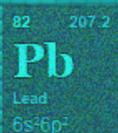




# Interacções entre iões metálicos e surfactantes aniónicos



**Rui Francisco Gonçalves Pinto Fernandes Pereira**

Universidade de Coimbra, 2011

# **Interações entre iões metálicos e surfactantes aniónicos**

Rui Francisco Gonçalves Pinto Fernandes Pereira



**Faculdade de Ciências e Tecnologia**

**Universidade de Coimbra**

**2011**

Dissertação apresentada à Universidade de Coimbra para apreciação nas provas de  
Doutoramento em Química, especialidade de Química Macromolecular



Trabalho desenvolvido no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, sob orientação científica do Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e do Professor Doutor Hugh Douglas Burrows.



*Para a minha Mãe*



# Agradecimentos

O meu primeiro agradecimento é dirigido ao Professor Artur José Monteiro Valente, do Departamento de Química da FCTUC, pelo incansável trabalho de supervisão e por todo o conhecimento que fez questão em me transmitir, ao longo destes anos. Obrigado por me ter despertado para algo chamado Ciência, e por todo o entusiasmo colocado em cada descoberta. Além da participação activa em todo o trabalho científico, agradeço o facto da vertente humana nunca ter sido descurada, fazendo com que seja um prazer trabalhar consigo. Agradeço ao Professor Hugh Douglas Burrows, do Departamento de Química da FCTUC, pela supervisão desta jornada, e por ter partilhado comigo toda a sua excelência científica.

Agradeço a todos aqueles que permitiram a minha estadia nos seus grupos de investigação, contribuindo para a realização deste trabalho, designadamente: à Professora Maria José Tapia, a quem agradeço o constante apoio e incentivo, e por me ter recebido, por duas vezes, na Universidade de Burgos, proporcionando-me todas as condições para desenvolver o meu trabalho, incluindo a disponibilização do ICP-MS; à Professora Verónica Bermudez, do Centro de Química da UTAD, onde complementei a caracterização dos complexos  $M(DS)_3$ ; ao Professor Ricardo Mallavia e ao Doutor Alfonso Salinas-Castillo, ambos do Instituto de Biologia Molecular e Celular da Universidade Miguel Hernández, onde tive a oportunidade de trabalhar e aprofundar os meus conhecimentos em química orgânica; e ao Professor Alfonso Jiménez, do Departamento de Química Analítica, Nutrição & Ciências Alimentares da Universidade de Alicante, o qual me disponibilizou as técnicas de TG e DSC.

Um agradecimento especial ao Professor Victor Manuel de Matos Lobo, do Departamento de Química da FCTUC, por toda a sua disponibilidade e apoio, como também pela transmissão do seu vasto conhecimento científico; ao Sr. Joaquim Natividade, pelo seu interesse e amabilidade na revisão deste trabalho.

Agradeço também a todos aqueles com quem colaborei, designadamente ao Professor Rui de Carvalho, do Departamento das Ciências da Vida da FCTUC, pelos espectros de RMN de  $^{139}\text{La}$ ,  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , e pela alegria transmitida em todos os momentos; ao Professor Ricardo Castro, da FFUC pela ajuda na execução das técnicas de DSC e PLTM; e à Doutora Maria Luísa Ramos, do Centro de Neurociências e Biologia Celular (CNC) pela execução dos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

Tenho ainda de referir algumas pessoas que, de várias formas, contribuíram para este trabalho: ao Professor Alberto Canelas Pais, do Departamento de Química da FCTUC pelas valiosas discussões relativas à determinação das constantes de associação; à Professora Rachel Evans, do Trinity College da Universidade de Dublin, pela ajuda na execução dos espectros de luminescência; e ao Sr. António Azevedo, do Departamento de Ciências da Terra da Universidade do Minho, pelos espectros de difração de raios-X.

Gostaria também de deixar um agradecimento especial a todos os meus amigos, com quem partilhei momentos de trabalho e lazer: Andreia Jorge, Bruno Medronho, Carmen Morán, Daniel Cerqueira, Diogo Pereira, Filipe Antunes, João Almeida (a quem agradeço especialmente pela ajuda na execução gráfica da tese), João Gomes, Luís Alves, María Monteserín, Sandra Cruz, Sandra Nunes, Sérgio Silva e Tiago Santos.

Todas as dificuldades inerentes ao percurso do doutoramento nunca seriam ultrapassadas sem o apoio da minha família. Obrigado pai, irmão, avô Pinto, avó Olívia, tia Goretti, D<sup>a</sup> Cândida e Sr. David. De um modo muito especial a ti, Ana, tenho de pedir desculpa por todo o tempo suplementar que dediquei a este trabalho, em vez de mais bons momentos juntos, e congratular-me por te ter sempre ao meu lado.

O trabalho apresentado foi financiado por uma bolsa concedida pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (SFRH/BD/38696/2007), através do Fundo Social Europeu (FSE) no âmbito do Programa Operacional Potencial Humano (POPH) do QREN.



# Índice

<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1 Surfactantes .....	3
1.1.1 Estrutura e propriedades em solução.....	3
1.1.2 Termodinâmica dos processos de micelização.....	7
1.1.3 Surfactantes aniônicos: sulfatos vs. carboxilatos.....	11
1.2 Iões Metálicos em Solução Aquosa.....	14
1.2.1 Iões metálicos.....	14
1.2.2 Estrutura da água.....	16
1.2.3 Estrutura hidratada dos iões metálicos.....	25
1.2.4 Labilidade e coordenação dos iões metálicos.....	29
1.2.5 Hidrólise.....	35
1.2.6 Relevância dos metais em estudo.....	38
1.3 Sistemas Ião Metálico:Surfactante.....	42
1.3.1 Importância do estudo das interacções metal:surfactante.....	42
1.3.2 Produtos da interacção .....	44

<b>2. Materiais e métodos</b> .....	<b>47</b>
2.1 Reagentes e Preparação de Soluções.....	49
2.2 Métodos Electroquímicos.....	49
2.2.1 Condutibilidade eléctrica.....	49
2.2.2 Potenciometria.....	50
2.3 Métodos Espectroscópicos.....	51
2.3.1 Turbidimetria e transmitância óptica .....	51
2.3.2 Luminescência.....	51
2.3.3 Ressonância magnética nuclear .....	52
2.3.4 Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente .....	53
2.4 Caracterização Térmica e Espectroscópica .....	54
2.4.1 Preparação e recolha do precipitado.....	54
2.4.2 Caracterização espectroscópica .....	54
2.4.3 Caracterização térmica.....	55
<b>3. Interação entre iões metálicos trivalentes e SDS</b> .....	<b>57</b>
3.1 Prelúdio Experimental.....	59
3.2 Resultados e Discussão.....	59
3.2.1 Efeito da presença de iões metálicos trivalentes na zona pré-micelar .....	59
3.2.2 Efeito dos iões trivalentes no processo de micelização do SDS.....	64
3.2.3 Termodinâmica de micelização do SDS .....	66
3.2.4 Floculação dos sistemas de Al <sup>3+</sup> na presença de SDS .....	73
3.3 Conclusões.....	79
<b>4. Caracterização térmica e espectroscópica dos produtos da interação M<sup>3+</sup>:DS-</b> .....	<b>81</b>
4.1 Prelúdio Experimental.....	83

