

SÍNTESE E PROPRIEDADES DE SURFACTANTES DI-ANIÓNICOS INTERACÇÃO COM IÕES TRIVALENTES

Paula Beatriz António Costa

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro de 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Paula Beatriz António Costa

**SÍNTESE E PROPRIEDADES DE
SURFACTANTES DI-ANIÓNICOS
Interacção com iões trivalentes**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, área de
especialização Controlo da Qualidade e Ambiente**

Dr. Artur J. M. Valente

Dra. Dina M. B. Murtinho

Setembro de 2011

Universidade de Coimbra

Índice

Abreviações	iiii
Resumo	v
Abstract.....	vii
Agradecimentos	viii
Introdução	
1.1. Surfactantes	1
1.1.1. Agregação e CMC	2
1.1.2. Surfactantes di-iónicos	5
1.1.3. Impacto na saúde e ambiente	6
1.2. Iões metálicos	7
1.2.1. Alumínio e crómio	9
1.3 Os surfactantes iónicos e a interação com iões trivalentes	13
Experimental	
2.1 Reagentes	13
2.2 Purificação e secagem dos solventes	23
2.3. Métodos	14
2.3.1. Condutividade eléctrica	14
2.3.2 Medidas potenciométricas	16
2.3.3. Turbidimetria	17
2.3.4. Ressonância Magnética Nuclear	18
2.3.5. Espectroscopia de Infravermelho	19
2.4. Síntese dos surfactantes	20
2.4.1. Surfactante gemini	20
2.4.1.1 Síntese do 2,3- <i>O</i> -Isopropilideno-tartarato de dietilo (protecção com acetona)	20
2.4.1.2. Síntese do 2,3- <i>O</i> -Isopropilideno-1,4-di-hidroxibutano (redução do diéster).....	21
2.4.1.3. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-2,3- <i>O</i> -Isopropilidenobutano (alquilação dodialcool)	21
2.4.1.4. Síntese do 1,4-bis-dodeciloxi-2,3-di-hidroxibutano (desprotecção/ remoção do grupo isopropilo)	22
2.4.1.5. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-butano-2,3-dissulfato de sódio (sulfonação do diálcool) ..	23
2.4.1.6. Optimização do processo de sulfonação	23

2.4.1.6.1. Síntese do 1,4-bis(dodecil) tartarato	23
2.4.1.6.2. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-1,4-dioxobutano-2,3-dissulfato de sódio	78
2.4.1.6.2.1. Reacção com ácido sulfâmico ^[1]	24
2.4.1.6.2.2. Reacção com ácido clorossulfónico	24
2.4.1.6.2.3. Reacção com ácido sulfâmico e piridina	24
2.4.1.6.3. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-1,4-dioxobutano-2,3-dissulfato de sódio em dois passos	25
2.4.1.6.3.1. Síntese do 1,4-bis(dodecil)-2,3-bis(sulfoxi) succinato	25
2.4.1.6.3.2. Síntese da 1,4-bis(dodecil)-2,3-bis(sulfoniloxi) succinato de amónio	25
2.4.2. Surfactante do tipo bola.....	26
2.4.2.1. Optimização da síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio).....	26
2.4.2.2. Síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio)	27
Resultados e Discussão	
3.1 Síntese	29
3.1.1. Surfactante Gemini	29
3.1.2. Surfactante do tipo bola	32
3.2. Efeito do grau da pureza na condutividade eléctrica	33
3.3. Solubilidade	34
3.4. Concentração micelar crítica (CMC)	36
3.5. Interação com metais trivalentes	39
3.5.1. Efeito da adição do surfactante ao Al(III)	39
3.5.2. Efeito da adição de iões metálicos trivalentes a soluções de surfactante	42
3.5.3. Agregados metal:surfactante	46
3.5.4. Inércia do $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ – Efeito da temperatura	47
Conclusões	50
Bibliografia	53

Abreviações

A – área entre os eléctrodos

Bis-SDS – dodecil 1,12-dissulfato de sódio

bis-SD²⁻ – íão 1,12- dodecil dissulfao

C – concentração molar

c.a.c. – concentração de agregação crítica

CMC – concentração micelar crítica

d – distância entre dois eléctrodos

DMSO – dimetil sulfóxido

F – constante de Faraday

ΔG – variação da energia livre de Gibbs

ΔH – variação da entalpia do sistema

$\log T$ – logaritmo da transmitância

m.i.c. – concentração de interacção máxima

PAH – hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

Pyr - piridina

R – resistência eléctrica

RMN ¹H – ressonância magnética nuclear protónica

RMN ¹³C – ressonância magnética nuclear de carbono 13

ΔS – variação da entropia do sistema

SDS – dodecil sulfato de sódio

SD⁻ – íão dodecil sulfato

T – temperatura

THF - tetrahydrofurano

TLC – cromatografia em camada fina

TsOH – ácido paratoluenossulfónico

μ – mobilidade iónica

ze – carga do ião

α – grau de dissociação dos contra-íões

β - razão molar da interacção surfactante:metal

ρ – resistividade do condutor

Λ – condutividade equivalente

Λ_0 – condutividade equivalente a diluição infinita

λ – condutividade iónica equivalente

λ_0 – condutividade iónica equivalente a diluição infinita

κ – condutividade específica

Resumo

Os surfactantes, caracterizados por alterarem as propriedades físicas de um composto adsorvido na sua interface, são aqui estudados para se compreender melhor a sua interação com iões metálicos trivalentes.

Os surfactantes aniónicos como o SDS apresentam uma interação com iões metálicos através de forças electrostáticas, i.e., as cargas positivas destes metais pesados são neutralizadas pela cabeça aniónica do surfactante formando agregados micelares que podem posteriormente ser removidos do meio aonde estavam inseridos. Este é um método que pode ser bastante utilizado no tratamento de efluentes que contenham metais pesados.

Foram estudadas as sínteses para os surfactantes gemini e bola, porém será aqui apresentada apenas a caracterização do surfactante do tipo bola, o 1,12-dodecil dissulfato de sódio (bis-SDS) devido a dificuldades na obtenção do surfactante gemini. Os dados foram obtidos por estudo da condutividade eléctrica, um instrumento para elucidar a dinâmica das moléculas em solução, ajudando-nos a perceber quais as interações (electrostáticas ou hidrofóbicas) dominantes para o surfactante em estudo.

O bis-SDS não apresenta formação de micelas na gama de concentração estudada, tal como acontece com muitos outros surfactante do tipo bola, porém, é já sabido que os surfactantes interagem com iões metálicos a concentrações pré-micelares, para tal, foi efectuada a análise da qual se pode constatar uma menor eficácia do bis-SDS, com relação ao seu homólogo SDS, na interação com iões metálicos trivalentes, apesar de este apresentar duas cabeças aniónicas.

Abstract

The surfactants, characterized for altering the physical properties of a compound in its interface are being reviewed for a better understanding on their interaction with trivalent metallic ions.

The anionic surfactants like SDS interacts with metallic ions by electrostatic forces, i.e., the positive charges of the heavy metals are neutralized by the surfactant's anionic head originating micellar aggregates which may be removed later. This is a method that can be used on wastewater treatment.

Although the attempt to reach the synthesis of gemini surfactant had shown no success, the bola form surfactant sodium dodecylene-1,12-dissulfate (bis-SDS) was synthesized and characterized. The data were reached by conductometric studies, an instrument for elucidating the dynamics of the molecules in solution that help us understanding the dominant interactions (electrostatic or hydrophobic) for the surfactant in analysis.

The bis-SDS do not show micelle formation in the range of concentration studied, just like happens with so many others bola form surfactants, however, it is well known that surfactants interact with metallic ions at pre micellar concentrations, for this reason, the analysis were carried out and we could evidence that in spite of having two anionic heads in its structure, bis-SDS is least effective than the homologous SDS, on the interaction with trivalent metal ions.

Agradecimentos

Ao Dr. Artur Valente e à Dra. Dina Murtinho, pela disponibilidade e apoio, pelo grande incentivo e força para continuar neste que foi um percurso deveras complicado, e por terem acreditado em mim para partilhar os seus conhecimentos, sem vocês não teria conseguido.

À Maria Victória Castelo Branco Costa, por todo apoio incondicional prestado durante o meu percurso académico em Coimbra. Com ela aprendi que desistir não é opção, minha fonte de inspiração, minha querida mãe.

Ao Carlos Clemente, meu grande amigo e companheiro, meu amor. Grata por tê-lo tão presente nesta que foi a fase mais difícil desta viagem.

À Juelma Márcia, Maura Catila, Gessica Feliciano e Rúben Francisco, meus irmãos, por serem o que são. A saudade que tive de vocês foi mais do que um impulso para continuar.

Aos sd...

À Coimbra, por ter formado a pessoa que hoje sou.

Obrigada!

Capítulo 1

Introdução

1.1. Surfactantes

Os surfactantes são um grupo de moléculas de grande utilização em diversas áreas da química por apresentarem características anfífilas, isto é, possuem características tanto liofílicas, como liofóbicas na sua estrutura. Podem ser também encontrados em sistemas naturais, como por exemplo, em sistemas biológicos, apresentando-se na forma de compostos como os sais biliares, sais de ácidos gordos, entre outros lípidos polares. Em qualquer um destes sistemas, os surfactantes são geralmente utilizados para resolver problemas de solubilidade, modificar as propriedades de algumas superfícies, e têm também aplicação como agentes emulsionantes, agentes dispersantes, etc.

Do inglês, “surface-active agents”, estes são caracterizados por afectar as propriedades físicas de um composto quando adsorvido na sua interface^[1]. A estrutura mais comum dos surfactantes é caracterizada pela presença de uma cabeça polar, podendo esta ser iónica ou não, e uma cauda apolar que pode ser uma cadeia carbonada alquílica e/ou arílica, uma cadeia fluorcarbonada e até mesmo um polidimetilsiloxano. No entanto, estes podem também apresentar diferentes associações entre a cauda apolar e a cabeça polar conferindo-lhes assim, características diferentes (figura 1.1).

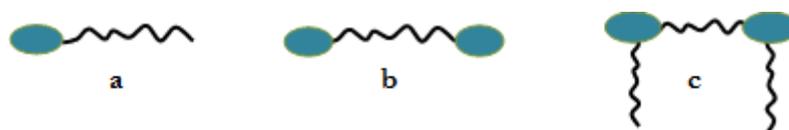


Figura 1.1. Representação esquemática de tipos de surfactantes: a – convencionais; b – bola; c – gêmei.

Além da divisão destas moléculas em diferentes grupos pela disposição das partes polar e apolar, os surfactantes são também classificados de acordo com a densidade de carga que apresentam, podendo ser catiónicos, aniónicos, zwitteriónicos e não-iónicos. Nos surfactantes iónicos existe um grupo carregado, positiva ou negativamente, enquanto nos não-iónicos o grupo hidrofílico é neutro. Os surfactantes zwitteriónicos possuem na cabeça do surfactante igual número de grupos carregados positiva e negativamente. A figura 1.2 apresenta estruturas representativas de cada um do tipo de surfactantes.

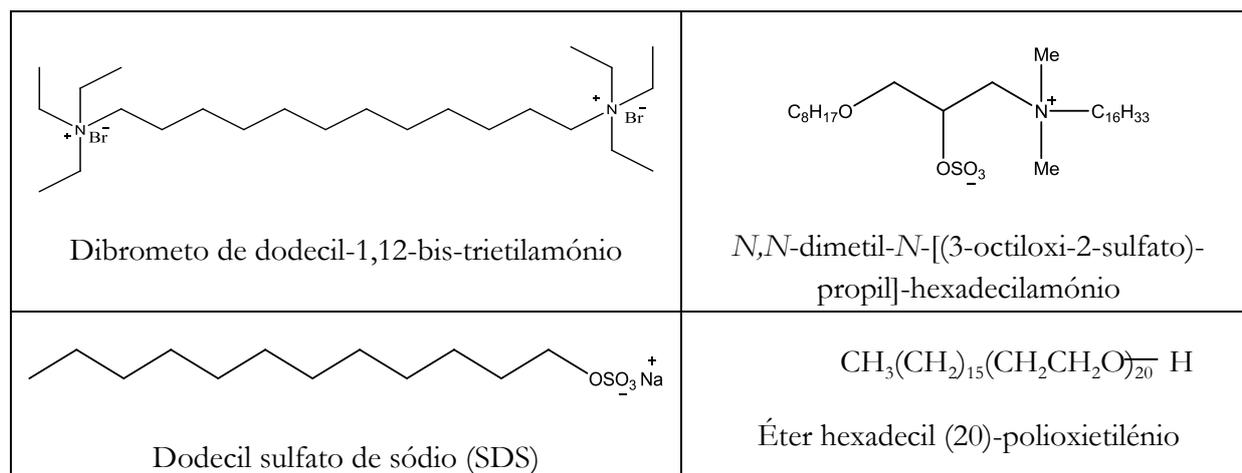


Figura 2.2. Estruturas representativas de diferentes tipos de surfactantes.

Devido à grande diversidade deste grupo de moléculas, os surfactantes têm grande aplicação como aditivos de desempenho para fórmulas em vários sectores, como higiene e produtos de limpeza, e em várias aplicações industriais tais como tratamentos de superfície, limpeza industrial, extracção de petróleo, agroquímicos, etc.^[2]. A área emergente da nanotecnologia é, em grande parte, fruto da aplicação da ciência de colóides na produção de novos materiais, em áreas onde existe um elevado interesse de miniaturização, como a electrónica^[3]. Estes são também amplamente utilizados no tratamento de solos e efluentes contaminados com compostos orgânicos persistentes, tais como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), pois aumentam a solubilidade aparente destes em água, aumentando assim a sua biodisponibilidade para a posterior oxidação do mesmo com fungos *P. chrysosporium* – biorremediação^[4].

1.1.1. Agregação e CMC

As moléculas de surfactante a uma determinada concentração formam agregados micelares e, dependendo da polaridade do solvente aonde estão inseridos e da estrutura do próprio surfactante, estas podem apresentar-se de formas diferentes (fig. 1.3). Esta associação das moléculas de surfactantes ocorre para que haja uma diminuição da área de contacto entre a zona liofóbica do surfactante e a solução, podendo estas estarem melhor distribuídas pela solução.

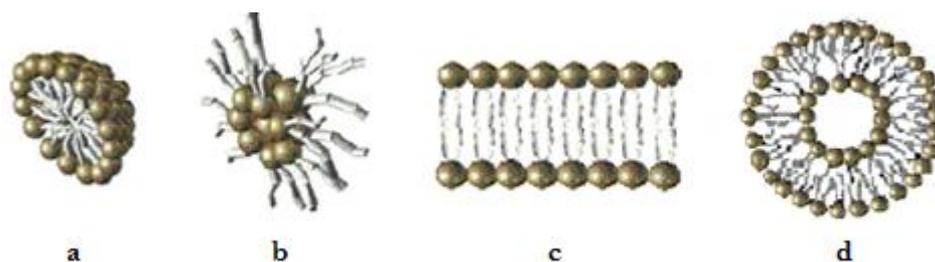


Figura 1.3. Exemplos de algumas estruturas típicas de uma micela: a) micela esférica normal; b) micela esférica invertida; c) micela lamelar; d) vesículo.

Esta formação de micelas confere grande importância aos surfactantes pois, uma das suas propriedades mais importantes é a capacidade de solubilizar solutos de diferentes características através de forças electrostáticas e do efeito hidrofóbico, i.e., ao interagirem com o soluto, as moléculas liofóbicas são capturadas para dentro da micela onde são solubilizadas.

O processo de formação de micelas a uma determinada temperatura ocorre a uma determinada concentração, denominada concentração micelar crítica (CMC), na qual os unímeros do surfactante se associam espontaneamente; este processo é, geralmente, caracterizado por uma variação de entalpia de micelização negativa, devido às significativas interações hidrofóbicas entre as cadeias do surfactante, e uma variação de entropia de micelização positiva. Embora o processo de micelização conduza a uma diminuição da entropia das cadeias hidrofóbicas, há um significativo aumento da entropia do sistema devido à desidratação das cadeias hidrofóbicas. Por esta razão, a micelização é, para um significativo número de surfactantes, controlado entropicamente^[5].

As alterações das propriedades físico-químicas, decorrentes do processo de micelização, podem ser observadas e quantificadas, para uma gama de concentração e temperatura constantes. A título de exemplo, as propriedades físicas tais como: condutividade eléctrica, pressão osmótica, turbidez, tensão superficial ou fluorescência apresentam um comportamento distinto na gama de concentrações pré- e pós-CMC (ver, por exemplo figura 1.4).

