeira ordem experimental para a reação de desidrocloração do DDM versus concentração de hidróxido (o). As curvas 1,2,3 e 4 representam tentativas de ajuste dos dados experimentais com a equação 45 e usando valores de  $1 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $4 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  e  $8 \times 10^{-4} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$  respectivamente para  $k_{2m}$ .

$1,08 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente para o DDT, DDD e DDM, é possível calcular cineticamente os valores de  $\text{OH}_b$ . Estes valores de  $k_{2m}$  foram estimados inicialmente por ajuste dos dados experimentais de  $k_{2\psi}$  na região na qual não existe uma mudança significativa de  $k_{2\psi}$  e para o qual o modelo de troca iônica é consistente. Valores de  $\alpha$  de 0,20 e de  $K_{\text{OH}/\text{Br}} = 0,08$  foram utilizados. A Figura 33 mostra os valores experimentais de  $\text{OH}_b$  versus  $\text{OH}_T$ , incluindo, para fins de comparação, os valores teóricos decorrentes da equação 44 usando os valores acima descritos. A Figura 33 mostra que existe uma discrepância significativa entre a teoria e os valores determinados cineticamente. Ainda mais, os valores de  $\text{OH}_b$  calculados com o uso das equações 37 e 38 são em concentrações altas de base 3 vezes maiores que a concentração total de detergente. Claramente, duas possíveis alternativas podem explicar este fato:

i) a existência de uma reação entre o substrato na fase micelar e os íons hidróxido na fase aquosa, semelhante ao caso descrito por BUNTON e Colaboradores<sup>79</sup>;

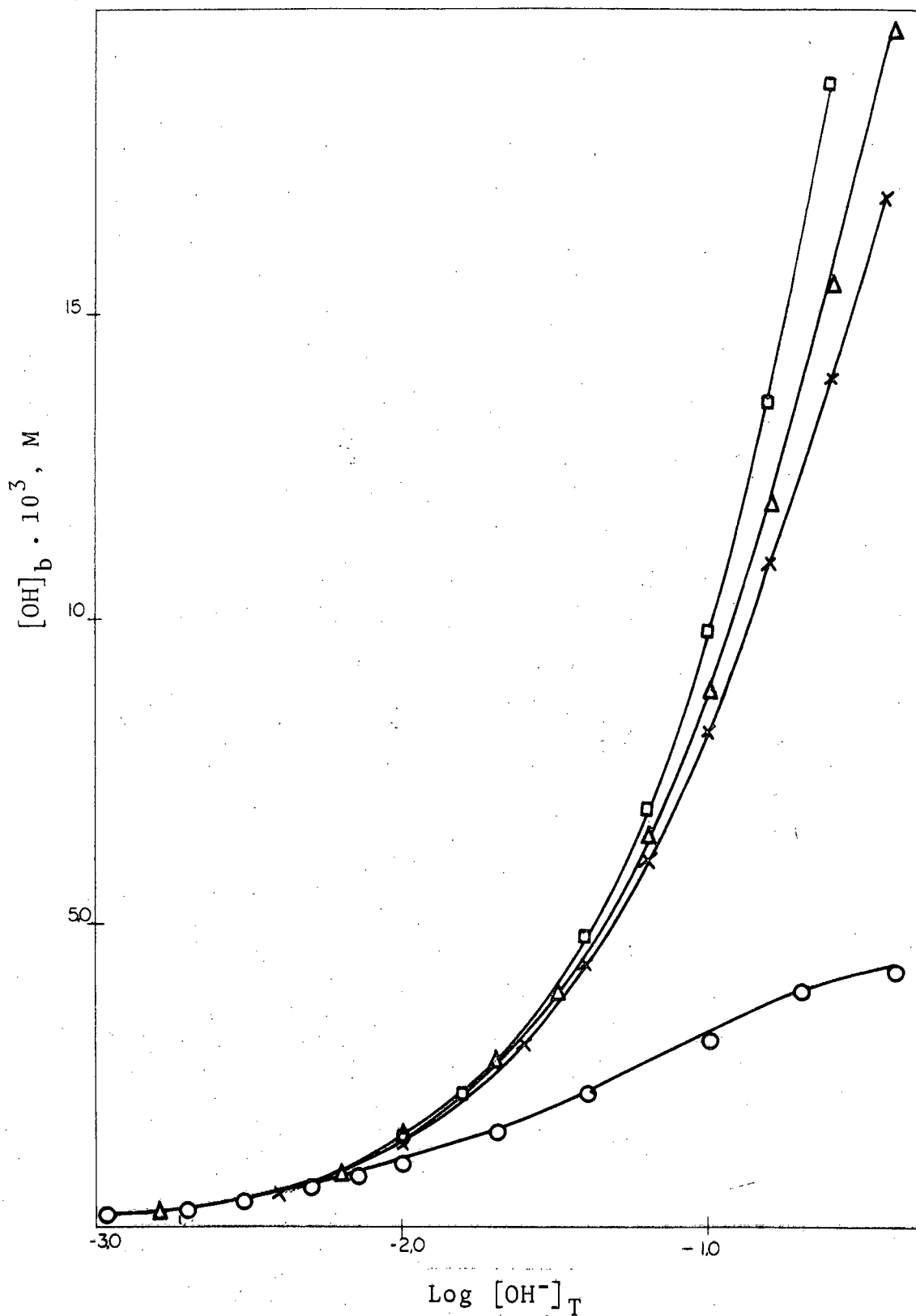
ii) uma mudança em reatividade do substrato à medida que aumenta a concentração de base. Isto é possível de racionalizar, considerando que no início temos uma micela que é CTABr, sendo que a altas concentrações de base a micela seria CTAOH.