4.2 Resultados e Discussão .....	83
4.2.1 Formação dos produtos da interacção $M^{3+}:DS^-$ .....	83
4.2.2 Caracterização espectroscópica e estrutural dos complexos $M(DS)_3$ .....	84
4.2.3 Caracterização térmica dos complexos $M(DS)_3$ .....	90
4.3 Conclusões.....	94
<b>5. Precipitação e redissolução de iões lantanídeos na presença de SDS .....</b>	<b>97</b>
5.1 Prelúdio Experimental .....	99
5.2 Resultados e Discussão .....	99
5.2.1 Determinação da concentração de $Ln^{3+}$ em solução por ICP-MS.....	99
5.2.2 Luminescência do $Gd^{3+}$ .....	103
5.2.3 Espectroscopia de RMN de $^{139}La$ .....	106
5.2.4 Tempos de vida dos iões $Tb^{3+}$ na presença de SDS: análise ao número de águas coordenadas.....	107
5.2.5 Determinação das constantes de associação $Ln^{3+}:DS^-$ .....	109
5.3 Conclusões.....	112
<b>6. Efeito da hidratação iónica e das características dos surfactantes na interacção com iões alumínio e crómio .....</b>	<b>115</b>
6.1 Prelúdio Experimental .....	117
6.2 Resultados e Discussão .....	117
6.2.1 Estudo condutimétrico.....	117
6.2.2 Precipitação observada nos sistemas $M^{3+}:C_nCOONa$ .....	119
6.2.3 Efeito das interacções $M^{3+}:C_nCOO^-$ no pH das soluções .....	123
6.2.4 Efeito da temperatura nas interacções $Al^{3+}$ e $Cr^{3+}:C_{11}COONa$ .....	130
6.2.5 Constantes de associação $M^{3+}:C_nCOO^-$ .....	131
6.3 Conclusões.....	138

<b>7. Efeito da presença de íões cálcio no comportamento em solução de diferentes carboxilatos de sódio e SDS.....</b>	<b>141</b>
7.1 Prelúdio Experimental.....	143
7.2 Resultados e Discussão.....	143
7.2.1 Formação de complexos insolúveis em solução aquosa .....	143
7.2.2 Efeito da cadeia alquílica dos carboxilatos e da hidrólise do íão metálico na interacção $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_n\text{COO}^-$ .....	145
7.2.3 Determinação da concentração de $\text{Ca}^{2+}$ em solução.....	149
7.2.4 Hidratação e coordenação dos carboxilatos de cálcio .....	153
7.2.5 Efeito do grupo iónico do surfactante: o caso do dodecil sulfato.....	155
7.3 Conclusões .....	160
<b>8. Comparação entre o efeito dos íões cálcio e chumbo no comportamento em solução de diferentes carboxilatos de sódio e SDS.....</b>	<b>163</b>
8.1 Prelúdio Experimental.....	165
8.2 Resultados e Discussão.....	165
8.2.1 Formação de carboxilatos de chumbo em solução aquosa .....	166
8.2.2 Estudo condutimétrico.....	168
8.2.3 Constantes de associação dos carboxilatos de chumbo .....	170
8.2.4 Efeito da alteração do grupo iónico do surfactante.....	174
8.3 Conclusões .....	178
<b>9. Conclusões gerais.....</b>	<b>181</b>
<b>Referências.....</b>	<b>187</b>

# Resumo

O conhecimento do mecanismo e das diferentes propriedades envolvidas nas interações entre íons metálicos di- e trivalentes e surfactantes aniônicos revela-se fundamental, nas áreas que utilizam conjuntamente estas espécies, possibilitando uma otimização dos processos existentes ou mesmo novas aplicações.

Neste trabalho é estudado o efeito de diferentes surfactantes aniônicos no comportamento de íons metálicos multivalentes, em solução aquosa. Para tal, foram utilizados sistemas envolvendo dois tipos de surfactantes aniônicos: sulfatos (dodecil sulfato de sódio) e carboxilatos (octanoato, decanato e dodecanoato de sódio); e os seguintes íons metálicos: alumínio(III), cromo(III), lantânio(III), gadolínio(III), cálcio(II) e chumbo(II). A utilização de dois tipos de surfactantes aniônicos permite aferir acerca do efeito do grupo iónico dos mesmos no processo de interação com os íons metálicos. O facto de serem utilizados surfactantes baseados em carboxilatos, com diferentes tamanhos de cadeia alquílica, possibilita ainda uma avaliação do efeito hidrofóbico no processo de interação. A escolha dos íons metálicos foi realizada de modo a abarcar distintas propriedades, tais como a valência, densidade de carga, hidratação, e diferentes áreas de aplicação. A labilidade do íon alumínio, relativamente à perda de moléculas de água da sua esfera de hidratação primária, quando comparada com o íon cromo, que é praticamente inerte a esta substituição, é um exemplo das distintas propriedades em análise. O facto de alguns íons metálicos possuírem interessantes propriedades magnéticas e espectroscópicas abre também a possibilidade de identificar o efeito dos surfactantes nas mesmas. A variabilidade das propriedades dos sistemas em estudo permite identificar a predominância de efeitos no processo de interação entre íons metálicos e surfactantes.

Os sistemas foram estudados recorrendo a diferentes técnicas experimentais, tais como: condutibilidade eléctrica, potenciometria (pH e usando eléctrodos selectivos), espectroscopia de ressonância magnética nuclear ( $^{27}\text{Al}$  e  $^{139}\text{La}$ ), turbidimetria, luminescência e espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente. Os complexos sólidos resultantes da interacção foram caracterizados através de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear ( $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), difracção de raio-X, termogravimetria, calorimetria diferencial de varrimento e termomicroscopia de luz polarizada.

Através da quantificação de iões metálicos em solução, são propostos modelos que permitem estimar as constantes de associação relativas à complexação de diferentes iões metálicos e surfactantes. Nos sistemas em que participa o dodecil sulfato de sódio, é realizado um estudo termodinâmico ao processo de micelização, identificando o efeito de distintos iões trivalentes nesse processo.

Com os dados apresentados nesta dissertação pensamos poder contribuir para a um maior conhecimentos dos factores que limitam ou induzem a interacção entre iões metálicos e surfactantes aniónicos.

# Abstract

The knowledge of the mechanisms and of the different properties involved in the interactions between di- and trivalent metal ion and anionic surfactants are fundamental, in areas that use these two species, and can help in process optimization or even lead to new applications.