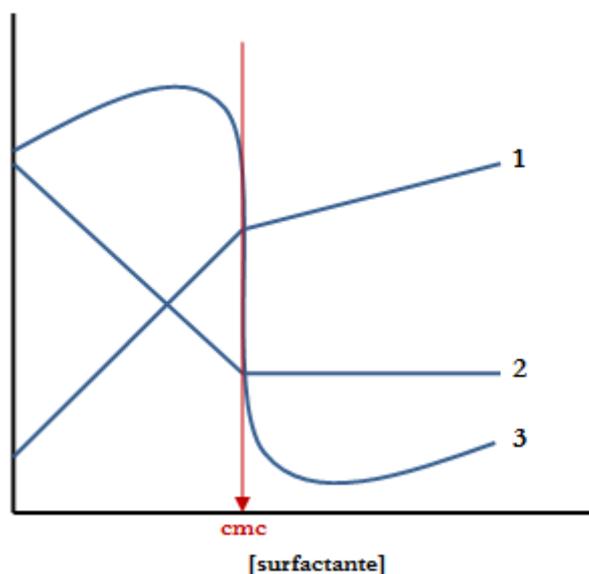


Figura 1.4. Variação de algumas propriedades físico-químicas em função da concentração do surfactante: 1) Condutibilidade eléctrica; 2) Tensão superficial; 3) Fluorescência.

A variação significativa de diferentes grandezas físicas em torno da CMC pode ser usada para a determinação do seu valor numérico. Tais diferenças podem ter diferentes origens, consoante a técnica analítica usada. Assim, no caso da condutibilidade eléctrica (figura 1.4 – linha 1), a variação da condutibilidade iónica específica em função da concentração diminui após a CMC em consequência da ocorrência de espécies iónicas de maiores dimensões e, portanto, de menor mobilidade; concomitantemente o empacotamento dos unímeros na micela implica a condensação de contra-íons; no caso da tensão superficial (figura 1.4 – linha 2), a quantidade de unímeros do surfactante presentes na interface da solução torna-se, para concentrações superiores à CMC, constante e, portanto, independentemente do aumento da concentração do mesmo; por fim, a determinação da CMC por espectroscopia de fluorescência baseia-se nas propriedades de diferentes sondas fluorescentes, tais como o pireno, na presença e/ou ausência de micelas^[6]. Para o exemplo citado (figura 1.4 – linha 3), o pireno apresenta um espectro característico em que a razão das intensidades de emissão de fluorescência das 1ª (I) e 3ª (III) bandas vibracionais se encontra relacionada com a polaridade do meio onde está inserido. Ou seja, em soluções aquosas (ou polares), a razão dos picos de intensidade de fluorescência I e III do pireno (I_I/I_{III}) decresce com a concentração do surfactante, devido ao encapsulamento da molécula do pireno no ambiente hidrofóbico (apolar) das micelas formadas^[7].

1.1.2. Surfactantes di-iónicos

Novas moléculas de surfactante estão continuamente a ser sintetizadas, devido ao significativo trabalho de pesquisa nesta área, de modo a aumentar a performance destas moléculas e, por conseguinte, melhorar as suas propriedades superficiais. Essas pesquisas incidem, em grande parte, no melhoramento dessas propriedades de modo a reduzir a quantidade de surfactante utilizado num determinado sistema, e na produção de surfactantes amigos do ambiente (biodegradáveis)^[8].

Uma nova classe de surfactantes, que tem atraído grande atenção desde alguns anos a esta parte, por apresentarem um conjunto de características superiores à dos surfactantes convencionais, são os surfactantes di-iónicos; estes possuem, na sua estrutura, duas cabeças iónicas, podendo estas serem positivas ou negativas. São conhecidos como surfactantes do tipo bola (figura 1.1.b) e do tipo gemini (figura 1.1.c).

Os surfactantes gemini são caracterizados por apresentarem uma CMC mais baixa, quando comparado com os homólogos surfactantes monoméricos, elevada actividade superficial e uma boa capacidade para solubilizar compostos orgânicos em água; estas propriedades tornam estes surfactantes bastante eficazes em áreas como, por exemplo, o tratamento de águas residuais^[9, 10]. Por outro lado, os surfactantes do tipo bola apresentam uma baixa tendência para a formação de micelas e, quando formadas, dão-se geralmente, a concentrações elevadas e apresentam tamanhos relativamente pequenos^[11].

A diferença no comportamento destes surfactantes, relativamente aos homólogos monoméricos, reside na distribuição das cabeças polares que separam o meio aquoso do ambiente hidrofóbico das micelas. Para os surfactantes simples, as cabeças polares apresentam uma distância máxima d_T , enquanto para os surfactantes di-iónicos a distância entre as cabeças polares é bimodal e apresenta um máximo de d_{T+S} , devido a presença do espaçador. Esta distribuição bimodal da distância entre as cabeças e o efeito da ligação química no espaçador, no processo de micelização, afecta a forma das micelas e, portanto, as propriedades da solução^[9].

Estas propriedades, entre outras, conduzem a uma nova classe de aplicações para este tipo de surfactantes. Por exemplo, os surfactantes do tipo bola podem ser usados como âncoras em revestimentos de alguns sólidos, onde uma das cabeças é ligada à superfície dum eléctrodo ou

nano-partícula, enquanto a outra é usada para a solubilização em água e para interações com outros solutos^[12]. Outra área de aplicação destes surfactantes diméricos é a sua interação com ciclodextrinas através da formação de complexos supramoleculares, devido à interação entre as cadeias hidrofóbicas do surfactante e a cavidade hidrofóbica das ciclodextrinas, com uma vasta gama de aplicações, desde a síntese e catálise química, à química analítica e farmacêutica^[10, 11].

Os surfactantes gemini e bola mais estudados são os dicatiónicos com o amónio quaternário como cabeça polar devido à sua maior facilidade no que toca a síntese orgânica^[8]; porém, a maior parte destes estudos são focados no efeito da variação do tamanho do espaçador^[8, 13, 14] e cadeia carbonada dos surfactantes gemini e bola, respectivamente. No presente trabalho, a síntese de surfactantes gemini e bola de cadeia hidrofóbica com 12 grupos metílicos, por ser suficiente para conferir boas propriedades anfífilas ao surfactante e suficientemente pequena para garantir a solubilidade em água^[14], é apresentada. Os surfactantes sintetizados são ambos dianiónicos derivados dos sulfatos para que, em comparação com o SDS, possam ser estudadas as suas capacidades no que diz respeito à interação com metais trivalentes.

1.1.3. Impacto na saúde e ambiente

A actividade superficial dos surfactantes pode acarretar efeitos fisiológicos, através da exposição da pele a soluções de surfactante. Este desnatura as proteínas da pele, causando não só irritação, como também permite que os contaminantes ambientais tenham um acesso fácil as camadas mais baixas da pele. Sendo assim, os surfactantes que apresentam maior for a actividade superficial do surfactante, têm maior impacto na saúde.

Os surfactantes aniónicos, como o lauril sulfato de sódio, apresentam no geral maior irritação da pele^[1]. Uma das formas de contornar tal problema está na etoxilação do surfactante, pois este mostrou ser menos irritante, para o caso, substitui-se por lauriléter sulfato de sódio.

O impacto gerado pelos surfactantes no meio ambiente está relacionado com a sua toxicidade aquática, a velocidade de biodegradação e conseqüentemente, a sua bioacumulação. A biodegradação requer um ambiente aquoso, e portanto, o surfactante tem de apresentar boa solubilização em água para não representar algum risco para o meio ambiente. Como a maioria dos surfactantes apresentam boa solubilidade em água, a bioacumulação da molécula em si não

representa grande problema. No entanto, a degradação inicial pode gerar intermediários com solubilidade limitada e que se degradam lentamente. Além da solubilidade em água, a bioacumulação dos surfactantes pode ser evitada se estes apresentarem ligações que podem ser facilmente quebradas por catálise enzimática, tais como, ligações éster e amidas.

1.2. Íons metálicos

Os metais existem na natureza em variadíssimas concentrações e podem ser encontrados em rochas, plantas e animais. De certa forma, importa desde já, definir o que é um metal. Uma das formas de efectuar essa definição pode ser encontrada recorrendo à tabela periódica dos elementos. Segundo a definição utilizada para efectuar a divisão dos elementos químicos, consideramos um determinado elemento como um metal quando este é um bom condutor de calor e de electricidade. Geralmente, faz-se referência aos elementos de uma forma colectiva, mediante a sua posição na tabela periódica (grupo). Contudo, por conveniência, e por partilharem algumas características, alguns grupos de elementos têm nomes especiais. No que diz respeito aos elementos que são metais, estes são usualmente divididos nos seguintes tipos: alcalinos, alcalino-terrosos (onde se encontra o cálcio), de transição (onde temos o crómio), outros metais ou metais pobres (onde encontramos o alumínio e o chumbo), semi-metais e as terras raras, também denominados por lantanídeos (onde se insere o lantânio e o gadolínio). Esta divisão é efectuada essencialmente tendo em conta a configuração electrónica de cada um deles e principalmente o tipo de subcamadas que estão preenchidas (Tabela 1.1). Esta divisão dos metais facilitará uma discussão das características inerentes a cada grupo.

Tabela 1.1. Configuração electrónica dos íons metálicos em estudo.

Elemento	Configuração electrónica	Ião	Configuração electrónica
$_{13}\text{Al}$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	Al^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6$
$_{20}\text{Ca}$	$[\text{Ar}] 4s^2$	Ca^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6$
$_{24}\text{Cr}$	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$	Cr^{3+}	$[\text{Ar}] 3d^3$
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	La^{3+}	$[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^6$
$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	Gd^{3+}	$[\text{Xe}] 4f^7$
$_{82}\text{Pb}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$	Pb^{2+}	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$

A presença de íons em solventes polares é desvantajosa para o íão, mas poderá não o ser para o solvente. Os solventes que apresentam forças intermoleculares fortes, tais como, interações dipolares e ligações de hidrogénio, confrem geralmente boa solvatação aos íons. Dessa solvatação, haverá fortes perturbações das interações solvente-solvente na vizinhança do íão, i.e., a estrutura do solvente será em grande parte modificada^[15].

Em soluções aquosas, as moléculas de água que estão directamente ligadas ao íão metálico encontram-se na primeira esfera de coordenação ou hidratação. A ligação entre a molécula de água e o catião dá-se por ligação covalente dativa, em que o átomo de oxigénio doa dois electrões à ligação, e cada uma destas moléculas de água está ligada por ligações de hidrogénio a outras moléculas de água pertencentes à segunda esfera de hidratação (figura 1.5).

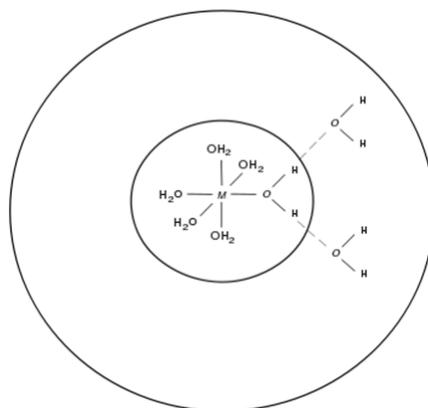


Figura 1.5. Representação esquemática da primeira e segunda esfera de hidratação de um aqua-íão octaédrico.

A segunda esfera geralmente funde-se com as restantes moléculas de água da solução, porém, para a primeira esfera de hidratação, a troca de moléculas de água depende em grande parte de características do íão, como o estado de oxidação e o raio do íão.

Neste trabalho iremos descrever as propriedades de dois metais que, em solução aquosa, apresentam uma valência de +3: o alumínio e o crómio.

1.2.1. Alumínio e crómio

O alumínio é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, e talvez por isso seja considerado como inofensivo, mas a exposição a altas concentrações pode causar problemas na saúde, sendo que o valor máximo permitido para águas de consumo humano é de 200 ppb. Este apresenta apenas um estado de oxidação (Al^{3+}) nos seus compostos em solução e é largamente utilizado como agente coagulante no tratamento de efluentes^[16]. Portanto, a sua eliminação é de grande importância, daí os inúmeros estudos realizados para o aumento da eficácia na remoção deste metal em soluções aquosas.

O crómio é um metal que requer considerável atenção por estar presente em efluentes industriais como a têxtil, curtição de couro, cromagem e pigmentação^[17]. Este ocorre naturalmente em dois estados de oxidação, o Cr(III) e Cr(VI), que diferem significativamente na toxicidade. Devido ao facto do Cr(III) ser insolúvel a pH igual ou superior a 7, a redução química do Cr(VI) à Cr(III) seguida de precipitação do $\text{Cr}(\text{OH})_3$, tem sido largamente aplicada para remoção do contaminante da água. Além da redução química do crómio, outros métodos utilizados são a troca iónica e a adsorção ao carvão activado.

Uma das principais razões para a utilização destes dois iões metálicos, Al^{3+} e Cr^{3+} , está relacionado com a sua relevante utilização e incidência em vários processos industriais, biológicos e ambientais^[16, 18]. Adicionalmente, estes dois iões metálicos foram escolhidos de forma a abranger uma propriedade importante dos iões metálicos trivalentes hidratados. Estes iões apresentam propriedades físicas gerais bastante semelhantes, tais como o raio iónico^[19], número de hidratação primário e secundário^[20], entalpia de hidratação^[21], energia livre^[22] e a constante de dissociação da água coordenada^[23]. Contudo, apresentam uma tendência diferente para a perda de água da sua esfera de coordenação primária – a velocidade de troca de moléculas de água da esfera de coordenação primária do Cr^{3+} é seis ordens de grandeza inferior à do Al^{3+} .^[24] Assim, será possível realizar uma avaliação do efeito da hidratação nas possíveis interações metal/surfactante.

A estrutura e carga dos metais podem controlar aspectos importantes do comportamento químico do ião, tais como (1) a adsorção do metal na superfície de um mineral, (2) a tendência das espécies metálicas coagular partículas coloidais, (3) a solubilidade do óxido ou hidróxido do

metal, (4) a extensão com que o metal pode ser complexado e/ou extraído de uma solução por agentes naturais ou pela adição de reagentes complexantes, e (5) oxidabilidade do metal^[23].

1.3. Os surfactantes aniónicos e a interacção com iões metálicos

Os surfactantes aniónicos são usados em maior escala do que qualquer outra classe de surfactante^[1], uma das razões para tal, está no baixo custo e maior facilidade da sua obtenção. Os grupos polares aniónicos mais usados são os carboxilatos, fosfatos, sulfonatos e sulfatos, sendo este último de maior importância por originar um dos mais importantes surfactantes utilizados em detergência, o dodecil sulfato de sódio (SDS), e por apresentarem baixa toxicidade para a pele e olhos, sendo por isso, muito populares em fórmulas de champôs, entre outros produtos de higiene pessoal.

McBain definiu a solubilização como o caminho para aumentar a solubilidade de uma substância insolúvel ou fracamente solúvel num determinado meio. Este fenómeno envolve a presença de moléculas de surfactante que tenham a capacidade de incorporar totalmente a substância insolúvel nas suas micelas^[25]. O fenómeno inverso é também possível; isto é, a adição de moléculas de surfactante podem possibilitar a insolubilização de algumas substâncias previamente dissolvidas em solução aquosa. Este fenómeno ocorre, por exemplo, através da interacção de metais pesados com surfactantes aniónicos em concentrações pré-^[16] ou pós-micelares^[26], donde a densidade de carga positiva dos iões metálicos é neutralizada pelas cabeças aniónicas dos surfactantes.

Os surfactantes aniónicos em soluções aquosas apresentam uma carga superficial, que é balanceada pelos contra-iões devido à condição de electroneutralidade. A presença de iões metálicos trivalentes em solução poderá originar uma forte ligação destes metais aos aniões do surfactante. Porém, os metais de valência elevada em soluções aquosas são susceptíveis de sofrer hidrólise, e a interacção com o surfactante irá depender da capacidade do ião metálico substituir as moléculas de água por moléculas do surfactante.

Uma série de estudos foram conduzidos para uma melhor compreensão destas interacções. A interacção dos iões trivalentes de lantanídeos com surfactantes derivados do carboxilato apresentam uma estequiometria de 1:3, i.e., formam-se os sais $\text{La}(\text{OCR})_3$ anidro ou hidratados

dependendo do tamanho da cadeia alquílica do surfactante e do catião^[27]. Para os surfactantes derivados dos sulfatos o mecanismo de agregação é diferente; i.e., a precipitação dos metais é seguida, aquando em condições de excesso estequiométrico de surfactante, de redissolução do precipitado^[27, 28].