Tratando os dados cineticamente segundo a suposição i), é possível medir a constante de velocidade na interface micela/solvente, o qual pode ser feito usando as seguintes equações:

$$k_{\psi m} = k_{2m} \text{OH}_b \cdot \frac{S_b}{S_T} + k_{2m/o} \text{OH}_f \cdot \frac{S_b}{S_T} \quad (46)$$

onde  $k_{2m/o}$  = constante de velocidade de segunda ordem na interface micela/solvente.

$$\text{Considerando } \frac{S_b}{S_T} \approx 1, \quad \overline{\text{OH}}_b = \frac{\text{OH}_b}{C_D \bar{V}}$$



**Figura 33** - Valores de  $\text{OH}_e$  determinados cineticamente para a decomposição do DDT ( $\Delta$ ), do DDD ( $\square$ ) e do DDM (X).  $\text{OH}_e$  teórico (o), calculado pela equação 44.

e que  $[\text{OH}]_T \approx [\text{OH}]_f$  em nossas condições experimentais,

$$k_{\psi m} = \frac{k_{2m} \cdot \text{OH}_b}{C_D \cdot \bar{V}} + k_{2m/o} \cdot \text{OH}_T \quad (47)$$

Usando os valores "normais" de  $[\text{OH}]_b$  calculados da equação (44) e o valor de  $k_{2m}$  de  $0,0114 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (para o DDT) que explica os dados experimentais a baixas concentrações de hidróxido, intervalo no qual o modelo de troca iônica é satisfatório, é possível calcular  $k_{2m/o}$  usando a equação (48):

$$k_{\psi m} - \frac{k_{2m} \cdot \text{OH}_b}{C_D \cdot \bar{V}} = k_{2m/o} \cdot \text{OH}_T \quad (48)$$

Um gráfico do 1º termo da igualdade (48) contra  $[\text{OH}]_T$  deve resultar numa linha reta com um valor do coeficiente angular igual a  $k_{2m/o}$ . Tal relação é mostrada nas Figuras 34, 35 e 36 para DDT, DDD e DDM respectivamente. Os valores de  $k_{2m/o}$  encontrados foram  $0,25 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para DDT;  $0,019 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para DDD e  $0,0015 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para DDM.

Em concentrações altas de surfactante (CTABr) uma relação linear entre  $k_{\psi m}$  e  $\text{OH}_T$  foi encontrada (Figura 27). Segundo a equação (23) a altas concentrações de surfactante

$$K_{\text{OH/Br}} = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{\text{OH}_b}{\text{OH}_f} \quad (49)$$

$$\text{Substituindo } \text{OH}_f = \text{OH}_T - \text{OH}_b \quad (50)$$

e combinando as equações 37, 38 com a equação (49) resulta a equação (51)

$$k_{\psi m} = \frac{k_{2m}}{C_D \cdot \bar{V}} \cdot \frac{\frac{1 - \alpha}{\alpha} \cdot K_{\text{OH/Br}}}{1 + K_{\text{OH/Br}} \left( \frac{1 - \alpha}{\alpha} \right)} \cdot \text{OH}_T \quad (51)$$

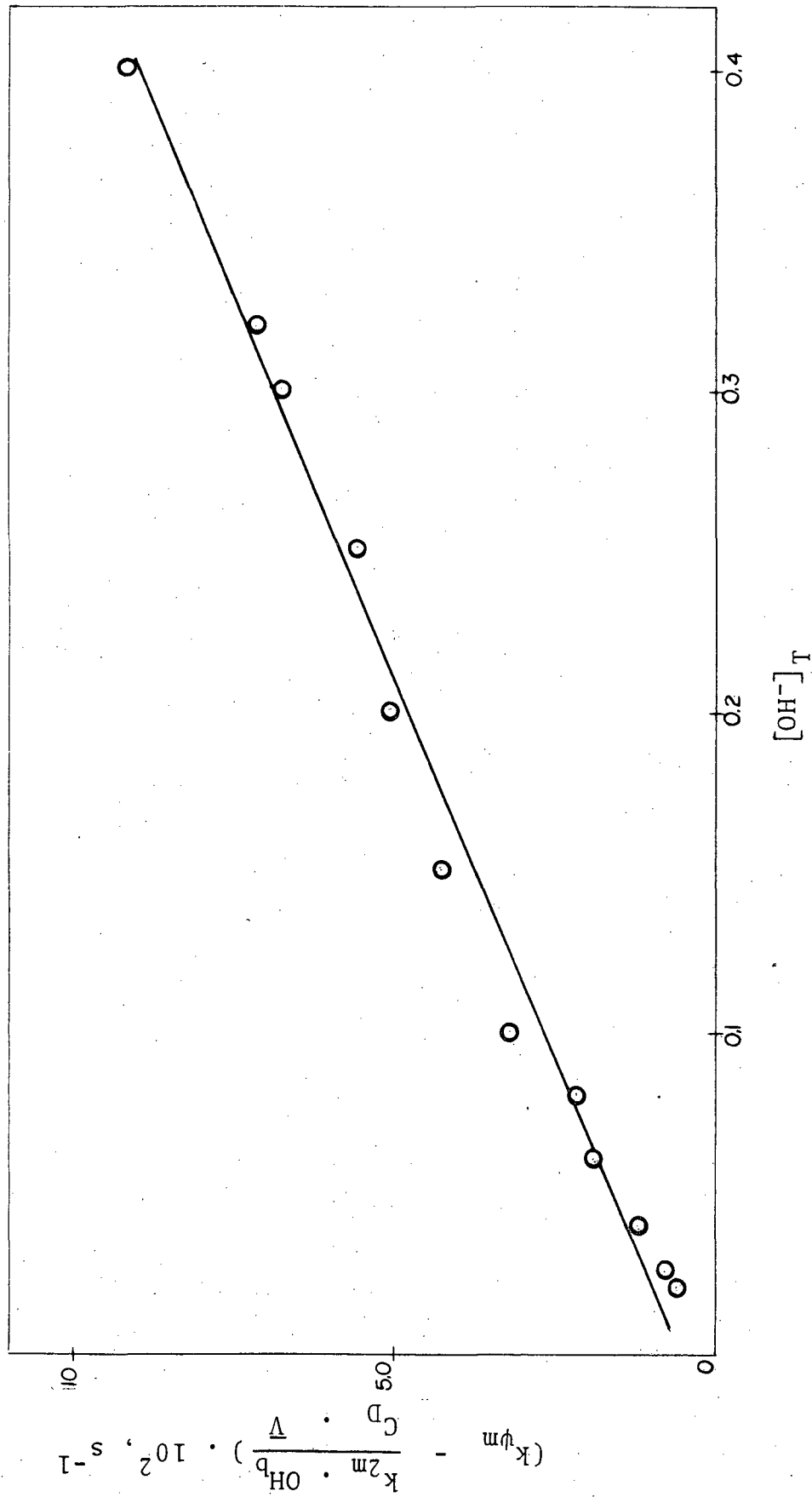


Figura 34 - Determinação do valor de  $k_{2m/o}$  para a reação de decomposição do DDT, a 25°C, segundo a equação 48.