In this work, we have studied the effect of different anionic surfactants on the behaviour of multivalent metal ions in aqueous solution. For this, systems were used involving two different types of anionic surfactants: sulfates (sodium dodecyl sulfate) and carboxylates (sodium octanoate, decanoate and dodecanoate), together with the following metal ions: aluminium(III), chromium(III), lanthanum(III), gadolinium(III), calcium(II) and lead(II). The two different types of anionic surfactants were used to shed light on the effect of the ionic group on the interaction process with metal ions. The use of carboxylate surfactants, with different alkyl chain lengths, makes the evaluation of the hydrophobic effect in the interaction process possible. Metal ions have been chosen to encompass different properties, such as valency, charge density, hydration, and the different application areas. The lability of aluminium ions in terms of the exchange of coordinated water molecules from the primary coordination sphere, when compared with chromium, which is practically inert to substitution, is one example of the different properties in analysis. Interesting magnetic and spectroscopic properties of metal ions open the possibility of studying their change upon surfactant addition. The variation of the system properties will lead to the identification of the main effects occurring in the interaction process between metal ions and surfactants.

Systems were studied by various experimental techniques, such as: electrical conductivity, potentiometry (pH and ion selective electrodes), nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^{27}\text{Al}$  and  $^{139}\text{La}$ ), turbidity, luminescence and inductively coupled

plasma-mass spectrometry. The solid complex resulting from interaction, were characterized by Fourier-transform infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ ), X-ray powder diffraction, thermogravimetry, differential scanning calorimetry and polarized light thermal microscopy.

Based on the quantification of metal ions in solution, models were proposed to estimate the association constants for complexation of the different metal ions with surfactants. A thermodynamic study of the micellization process was made for systems where sodium dodecyl sulfate is present, allowing the identification of the effect of different trivalent metal ions.

With the results presented in this dissertation we think we are contributing to a better understanding of the factors that restrict or enhance the interaction between metal ions and anionic surfactants.

# 1.

## Introdução

O presente trabalho centra-se, essencialmente, no estudo das interacções entre diferentes iões metálicos e surfactantes aniónicos, em solução aquosa. Este primeiro capítulo tem como principais objectivos apresentar um resumo das características destes dois elementos (surfactantes e iões metálicos), não esquecendo a importância do solvente onde as interacções ocorrem, a água, e qual o interesse prático e teórico do estudo das interacção entre iões metálicos e surfactantes.



## 1.1 Surfactantes

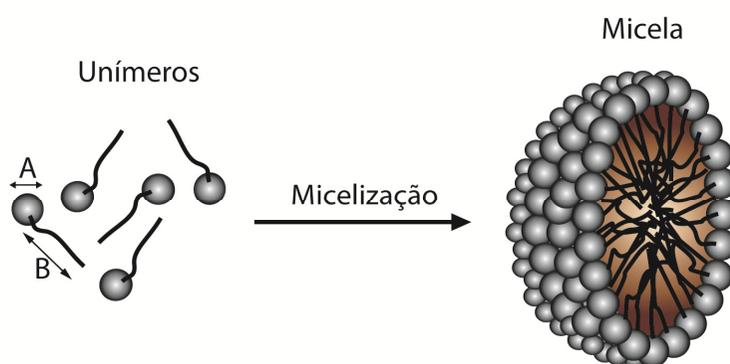
Os surfactantes (tensioactivos) são um tipo de moléculas de elevada relevância em virtude da sua extensa aplicabilidade. Existem evidências históricas da utilização destas moléculas que remontam aos primórdios da civilização, tais como a presença de pigmentos coloidais em pinturas rupestres encontradas nas cavernas *Lascaux* (França) ou mesmo em escrituras dos faraós egípcios [1]. Os surfactantes participam no nosso quotidiano, sendo a base de diversas formulações industriais e de diversos mecanismos biológicos inerentes à vida animal. Estas moléculas são utilizadas em larga escala na indústria química, participando, por exemplo, na produção de detergentes, tintas, corantes, cosméticos, produtos farmacêuticos, agro-químicos, fibras, plásticos e processamento de alimentos [2, 3]. Além disso desempenham um importante papel na indústria petrolífera e na protecção ambiental facilitando, por exemplo, a dispersão de manchas de óleo [3]. Diversas actividades realizadas no corpo humano são possíveis graças às propriedades únicas dos surfactantes que, associados a proteínas, desempenham diversas funções vitais. Entre outras, garantem às células um revestimento especial com canais para comunicação com o meio extra celular que se abrem especificamente conferindo, por exemplo, aos alvéolos pulmonares, a capacidade de expansão e contracção sem rupturas, além de promover a solubilização do oxigénio [4, 5]. Estes tipos de moléculas são ainda responsáveis por preservar a humidade constante no tecido que constitui a córnea [6].

Neste subcapítulo apresenta-se uma revisão das características estruturais e das propriedades, em solução aquosa, dos surfactantes, bem como dos modelos comumente utilizados para o cálculo de parâmetros termodinâmicos. Uma especial atenção é dedicada a dois tipos de surfactantes aniónicos (sulfatos e carboxilatos), realçando as principais diferenças entre estes.

### 1.1.1 Estrutura e propriedades em solução

A palavra surfactante é um acrónimo da expressão em inglês “*surface active agent*”, e caracteriza moléculas que apresentam a capacidade de diminuir a energia interfacial. Neste caso, a energia livre por unidade de área é denominada tensão interfacial ou superficial, e corresponde à quantidade de trabalho necessário para expandir a interface [7]. Estas moléculas são, por isso, também designadas por

tensioactivos. Esta importante actividade na interface resulta do facto destas moléculas serem anfifílicas (do grego *amphi* que significa “ambos” ou “dos dois modos” [8]), já que a sua estrutura comporta duas partes distintas: um segmento insolúvel em água, *i.e.*, hidrofóbico (apolar), e um outro segmento essencialmente solúvel em água, *i.e.*, hidrofílico (polar) (Figura 1.1). Ao existirem grupos com diferentes afinidades pela água, e para baixas concentrações de surfactante, a interface ar-água é povoada por moléculas individuais de surfactante, na qual a parte hidrofílica permanece orientada para a solução, enquanto a parte hidrofóbica prefere uma orientação no sentido da fase gasosa. Esta organização das moléculas de surfactante origina assim a redução da tensão superficial.



**Figura 1.1:** Representação esquemática da estrutura das moléculas de surfactante na forma livre e após ocorrer a auto-agregação; A – cabeça hidrofílica e B – cauda hidrofóbica.

O grupo hidrofóbico, também denominado “cauda” do surfactante (Figura 1.1), é composto por uma ou mais cadeias hidrocarbonadas, podendo estas variar consideravelmente no seu tamanho, comprimento e grau de saturação. Em geral, este grupo contém um número de átomos de carbono que varia entre os 6 e os 18, e pode ser alifático, aromático ou uma mistura de ambos. Já o grupo hidrofílico é usualmente designado como “cabeça” do surfactante (Figura 1.1). Dependendo da natureza deste grupo, os surfactantes podem assim ser divididos em quatro principais classes: catiónicos, aniónicos, não-iónicos e zwitteriónicos (ou anfotéricos). Nos surfactantes iónicos existe um grupo carregado, positiva ou negativamente, enquanto nos não-iónicos

o grupo hidrofílico é neutro. Os surfactantes zwitteriônicos possuem na cabeça do surfactante igual número de grupos carregados positiva e negativamente.