Burrows et al. referiu a acidez do surfactante como factor determinante para a maior ou menor interação destes com os metais, sendo mais forte para os carboxilatos fracamente acídicos, do que para os sulfatos ou sulfonatos. Embora estas interações se devam em grande parte por efeitos electrostáticos, esta é também, em alguns casos, acompanhada de um aumento da entropia resultante da perda das águas de hidratação do catião.

A interação de espécies metálicas com surfactantes ocorre através de interações electrostáticas com a cabeça polar do surfactante, ou por interações hidrofóbicas dos quelatos do metal com a cadeia hidrofóbica das micelas^[29], podendo esta ser uma estratégia para, por exemplo, promover a remoção dos iões metálicos dum efluente.

Na última década alguns estudos^[16, 17, 30] comprovaram a interação de iões de alumínio e crómio trivalente com surfactantes aniónicos convencionais. No presente trabalho, será focada a interação entre esses metais e surfactantes aniónicos diméricos.

Capítulo 2

Experimental

2.1. Reagentes

O nitrato de alumínio (III) nonahidratado (Fluka, >98%), nitrato de crómio (III) nonahidratado (Sigma-Aldrich, 99%) e o dodecil sulfato de sódio (Sigma, ≥98%) foram usados como recebidos. Todas as soluções para análise foram preparadas com água Millipore-Q e, em nenhuma situação, houve a utilização de soluções tampão.

2.2. Purificação e secagem dos solventes

Etanol e metanol: Os solventes foram secos pelo método de Lund e Bjerrum, sendo refluxados e posteriormente destilados a partir do respectivo alcóxido de magnésio. Após este tratamento, os solventes foram guardados sobre peneiros moleculares 4Å.

Tetrahidrofurano (THF), éter etílico e tolueno: Os solventes foram secos por refluxo, na presença de fios de sódio e benzofenona, sendo posteriormente destilados e guardados sobre peneiros moleculares 4Å.

Diclorometano: Para a secagem do diclorometano, este foi refluxado na presença de CaCl_2 , destilado e guardado sobre peneiros moleculares 4Å.

Dimetilformamida (DMF): O solvente foi tratado durante 24 horas com óxido de cálcio previamente activado a 500 °C. Após decantação adicionou-se hidróxido de sódio e agitou-se durante uma hora. Este foi posteriormente decantado, destilado e guardado sobre peneiros moleculares 4Å.

Trietilortoformato: O reagente comercial foi armazenado sobre peneiros moleculares 4Å.

Todos outros solventes utilizados foram adquiridos e usados directamente, sem qualquer purificação adicional.

2.3. Métodos

2.3.1. Condutividade eléctrica

A condutividade eléctrica de uma solução depende da concentração e natureza das várias espécies iónicas presentes na solução, e é medida através da imersão de dois eléctrodos de metal inerte à solução, aos quais é aplicada uma diferença de potencial capaz de fazer migrar os iões presentes na solução para os respectivos eléctrodos. Esta migração constitui um fluxo de corrente eléctrica que será tanto maior quanto mais concentrada for a solução; porém, a corrente não depende só do número de iões presentes na solução, mas também da mobilidade com que estes se movem^[31].

A resistência de uma coluna de solução de secção transversal uniforme com a área A entre dois eléctrodos distanciados de d é dada pela expressão:

$$R = \rho \times \frac{d}{A} \quad (2.1)$$

O termo d/A é a constante da célula e ρ é a resistividade do condutor que dependerá de factores como a concentração da solução, a viscosidade, o grau de hidratação dos iões e consequentemente, a temperatura. A condutividade específica κ é dada pelo inverso da resistividade e a sua variação com a concentração da solução é representada pela condutividade molar Λ .

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (2.2)$$

Ao contrário da condutividade específica, a condutividade molar (ou equivalente) varia inversamente à concentração da solução e, a diluição infinita, o seu valor extrapolado atinge um máximo que é derivado da força eléctrica do ião de carga ze e da força de fricção provocada pelo movimento do ião no solvente. A concentrações finitas há os efeitos electroforético e de relaxação que são consequência directa da existência de uma atmosfera iónica em torno do ião central que dificultam a mobilidade do ião.

O tratamento quantitativo deste fenómeno deve-se a trabalhos de Debye, Huckel e Onsanger

$$\Lambda^0 - \Lambda = (A + B\Lambda^0)C^{1/2} \quad (2.3)$$

em que A e B são os factores que exprimem os efeitos electroforéticos e o tempo de relaxação, respectivamente, e que dependem de variáveis como a viscosidade, carga do ião, temperatura e a constante dieléctrica do solvente.

Para a interpretação das curvas de titulação condutimétrica, por exemplo, é importante para o químico conhecer as condutividades equivalentes para os iões individuais presentes na solução. Em 1876, Kohlrausch observou que cada ião contribui para uma dada fracção da condutividade total, independentemente da natureza dos outros iões. Porém, tal só é possível a diluição infinita, onde se pode ignorar os efeitos interiónicos. Nesta gama de concentração, a condutividade da solução dependerá unicamente da carga do ião, do número de iões e da sua facilidade de movimento. A mobilidade dos iões, como factor primordial para a conducência iónica, atinge nestas condições, o seu valor máximo limite u^0 , e portanto a condutividade equivalente a diluição infinita vem dada pela equação 2.4.

$$\Lambda^0 = F(u_+^0 + u_-^0) \quad (2.4)$$

onde F , é a constante de Faraday. As condutividades iónicas equivalentes poderão exprimir-se do seguinte modo

$$\lambda_+^0 = Fu_+^0 \quad e \quad \lambda_-^0 = Fu_-^0 \quad (2.5)$$

e a condutividade equivalente da solução à diluição infinita é no entanto, representada pelo somatório das condutividades iónicas equivalentes dos iões presentes em solução.

$$\Lambda^0 = \sum_i \lambda_i^0 \quad (2.6)$$

As medidas de resistência eléctrica, no presente trabalho, foram efectuadas através dum condutímetro Wayne-Kerr modelo 4265, a 1 kHz, com uma célula de imersão (WTW) com uma constante de 0.1178 cm^{-1} , e uma incerteza de 0.02% ^[24]. As medidas foram efectuadas em soluções termostalizadas, a $25.00 (\pm 0.02) \text{ }^\circ\text{C}$ através dum banho termostático Grant.

A condutibilidade eléctrica foi usada para o estudo das propriedades dos surfactantes em solução aquosa e para o estudo do efeito da adição dos surfactantes (ou iões metálicos) a soluções aquosas de iões metálicos (ou surfactantes).

Numa experiência típica do primeiro caso, a 20 ml de água Milli-Q, num banho termostaticado a 25°C, foi inserida uma célula de condutibilidade eléctrica e, após estabilização, foi registado o valor da condutibilidade da água. Seguidamente foram adicionadas alíquotas de 5 µl, através dum titulador automático Methrom 765 Dosimate, da solução de surfactante 25 mM, e medida a resistência eléctrica 3 minutos após cada adição. Este intervalo de tempo é o necessário para que o equilíbrio térmico seja alcançado. No segundo caso, o procedimento consistiu em adicionar alíquotas de 5 µl de uma solução de nitrato de alumínio ou crómio nonahidratado 50 mM a 20 ml dum solução do surfactante. De forma a confirmar o efeito do método experimental nas interacções surfactante/ião metálico foram efectuadas experiências em que se procedeu à adição de soluções aquosas de surfactante a uma solução inicial de ião metálico, usando um procedimento similar ao já descrito anteriormente.

2.3.2. Medidas potenciométricas

A potenciometria é um método de análise quantitativa baseado na equação de Nernst (equação 2.7) que relaciona o potencial eléctrico de uma célula electroquímica com a concentração de espécies electrolíticas na célula.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (2.7)$$

Onde E^0 é o potencial padrão, R a constante dos gases, T a temperatura em Kelvin, n o número de electrões envolvidos na reacção, F a constante de Faraday e Q o quociente da reacção.

As medidas potenciométricas são feitas através da determinação da diferença de potencial entre um eléctrodo de trabalho e um eléctrodo de referência. Este último apresenta um potencial conhecido sendo os mais comuns, o eléctrodo padrão de hidrogénio (SHE), o eléctrodo de calomelanos e o eléctrodo de prata/cloreto de prata. Devido à grande demanda na determinação de diferentes espécies em solução, foram desenvolvidas células electrolíticas com capacidade para a determinação selectiva de uma determinada espécie, os eléctrodos selectivos de iões (ISE). Estes utilizam uma membrana cujo potencial é uma função da concentração de um determinado ião na solução, e para a determinação do pH de uma solução, é utilizado uma membrana que reage selectivamente com os iões H_3O^+ formados na solução.

Um exemplo de um eléctrodo de pH está representado na figura 2.1 com eléctrodos de referência interno e externo de Ag/AgCl.

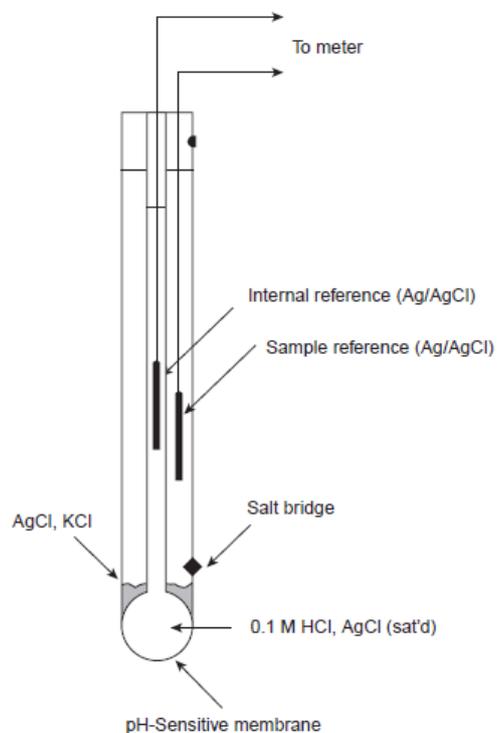


Figura 2.1. Diagrama esquemático de um eléctrodo de vidro para determinação do pH.

No presente trabalho, houve a necessidade de se inferir sobre o possível efeito da hidrólise de íons metálicos nas interações destes com os surfactantes, e portanto, procedeu-se à medida do pH de soluções aquosas contendo misturas de Cr(III) ou Al(III) com surfactantes. As medidas foram efectuadas através de um medidor de pH Radiometer PHM 240, usando um eléctrodo conjugado de pH Ingold U457-K7. A medição de pH foi precedida pela calibração do eléctrodo através de padrões de pH 4 e 10, recomendados pela IUPAC.

2.3.3. Turbidimetria

As medidas de turbidez foram realizadas utilizando um espectrofotómetro Shimadzu UV-2450 a 500 nm. No presente caso, a solubilidade do surfactante foi estudada através de análises de

turbidimetria, uma técnica em que é medida a intensidade de radiação transmitida por uma suspensão coloidal relativamente à intensidade de radiação da fonte, em que, será tanto menor a intensidade de radiação transmitida quanto maior for a concentração de partículas suspensas na amostra. A relação entre a transmitância e a concentração das partículas em solução é similar à lei de Beer^[32]

$$-\log T = kbC \quad (2.8)$$

onde C é a concentração das partículas em solução, b é o caminho percorrido pela radiação na amostra e k é uma constante que depende de vários factores, incluindo o tamanho e forma das partículas em suspensão e o comprimento de onda da fonte de radiação. A condição experimental para a determinação da turbidez é que a solução não absorva ao comprimento de onda da radiação incidente. Os dados relatados nesta tese, referem-se a medidas de transmitância obtidas para um comprimento de onda da radiação incidente igual 600 nm.

2.3.4. Ressonância Magnética Nuclear

O estudo da ressonância magnética nuclear (RMN) é uma poderosa ferramenta analítica que permite a análise quantitativa e estrutural de um composto. Esta é usada como técnica complementar em espectroscopia óptica e de massa, levando a informações precisas sobre a fórmula estrutural, estereoquímica, em alguns casos a conformação das moléculas e até mesmo a identidade dos compostos em análise^[33].

O RMN recolhe informações sobre as interações entre o núcleo de certos átomos presentes na amostra quando esta é submetida a um campo magnético estático (B) de elevada intensidade, e exposta a um segundo campo magnético oscilante produzido por uma fonte de radiação electromagnética da ordem da radiofrequência. O campo magnético aplicado cria uma orientação no spin do núcleo, e a sua direcção preferencial dita o comportamento do átomo na amostra (figura 2.2). A direcção do spin varia de núcleo para núcleo e pode tomar os valores zero ou um múltiplo de $1/2$, sendo que, podem ser estudados por RMN apenas os núcleos com um spin diferente de zero, e.g., ^1H , ^{13}C , ^{19}F e ^{31}P .

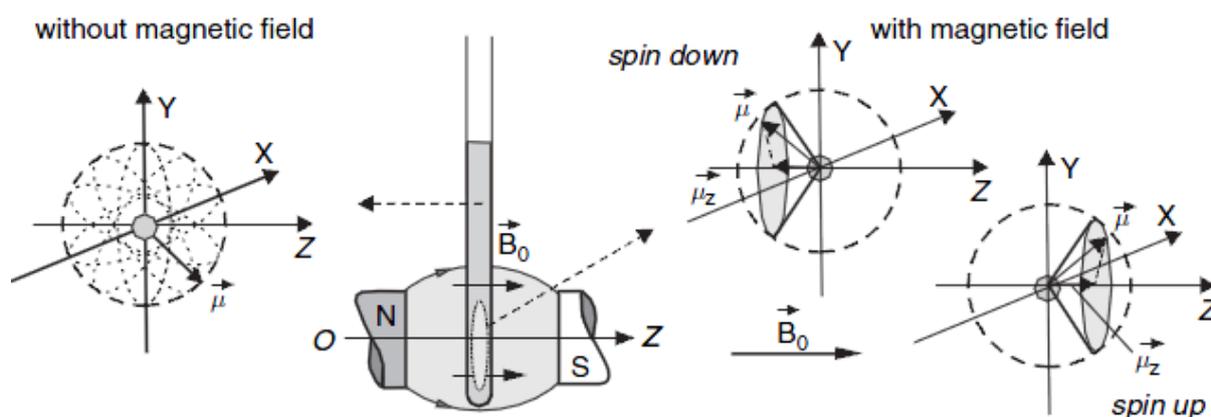


Figura 2.2. Efeito do campo magnético aplicado a um núcleo de spin $1/2$.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C , para a análise das estruturas dos compostos sintetizados foram efectuados num espectrómetro Bruker Avance III 400 MHz. A referência interna utilizada foi o tetrametilsilano (TMS). Ao longo do texto os desvios químicos δ , são indicados em ppm e os valores das constantes de acoplamento J , em Hz.

2.3.5. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho é um instrumento de análise qualitativa baseado na absorção (ou reflexão) de radiação electromagnética entre 10^3 e 10^6 nm, resultando na variação da energia vibracional da molécula. É uma das técnicas espectroscópicas mais comuns para identificação de compostos orgânicos numa amostra.

A absorção de radiações electromagnéticas por átomos ou moléculas exige que elas tenham energia apropriada e que haja um mecanismo de interacção que permita a transferência de energia. O mecanismo apropriado à excitação vibracional é proporcionado pela variação periódica de dipolos eléctricos na molécula durante as vibrações; a transferência de energia ocorre, então, por interacção destes dipolos oscilatórios com a radiação de luz incidente (radiação infravermelha) desde que a frequência com que ambos variam seja a mesma.

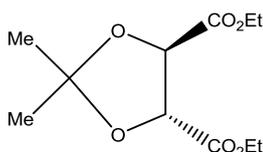
As análises de infravermelho são adaptadas para amostras sólidas, líquidas ou gasosas, e estas são preparadas com materiais como NaCl e KBr, ou então dissolvidas em solventes apropriados (CCl_4 e CS_2) que são transparentes para a radiação infravermelha.

A estrutura dos compostos sintetizados foi comprovada utilizando um espectrómetro de infravermelho Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR. Foram utilizadas pastilhas de KBr.

2.4. Síntese dos surfactantes

2.4.1. Surfactante do tipo gemini

2.4.1.1. Síntese do 2,3-*O*-Isopropilideno-tartarato de dietilo (protecção com acetona)



Este composto foi sintetizado seguindo o procedimento de um trabalho anteriormente desenvolvido no grupo de investigação do laboratório de orgânica^[34].