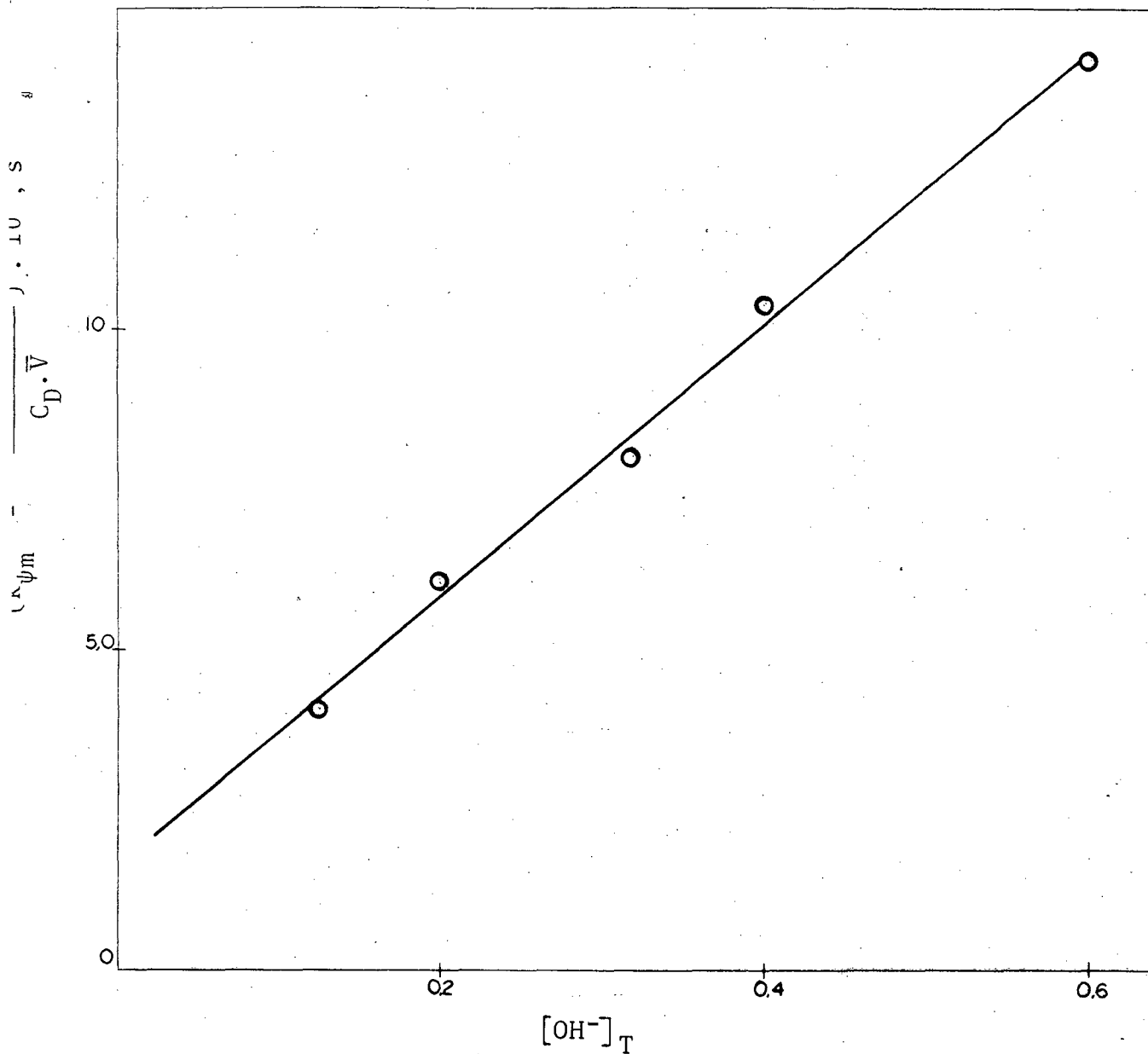


Figura 35 - Determinação do valor de  $k_{2m/o}$  para a reação de desidrocloração do DDM, a 25°C, segundo a equação 48.