A particular estrutura dos surfactantes faz com que estes possuam uma importante capacidade de auto-agregação em solução. Quando as moléculas de surfactante se encontram no estado livre são designadas por unímeros. Contudo, estes unímeros podem formar estruturas organizadas às quais chamamos micelas, e este processo de auto-agregação dos surfactantes denomina-se micelização (Figura 1.1).

Assim, quando os agentes anfífilos se encontram em solução aquosa, e dependendo da sua concentração, pode ocorrer uma aproximação destas moléculas à interface ou uma agregação em solução, através da formação de estruturas supramoleculares. Estes dois fenómenos ocorrem de forma a maximizar o contacto entre os grupos polares e a água e, concomitantemente, aumentar a interface entre a parte hidrofóbica e o meio aquoso. O fenómeno de auto-agregação pode, assim, ser considerado como um mecanismo alternativo à adsorção na interface, reduzindo a energia livre do sistema. As variações termodinâmicas associadas à formação de micelas, apesar de serem conceptualmente perceptíveis, são algo complexas. O efeito hidrofóbico é o factor mais importante para a organização do surfactante em água, estando por isso na origem do processo de agregação. Neste caso, e visto o processo ocorrer espontaneamente, a variação de energia livre total é negativa. Numa primeira abordagem seria de esperar uma diminuição da entropia, fruto do processo de agregação. Contudo, a variação de entalpia é comparativamente pequena ou até mesmo positiva [9, 10], sendo o processo associativo atribuído a um importante aumento da entropia. De facto, o ganho entrópico resulta da necessária reorganização das moléculas de água, na sequência do fenómeno de desidratação das cadeias hidrofóbicas [11]. A estabilidade da rede de ligações de hidrogénio da água torna difícil a dissolução de compostos hidrofóbicos no solvente aquoso, o que origina uma diminuição de entropia e também uma diminuição da estabilidade de todo o sistema. O efeito hidrofóbico que promove a agregação é assim controlado entropicamente. De uma forma resumida podemos dizer que a micelização reflecte a forma de eliminação das interacções não favoráveis entre a parte hidrofóbica do surfactante e o solvente, reduzindo assim a energia livre do sistema através essencialmente do factor entrópico.

Um efeito que, de certa forma, contraria a formação dos agregados micelares será a repulsão originada pela obrigatória aproximação entre os grupos hidrofílicos

aquando da formação da micela. Existem dois diferentes tipos de repulsões entre estes grupos, consoante a sua natureza específica. Para surfactantes com grupos iónicos, a repulsão é de natureza electrostática; no entanto, quando existem grupos não-iónicos, a repulsão é originada essencialmente por impedimento estérico. A maior ou menor repulsão entre estes grupos do surfactante influenciará directamente o número de agregação ( $N$ ). Este parâmetro é definido como o número médio de moléculas que formam o agregado e depende da natureza do surfactante, ou seja, das características do grupo polar, e ainda da sua concentração, temperatura e da existência, ou não, de outros solutos (tais como electrólitos) em solução.

A concentração de surfactante à qual ocorre a micelização é denominada concentração micelar crítica ( $cmc$ ): uma propriedade intrínseca e característica de cada surfactante. A  $cmc$  é influenciada por vários factores tais como a estrutura química, temperatura ou a presença de electrólitos [7]. Dependendo do tipo de surfactante e das suas propriedades, existem diferentes formas e tamanhos que os agregados micelares podem apresentar, desde uma forma esférica, cilíndrica, lamelar, em dupla camada ou em estrutura invertida [12]. A estrutura típica de uma micela é uma esfera distorcida de pequenas dimensões que possui uma estrutura dinâmica em equilíbrio com os unímeros. De um modo geral, nas micelas os grupos hidrofóbicos formam o núcleo da micela que está separado do solvente polar pelos grupos hidrofílicos, os quais proporcionam protecção (Figura 1.1).

Como a formação de micelas provoca variações drásticas nas propriedades físico-químicas das soluções, essas alterações possibilitam a utilização de várias técnicas para a determinação da  $cmc$ , tais como a pressão osmótica, turbidez, solubilidade, tensão superficial, condutibilidade eléctrica, fluorescência ou espectroscopia de ressonância magnética nuclear [7].

Uma outra característica importante dos surfactantes em solução é a temperatura à qual a solubilidade de um surfactante coincide com a sua  $cmc$ . Esta temperatura é conhecida como a temperatura de Krafft,  $T_k$ . Abaixo desse ponto, as moléculas anfílicas precipitam como cristais hidratados, sendo a utilização de surfactantes com uma temperatura de Krafft elevada, por vezes, inconveniente. No entanto, em geral, os surfactantes de cadeia longa são os mais eficientes nas funções para as quais são requeridos, mas apresentam uma elevada temperatura de Krafft. Uma forma de diminuir a temperatura de Krafft é através da introdução de uma ramificação ou de

uma ligação dupla na cadeia alquílica, provocando assim um empacotamento menos favorável [7].

A compreensão do fenómeno de auto-agregação dos surfactantes é de elevada importância, pois o comportamento das suas moléculas, e a sua interacção com outros solutos presentes em solução, serão bastante diferentes quer o surfactante se encontre na forma de unímeros, quer na forma de micelas [1].

### 1.1.2 Termodinâmica dos processos de micelização

Uma análise termodinâmica a sistemas aquosos de surfactantes permite aferir quais os factores predominantes no processo de micelização. Como referido na secção anterior, a micelização é dominada por dois importantes factores, de certa forma, sinergicamente contrários: o efeito hidrofóbico, que controla a associação, e as repulsões entre os grupos polares ou iónicos. No entanto, a auto-agregação de unímeros é um fenómeno complexo que depende de outros factores, tais como a libertação de moléculas de água, na sequência das interacções entre cadeias hidrofóbicas, e a condensação de contra-íões.

Para a determinação dos diferentes parâmetros termodinâmicos inerentes a este processo são normalmente utilizados dois modelos: o modelo da “pseudo-separação de fases” e o modelo da “acção de massas” [1]. O modelo da “pseudo-separação de fases” é construído com base na analogia existente entre o início da formação da micela (o qual é guiado pelo efeito hidrofóbico) e o processo de separação de fases. Esta analogia torna-se notória considerando a elevada cooperatividade da micelização, já que a incorporação de um unímero num grupo de  $N$  moléculas agregadas torna-se mais favorável com o aumento de  $N$ . Assumindo a coexistência entre unímeros e micelas, e sendo a concentração dos unímeros igual à  $cmc$ , o potencial químico do surfactante na forma de unímeros,  $\mu_u$ , é descrito como:

$$\mu_u = \mu_u^0 + RT \ln(cmc) \quad (1.1)$$

onde  $\mu_u^0$  é o potencial químico padrão do unímero,  $R$  é a constante dos gases ideais e  $T$  a temperatura absoluta. Neste modelo as micelas são consideradas como sendo uma fase

diferente (condensada), logo o potencial químico nas micelas,  $\mu_m$ , é igual ao potencial químico padrão nas micelas,  $\mu_m^0$ , i.e.:

$$\mu_m = \mu_m^0 \quad (1.2)$$

Na situação de equilíbrio, podemos pois escrever

$$\mu_m = \mu_u \quad (1.3)$$

e das Equações 1.1 e 1.3, resulta a Equação 1.4.

$$\mu_m^0 = \mu_u^0 + RT \ln(cmc) \quad (1.4)$$

A energia (livre) de Gibbs padrão de micelização,  $\Delta G_m^0$ , representa a diferença entre a energia de Gibbs do surfactante na micela e o seu potencial químico padrão a diluição infinita, e pode ser escrita como:

$$\Delta G_m^0 = \mu_m^0 - \mu_u^0 = RT \ln(cmc) \quad (1.5)$$

A Equação 1.5 é uma aproximação bastante útil para obter  $\Delta G_m^0$ . Uma das limitações do modelo de pseudo-separação de fases é apenas descrever o mecanismo inicial do processo e não o mecanismo final de auto-agregação.