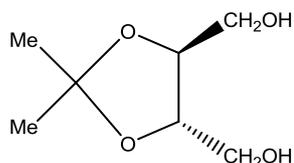
A uma solução de tartarato de etilo (400 mmol) em 200 ml de acetona, adicionou-se 40 mg de ácido *p*-toluenossulfónico (0,23 mmol) e 133 ml de trietilortoformato (800 mmol). A mistura reaccional foi mantida em refluxo até o desaparecimento do reagente, tal como determinado por GC. Evaporou-se a acetona, retomou-se o resíduo com diclorometano e lavou-se com uma solução de hidrogenocarbonato de sódio. A fase orgânica foi seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e evaporada a pressão reduzida. Obteve-se um óleo.

Rendimento: 91%

RMN ^1H (CDCl_3): 1.33 (t, 6H, J7.1); 1.50 (s, 6H); 4.29 (q, 4H, J7.1); 4.78 (s, 2H).

IV (cm^{-1}): 2988, 2942, 1757, 1385, 1260, 1210, 1165, 1111, 1026.

2.4.1.2. Síntese do 2,3-*O*-Isopropilideno-1,4-di-hidroxibutano (redução do diéster)



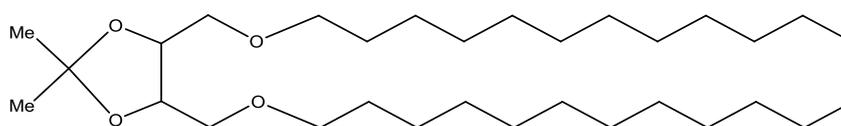
Em atmosfera inerte, adicionou-se uma solução do diéster formado no passo anterior (26,24 mmol) em 50 ml de éter etílico, gota a gota, durante uma hora, a uma suspensão agitada de LiAlH_4 (55,13 mmol) em éter etílico, arrefecida a 0 °C. A mistura reaccional foi colocada em refluxo durante 4 horas, e deixada em agitação durante a noite à temperatura ambiente. O excesso de hidreto é destruído com acetato de etilo, depois com água (2 ml), NaOH (2 ml) e novamente com água (6 ml). A mistura é filtrada com celite e lavada com éter etílico. O filtrado é seco com sulfato de magnésio anidro e o solvente evaporado a pressão reduzida. O produto obtido é um óleo que é utilizado directamente no passo seguinte.

Rendimento: 70%

RMN ^1H (CDCl_3): 1.42 (s, 6H); 3.70 – 3.74 (m, 6H); 4.95 (sl, 2H).

IV (cm^{-1}): 3407, 2990, 2936, 2884, 1651, 1570, 1454, 1412, 1377, 12152, 1219.

2.4.1.3. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-2,3-*O*-Isopropilidenobutano (alquilação do diálcool)



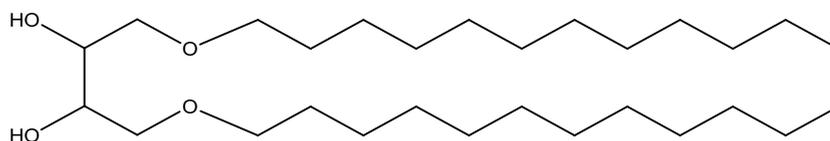
A uma suspensão de hidreto de sódio (185,0 mmol – 60% em óleo mineral) em 100 ml de THF, foi adicionada gota a gota uma solução do diálcool anterior (18,5 mmol) em 15 ml de THF, a 0 °C. Após agitar a mistura uma hora a 0 °C, adicionou-se éter 18-coroa-6 (2,0 mmol) e de seguida o iodododecano (37,0 mmol), que é adicionado gota a gota com agitação e a 0 °C. Terminada a adição, a mistura é agitada durante uma hora à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura reaccional é tratada com HCl 1M, vertida para água e extraída 3 vezes com éter etílico. As fases

orgânicas combinadas são lavadas com uma solução de NaHCO_3 e com uma solução saturada de NaCl , sendo, em seguida, seca com sulfato de magnésio anidro, filtrada e evaporada.

Rendimento: 67%

RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (t, 6H, J6.6); 1.26 (sl, 18H); 1.42 (s, 6H); 1.56 – 1.61 (m, 4H); 3.44 – 3.49 (m, 4H); 3.52 – 3.61 (m, 4H); 3.96 (sl, 2H).

2.4.1.4. Síntese do 1,4-bis-dodeciloxi-2,3-di-hidroxitano (desprotecção/ remoção do grupo isopropilo)

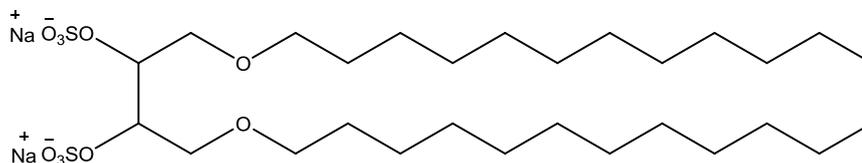


O éter formado no passo anterior (8,95 mmol) foi dissolvido em 20 ml de THF, tendo-se posteriormente adicionado 2 ml de ácido clorídrico 1,0 M. A reacção foi mantida em refluxo durante aproximadamente 1 hora até que todo o reagente tenha sido consumido, como verificado por TLC. A mistura reaccional foi neutralizada com uma solução de bicarbonato de sódio e o produto extraído várias vezes com éter etílico. As fases orgânicas combinadas foram secas com Na_2SO_4 anidro, filtradas e evaporadas. O produto foi cristalizado em acetato de etilo/hexano.

Rendimento: 36%

RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (t, 6H, J6.8); 1.26 (sl, 18H); 1.57 – 1.59 (m, 4H); 3.45 – 3.49 (m, 4H); 3.56 – 3.58 (m, 4H); 3.83 – 3.84 (m, 2H).

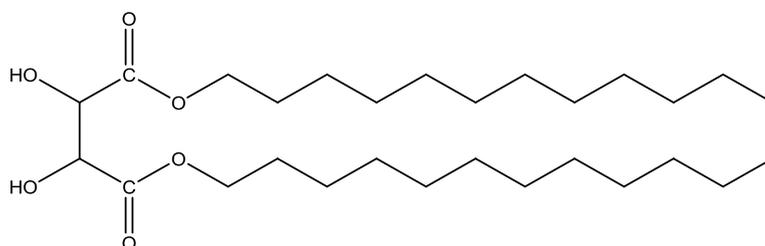
2.4.1.5. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-butano-2,3-dissulfato de sódio (sulfonação do diálcool)



A 0,15 g do diol (0,33 mmol) dissolvido em 7 ml de éter etílico, adicionou-se lentamente uma solução de ácido clorossulfônico (1,63 mmol) a 0 °C. Deixou-se agitar a mistura à temperatura ambiente durante 1:30 horas, tendo-se verificado por TLC que todo o reagente já havia sido consumido. A mistura reaccional foi neutralizada com NaOH (1,63 mmol) e filtrada. O sal resultante foi separado dos sais residuais através da sua dissolução em acetona. Por análise de RMN de ^1H não se verificou a presença do produto desejado.

2.4.1.6. Optimização do processo de sulfonação

2.4.1.6.1. Síntese do 1,4-bis(dodecil) tartarato

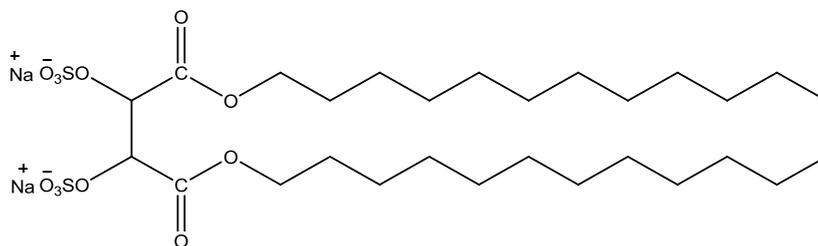


Uma mistura de 1-dodecanol (24,0 mmol) em 40,0 mL de tolueno, tartarato de etilo (10,0 mmol) e ácido sulfúrico (0,5 mmol) foi refluxada durante 4 horas, utilizando um *Dean-Stark*. A mistura reaccional foi posteriormente lavada com uma solução de hidrogeno carbonato de sódio 5% (30,0 mL) e uma solução saturada de cloreto de sódio. A fase orgânica foi seca com Na_2SO_4 anidro, filtrada e evaporada. O produto final foi cristalizado em acetato de etilo/hexano.

Rendimento: 87%

RMN ^1H (CDCl_3): 0.88 (t, 6H, J6.6); 1.18 – 1.43 (m, 36H); 1.65 – 1.72 (m, 4H); 4.23 – 4.28 (m, 4H); 4.52 (d, 2H, J6.4).

2.4.1.6.2. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-1,4-dioxobutano-2,3-dissulfato de sódio



2.4.1.6.2.1. Reacção com ácido sulfâmico^[35]

Uma solução de bis(dodecil) tartarato (2.5 mmol) e ácido sulfâmico (5.5 mmol) em DMF (2.5 mL) foi agitada a 50 °C durante aproximadamente 3 horas. Deixou-se arrefecer a mistura à temperatura ambiente, e a esta foi adicionada uma solução aquosa de NaOH (0.22 g, 1.25 mL) e de seguida uma solução de etanol (7.5 mL). O precipitado formado foi filtrado e lavado com hexano. Não se verificou a formação do produto desejado.

2.4.1.6.2.2. Reacção com ácido clorossulfónico

A uma solução de bis(dodecil) tartarato (2.67 mmol) em diclorometano (15.0 mL) adicionou-se gota a gota o ácido clorossulfónico (8.01 mmol) a uma temperatura inferior à 0 °C. Deixou-se reagir durante duas horas à temperatura ambiente até ao consumo total do reagente, verificado por TLC. A mistura reaccional foi alcalinizada com uma solução etanólica de hidróxido de sódio (20%) e o solvente foi evaporado. De seguida adicionou-se metanol e removeram-se os sais inorgânicos por filtração. O solvente foi evaporado. Através da análise de RMN de ¹H verificou-se que não havia formação do produto desejado.

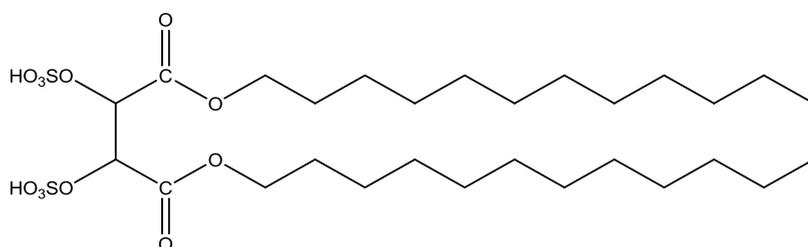
2.4.1.6.2.3. Reacção com ácido sulfâmico e piridina

Uma mistura do diálcool (2.67 mmol) e ácido sulfâmico (8.02 mmol) em piridina (10.68 mmol) foi preparada e levada a reagir a 80 °C durante 1:30 horas até ao consumo total do reagente, acompanhado por TLC. Após arrefecer a mistura à temperatura ambiente, adicionou-se metanol

e por filtração, removeram-se os sais inorgânicos precipitados. A mistura foi tornada alcalina com a adição de uma solução saturada de carbonato de sódio e a suspensão resultante foi filtrada. O sólido resultante foi dissolvido em metanol, filtrado e evaporado. Por análise de RMN de ^1H não se verificou a presença do produto desejado.

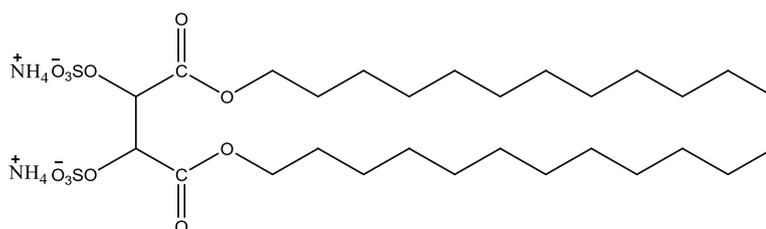
2.4.1.6.3. Síntese do 1,4-bis(dodeciloxi)-1,4-dioxobutano-2,3-dissulfato de sódio em dois passos

2.4.1.6.3.1. Síntese do 1,4-bis(dodecil)-2,3-bis(sulfoxi) succinato



A uma solução de bis(dodecil) tartarato (0.67 mmol) em diclorometano (5.0 mL) adicionou-se gota a gota o ácido clorossulfônico (2.0 mmol) a uma temperatura inferior à $0\text{ }^\circ\text{C}$. Deixou-se reagir à temperatura ambiente até se verificar o consumo total do reagente por TLC. De seguida levou-se a mistura reaccional a um sopro de azoto para a remoção do ácido clorídrico formado e adicionou-se éter etílico para cristalização. Verificou-se a formação de um sólido que, por análise de TLC, concluiu-se ser o reagente inicial.

2.4.1.6.3.2. Síntese da 1,4-bis(dodecil)-2,3-bis(sulfoniloxi) succinato de amónio



Uma mistura do diálcool (0.67 mmol) e ácido sulfâmico (2.0 mmol) em piridina (2.67 mmol) foi preparada e levada a reagir a $80\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1:30 horas até que ao consumo do reagente. Após

arrefecer a mistura à temperatura ambiente, adicionou-se metanol para a remoção dos sais inorgânicos precipitados, filtrou-se e de seguida adicionou-se éter etílico para a cristalização do produto. A análise de RMN de ^1H não mostrou a presença do produto desejado.

2.4.2. Surfactante do tipo bola

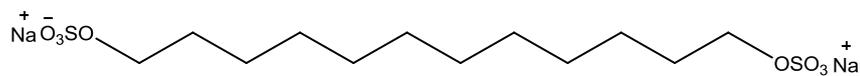
2.4.2.1. Optimização da síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio)

À uma suspensão do diálcool (10 mmol) em éter etílico (50 mL) foi adicionado um excesso de ácido clorossulfónico (50 mmol) à temperatura de 0 °C. Terminada a adição, deixou-se reagir durante 1 hora à temperatura ambiente. A mistura reaccional foi neutralizada com lentilhas de hidróxido de sódio (aproximadamente 50 mmol). De seguida evaporou-se o solvente e o sólido resultante foi lavado com acetona para separar os sais inorgânicos formados. O filtrado foi evaporado e o sólido resultante analisado por TLC, tendo-se verificado que apresentava uma mancha na zona do reagente. Provavelmente ocorreu hidrólise do produto (a reacção é reversível).

Numa segunda tentativa, após neutralizar a reacção, o sólido resultante foi lavado com etanol quente, para remover os vestígios de reagente. O sólido resultante foi depois lavado com metanol para a separação do produto final dos sais inorgânicos formados, o que se pode comprovar por TLC.

O baixo rendimento obtido para esta reacção, levou-nos a tentar o deslocamento da reacção no sentido da formação do produto através da diminuição do excesso de ácido, de modo que, a quantidade de NaOH usada seja também menor, de forma a evitar ao máximo a hidrólise do produto. Outra alteração efectuada foi a neutralização com uma solução etanólica do hidróxido de sódio para que esta seja mais rápida.

2.4.2.2. Síntese do dodecil-1,12-bis(sulfato de sódio)



À uma suspensão do diálcool (10 mmol) em éter etílico (50 mL) foi adicionado ácido clorossulfónico (40 mmol) a temperatura inferior à 0 °C. Deixou-se reagir durante 1 hora à temperatura ambiente. A mistura reaccional foi neutralizada com uma solução etanólica de hidróxido de sódio. O sólido resultante foi lavado primeiro com etanol quente e filtrado, e depois com metanol. O metanol é evaporado, obtendo-se o produto pretendido.

Rendimento: 66%

RMN ^1H (DMSO): 1.25 (m, 16H); 1.46 – 1.49 (m, 4H); 3.68 (t, 4H, J6.4).

RMN ^{13}C (DMSO): 25.51, 28.99, 65.52.

IV (cm^{-1}): 2915, 2849, 1459, 1249, 1062, 1006.