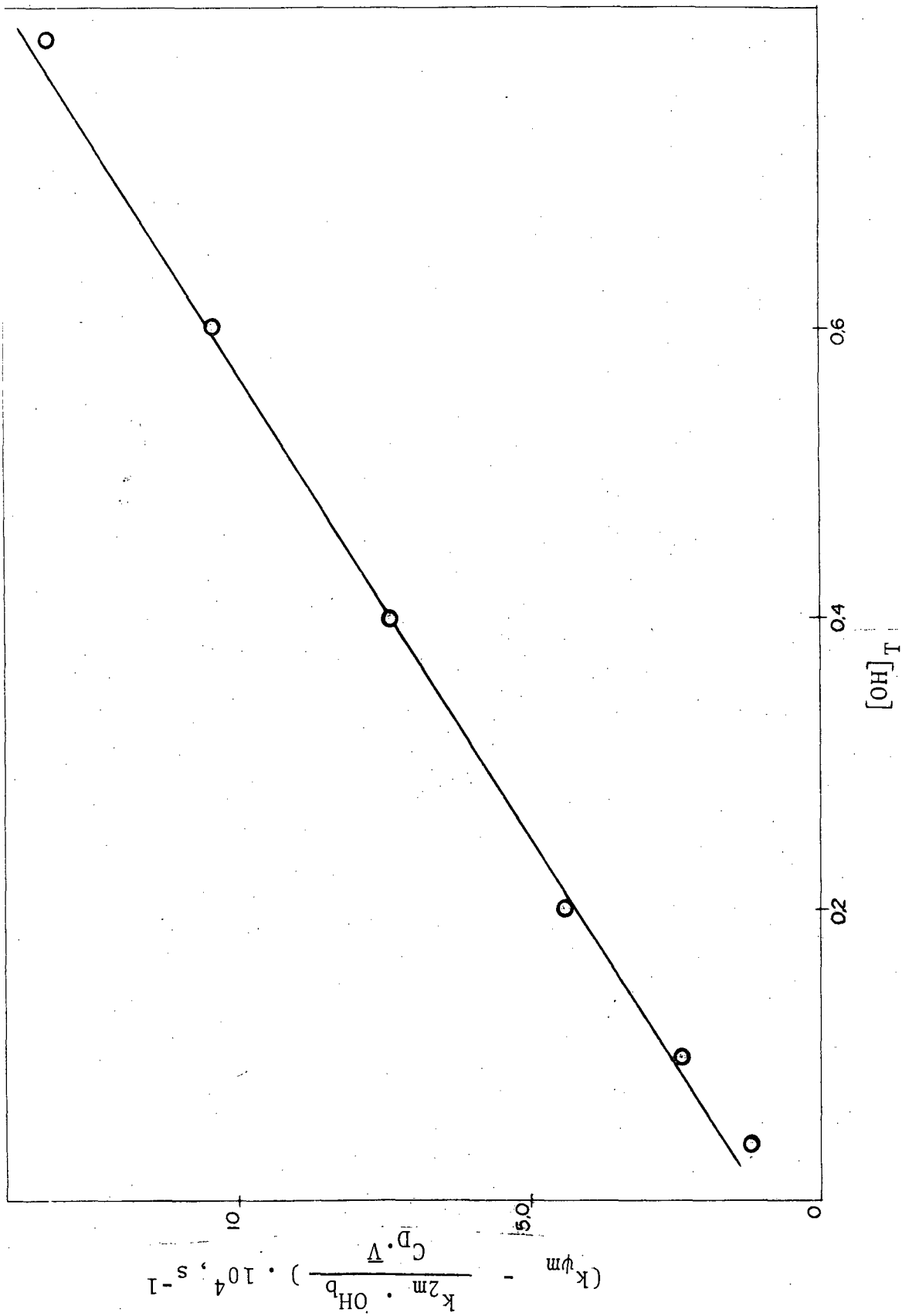


Figura 36 - Determinação do valor de  $k_{2m}/o$  para a reação de desidrocloreção do DDM, a 25°C, segundo a equação 48.

equação que prediz um comportamento linear de  $k_{\psi_m}$  em função de  $\text{OH}_T$ . Os valores de  $k_{2m}$  calculados da equação (51) variam na faixa de  $0,0117 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  até  $0,031 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  com uma variação de  $\alpha$  entre 0,1 a  $0,3^{72}$ . O valor de  $k_{2m}$  encontrado para DDT justifica os valores usados anteriormente.

Alternativamente, o desvio de linearidade que ocorre com  $\text{CTABr} = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$  é possível explicar em termos de variação de  $k_{2m}$  com o aumento da concentração de base. Em concentrações até aproximadamente  $10^{-2} \text{ M}$ , a maior parte dos contra-íons da micela são íons brometo. A medida que aumentamos a concentração de hidróxido ocorre uma troca de contra-íons. Em concentrações altas de base, os contra-íons são na sua totalidade íons hidróxido. Cálculos teóricos utilizando concentrações de  $X_b$  calculados segundo a equação (44), foram utilizados para calcular os valores  $k_{2m}$  que satisfazem os dados cinéticos segundo a equação 37. Isto está ilustrado na Figura 37, 38 e 39 para DDT, DDD e DDM, através do plote de  $k_{2m}$  versus  $\text{OH}_b/\text{C}_D$ .



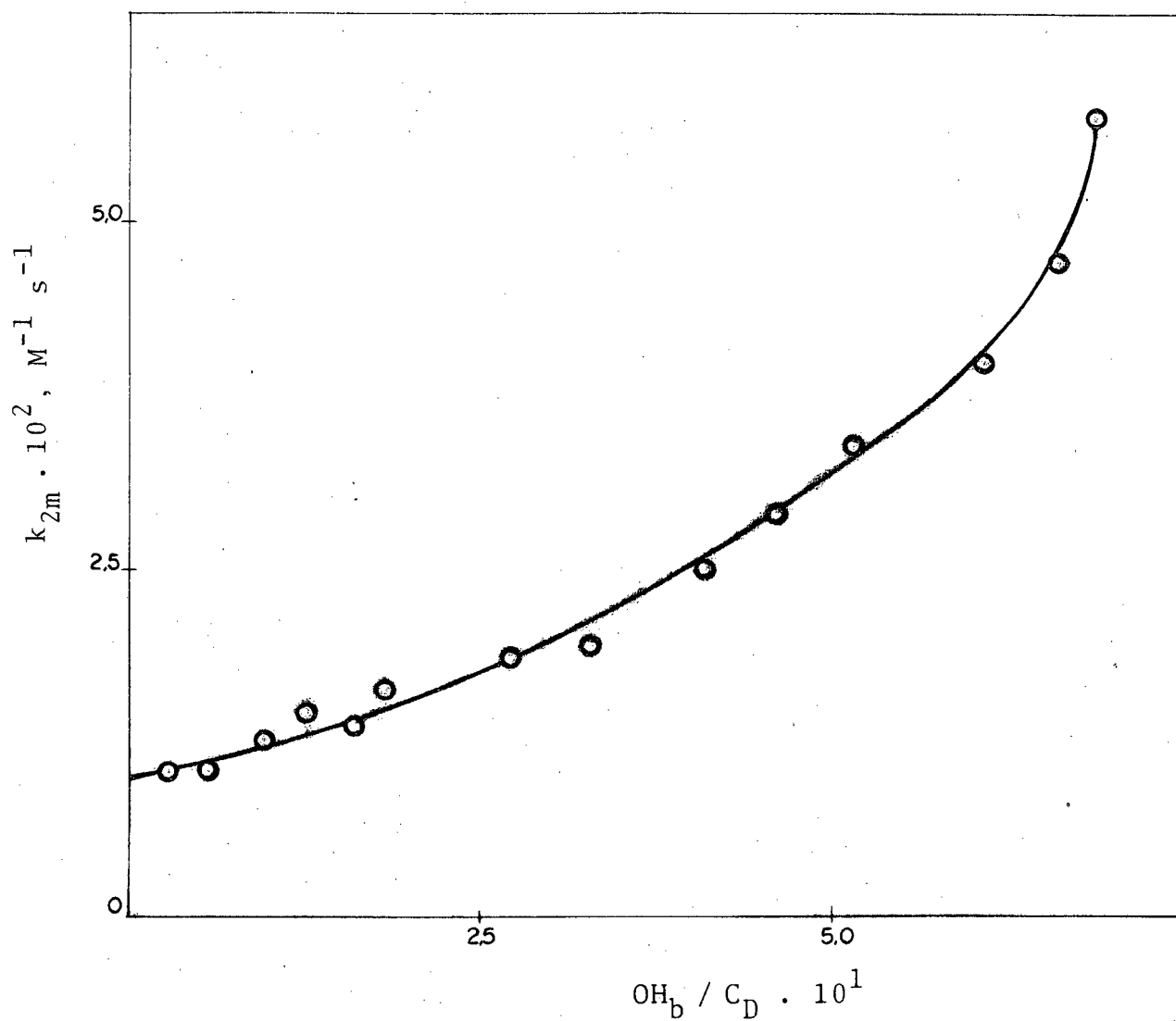


Figura 37 - Variação de  $k_{2m}$  com aumento da concentração de ions hidróxido para a reação de desidrocloração do DDT, a 25°C, CTABr =  $6 \times 10^{-3} M$ .