O outro modelo utilizado, o modelo da “acção de massas”, tem como parâmetro fundamental o número de agregação. Esta forma de modelar o processo de micelização considera que um número de agregação específico,  $N$ , domina sobre os outros factores. Neste caso,  $N$  unímeros de surfactante,  $S$ , formam um agregado,  $S_N$ , de acordo com o equilíbrio:



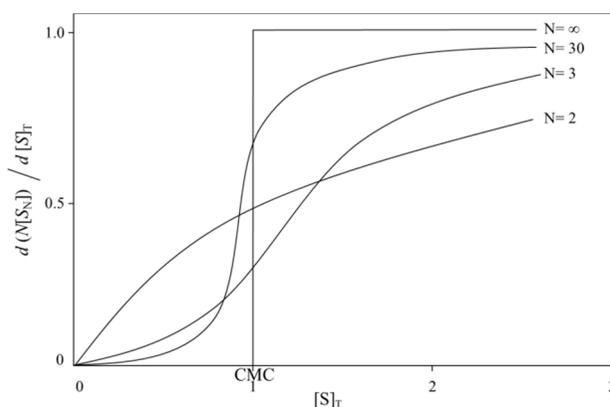
ao qual corresponde uma constante de equilíbrio,  $K_N$ ,

$$K_N = \frac{[S_N]}{[S]^N} \quad (1.7)$$

Por simplicidade de expressão, e na gama de concentrações estudada, pressupomos sempre neste trabalho a razoável aproximação de considerarmos a razão das actividades semelhante à razão das concentrações. Tendo apenas unímeros e  $N$ -agregados, a concentração total de surfactante expressa em moles de unímero, é:

$$[S]_T = N[S_N] + [S] = NK_N[S]^N + [S] \quad (1.8)$$

A fracção de surfactante adicionado que incorpora a micela é definida através de  $d(N[S_N])/d([S]_T)$ , e poderá ser quantificada através da resolução das Equações 1.6 a 1.8. O efeito da concentração total de surfactante em  $d(N[S_N])/d([S]_T)$ , para diferentes valores de  $N$ , encontra-se exemplificado na Figura 1.2. Podemos ver que quando  $N$  aumenta, o valor de  $d(N[S_N])/d([S]_T)$  sofre uma variação drástica desde zero até um. Quando  $N$  tende para infinito, obtemos o resultado do modelo de “separação de fases”, com uma descontinuidade de  $d(N[S_N])/d([S]_T)$  para  $[S]_T = cmc$ . Para valores finitos de  $N$  o processo de agregação é gradual e, por definição, a  $cmc$  será obtida no ponto onde  $d(N[S_N])/d([S]_T) = 0.5$ . Por outras palavras, a  $cmc$  representa a concentração onde temos igual probabilidade de um unímero adicionado ficar em solução ou incorporar a micela.



**Figura 1.2:** Fracção de surfactante que incorpora a micela,  $d(N[S_N])/d([S]_T)$ , versus a concentração de surfactante total,  $[S]_T$ . Figura adaptada da referência [1].

Ambos os modelos foram descritos assumindo um surfactante não-iônico. A determinação dos parâmetros termodinâmicos para os surfactantes não-iônicos, partindo da determinação da *cmc*, é menos complexa quando comparada com o caso dos surfactantes iônicos. Neste último caso, a presença de contra-íões na micela terá de ser tida em consideração. Por exemplo, para o caso de surfactantes aniônicos, as Equações 1.6 e 1.7 terão de ser reescritas considerando o equilíbrio entre os unímeros de surfactante,  $S^-$ , os contra-íões,  $C^+$ , e as micelas,  $S_N$ , como:



Ao qual corresponde a constante de equilíbrio,

$$K_N = \frac{[S_N^{z-}]}{[S^-]^N [C^+]^{N-z}} \quad (1.10)$$

onde  $z^-$  é a carga da micela. Aquando da adição de  $N$  moléculas de surfactante, a micela conterá  $(N-z)$  contra-íões e o grau de dissociação dos contra-íões na micela ( $\alpha$ ) será obtido através de:

$$\alpha = \frac{z}{N} \quad (1.11)$$

Assim, a energia de Gibbs de micelização será dada por:

$$\Delta G_m^0 = \frac{\Delta G^0}{N} = -\frac{RT}{N} \ln[S_N^{z-}] + RT \ln[S^-] + RT(1 - \alpha) \ln[C^+] \quad (1.12)$$

Quando o valor de  $N$  se encontra entre 50-100 (sendo este o valor mais comum para o caso de micelas esféricas), a parcela  $\ln([S_N^{z-}])/N$  torna-se negligenciável. Além disso, se não ocorrer a adição de sal,  $[S^-]$  e  $[C^+]$  poderão ser substituídos pela *cmc*, e a Equação 1.12 é simplificada para:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha)RT \ln(cmc) \quad (1.13)$$

A contribuição relativa da entalpia possibilita uma avaliação da dependência da  $cmc$  da temperatura. Combinando as expressões anteriores para a energia de Gibbs com a equação de Gibbs-Helmholtz, podemos obter uma equação que permite o cálculo da entalpia do processo de micelização ( $\Delta H_m^0$ ) para surfactantes iônicos:

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left[ (2 - \alpha) \frac{d \ln(cmc)}{dT} + \ln cmc \frac{d(1 - \alpha)}{dT} \right] \quad (1.14)$$

Após o cálculo da energia de Gibbs de micelização e da entalpia de micelização, e recorrendo à equação de Gibbs, podemos calcular a entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ):

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (1.15)$$

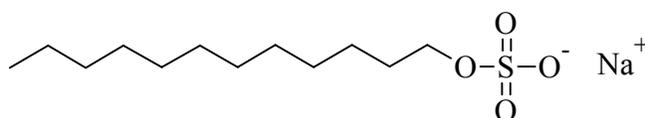
Assim, utilizando as Equações 1.13-1.15 é possível determinar os parâmetros termodinâmicos de micelização de um surfactante iônico. Uma análise dos valores obtidos para estes parâmetros, quando o surfactante se encontra em solução aquosa ou na presença de, por exemplo, sais de metais trivalentes, permite avaliar o efeito destes sais na termodinâmica de micelização.