Capítulo 3

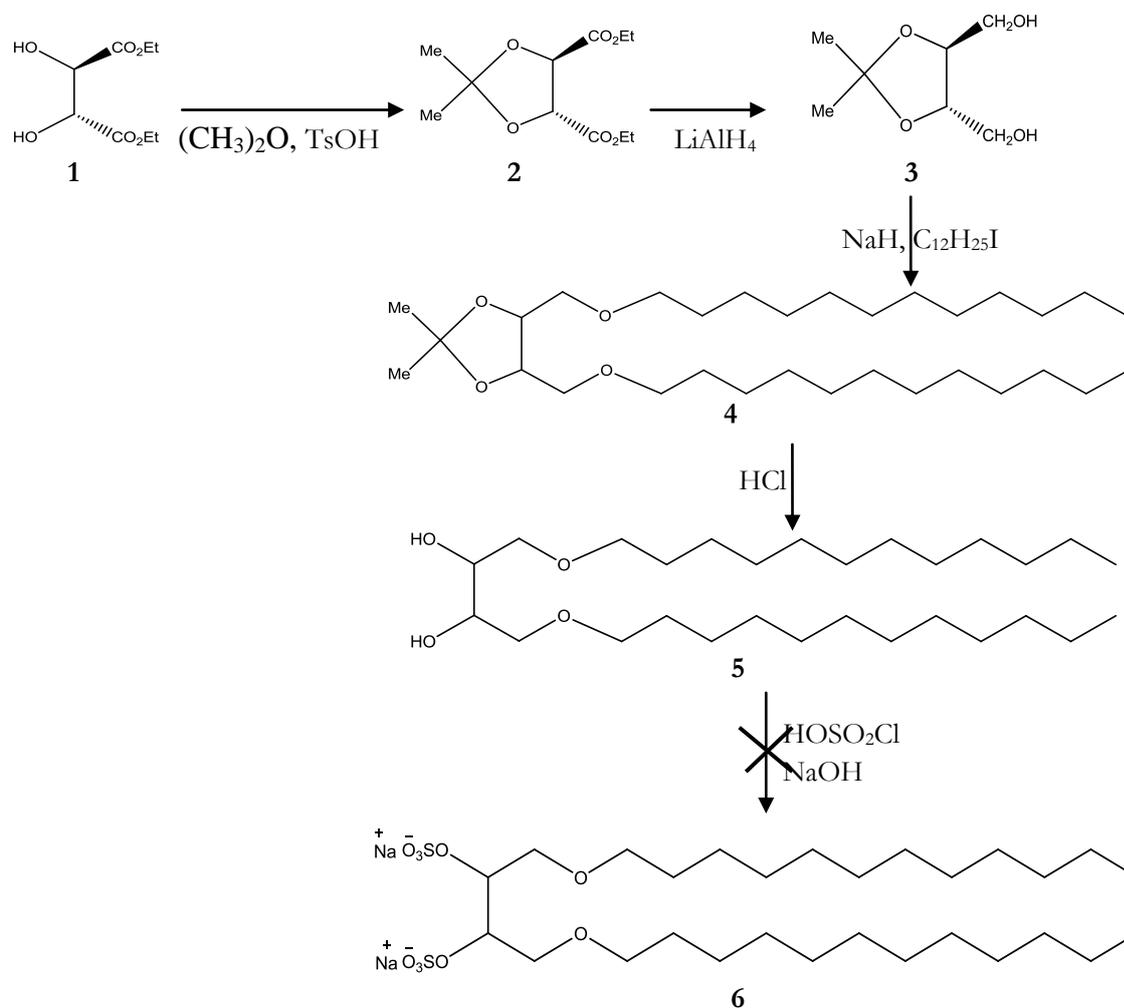
Resultados e Discussão

3.1. Síntese

3.1.1. Surfactante gemini

Era objectivo deste trabalho sintetizar um surfactante do tipo gemini e aniónico. O ácido tartárico, por possuir quatro grupos funcionais que poderiam ser modificados quimicamente pareceu-nos um bom reagente de partida para a síntese do produto pretendido.

Assim, partindo do tartarato de dietilo, tentou-se sintetizar o surfactante gemini **6**. Esta síntese envolveu vários passos de reacção, alguns dos quais se mostraram ineficazes, exigindo assim a utilização de vias de síntese alternativas.



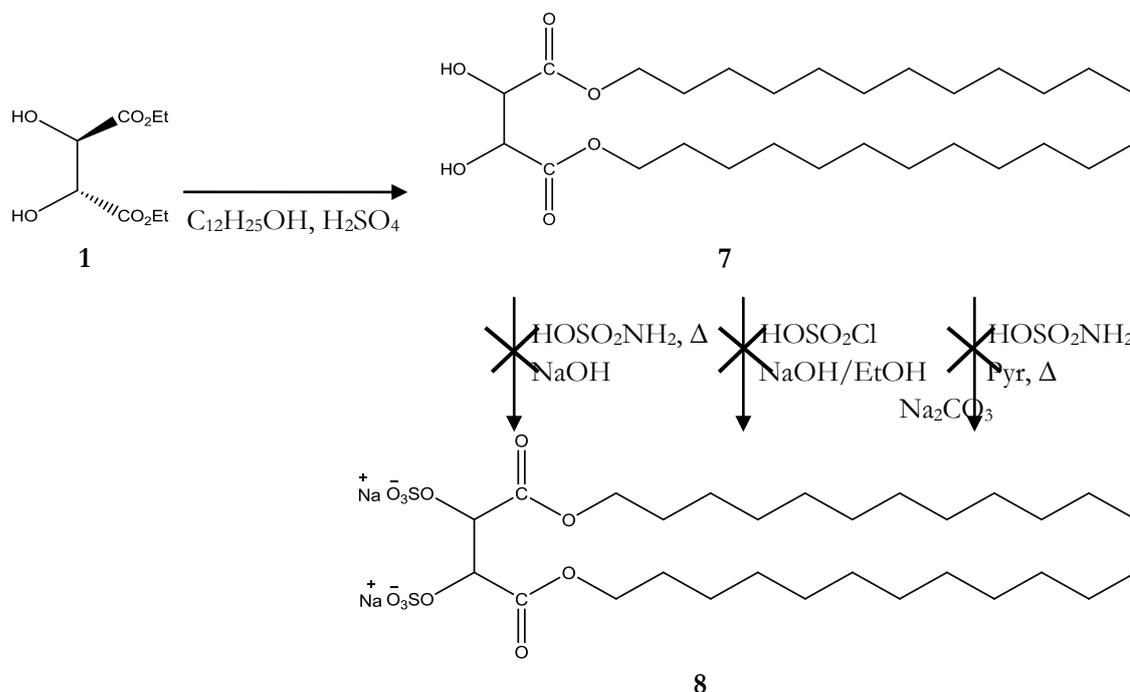
Esquema 1. Síntese de surfactante gemini.

Inicialmente fez-se reagir o tartarato de etilo com acetona, utilizando o TsOH como catalisador e trietilortofornato para “caçar” a água formada, isto com o intuito de proteger os grupos OH do composto **1**. De seguida o diéster foi reduzido com hidreto de alumínio e lítio para obtenção do diol **3**. O diéter **4**, é obtido do diol por reacção com um excesso de NaH, e iodododecano, em refluxo de THF.

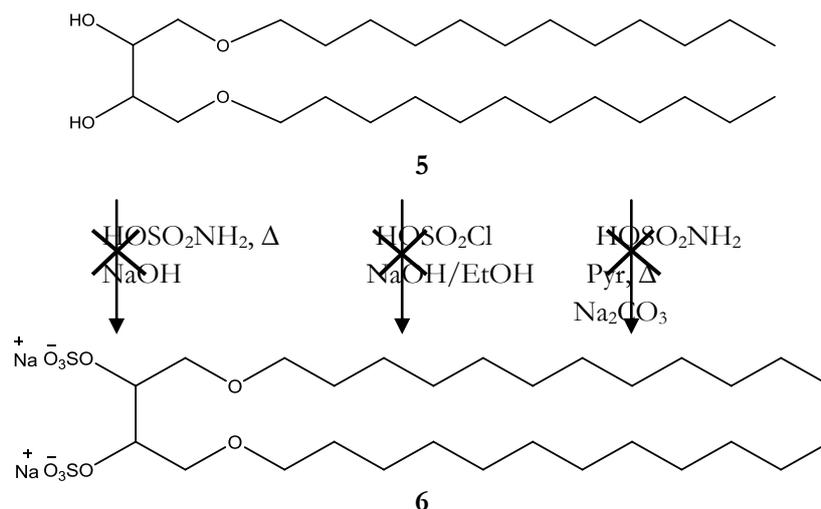
O composto foi seguidamente desprotegido, fazendo-se reagir **4** com HCl 1M em THF. Obtido o diálcool **5**, tentou-se efectuar a síntese do gemini **6**.

Por reacção do composto **5** com ácido clorossulfónico em éter etílico, observa-se o desaparecimento do reagente por TLC. Foram efectuadas várias tentativas de isolamento do produto obtido, que se revelaram ineficazes. Estas tentativas de isolamento parecem resultar na degradação do produto, conforme comprovado pela análise de RMN ^1H .

Num trabalho publicado na literatura^[35], encontramos referência à síntese do gemini **8**, estruturalmente semelhante ao composto pretendido, pelo que decidimos tentar sintetiza-lo, de modo a obter um modelo para a optimização da reacção de sulfonação. Tendo também em consideração que o composto **7** pode ser obtido apenas num passo de reacção, seria mais fácil optimizar a sulfonação com este composto. Assim, para a síntese do surfactante gemini **6**, foram optimizados os passos com o homólogo diéster **7**.



Esquema 2: Optimização do processo de sulfonação – síntese do surfactante gemini diéster



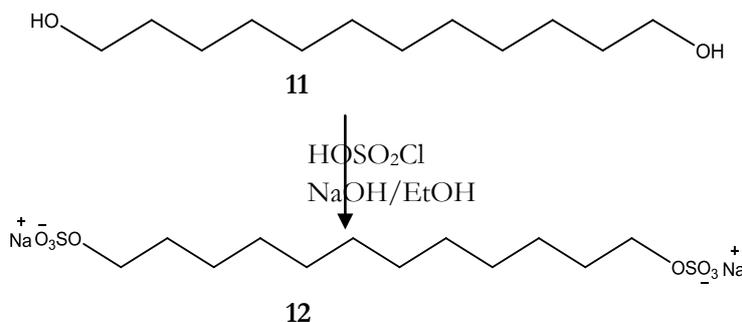
Esquema 4: Várias vias de síntese para a obtenção do surfactante gemini diéter

Embora por TLC se observe sempre o desaparecimento do reagente no decurso da reacção, verifica-se que durante o isolamento, ou ocorre degradação do produto (observável pelo escurecimento da mistura reaccional), ou hidrólise do grupo sulfato e regeneração do reagente, consoante as condições utilizadas.

3.1.2. Surfactante do tipo bola

Uma vez que não foi possível sintetizar o gemini pretendido, decidiu-se, em alternativa preparar um surfactante aniónico do tipo bola.

A síntese de surfactante bola **12** foi levada a cabo através da reacção de 1,12-dodecanol com ácido clorossulfónico, seguindo da neutralização com uma solução etanólica de hidróxido de sódio.



Esquema 5: Síntese do surfactante Bola

O isolamento desta reacção foi optimizado, permitindo-nos obter o composto com um rendimento de 66%.

3.2. Efeito do grau da pureza na condutividade eléctrica

A análise condutimétrica exige um grau de pureza nos surfactantes, pois a presença de pequenas quantidades de electrólitos alheias à solução em estudo, poderão contribuir para uma mudança significativa^[36] na condutividade do surfactante em estudo.

Tal como acontece com o SDS^[37], da síntese do 1,12-dodecilenosulfato de sódio (bis-SDS) são formados como subprodutos, sais inorgânicos como o cloreto de sódio e sulfato de sódio, que mesmo em concentrações residuais poderão afectar o resultado das análises. A (figura. 3.1) apresenta a condutibilidade específica em função da concentração de Bis-SDS, obtido em dois *batches* distintos. Podemos observar que, por exemplo, para uma concentração de 5 mM, ocorre um desvio nos valores de κ de cerca de 27 %, o que é significativo e claramente sugere a presença de outros iões para além dos existentes pela dissociação do surfactante.

Também poderão estar presentes resíduos do reagente de partida, que apesar de ser um não-electrólito e portanto, não afectar as análises condutimétricas, podem interferir em outras medições, como por exemplo, da solubilidade.

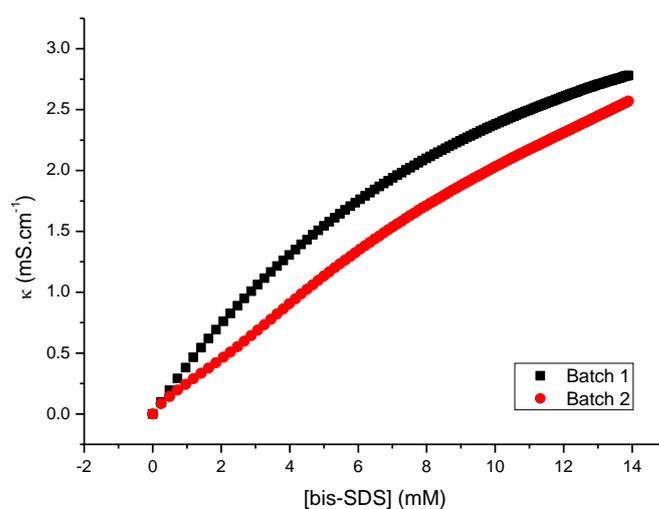


Figura 3.1. Variação da condutividade específica de um mesmo surfactante, mas sintetizados em diferentes *batches*.

Numa tentativa de quantificar directamente as impurezas existentes nos surfactantes, procedeu-se a uma análise de pureza, seguindo os critérios de análise da EP 01/2005:0098, dando especial atenção à possível presença, e conseqüente quantificação, de álcoois, cloretos e sulfatos. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na tabela 3.1. De acordo com os resultados apresentados, sabemos portanto, que o grau de pureza do surfactante analisado é igual a 94.89%. Este valor poderá ser suficiente para os desvios encontrados na figura 3.1.

Tabela 3.1. Estudo da pureza do surfactante bola.

	Álcoois	NaCl	Na ₂ SO ₄	Impureza total	Pureza total
1,12-dodecileno dissulfato de sódio	3.25 %	0.87 %	0.99 %	5.11 %	94.89 %

3.3. Solubilidade

A solubilidade tem como fundamento a regra de que similar dissolve similar. Porém, para uma molécula anfífilica a solubilidade é determinada pelo tamanho relativo das partes polar e apolares que constituem a molécula, em que o balanço entre as partes hidrofóbicas e hidrofílicas da molécula do surfactante ditará em que solvente este será solúvel.

O surfactante em estudo (um surfactante do tipo bola), do qual é esperado apresentar boa solubilização em água, revelou ser menos solúvel do que o SDS o que causou alguma inquietação pois este apresenta duas cabeças polares ao contrário do SDS que apenas tem uma e é bastante solúvel em água.

A solubilidade do Bis-SDS foi determinada por medidas de dispersão de luz, uma forma de quantificar a turbidez duma solução. Como se pode ver na figura 3.2, para a variação da transmitância do surfactante em função da concentração do mesmo, a partir de uma certa concentração do surfactante, há um decaimento da quantidade de radiação transmitida pela

amostra, o que indica a existência de sólidos em suspensão na solução que conduzem à dispersão de luz, diminuindo a intensidade de radiação transmitida.

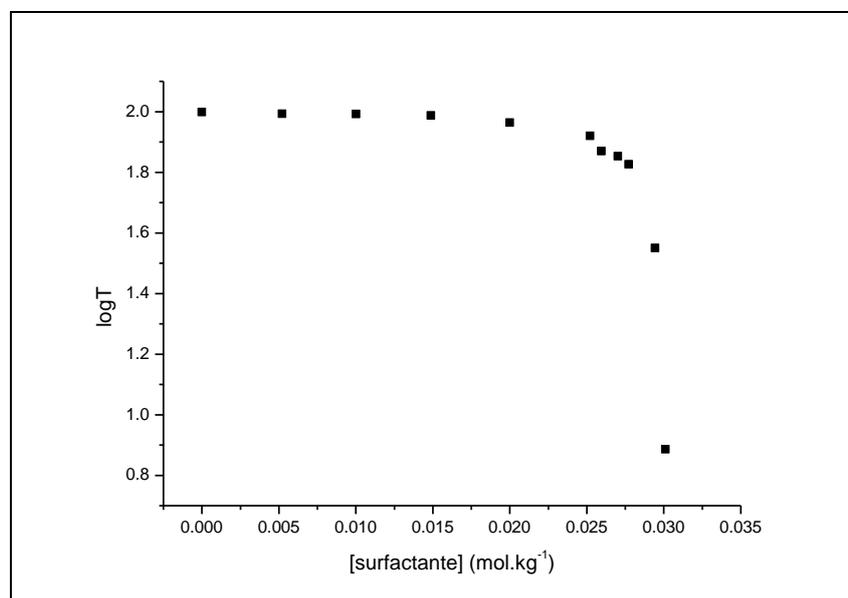


Figura 3.2. Variação do logaritmo da transmitância ($\log T$) do surfactante bola em solução aquosa a 25°C.