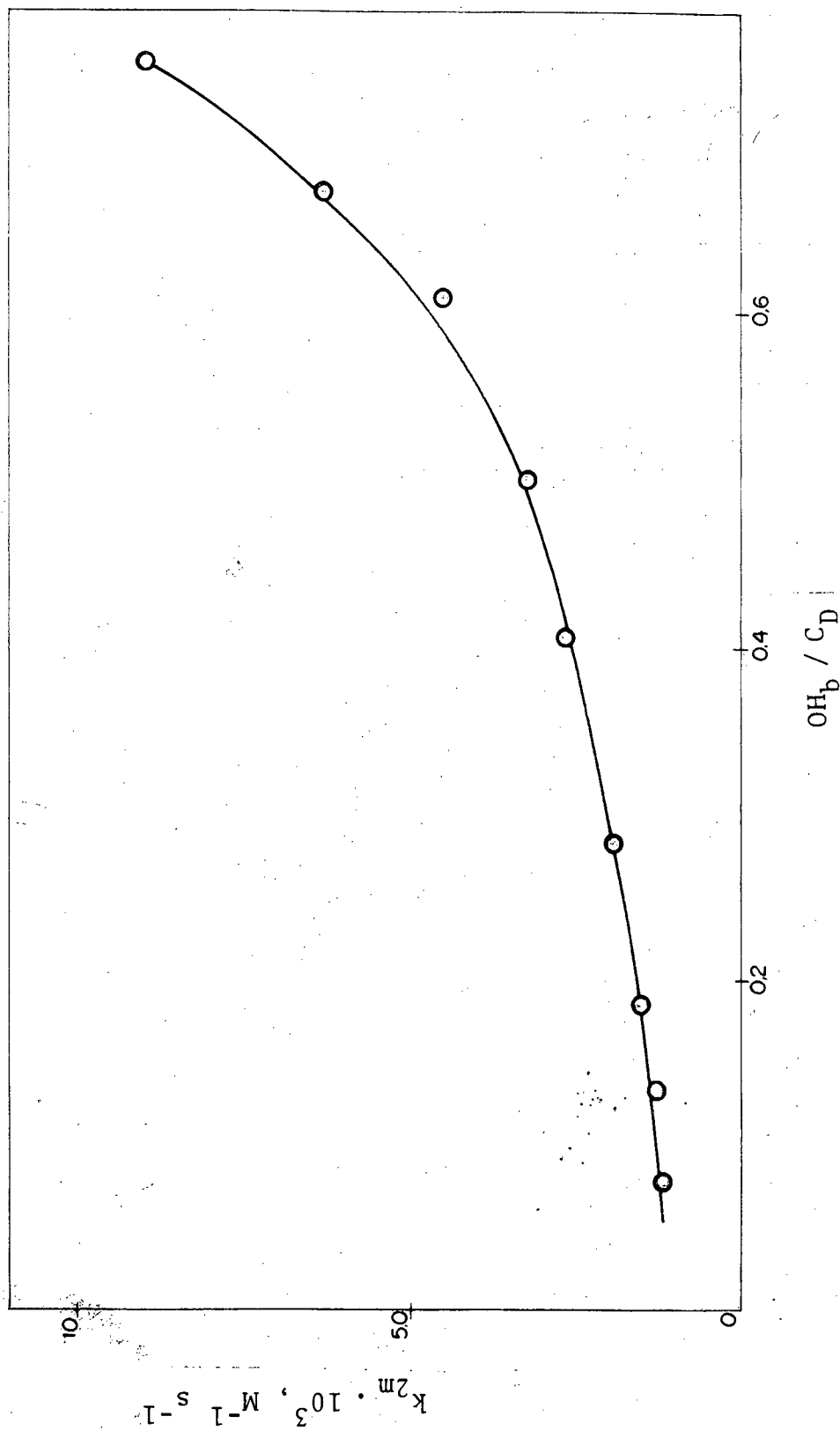


Figura 38 - Variação de  $k_{2m}$  com aumento da concentração de ions hidróxido para a reação de decomposição do DDD, a 25°C, CTABr =  $6 \times 10^{-3} M$ .