### 1.1.3 Surfactantes aniônicos: sulfatos vs. carboxilatos

Os surfactantes aniônicos são a classe de surfactantes mais utilizados em todo o mundo, representando a maior percentagem no consumo mundial deste tipo de moléculas [13]. Uma das principais razões para a elevada utilização destes surfactantes está relacionada com a facilidade e baixo custo de produção [14]. Os surfactantes aniônicos são extensivamente utilizados em várias formulações de detergentes, para os quais se observa uma maior eficácia de detergência quando o surfactante possui entre doze e dezoito carbonos na sua cadeia alquílica [7]. Apesar de possuírem uma elevada capacidade de produção de espuma, são extremamente sensíveis à dureza da água,

originando uma preocupação adicional no controlo da precipitação do surfactante em solução aquosa [15].

São vários os grupos iónicos que caracterizam os surfactantes aniónicos: sulfato, carboxilato, sulfonato e fosfato. Dentro destes, o surfactante aniónico mais utilizado é o dodecil sulfato de sódio (SDS) (Figura 1.3), o qual por vezes, é também denominado como lauril sulfato de sódio. Este surfactante é amplamente utilizado em estudos fundamentais e em diversas aplicações industriais [3].

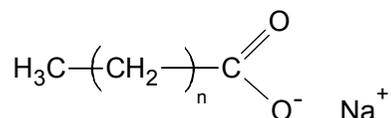


**Figura 1.3:** Representação esquemática da estrutura do SDS.

O SDS é normalmente sintetizado a partir da reacção do n-dodecanol com o ácido sulfúrico, e neutralizado com hidróxido de sódio. Logo, é um sal do correspondente ácido forte. À temperatura ambiente (25 °C), é bastante solúvel em água e apresenta uma baixa viscosidade para uma solução aquosa 30% (m/m) [3]. A sua concentração micelar crítica, a 25 °C, é de 8.3 mM [16], apresentando um número de agregação médio de 60 [17, 18]. A temperatura de Krafft deste surfactante é de 14 °C [19].

Os surfactantes baseados em carboxilatos são possivelmente os surfactantes mais antigos, por fazerem parte da formulação dos primeiros sabões, através da utilização de, por exemplo, estearato de sódio (C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa) ou miristato de sódio (C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>COONa). A grande maioria destes surfactantes pode ser sintetizada por neutralização de ácidos gordos de origem animal ou vegetal, tais como sebo, óleo de coco ou óleo de palma. O seu baixo custo de produção, aliado à sua biodegradabilidade e baixa toxicidade, fazem com que seja vantajosa a sua utilização [3]. A sua maior desvantagem provém do facto de facilmente precipitarem em solução aquosa, aquando da presença de iões divalentes como o Ca<sup>2+</sup> ou Mg<sup>2+</sup>. Para evitar essa precipitação, estes surfactantes podem ser modificados pela introdução de algumas cadeias hidrofilicas, como acontece, por exemplo, nos etóxi carboxilatos, com uma estrutura genérica RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, nos carboxilatos de éster ou nos sarcosinatos, os quais contêm um grupo amida com uma estrutura RCON(R')COO<sup>-</sup>.

Os surfactantes octanoato ( $C_7COONa$ ), decanoato ( $C_9COONa$ ) e dodecanoato ( $C_{11}COONa$ ) de sódio são exemplos de alquil carboxilatos e caracterizam-se por ter uma cadeia alquílica saturada (Figura 1.4).



**Figura 1.4:** Representação esquemática da estrutura dos alquil carboxilatos de sódio.

A Tabela 1.1 apresenta os valores da concentração de agregação crítica e da temperatura de Krafft desses três surfactantes. Ao variarmos o tamanho da cadeia alquílica estamos directamente a variar o efeito do factor hidrofóbico, logo a utilização destes surfactantes com diferente número de carbonos na cadeia alquílica, permite uma avaliação desse efeito nas possíveis interacções com outros electrólitos em solução

**Tabela 1.1:** Valores da concentração micelar crítica ( $cmc$ ) e temperatura de Krafft ( $T_k$ ) para o octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio.

	$cmc / M$ [7]	$T_k / ^\circ C$ [20]
$C_7COONa$	0.4	a)
$C_9COONa$	0.109	2.09
$C_{11}COONa$	0.0278	12.99

a) valor inferior à temperatura de congelamento da água.

A utilização destes dois tipos de surfactantes aniónicos (sulfatos e carboxilatos) irá resultar naturalmente em diferentes comportamentos em solução. As diferentes características estruturais do SDS e do dodecanoato de sódio, os quais têm o mesmo número de carbonos na cadeia alquílica, evidenciam desde logo as possíveis diferenças. A variação do grupo hidrofílico nestes dois surfactantes provoca uma alteração no valor da  $cmc$ , o qual é consideravelmente superior no caso do dodecanoato. Uma outra importante diferença entre estes dois surfactantes advém da sua capacidade acidificante. Enquanto o SDS é um sal do correspondente ácido forte ( $pK_a < 0$ ), o dodecanoato de sódio é um sal do correspondente ácido fraco ( $pK_a = 5.3$ ) [21]. Este diferente efeito de acidificação influencia seguramente as propriedades das soluções, tais como a variação

de pH e condutibilidade, ou mesmo a estabilidade de complexos formados na sequência da interacção com outros electrólitos presentes em solução aquosa.

## 1.2 Iões Metálicos em Solução Aquosa

Neste subcapítulo efectua-se uma descrição das propriedades de soluções aquosas de iões metálicos, com especial relevo para as características específicas dos iões alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ ), crómio ( $\text{Cr}^{3+}$ ), lantânio ( $\text{La}^{3+}$ ), gadolínio ( $\text{Gd}^{3+}$ ), cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ). Todos estes iões apresentam amplo interesse devido à sua elevada importância biológica [22-25], ambiental [26-29] e industrial [30, 31], a qual será também discutida. A importância do conhecimento das propriedades do solvente no qual se centra este estudo, obriga também a uma reflexão acerca das características da água, bem como do efeito da presença de diferentes electrólitos na estrutura desse solvente.

### 1.2.1 Iões metálicos

Os metais existem na natureza em variadíssimas concentrações e podem ser encontrados em rochas, plantas e animais. Uma das formas de “definir” metal pode ser feita recorrendo à tabela periódica dos elementos: é frequente considerarmos metais os elementos à esquerda da linha em “escada” que separa o B do Be, o Si do Al, etc. Normalmente considera-se um determinado elemento como um metal quando este é um bom condutor de calor e de electricidade [32]. Geralmente, faz-se referência aos elementos de uma forma colectiva e mediante a sua posição na tabela periódica. Contudo, por conveniência, e devido a partilharem algumas características, alguns grupos de elementos têm nomes especiais. No que diz respeito aos elementos que são considerados metais, estes são usualmente divididos nos seguintes tipos: alcalinos (*e.g.*, sódio), alcalino-terrosos (*e.g.*, o cálcio), de transição (*e.g.*, crómio), outros metais ou metais pobres (onde encontramos o alumínio e o chumbo) e as terras raras, também denominados por lantanídeos (onde se insere, por exemplo, o lantânio e o gadolínio). Esta divisão pode ser efectuada tendo em conta a configuração electrónica de cada um deles e principalmente o tipo de subcamadas preenchidas (Tabela 1.2). Esta divisão facilita uma discussão acerca das características inerentes a cada grupo, quer como elementos, quer na forma de iões metálicos. Os catiões metálicos podem apresentar

diferentes estados de oxidação [33], podendo também a sua toxicidade ser diferente [34-36].