Tabela 3.2. Comparação dos valores da solubilidade dos surfactantes em água

Surfactante	Estrutura	Solubilidade (25 °C) /g.L ⁻¹
Dodecil 1,12-dissulfato de sódio	$\text{NaO}_3\text{SO}(\text{CH}_2)_{12}\text{OSO}_3\text{Na}$	10.16
Dodecil sulfato de sódio	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$	100.0 ^a

^a dado obtido da referência 38.

O bis-SDS revelou ser cerca de 10 vezes menos solúvel que o SDS (tabela 3.2).

De acordo com os princípios termodinâmicos, para um sistema em que ocorra a dissolução espontânea dum soluto, a energia livre de mistura deve ser negativa; pela acção de três factores: a entalpia do sistema, a temperatura e a entropia:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Para que tal aconteça, à temperatura constante, o processo de dissolução deve ser exotérmico ou, alternativamente, deve ser dominado entropicamente.

No entanto, e de uma forma geral, para os surfactantes iónicos, a hidratação das cabeças polares assegura uma diminuição da entalpia do sistema^[36], enquanto a hidratação da cadeia hidrofóbica conduz a uma maior estruturação do solvente, garantido um sistema mais organizado, i.e., um ΔS negativo. Consequentemente, espera-se um ΔG negativo para sistemas fortemente exotérmicos e com uma pequena mudança entrópica. Possíveis causas para o comportamento do surfactante pode ficar-se a dever ao facto das entalpias de mistura de alguns surfactantes do tipo bola serem positivas^[39]; concomitantemente, o aumento da carga do surfactante, quando comparado com o surfactante homólogo (mononegativo), conduz a valores de ΔS menores em valor absoluto, contribuindo, ambos os parâmetros termodinâmicos, para uma menor energia livre de dissolução.

3.4. Concentração micelar crítica (CMC)

A figura 3.3 apresenta a variação da condutividade específica de soluções aquosas de Bis-SDS e SDS em função da concentração do surfactante. A condutibilidade específica do SDS apresenta duas variações de $d\kappa/dC$ bem definidas em torno duma concentração definida como a CMC. Tal ponto de inflexão é ainda nítido pela análise do gráfico da condutividade molar versus $C^{1/2}$.

Contudo, o bis-SDS apresenta uma curvatura suave de κ , na gama de concentrações analisada (0-14 mM), não apresentando qualquer ponto de inflexão bem definido – a variação da condutividade molar parece seguir a equação de Kohlrausch^[40], tal como o SDS, facto que faz com que a existência de uma CMC neste sistema seja questionável. De facto, já foram relatados em trabalhos anteriores^[41, 42, 43], a inexistência de micelas em soluções aquosas de surfactantes do tipo bola para sistemas compostos por 12 ou menos grupos metileno e afirmou-se também que a sua formação ocorre apenas em sistemas com 16 ou mais grupos metilenos^[42], devido à maior facilidade das cadeias hidrofóbicas se resguardarem do meio aquoso^[42].

Zana^[41], estudou o comportamento do dibrometo de dodecil-1,12-bis-trimetilamónio ($C_{12}Me_6$), um surfactante de estrutura parecida ao aqui estudado, porém catiónico, que, comparado com o homólogo brometo de dodecil-trimetilamónio ($C_{12}Me_3$), não apresenta formação de micelas;

Zana sugeriu que essa diferença se deve à presença da outra cabeça iônica que origina um desvio no balanço hidrofílico-hidrofóbico; enquanto o surfactante convencional consegue isolar o seu lado hidrofóbico, o do tipo bola poderá estar mais disposto sobre o meio hidrofílico.

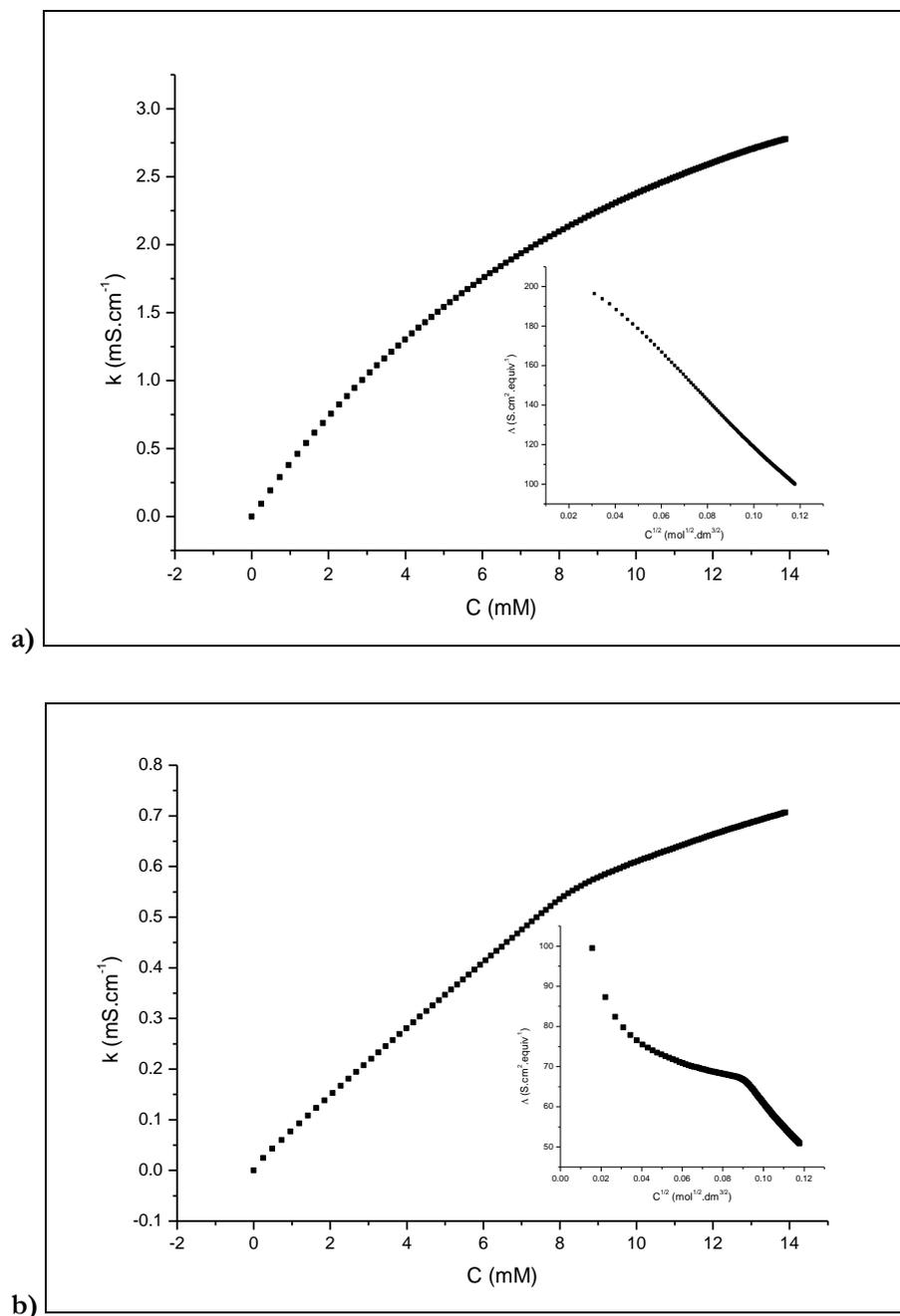


Figura 3.3. Variação da condutividade específica em função da concentração a 25°C a) Bis-SDS; b) SDS. As figuras inseridas apresentam a variação da condutividade molar do surfactante em função da raiz quadrada da concentração.

Apesar de todo o ceticismo em relação à ocorrência ou não da CMC do surfactante bola, foram calculadas a CMC para o SDS e uma pseudo-CMC para o bis-SDS a partir dos gráficos de κ vs C ,

e através da equação: $CMC = b_M / (m_1 - m_M)^{[28]}$, onde m_1 , m_M e b_M , são os parâmetros de ajuste da equação da recta $\kappa = b_i + m_i C$, para as regiões pós- e pré-micelares, $i = 1$ e M , respectivamente. Para os surfactantes em análise obtiveram-se os seguintes resultados: $CMC_{SDS} = 8.081$ mM e $CMC_{bis-SDS} = 5.478$ mM. O valor obtido para o SDS está em concordância com os da literatura^[1, 16, 44], o que valida o método utilizado. Foi também calculado o grau de dissociação dos contra-íons (α), igualmente a partir do gráfico de κ vs C , através da equação $\alpha = m_M / m_1$ e obtiveram-se os valores 0.22 para o bis-SDS e 0.31 para o SDS.

A comparação dos valores calculados para as CMC's do SDS e bis-SDS aqui apresentado está em concordância com a teoria da inexistência de uma CMC para o surfactante do tipo bola; isto é, o bis-SDS, por apresentar duas cabeças polares, deveria apresentar, no caso de formar micelas, uma CMC a concentrações superiores à do seu homólogo SDS.

A título de comparação entre os íons dodecil sulfato (DS^-) e dodecil 1,12-dissulfato ($bisDS^{2-}$), procurou-se analisar o comportamento dos aniões em solução através da medida da condutividade equivalente dos aniões a diluição infinita (tabela 3.3). Verifica-se que a condutividade iónica a diluição infinita do $bisDS^{2-}$ é superior à razão de cargas, o que sugere que outros factores como, por exemplo, o raio de hidratação, sejam dispares em ambos os surfactantes em comparação.

Tabela 3.3. Comparação dos valores da condutividade equivalente dos íons correspondentes aos surfactantes.

Surfactante	Estrutura	$\lambda^0 / S.cm^2.equiv^{-1}$
Dodecil 1,12-dissulfato	$^-O_3SO(CH_2)_{12}OSO_3^-$	130.64
Dodecil sulfato	$CH_3(CH_2)_{11}OSO_3^-$	32.58
$\lambda_{bis}^0 / \lambda_{SDS}^0$		4.01

3.5. Interação com metais trivalentes

3.5.1. Efeito da adição do surfactante a Al(III)

A figura 3.4 apresenta os valores das condutividades específicas de soluções de surfactante e iões metálicos. Duma forma geral, é possível verificar que à medida que aumenta a concentração inicial do Al(III) ocorre uma alteração significativa do perfil da variação de κ com a concentração de surfactante adicionado. Assim, se na ausência de Al(III) a condutividade varia de forma contínua, com as características já discutidas em secções anteriores; no entanto, ao adicionar surfactante a soluções de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, o declive da de κ vs C diminui a partir de uma determinada concentração do surfactante (figura 3.4 – linha a), o que indica que se começam a formar espécies carregadas de maior dimensão, isto é, agregados do tipo bis-SDS/Al(III). À concentração a que tal fenómeno ocorre dá-se o nome de concentração de agregação crítica (c.a.c.). Este fenómeno acontece até uma concentração em que o declive volta a subir (figura 3.4 – linha b) – a chamada concentração de interação máxima (m.i.c.)^[30, 45] – e, duma forma geral, daí em diante o surfactante volta a comportar-se de forma independente, devido a inexistência de iões metálicos para promoção da interação. Verifica-se, contudo, que um terceiro ponto de inflexão pode ser observado (figura 3.4 – linha c), especialmente para o sistema com menor concentração de Al(III); embora razões para tal inflexão merecem estudos aprofundados, podemos colocar a hipótese de tal se ficar a dever a um re-arranjo da estrutura dos agregados.

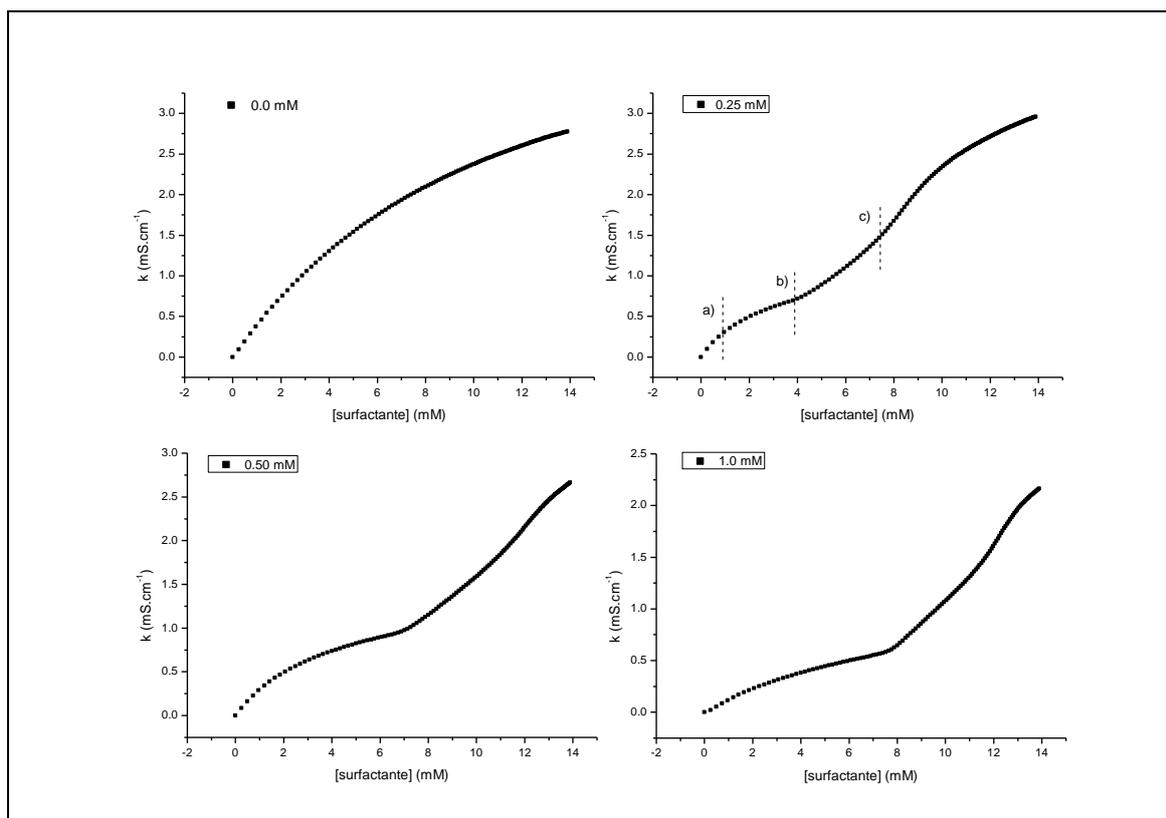


Figura 3.4. Efeito da adição do surfactante na condutividade específica de diferentes soluções de Al^{3+} a 25°C. As linhas verticais (a, b e c) indicam pontos de inflexão - mais detalhes encontram-se na discussão.

Para um melhor entendimento da estequiometria de interação entre o bisDS^{2-} e o ião Al(III) procedeu-se ao cálculo dos valores de c.a.c. e m.i.c. para os diferentes sistemas estudados. Os referidos valores (apresentados na Tabela 3.4) foram calculados através do método de intersecção de rectas, conforme descrito na referência^[44].

Para uma mesma concentração inicial de Al(III) , o bis-SDS apresenta uma c.a.c. maior em relação ao SDS, i.e., a quantidade de iões do surfactante necessária para se iniciar a interação é maior para o surfactante bola. Tal acontecimento pode-se dever ao facto de, a maior densidade de carga do bis-SDS permitir uma maior estabilização da cadeia alquílica em solução aquosa e, conseqüentemente, as interações inter-iónicas diminuírem.

Tabela 3.4. Efeito do surfactante e da concentração inicial de soluções aquosas de Al(III) na c.a.c. e m.i.c.

Surfactante	c.a.c. / mol.dm ⁻³	m.i.c. / mol.dm ⁻³	β
NaO₃SO(CH₂)₁₂OSO₃Na			
Al³⁺ 0.25 mM	0.0011	0.0048	18.9
Al³⁺ 0.50 mM	0.0017	0.0075	14.9
Al³⁺ 1.0 mM	0.0022	0.0078	7.8
CH₃(CH₂)₁₁OSO₃Na			
Al³⁺ 0.50 mM^a	0.00091	0.00310	6.2
Al³⁺ 1.0 mM^a	0.00101	0.00427	4.3

^a valores retirados da referência 16

Como foi referido anteriormente, a m.i.c. representa a concentração de surfactante a partir da qual esta fica em excesso relativamente ao ião Al(III); por essa razão, a estequiometria da associação entre iões do surfactante e o metal pode ser interpretada pela razão molar [surfactante]/[Al³⁺] ($=\beta$), quando [surfactante] = m.i.c. Com o aumento da concentração do metal, a concentração de interação máxima aumenta de forma igual, devido ao aumento do número de iões metálicos disponíveis para interação com o surfactante; no entanto, verifica-se que o valor de β também aumenta. Um aumento que se aproxima do dobro em relação ao SDS, o que nos leva a crer que o facto de o surfactante bola apresentar o dobro da densidade de carga não influencia no número de moléculas de surfactante presentes no complexo surfactante/Al(III). Embora os valores de β para o sistema Al(III)/SDS se aproximem de 4, justificados pela formação duma estrutura lamelar do agregado^[46], para o bis-SDS o valor de β é muito superior e diminui com o aumento da concentração inicial de Al(III). Este comportamento é semelhante ao verificado para o sistema Eu(III)/SDS, tendo sido justificado pelos autores^[44] através da alteração da forma do agregado; i.e., sugeriram que com o aumento da concentração de Al(III) os agregados se alteram desde uma forma esférica para uma forma cilíndrica.