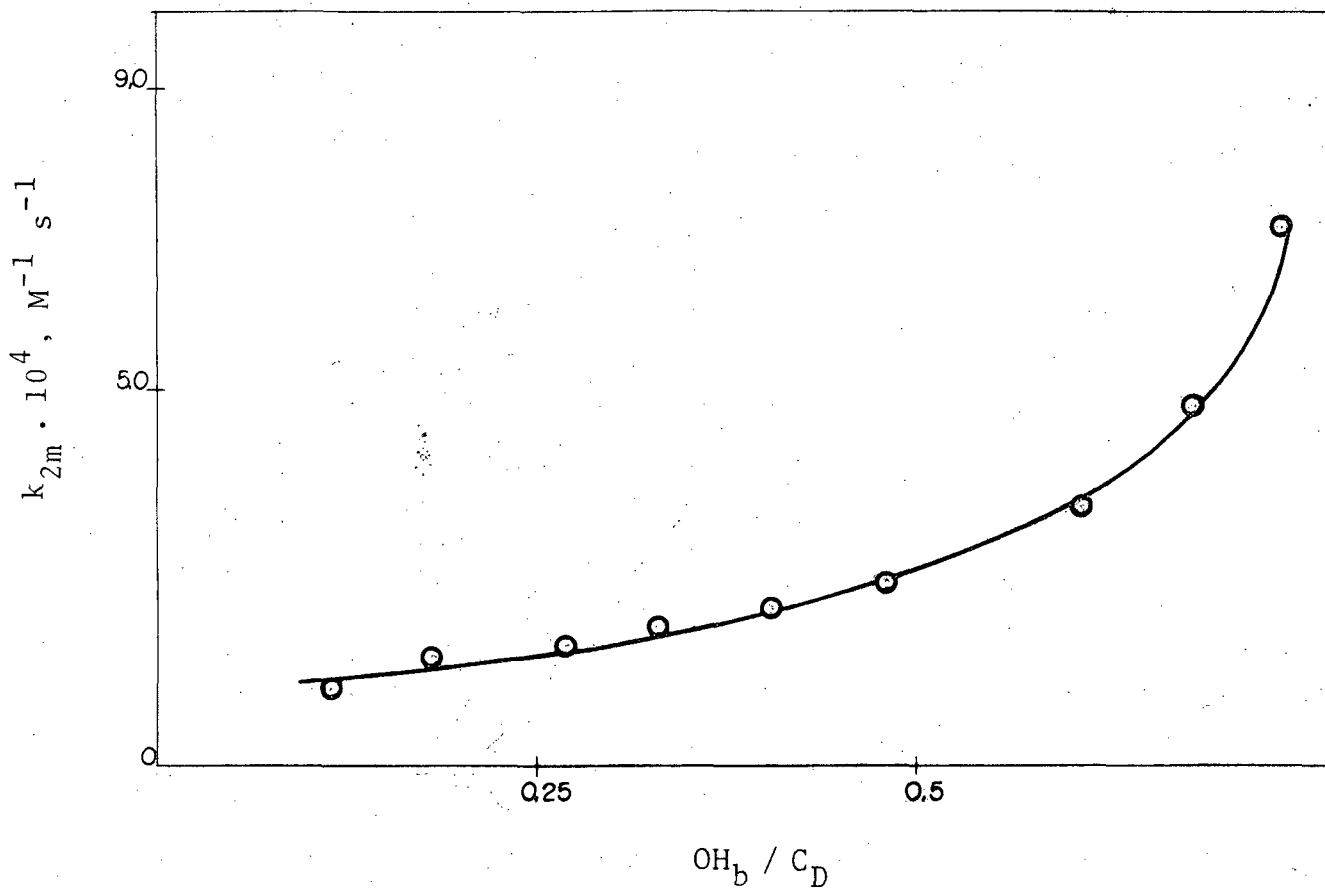


Figura 39 - Variação de  $k_{2m}$  com aumento da concentração de ions hidróxido para a reação de decomposição do DDM, a 25°C, CTABr =  $6 \times 10^{-3} M$ .

#### CAPÍTULO IV - CONCLUSÃO

A reação de desidrocloração do DDT e análogos em água depende marcadamente do solvente.

Micelas catiônicas e funcionais aumentam a solubilidade de pesticidas da família do DDT em soluções aquosas por fatores maiores que  $10^5$  em concentrações de aproximadamente  $3,0 \times 10^{-3}$  M. Este efeito é razoável em termos de lipossolubilidade destes compostos e em termos do alto coeficiente de partição octanol/ $H_2O$  encontrados para DDT<sup>11</sup>.

Encontramos que tanto micelas catiônicas (CTABr) quanto funcionais (CHEDAB), catalisam a velocidade de desidrocloração dos compostos da família do DDT. Os fatores catalíticos variam na faixa de 1770 a 818 para CHEDAB, sendo que, o CTABr é umas 10 vezes menos efetivo como catalista para estas reações.

O teste para a teoria de troca iônica, mostra que, à altas concentrações de base e baixas concentrações de surfactante, o qual em realidade significa que quando o íon reativo é o contra-íon principal na micela, um desvio importante da teoria é observado. Este desvio sugere que uma mudança em reatividade pode ocorrer ou que mais provavelmente uma reação na interfase micela-água contribui significativamente a velocidade da reação nestas condições.

## BIBLIOGRAFIA

1. FREED, V. H. & HAQUE, R. Environmental dynamics of pesticides: an overview. in *"Environmental dynamics of pesticides"*. R. Haque and V. H. Freed, editors. Plenum Press, New York, 1975.
2. MELLANBY, K. Pesticides, the environment and the balance of nature. in *"Pesticides and human welfare"*. D. L. Gunn and J. G. R. Stevens, editors. Oxford University Press, 1976.
3. MELNIKOV, N. N. Halogen derivatives of aromatic hydrocarbons. in *"Chemistry of pesticides"*. F. H. Gunther and J. D. Gunther, editors. Springer-Verlag, New York, 1971.
4. VASHKOV, V. I.; POGODINA, L. N. & SAZANOVA, N. A. *DDT and its use*. State Publishing House of Medical Literature USSR, 1955.
5. LICHENSTEIN, E. P. & SHULTZ, K. R. Volatilization of insecticides from various substrates. *J. Agr. Food Chem.*, 18(5):814, 1970.
6. MACKAY, D. & WOLKOFF, A. W. Rate of evaporation of low solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 7:611, 1973.
7. BROWN, A. W. A. in *"Insect control by chemicals"* Wiley, New York, 1951.
8. BOWMAN, M. C.; ACREE, F. & CORBETT, M. K. Solubility of DDT - C<sup>14</sup> in water. *J. Agr. Food. Chem.*, 8:406, 1960.

9. SHIN, Y.; CHODAN, J. J. & WOLCOTT, A. R. Sorption of DDT by soils, soil fractions and biological materials. *J. Agr. Food. Chem.*, 18:1129, 1970.
10. WERSHAW, R. L. et al. Interaction of pesticides with natural organic material. *Environ. Sci. Technol.*, 3:271, 1972.
11. KENAGA, E. E. Partitioning and uptake of pesticides. in "*Environmental dynamics of pesticides*". R. Haque and V. H. Freed, editors. Plenum Press, New York, 1975.
12. KEARNEY, P. C. et al. Persistence of pesticide residues in soils. in "*Chemical Fallout*". M. W. Miller and George G. Berg, editors. Springfield, Illinois, 1969.
13. HAMAKER, J. W. & THOMPSON, J. M. Adsorption. in "*Organic chemicals in the soil environment*". C. A. I. Goring and J. W. Hamaker, editors. Marcel Dekker, Inc. New York, 1972.
14. KENAGA, E. E. Guidelines for environmental study of pesticides: determination of bioconcentration potential., *Res. Rev.* 44:73, 1972.
15. LAUGER, P.; PULVER, R.; MONTIGEL, C.; WIESMAN, R. & WILD, H. Joint meeting army comm. Insect Rodent Control OSRD. *Insect Control. Comm.*, Washington, D. C. 1945. Geigy Co., Basel, 1946.
16. LIPKE, H. & KEARNS, C.W. DDT-Dehydrochlorinase. *J. Econ. Entomol.*, 53:31, 1960.
17. WIGGESWORTH, V. B. in "*DDT. The insecticide dichloro diphenyltrichloroethane and its significance*". P. Muller, editor. V. 1. Birkhäuser, Basel, 1955.
18. DIEGO, J. S. de. *Intoxicaciones producidas por pesticidas*. Ministerio da Agricultura, Madrid, 1977.
19. METCALF, R. L. in "*Organic insecticides*". Wiley, New York, 1955.
20. HAQUE, R. et al. Lipid binding and mode of action of compounds of the dichlorodiphenyl trichloroethane