A ligação química dos iões metálicos, como outras estruturas iónicas ou moleculares, é muito complexa, muito embora dependa muito das configurações electrónicas que esquematicamente se apresentam na Tabela 1.2. Estaria fora do alcance deste trabalho relatar factual e interpretativamente esta complexa área da química, e aplicaremos só o que é de conhecimento geral e de interesse para este estudo.

**Tabela 1.2:** Configuração electrónica de alguns elementos e respectivo ião metálico.

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

Muitas propriedades dos iões metálicos em solução dependem da carga e do tamanho do ião. A carga de um ião isolado é relativamente fácil de determinar, mas o tamanho do ião metálico já é mais difícil de estabelecer. Uma importante característica dos iões metálicos é o seu raio iónico, o qual estará directamente ligado ao número de coordenação do metal. Quanto maior for o raio iónico, maior poderá ser o número de coordenação do ião metálico, sendo que o número de coordenação do metal é definido como sendo o número de átomos directamente ligados a esse mesmo metal. Para um número de coordenação 6, o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , apresentam um raio iónico de 0.535, 0.615, 1.032, 0.938, 1.0 e 1.19 Å (1 Å = 0.1 nm), respectivamente [37, 38].

Todas as características referidas são bastante importantes na comparação entre o efeito dos diferentes metais na sua interacção com outras espécies e/ou com o solvente. Contudo, e como neste caso as possíveis interacções ocorrem em solução aquosa, importa compreender as características dos iões hidratados. Por estas razões, é de significativo interesse a descrição de algumas características estruturais e dinâmicas da água, pois é neste meio que as interacções ocorrem. O comportamento de um soluto hidratado só será compreendido se o comportamento da água também o for.

### 1.2.2 Estrutura da água

A água é o solvente mais comum, mais estudado e o que tem reunido maior discussão relativamente às suas propriedades e estrutura. A estrutura da química da água foi debatida num livro publicado em 1940 por Dorsey [39], ao qual se seguiram inúmeras publicações, que contudo não fizeram com que o tema fosse consensual até aos dias de hoje [40, 41].

Através de estudos espectroscópicos de moléculas de água no estado gasoso, o ângulo formado pelas duas ligações H-O é de  $104.5^\circ$ , e o comprimento da ligação O-H é  $0.95718 \text{ \AA}$  [42]. De acordo com estes resultados, o oxigénio apresenta uma hibridação  $sp^3$  aproximada, com as quatro orbitais direccionadas para os vértices de um tetraedro [43, 44]. Dois desses vértices apresentam polaridade positiva, devido aos átomos de hidrogénio, enquanto os restantes vértices são regiões de polaridade negativa, devido aos dois pares de electrões não-ligantes. Estes electrões podem participar em duas ligações de hidrogénio com duas moléculas de água vizinhas. Nestes termos, cada molécula de água, na estrutura espacial do gelo, apresenta quatro “vizinhos” [45].

Uma vez que o comportamento macroscópico da água é determinado pela sua estrutura, o conhecimento desta no estado líquido apresenta-se relevante para uma melhor compreensão das propriedades da água nesse estado físico. No entanto, tal estrutura é difícil de caracterizar de uma forma absoluta, o que se fica a dever às características inerentes a um líquido, como são a movimentação aleatória das moléculas e a ausência periódica de ordem [46].

Os modelos teóricos propostos para descrever a estrutura da água líquida podem ser classificados em modelos de mistura ou contínuos. Nos modelos de mistura a água é visualizada em termos de uma mistura de espécies distintas em equilíbrio; nos modelos contínuos a água é tratada como um meio dieléctrico uniforme, em que o meio que rodeia uma molécula em particular é o mesmo que rodeia qualquer outra molécula [47]. No primeiro tipo de modelo incluem-se, por exemplo, as estruturas propostas por Frank [48, 49] e Samoilov [50], enquanto no segundo tipo se inclui o modelo de Pople [51]. Todos estes modelos explicam as propriedades únicas da água, como são, por exemplo, a temperatura de densidade máxima – a água apresenta uma densidade máxima a  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  – e a capacidade calorífica a pressão constante elevada – a capacidade calorífica da água é  $18 \text{ cal }^\circ\text{C}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ( $=4.184 \text{ J/cal}$ ), sendo esse valor muito elevado quando comparado com outros solventes [52]. No entanto, ambas as características dos

diferentes modelos devem estar presentes no líquido real, que é mais complexo do que qualquer uma das estruturas modelo apresentadas [53]; ou seja, os modelos não conseguem descrever todas as propriedades do líquido água.

#### *1.2.2.1 Hidratação hidrofóbica*

O efeito da interação de solutos apolares com a água (hidratação hidrofóbica) reflecte-se numa entropia de mistura negativa e numa elevada capacidade calorífica parcial molar do soluto [54]. Essa diminuição do valor da entropia indica uma diminuição dos estados configuracionais para uma dada energia relativamente à água pura [55]. Ou seja, é um processo acompanhado por um aumento de organização estrutural da água.

A diminuição da entropia foi interpretada por diferentes autores. Frank e Evans [56] interpretam a estabilização da água por moléculas de soluto hidrofóbico devido ao aumento de ligações de hidrogénio, ou por intensificação das existentes formando uma estrutura mais ordenada a que chamaram “iceberg”, na qual a estrutura não é necessariamente idêntica à do gelo ordinário. Frank e Quist [57] propuseram um modelo baseado na formação duma estrutura em clatrato [58], que consiste em rodear o soluto, com o qual a água não tem afinidade, pela água, constituindo uma gaiola com formas e dimensões variáveis. Contudo este modelo, que permite calcular as funções termodinâmicas, só é aplicável a baixas temperaturas, pois o aumento da temperatura ocasiona a destruição da estrutura em clatrato. Frank e Franks [59], pressupondo que a água é constituída por clatratos em equilíbrio com monómeros, admitem que a presença do soluto ocasiona a formação de soluções intersticiais com os clatratos e soluções regulares de monómeros, tendo sido possível explicar, deste modo, as propriedades termodinâmicas de soluções de hidrocarbonetos a concentração infinitesimal.

Os vários modelos adoptados ao longo dos tempos na investigação deste tema, e mesmo as mais recentes publicações, conduzem à conclusão que a introdução dum composto apolar na água é um processo acompanhado por um aumento de organização estrutural deste solvente [60-65].