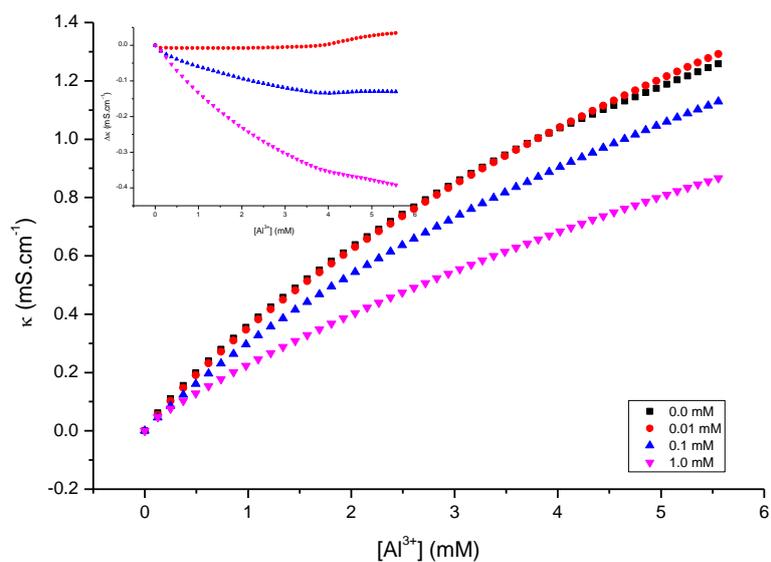
3.5.2. Efeito da adição de iões metálicos trivalentes a soluções de surfactante

O estudo descrito na secção anterior, embora bastante informativo relativamente ao mecanismo de interacção entre os iões metálicos e o bis-SDS, apresentava-se limitativo quanto à necessidade de surfactante disponível para a realização das experiências. Por outro lado, é conhecido que a metodologia escolhida para o procedimento experimental pode ser importante na avaliação das ditas interacções. De forma a colmatar a limitação descrita e avaliar a existência de outros tipos de interacção, procedeu-se à medida da condutibilidade eléctrica de soluções aquosas de surfactante (bis-SDS e SDS) na ausência e presença de quantidades crescentes de ião metálico. Pelas razões invocadas na Introdução, os iões metálicos escolhidos foram o Al(III) e o Cr(III).

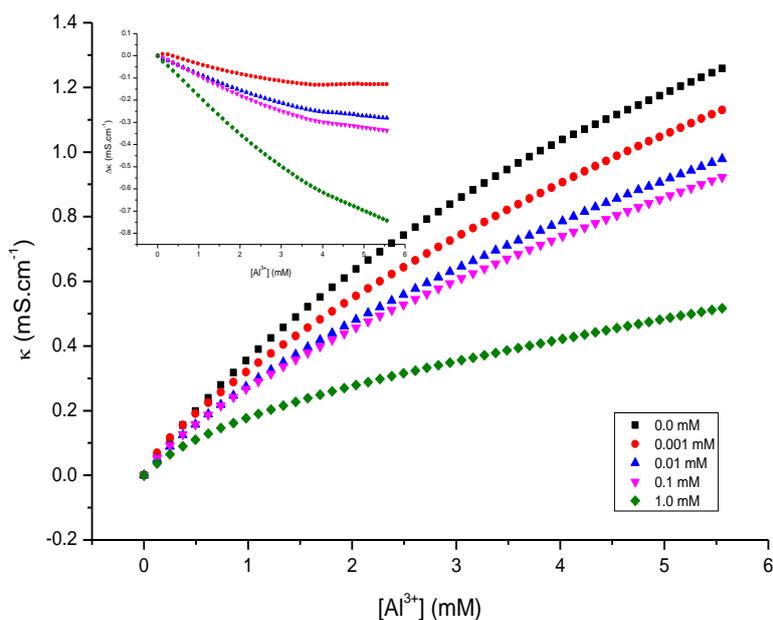
A condutividade específica experimental, κ , numa solução contendo diferentes espécies iónicas, tais como um sal de um ião metálico (M) e um surfactante (S) é dado pela expressão:

$$k = k_S + k_M + \Delta k$$

onde κ_S e κ_M representam as contribuições individuais do surfactante e sal, respectivamente, para a condutividade experimental, e $\Delta\kappa$ representa a contribuição para a condutividade devido a interacções entre o sal e o surfactante. Na ausência de qualquer interacção $\Delta\kappa$ é igual a zero. As figuras 3.5 e 3.6 apresentam a variação da condutividade específica (κ) de soluções aquosas de sais de Al(III) e Cr(III), respectivamente, na ausência e presença de soluções de surfactante. Os gráficos inseridos mostram, também, as diferentes contribuições das interacções surfactante-ião metálico para a condutividade específica da solução.



a)



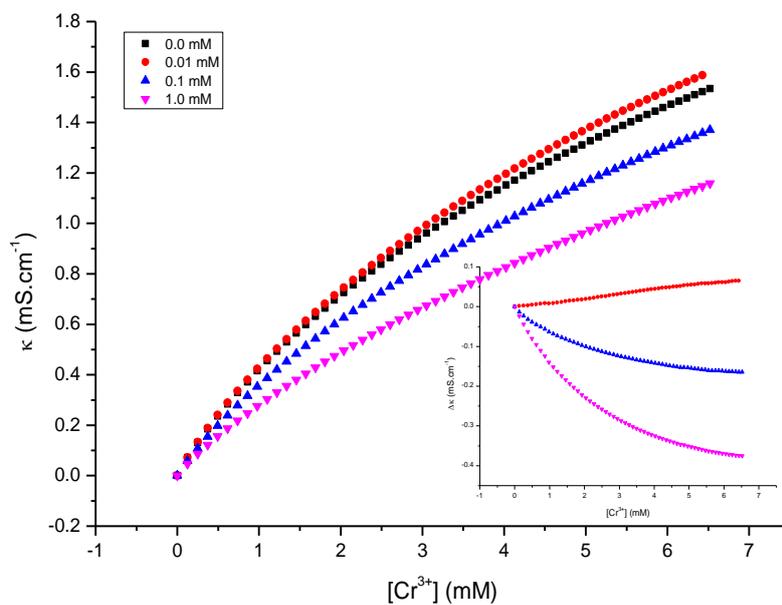
b)

Figura 3.5. Efeito da adição de Al(III) na condutividade específica de soluções aquosas de bis-SDS (a) e SDS (b), a 25°C.

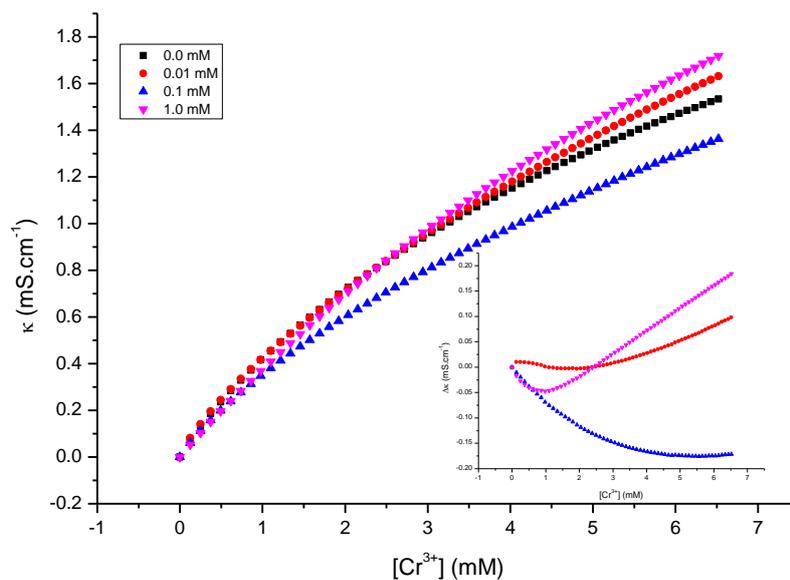
A interação do metal com as moléculas de surfactante conduz a uma diminuição da condutividade específica da solução. Para melhor compreender o comportamento do surfactante em solução, o gráfico da variação de $\Delta\kappa$ com a concentração do $[\text{Al}^{3+}]$ encontra-se inserido na figura 3.5. Nesse gráfico o $\Delta\kappa$ apresenta valores negativos com o aumento da concentração de

metal indicando claramente a existência de interações entre as duas espécies^[16]. Essas interações aumentam com o aumento da concentração inicial do surfactante. Um outro ponto importante, digno de registo, é que para as concentrações inferiores de surfactante é possível observar um patamar a partir de determinada concentração de íon metálico, indicando que a partir dessa concentração o comportamento condutimétrico da solução é semelhante àquela que ocorre na ausência de surfactante. No entanto para as concentrações mais elevadas, e.g., SDS 1.0 mM, esse patamar deixa de ocorrer na gama de concentrações estudada. Podemos também observar que o SDS apresenta uma maior interação com o Al(III) do que o bis-SDS. Embora fosse expectável, que a interação íon metálico/surfactante aniónico pudesse ser mais forte com o aumento da carga deste, para surfactantes de igual cadeia carbonada, tal não ocorre. Tal como referido anteriormente, este fenómeno pode encontrar justificação no facto das cargas iónicas nas extremidades da cadeia alquílica proporcionarem uma maior estabilização em solução aquosa, o que está de acordo com a ausência de auto-agregação.

O comportamento de soluções mistas surfactante:Cr(III) (figura 3.6) é diferente daquele que ocorre para o Al(III). Assim, as interações conducentes a valores negativos de $\Delta\kappa$ só ocorrem para as concentrações mais elevadas de surfactante e, mesmo assim, são valores inferiores, em valor absoluto, ao encontrados para os sistemas contendo Al(III). Para a maioria dos outros sistemas podemos dizer que os valores são aproximadamente semelhantes aos que ocorrem para soluções aquosas de Cr(III). Uma última nota vai para o aumento de $\Delta\kappa$, a partir dum mínimo, para o sistema SDS(1.0mM):Cr(III). Normalmente, tal comportamento pode-se ficar na sequência de interações que conduzem a uma libertação de contra-íons^[47] e/ou a um aumento da carga disponível para o transporte, o que pode ser uma consequência dum rearranjo estrutural dos agregados^[48].



a)



b)

Figura 3.6. Efeito da adição de Cr(III) na condutividade específica de soluções aquosas de bis-SDS (a) e SDS (b), a 25°C.

O comportamento diferenciado do Cr(III) e do Al(III) mostra que o segundo é mais lábil, o que está relacionado com a elevada velocidade de troca das moléculas de hidratação, dispondo assim o íon a interações íon-íon; pelo contrário, a reduzida velocidade de troca das água de hidratação

do íon Cr(III) faz com que estas tenham um efeito de blindagem diminuindo, consequentemente, as forças de interação íon-íon.

3.5.3. Agregados metal:surfactante

Apesar da interação entre os metais e as moléculas de surfactante ter sido discutida, a formação de agregados foi constatada visualmente para soluções de Al(III):surfactantes com razões molares a partir de 8 e 2 para o SDS e o bis-SDS, respectivamente, e Cr(III):surfactantes com razões molares a partir de 3 e 1 para o SDS e o bis-SDS, respectivamente. A figura 3.7 apresenta para soluções dos surfactantes (SDS e bis-SDS) 2.0 mM, os precipitados formados da interação com os metais.

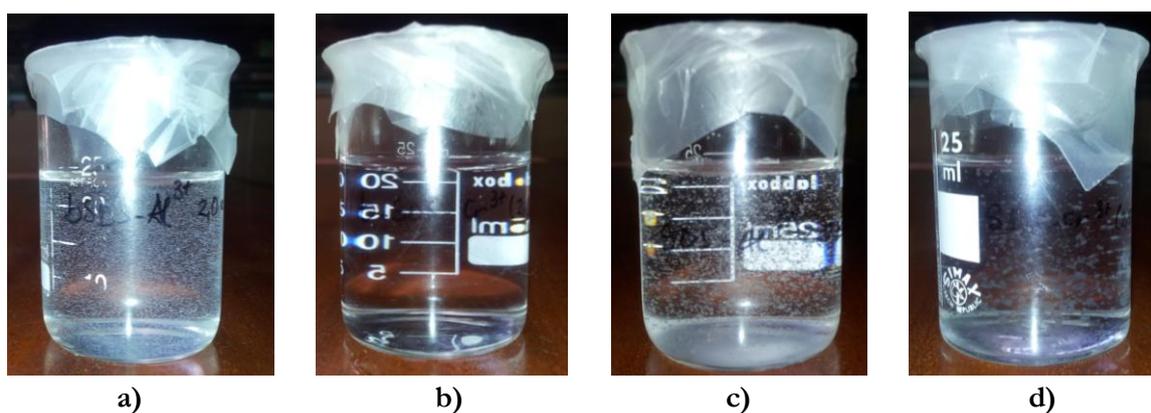
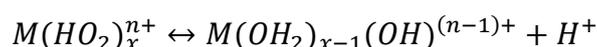


Figura 3.7. Precipitados formados das titulações de: bis-SDS com a) Alumínio e b) Crómio; SDS com c) Alumínio e d) Crómio

Do que se pode observar, os íons em estudo formam precipitados com os surfactantes, porém, para as mesmas razões molares, em menor quantidade para o bis-SDS, e o Cr(III) por sua vez, em menor quantidade que o Al(III). A quantidade de precipitado formada da interação dos metais com as soluções de surfactante, sugere que o processo embora seja controlado por forças electrostáticas apresenta um forte influência da componente hidrofóbica do surfactante, visto que a precipitação ocorre em maior quantidade para o surfactante com um balanço hidrofóbico/hidrofílico maior, i.e., o SDS.

Para melhor compreender a diferença existente entre os iões Cr(III) e Al(III) foram feitos estudos do pH das soluções de surfactante de formas a saber que espécies hidratadas dos metais se encontram presentes nas soluções.

A medida da variação do pH de uma solução permite-nos concluir sobre a forma hidrolisada predominante a uma determinada concentração; i.e., é suficiente para determinar o número de ligandos que compõem a espécie hidratada do ião, dando origem a espécies activas do aqua-hidroxil ião.



Os iões de Al(III) e Cr(III), quando adicionados as soluções de surfactante, diminuem o pH para valores de 4.35 e 3.53, inferiores aos da primeira constante de hidrólise dos referidos iões metálicos: 4.97 e 4.01, respectivamente^[23]. Este facto é indicativo que as espécies hidratadas dominantes em solução são $Al(OH_2)_6^{3+}$ e $Cr(OH_2)_6^{3+}$.

3.5.4. Inércia do $Cr(H_2O)_6^{3+}$ – Efeito da temperatura

Um pH elevado confere labilidade ao cineticamente inerte aquacomplexo de $Cr(H_2O)_6^{3+}$,^[29] facto que não acontece com as soluções do surfactante, o que implica que a ligação dos iões de Cr(III) aos aniões do surfactante ocorram de forma muito lenta. Para tal, temperaturas altas são recomendadas devido a dificuldade do Cr(III) em participar nas reacções. Neste âmbito, foram efectuados estudos de condutibilidade, semelhantes aos descritos na secção 3.5.2., a 35 °C.

Da análise efectuada para as misturas metal:surfactante a 35 °C (figura 3.8), é possível notar um ponto de interacção máxima entre o surfactante e o Cr(III) na curva $\Delta\kappa$ vs $[M^{3+}]$, facto que não é evidente a 25 °C.