- tipe: a proton magnetic resonance study. *Mol. Pharmacol.*, 9:17, 1973.
21. O'BRIEN, R. D. Nonenzymic effects of pesticides on membranes. in "*Environmental dynamics of pesticides*". R. Haque and V. H. Freed, editors. Plenum Press, New York, 1975.
  22. CROSBY, D. G. *Environmental photooxidation of pesticides degradation of synthetic organic molecules in the biosphere*. National Academy of Science, Washington, D. C., 260, 1972.
  23. MOILANEN, K. W. & CROSBY, D. G. *Vapor-phase photodecomposition of p,p'-DDT and its relatives*. Division of pesticide chemistry, 165<sup>th</sup> Meeting, American Chemical Society, Dallas, Texas, 1973.
  24. CROSBY, D. G. et al. *Transformations of environmental contaminants by light*. The third international symposium on chemical and toxicological aspects of environmental quality. Tokio, Japan, 1973.
  25. GORING, C. A. I. et al. Principles of pesticide degradation in soil. in "*Environmental dynamics of pesticides*". R. Haque and V. H. Freed, editors, Plenum Press, New York, 1975.
  26. KHAN, M. A. Q. & GASSMAN, M. L.; ASHRAFI, S. H. Detoxification of pesticides by biota. in "*Environmental dynamics of pesticides*". R. Haque and V. H. Freed, editors. Plenum Press, New York, 1975.
  27. PETERSON, J. E. & ROBINSON, W. J. Metabolic products of p,p'-DDT. *Toxicol, Appl. Pharmacol.*, 6:321, 1964.
  28. ZANETTE, D. *Estudo da reação da vitamina B<sub>12s</sub> com DDD*. Florianópolis, 1979 (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
  29. LARANJEIRA, M. C. M. *Estudo das reações das vitaminas B<sub>12s</sub> e B<sub>12r</sub> com pesticidas clorados*. Florianópolis, 1979. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.

30. ERBS, W. Trabalho de tese, 1980. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
31. SCHWINGEL, E. W. *Catalise micelar da reação de decomposição oxidativa do dicofol em meio alcalino*. Florianópolis, 1979. (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
32. HANHARDT, W. & INGOLD, C. K. Nature of the alternating effect in carbon chains. XVIII. Mechanism of exhaustive methylation and its relation to anomalous hydrolysis. *J. Chem. Soc.*, 997, 1927.
33. BUNNET, J. F. Mechanism of bimolecular  $\beta$ -elimination. *Angew. Chem.* 74:731, 1962.
34. SAUNDERS JR, W. H & COCKERILL, A. F. "*Mechanism of eliminations reactions*". Wiley-Interscience, New York, 1973. Cap. 2.
35. LOWE, J. P. Is this a concerted reaction? *J. Chem. Educ.*, 51:785, 1974.
36. MELANDER, L. & MYHRE, P. C. The interpretation of the  $\rho$  correlation in some acid-catalyzed reactions. *Ark. Kemi.*, 13:507, 1959.
37. GLASSTONE, S.; LAIDLER, K. J. & EYRING, H. "*Theory of rate process*". McGraw Hill, New York, 1941.
38. SAUNDERS JR, W. H. & COCKERILL, A. F. "*Mechanism of eliminations reactions*". Wiley-Interscience, New York, 1973, p. 20-2.
39. CRISTOL, S. J. et al. Mechanisms of elimination reactions. The Kinetics of dehydrochlorination of various 2,2-diarylchloroethanes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 74:3333, 1952.
40. HINE, J.; THOMAS, C. H. & EHRENSON, S. J. The effect of halogens atoms on the reactivity of other halogen atoms in the same molecule. V. The  $S_N2$  reactivity of methylene halides. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:3886, 1955.
41. ENGLAND, B. D. & McLENNAN, D. J. Eliminations promoted by thiolate ions. I. Kinetics and mechanism of



- the reactions of DDT with sodium benzenethiolate and other nucleophiles. *J. Chem. Soc. B*, 696, 1966.
42. McLENNAN, D. J. & WONG, R. J. Eliminations promoted by thiolate ions. IV. Hammett equations study of the reactions of 1,1-diaryl-2,2,2-trichloro and 1,1-diaryl-2,2-dichloro ethane with benzethiolate ion in methanol. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2:279, 1972.
  43. IBIDEM. Carbon Mechanism of olefin-forming eliminations. V. Evidence from linear free energy relations for E1cB dehydrochlorination of 1,1-diaryl-2,2,2-trichloroethane. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2:1373, 1974.
  44. BELL, R. P. & GOODALL, D. M. Kinetic hydrogen isotope effects in the ionization of some nitro-paraffins. *Proc. Roy. Soc. A.*, 294:273, 1966.
  45. McLENNAN, D. J. & WONG, R. J. Eliminations promoted by weak bases. VI. Isotope, basicity and substituted effects on the dehydrochlorination of 1,1-diaryl-2,2,2-trichloroethane in dimethylformamide. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2:1818, 1974.
  46. GRAY, A. B. N. & McLENNAN, D. J. Carbanion mechanism of olefin-forming elimination. VI. Mechanism of the dehydrochlorination of 1,1-diaryl-2,2-dichloroethane. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2:1377, 1974.
  47. SAUNDERS JR, W. H. Distinguishing between concerted and nonconcerted eliminations. *Acc. Chem. Res.*, 9:19, 1976.
  48. McBAIN, J. W. & MARTIN, H. E. Constitution of soap solution. Alkalinity and degree of hydrolysis of soap solutions. *J. Chem. Soc.*, 105:957, 1914.
  49. CLUNIE, J. S. et al. Electrical conductance of sodium n-alkyl sulfonates in aqueous solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 63:754, 1967.
  50. AHMAD, S. I. & FRIBERG, S. Catalysis in micellar and liquid-crystalline phases. I. System Water-HTAB-hexanol. *J. Am. Chem. Soc.*, 94:5196, 1972.

51. HESS, K. & GUNDERMANN, J. X-ray investigations of still and flowing colloid solution. *Ber.*, 70.B:1800, 1937.
52. MCBAIN, J. W. & HOFMAN, O. A. Lamellar and other micelles and solubilization by soaps and detergents. *J. Phys. Colloid. Chem.*, 53:39, 1949.
53. ANACKER, E. W. in "*Cationic surfactants*". E. Jungermann, editor. Marcel Dekker, New York, 1970. V.4.
54. HARTLEY, G. S. Application of the Debye-Huckel theory to colloidal electrolytes. *Trans-Faraday Soc.*, 31:31, 1935.
55. IBIDEM. State of solution of colloidal electrolytes. *Quart. Revs, Chem. Soc.*, 2:152, 1948.
56. REISS-HUSSON, F. et al. The structure of the micellar solutions of some amphiphilic compounds in pure water as determined by absolute small-angle x-ray scattering techniques. *J. Phys. Chem.*, 68:3504, 1964.
57. MENGER, F. M. in "*Bioorganic chemistry, macro e multimoleoular systems*". E. E. Van Tamelen, editor. Academic Press, New York, 1977. V. 3.
58. BACKUS, J. K. & SCHERAGA, H. A. Dynamooptical properties of detergent micelles. *J. Colloid Sci.*, 6:508, 1951.
59. FENDLER, J. H. & FENDLER, E. J. in "*Catalysis in micellar e macromolecular systems*". Academic Press, New York, 1975.
60. PHILIPPOFF, W. The micelle and swollen micelle. Soap micelles. *Discuss Faraday Soc.*, 11:96, 1951.
61. DEBYE, P. Ligth Scattering in soap solutions. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51:575, 1949.
62. STIGTER, D. Micelle formation by ionic surfactants. II. Specificity of head groups, micelle structure. *J. Phys. Chem.*, 78:2480, 1974.
63. SVENS, B. & ROSENHOLM, B. Investigation of the size and structure of the micelles in sodium octanoate solutions by small-angle X-ray Scattering. *J. Colloid Interface Sci.*, 44:495, 1973.

64. MULLER, N. & BIRKHAHN, R. H. Investigations of micelle structure by fluorine magnetic resonance. I. Sodium 10,10,10-trifluoro caprate and related compounds. *J. Phys. Chem.*, 71:957, 1967.
65. TURRO, N. J. & YEKTA, A. Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:5951, 1978.
66. MYSELS, K. J. Charge effects in light scattering by association colloidal electrolytes. *J. Colloid Sci.*, 10:507, 1955.
67. MENGER, F. M. On the structure of micelles. *Chem. Res.*, 12:111, 1979.
68. MENGER, F. M.; JERKUNICA, J. M. & JOHNSTON, J. C. The water content of a micelle interior. The fjord vs reef model. *J. Am. Chem. Soc.*, 100:4676, 1978.
69. BONICAMP, J. Unpublished results.
70. ANIANSSON, G. E. A. Dynamics and structure of micelles and other amphiphile structures. *J. Phys. Chem.*, 82:2805, 1978.
71. NEVES, A. *Catálise micelar específica numa reação de eliminação, 1980.* (Mestrado em Ciências). Universidade Federal de Santa Catarina.
72. ROMSTED, L. S. Ph.D. Theses, Indiana University Bloomington, 1975.
73. IBIDEM. A general kinetic theory of rate enhancements for reactions between organic substrates and hydrophilic ions in micellar systems, in "*Micellization, Solubilization and Microemulsions*". K. L. Mittal, editor. Plenum Press, New York, 1977. V. 2.
74. BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K. & YATSIMIRKII, A. K. Physicochemical foundations of micellar catalysis. *Russ. Chem. Rev. Uspekki Khimii.*, 42(10):787, 1973.
75. BUNTON, C. A. in "*Applications of biomedical systems in chemistry*". J. B. Jones, editor. J. Wiley & Sons,

New York, 1976. Part. II.

76. BUNTON, C. A.; OHMENZETTER, K. & SEPULVEDA, L. Binding of hydrogen ions to anionic micelles. *J. Chem.*, 81:2000, 1977.
77. GRUENHAGEN, H. H. Chemical relaxation of cetylpyridinium iodide micelles in high electric fields. *J. Colloid Interf. Sci.*, 53:282, 1975.
78. TANFORD, C. in "The hydrophobic effect". J. Wiley & Sons, New York, 1973. Chapt. 8.
79. BUNTON, C. A.; ROMSTED, L. S. & SAVELLI, G. Tests of the pseudophase model of micellar catalysis: its partial failure. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:1253. 1979.
80. SADTLER RESEARCH LABORATORIES INC., n° 47 UV.
81. \_\_\_\_\_ n° 5898 UV
82. \_\_\_\_\_ n° 10847 UV
83. BUNTON, C. A. Reaction Kinetics in aqueous surfactant solutions. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20:1-56, 1979.
84. MARTINEK, K. et al. in "Micellization, solubilization and microemulsions". K L. Mittal, editor. Plenum Press, New York, 1977.
85. SCHWINGEL, E. W.; IONESCU, L. G. & NOME, F. Micellar effects of the base catalyzed oxidative cleavage of a carbon-carbon bond in 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloro ethanol. *J. Org. Chem.*, 45:705, 1980.
86. TAGAKI, W. et al. Effect of cationic micelles on the ElcB mechanism of the hydrolyses of substituted p-nitrophenylacetate. *J. C. S. Chem. Comm.*, 843, 1976.
87. QUINA, F. H. & CHAIMOVICH, H. Ion exchange in micellar solutions. 1. Conceptual framework for ion exchange in micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 83:1844. 1979.
88. LAPINTE, C. & VIOUT, P. Catalyse micellaire - I. Etude de la réactivité in milieu micellaire a l'aide de reactions compétitives. *Tetrahedron*, 35:1931, 1979.