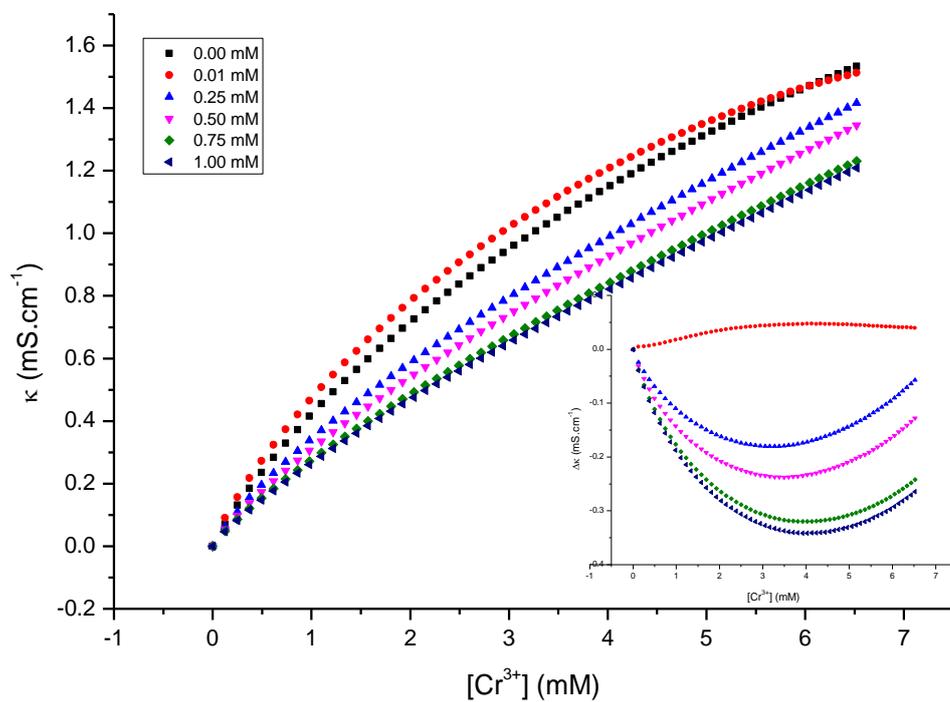


Figura 3.8. Efeito da adição de Cr(III) na condutividade específica de soluções aquosas de bis-SDS a 35 °C.

Em conclusão, a interação entre o Cr(III) e o bis-SDS é mais efectiva do que aquela que ocorreu a 25 °C e dependente da concentração inicial do bis-SDS, indicando assim que essa interacção é controlada cineticamente, em acordo com a hipótese discutida nas secções anteriores.

Capítulo 4

Conclusões

Conclusões

A síntese dos surfactantes aniónicos do tipo bola e gemini com o grupo sulfato como cabeça polar e uma cadeia alquílica de 12 grupos metileno foi estudada, porém, sem sucesso para o surfactante gemini. Portanto, foi apenas estudada as propriedades de agregação do surfactante do tipo bola e a sua interação com iões metálicos. No entanto, o surfactante bola trouxe consigo outras dificuldades, a fraca solubilidade em água, um factor que nos obriga a seguir um caminho diferente do projectado, isto é, para as medidas da condutibilidade eléctrica, em vez de se adicionar o surfactante na solução do metal, foi feito exactamente o contrário, adicionou-se o metal em soluções do surfactante com diferentes concentrações. Esta medida leva-nos a obtenção de leituras distintas para cada método e consequentemente à uma dificuldade no cálculo de alguns parâmetros já conhecidos.

Apesar de se afirmar boa solubilidade para os surfactantes do tipo bola, tal não aconteceu com o nosso surfactante que, apesar de apresentar duas cabeças polares inorgânicas (SO_4^-) mostrou-se menos solúvel que o SDS, do que se pode então afirmar que, cada sistema parece ter o seu próprio carácter individual. Por mais convencional que possa soar, a pureza do sal é provavelmente o factor mais importante no que toca a solubilidade, até mesmo quantidades vestigiais de impurezas podem conferir um efeito drástico na solubilidade de alguns surfactantes^[49]. Por isso, os surfactantes mais comuns e que se encontram disponíveis para comercialização passam por extensivos métodos adicionais de purificação, incluindo vários de ciclos de recristalização e secagem.

Através das medidas da condutibilidade eléctrica foi possível quantificar a concentração de agregação crítica do bis-SDS pelo método da adição do surfactante ao metal, e pela variação do declive da curva $\Delta\kappa$ vs $[\text{M}^{3+}]$, podemos constatar que o bis-SDS tende a interagir com os metais a concentrações mais elevadas que o SDS. Registou-se aqui também, que a razão molar da associação entre iões do surfactante e o metal apresenta um valor superior para o bis-SDS do que para o SDS, o que implica dizer que há pouca influência da densidade de carga dos surfactantes sobre os iões metálicos. Com a análise condutimétrica, pode-se verificar também, a inexistência de uma CMC na solução de bis-SDS e da comparação com o SDS, o valor encontrado para a condutividade equivalente do bisSD²⁻ à diluição infinita é superior à razão das cargas, o que indica

que este apresenta um raio de hidratação menor do que se esperava, e portanto, pode-se concluir que o bis-SDS apresenta-se numa conformação que de alguma forma diminui as interações iónicas na solução.

Os metais utilizados para o estudo da interação com o surfactante, Al(III) e Cr(III), apesar de apresentarem similaridades desde a sua valência ao número de moléculas de água de hidratação, apresentam um parâmetro que os diferencia, a labilidade. O Al(III) apresenta uma maior tendência para perder a água da sua primeira esfera de hidratação em relação ao Cr(III), e apresentou uma melhor interação com as moléculas de surfactante, enquanto o cineticamente inerte Cr(III) apresentou uma inibição na troca das moléculas de água a 25 °C, sendo necessário um aumento da temperatura para promoção da interação, indicando assim, que a hidratação das espécies iónicas tem um grande efeito nas interações surfactante aniónico/ião metálico.

Em suma, a interação dos íons de metais trivalentes com moléculas de bis-SDS, envolve interação hidrofóbica, a contribuição da hidratação dos catiões e interação iónica com as cabeças dos surfactantes.

Para melhor compreensão da fraca interação iónica, propõe-se o estudo do efeito da cadeia hidrofóbica para o bis-SDS.

C apitulo 5

Bibliografia

Bibliografia

- [1] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg e B. Lindman, “Surfactants and polymers in aqueous solutions” 2nd ed., *John Wiley and Sons, Ltd*, 2003.
- [2] T.F. Tadros, “Applied surfactants: principles and applications” *Wiley-VCH, Weinheim*, 2005.
- [3] I. Dekany, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* **319** (2008) 1.
- [4] Z. Zheng e J.P. Obbard, “PAHs removal from soil by surfactant solubilization and *P. chrysosporium* oxidation”, *Environmental Quality*, **31**, 1842-1847, 2002.
- [5] D.F. Evans, H. Wennerström, “The colloidal domain: Where physics, chemistry, biology, and technology meet”, 2nd ed., *Wiley-VCH, New York*, 1999.
- [6] K.P. Ananthapadmanabhan, E.D. Goddard, N.J. Turro, P.L. Kuo, “Fluorescence probes for critical micelle concentration determination”, *Langmuir*, **1**, 352-355, 1985.
- [7] F.M. Winnik, S. T. A. Regismond, *Colloid Surf A: Physicochemical Eng. Asp.*, **118**, 1996.
- [8] Y. Chevalier, “New surfactants: new chemical functions and molecular architectures”, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **7**, 3-11, 2004.
- [9] R. Zana, “Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **97**, 205-253, 2002.
- [10] M. Nilsson, C. Cabaleiro-Lago, A.J.M. Valente e O. Söderman, “Interactions between gemini surfactants, 12-s-12, and β -cyclodextrin as investigated by NMR diffusometry and electric conductometry”, *Langmuir*, **22**, 8663-8669, 2006.
- [11] M. Nilsson, A.J.M. Valente, G. Olofsson, O. Söderman e M. Bonini, “Thermodynamic and kinetic characterization of host-guest association between bolaform surfactants and α - and β -cyclodextrins”, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 11310-11316, 2008.
- [12] J.H. Fuhrop e T. Wang, “Bolaamphiphiles”, *Chem. Rev.*, **104**, 2901-2937, 2004.

- [13] T. Zhou e J. Zhao, “Synthesis and thermotropic liquid crystalline properties of zwitterionic gemini surfactants containing a quaternary ammonium and a sulfate group”, *Jornal of Colloid and Interface Science*, **338**, 156-162, 2009.
- [14] A. Laschewsky, K. Lunkenheimer, R.H. Rakotoaly e L. Wattebled, “Spacer effects in dimeric surfactants”, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 469-479, 2005.
- [15] J. Burgess, “Metal ions in solutions”, *John Wiley and Sons*, 1978.
- [16] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, M.L. Ramos, A.C.F. Ribeiro e V.M.M. Lobo, “Floculation and micellization of sodium dodecyl sulfate solutions in the presence of aluminium nitrate: effect of concentration and temperature”, *Acta Chim. Slov.*, **56**, 45-52, 2009.
- [17] M. Ghiaci, R. Kia, A. Abbaspur e F. Seyedejn-Azad, “Adsorption of chromate by surfactant-modified zeolites and MCM-41 molecular sieve”, *Separation and Purification Technology*, **40**, 285-295, 2004.
- [18] A.C.F. Ribeiro, A.J.M. Valente, A.J.F.N. Sobral, V.M.M. Lobo, H.D. Burrows e M.A. Estesio, “Diffusion coefficients of aluminium chloride in aqueous solutions at 298.15, 303.15 and 315.15 K”, *Electrochimica Acta*, **52**, 6450-6455, 2007.
- [19] J. Emsley, “The Elements”, 2nd ed., *Clarendon Press*, 1991.
- [20] H. Ohtaki, T. Radnai, “Structure and dynamics of hydrated ions”, *Chem. Rev.*, **93**, 1157-1204, 1993.
- [21] Y. Marcus, “The thermodynamics of solvation of ions (part 2) – The enthalpy of hydration at 298.15 K”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **83**, 339-349, 1987.
- [22] Y. Marcus, “Thermodynamics of solvation of ions (part 5) – Gibbs free energy of hydration at 298.15 K”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2995, 1991
- [23] C.F. Baes, Jr. e R.E. Mesmer, “The hydrolysis of cations”, *A Wiley Interscience Publication*, 1976.

- [24] A.C.F. Ribeiro, A.J.M. Valente, V.M.M. Lobo, E.F.G. Azevedo, A.M. Amado, A.M.A. da Costa, M.L. Ramos, H.D. Burrows, “Interactions of Vanadates with Carbohydrates in Aqueous Solutions” *J. Mol. Struct.*, **703**, 93-101, 2004.
- [25] F. Testard e T. Zemb, “Understanding solubilisation using principles of surfactant self-assembly as geometrical constraints”, *C. R. Geoscience*, **334**, 649-663, 2002.
- [26] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, S.M.A. Cruz, R.F.P. Pereira, A.C.F. Ribeiro e V.M.M. Lobo, “Aggregation and micellization of sodium dodecyl sulfate in the presence of Ce(III) at different temperatures: A conductometric study”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **323**, 141-145, 2008.
- [27] H.D. Burrows, T.O. Chimamkpan, T. Encarnação, S.M. Fonseca, R.F.P. Pereira, M.L. Ramos e A.J.M. Valente, “Trivalent metal ion binding to surfactants and polyelectrolytes: a review”, *J. Surface Sci. Technol*, Vol **26**, Nº 3-4, 197-212, 2010.
- [28] A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, A.J.M. Valente, E.F.G. Azevedo, M.G. Miguel e H.D. Burrows, “Transport properties of alkyltrimethylammonium bromide surfactants in aqueous solutions”, *Colloid Polym. Sci.*, **283**, 277-283, 2004.
- [29] C.D. Stalikas, “Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis”, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, nº 5, 2002.
- [31] M.L.S.S. Gonçalves, “Métodos instrumentais para análise de soluções”, *Fundação Calouste Gulbenkian*, 4ª edição, 2001.
- [30] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente e H.D. Burrows, “Thermodynamic analysis of interaction between trivalent metal ions and sodium dodecyl sulfate: An electrical conductance study, *Journal of Molecular Liquids*, **156**, 109-114, 2010.
- [32] D. Harvey, “Modern Analytical Chemistry”, *Mcgraw-Hill*, 2000.
- [33] F. Rouessac e A. Rouessac, “Chemical Analysis: modern instrumentation methods and techniques”, 2nd ed. *John Wiley and Sons, Ltd*, 2007

- [34] M.E.S. Serra, D. Murtinho e A.M. da Rocha Gonsalves, “A comparative study of reactivity and selectivity of chiral diamines and structurally analogous amino alcohol ligands in enantioselective alkylations with diethylzinc”, *Appl. Organomet. Chem.*, **22**, 488-493, 2008.
- [35] D. Ono, S. Yamamura, M. Nakamura e T. Takeda, “Preparation and properties of bis(sodium sulfate) types of cleavable surfactants derived from diethyl tartarate”, *Journal of Oleo Science*, **54**, 51-57, 2005.
- [36] B. Jirgensons, “Organic colloids”, *Elsevier Publishing Company*, 1958.
- [37] “Sodium Laurilsulfate”, *European Pharmacopoeia 5.0*, 01/2005:0098
- [38] “Material safety data sheet – Sodium Lauryl Sulfate”. Disponível em: <<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9925002>>. Acesso em: 02 de Agosto de 2011.
- [39] J.A. Burns, R.E. Verrall, *J. Solution Chem.*, **4**, 369-381, 1975.
- [40] R.A. Robinson e R.H. Stokes, “Electrolyte Solutions”, 2nd ed., *Dover Publ. New York*, 2002.
- [41] S. Ylv, K.M. Kale, J. Lang e R. Zana, “Chemical relaxation and equilibrium studies of association in aqueous solutions of bolaform detergents.1.Dodecane-1,12-bis(trimethylammonium bromide)”, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 80, N° **24**, 2651-2655, 1976.
- [42] K. Maiti, D. Mitra, R.N. Mitra, A.K. Panda, P.K. Das, A.K. Rakshit, e S.P. Moulik, “Self-aggregation of synthesized novel bolaforms and their mixtures with sodium dodecyl sulfate (SDS) and cetylmethylammonium bromide (CTAB) in aqueous medium”, *J. Phys. Chem. B*, **114(22)**, 7499-7508, 2010.
- [43] L. Zakharova, V. Syakaev, M. Voronin, V. Semenov, F. Valeeva, A. Ibragimova, A. Bilabov, R. Giniyatullin, S. Latypov, V. Reznik e A. Konovalov, “New self-assembling systems based on bola-type pyrimidinic surfactants”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **342**, 119-127, 2010.
- [44] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, R.F. Pereira, A.C.F. Ribeiro, J.L.G. Costa Pereira, V.M.M. Lobo, “Effect of Europium(III) Chloride in the Micellization of Sodium Dodecyl Sulfate”, *Langmuir*, **22**, 5625-5629, 2006.

- [45] A.C.S. Neves, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, “Effect of Terbium(III) Chloride on the Micellization Properties of Sodium Decyl- and Dodecyl-Sulfate Solutions”, *J Colloid Interf. Sci.*, **306**, 166–174, 2007.
- [46] R.F.P. Pereira, M.J. Tapia, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, “The effect of metal ion hydration on the interaction between sodium carboxylates and aluminium(III) or chromium(III) ions in aqueous solution”, *Langmuir*, Submetido.
- [47] M. Monteserín, H.D. Burrows, A.J.M. Valente, R. Mallavia, R.E. Di Paolo, A.L. Maçanita e M.J. Tapia, “Interaction between poly-(9,9-bis(6'-N,N,N-trimethylammonium) hexyl) – fluorene phenylene) bromide and DNA as seen by spectroscopy, viscosity and conductivity: Effect of molecular weights and DNA secondary structure”, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 1294-1302, 2009.
- [48] M. Monteserín, H.D. Burrows, A.J.M. Valente, V.M.M. Lobo, R. Mallavia, M.J. Tapia, I.X-García-Zubiri, R.E. Di Paolo, A.L. Maçanita “Modulating the emission intensity of poly-(9,9-bis(6'-N,N,N-TrImethylamMonium)Hexyl)-fluorene phenylene) bromide through interaction with sodium alkylsulfonate surfactants”, *J Phys Chem B*, **111**, 13560-13569, 2007.
- [49] E. Matijevic, “Surface and Colloid Science”, *Plenum Press*, vol. 8, 1984.
- [50] R. Rudert e G. Czichocki, “Sodium 1,12-dodecylene disulfate hydrate”, *Acta Cryst.*, **C56**, 1670-1673, 1996.
- [51] J.C. Allen, “The octadeca-9,12-dienyl sulphate anion; a new, water-soluble substrate for lipoxygenase” *J. Chem. Soc. D*, **16**, 906-907, 1969.
- [52] S.I. Smedley, “The interpretation of ionic conductivity in liquids”, *Plenum Press*, 1980.
- [53] F. Settle, “Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry”, *Prentice Hall*, 1997.