### 1.2.2.2 Hidratação hidrofílica

Os grupos responsáveis pela polaridade dos solutos interaccionam com a água formando ligações de hidrogénio, pois quer os grupos polares, quer a água, apresentam características de dadores e/ou aceitadores de protões. Por estas características, são denominados de solutos hidrofílicos. Contudo, as partes apolares das moléculas dos solutos polares não podem ser desprezadas. O maior ou menor predomínio que uma ou outra parte apresenta vai influenciar o comportamento final das soluções. Quando a parte polar tem um maior peso, as soluções aquosas comportam-se como as chamadas soluções normais [66, 67], por não exibirem propriedades termodinâmicas anómalas. De facto, as soluções de solutos hidrofílicos caracterizam-se pela predominância da entalpia de mistura sobre a parcela de entropia, ou seja  $|\Delta H^M| > |T\Delta S^M|$  [68].

Um dos modelos propostos para este tipo de hidratação [69] dá relevo ao facto das interacções dependerem do número de locais potenciais para que ocorra hidratação, da distância relativa entre esses pontos e da orientação desses locais. A importância das duas últimas características deve-se ao facto de que quando a água se liga ao soluto poderá ter que ficar orientada de tal forma que não seja compatível com a estrutura própria da água. De facto a interacção soluto polar-água compete com as ligações de hidrogénio intermoleculares da água. As moléculas de soluto que estão aptas a interaccionar com o solvente sem causar grandes perturbações na estrutura deste, deverão então, interaccionar preferencialmente [55]. Ao contrário do que sucede com os solutos hidrofóbicos, que têm um efeito de organização sobre o solvente, os compostos hidrofílicos não têm uma acção tão facilmente previsível.

### 1.2.2.3 Hidratação iónica

Os iões têm um efeito sobre a estrutura da água diferente do das moléculas. Quando um electrólito é dissolvido em água, este dissocia-se e passamos a ter em solução os iões na sua forma hidratada. O campo eléctrico criado pelo ião em solução faz com que ocorra um rearranjo das moléculas de água dipolares formando a esfera de hidratação, na qual estas moléculas apresentarão uma estrutura diferente daquela que tinham quando em água pura. A pressão exercida pelo efeito deste campo iónico fará com que a água na esfera de hidratação tenha uma densidade média maior do que a da água pura.

Este é um efeito evidente dos iões sobre a estrutura da água. No entanto, o efeito dos iões na estrutura da água vai muito para além do seu efeito apenas nas esferas de hidratação.

As propriedades da água na vizinhança do ião dependerão da relação de forças ião-solvente e solvente-solvente, podendo variar desde uma estrutura rígida a um estado de liberdade superior das moléculas na água pura. Os iões que possuem uma forte interacção com as moléculas de água aumentam a estruturação desse meio e por isso são denominados “organizadores de estrutura” ou “cosmotrópicos”. Os iões que provocam uma diminuição da estruturação da água denominam-se “desorganizadores de estrutura” ou “caotrópicos”. Os termos “cosmotrópicos” e “caotrópicos” têm origem na série de *Hofmeister*, a qual ordena os iões segundo a sua capacidade de estabilizar proteínas e membranas [70, 71]. Já a aplicação de termos como “capacidade de estruturar” ou de “quebrar a estrutura” para um determinado ião, foi atribuída a Gurney [72]. Estas noções tinham já sido aplicadas, em estudos anteriores sobre o efeito de iões na estrutura da água, por Kujumzelis [73], Stewart [74], Frank *et al.* [48, 56, 75], Samoilov [76] e por Corey [77]. Desde a publicação do livro de Gurney [72], que estes conceitos de estruturar e quebrar a estrutura por parte dos iões são aceites e aplicados numa ampla variedade de fenómenos exibidos por soluções de electrólitos. Apesar disso, estas noções foram postas em causa por Lyubartsev *et al.* [78] e Bakker *et al.* [79, 80], mas principalmente em contextos onde são utilizadas concentrações iónicas bastante elevadas. A validade do conceito para soluções diluídas foi reafirmada por outros autores, entre os quais Schwenk *et al.* [81] e Mancinelli *et al.* [82].

Frank e Wen [48] apresentaram um dos primeiros modelos utilizados para a classificação dos iões segundo o seu efeito de estruturação, onde utilizam o conceito da existência de diferentes regiões concêntricas de moléculas de água e da formação de um campo eléctrico devido à presença do ião em solução. Segundo este modelo, iões com uma baixa densidade de carga (baixa carga e raio pequeno, *e.g.*, K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> ou NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) terão uma região relativamente pequena de estruturação e irão funcionar como uma rede de quebra de estrutura, enquanto para iões com elevada densidade de carga (carga elevada e raio pequeno, *e.g.*, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, OH<sup>-</sup> ou F<sup>-</sup>) a capacidade de estruturação irá dominar. Os conceitos genéricos deste modelo ainda hoje são tidos como válidos [41].

Um outro modelo bem conhecido é o de Samoilov [76]. Este autor estima a mobilidade das moléculas de água nas camadas de hidratação através da Equação 1.16

$$t = t_0 \exp\left[\frac{(E_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta E)}{RT}\right] \quad (1.16)$$

onde  $t_0$  é uma constante que descreve as vibrações das moléculas em torno da posição de equilíbrio e  $t$  é o tempo médio durante o qual uma molécula de água está em equilíbrio nas proximidades do ião. A altura da barreira de energia de activação ( $E_{\text{H}_2\text{O}} + \Delta E$ ) que uma molécula de água tem de ultrapassar para que possa deixar a camada de hidratação onde se encontra tem duas contribuições: a da barreira de energia potencial da água pura ( $E_{\text{H}_2\text{O}}$ ) e duma parcela de correcção, que se deve ao efeito que a presença dum ião produz nessa barreira ( $\Delta E$ ). Se um ião tende a destruir a estrutura inicial da água, a barreira de energia será inferior à da água pura ( $\Delta E < 0$ ); se por outro lado, a organização da estrutura da água aumenta na presença de iões, a energia de activação requerida para a saída de uma molécula de água da camada de hidratação interna também aumenta ( $\Delta E > 0$ ). O sinal da  $\Delta E$  determina pois o tipo de hidratação e pode ser definido como

$$\Delta E = RT \ln\left(\frac{t}{t_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad (1.17)$$

onde  $t_{\text{H}_2\text{O}}$  é o tempo de vida médio do equilíbrio molecular na água pura. Quando  $\Delta E > 0$  então é porque  $t/t_{\text{H}_2\text{O}} > 1$ , *i.e.*, o tempo de permanência das moléculas de água na vizinhança próxima do ião é superior ao da permanência nas proximidades de moléculas de água. Ou seja, ocorre a formação de uma ligação forte entre o ião e as moléculas de água que se encontram mais próximas. Este tipo de hidratação designa-se por hidratação positiva. Iões com raio cristalográfico inferior a 1 Å, como por exemplo  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{F}^-$ , apresentam um comportamento típico de hidratação positiva. Quando, pelo contrário, há uma redução de  $t/t_{\text{H}_2\text{O}}$  para valores inferiores a 1, significa que há uma ligação fraca do ião às moléculas de água mais próximas. Neste caso a hidratação designa-se por negativa e é típica de iões com raio cristalográfico superior a 1.3 Å (por exemplo,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{Br}^-$ ).

Uma outra propriedade bastante utilizada é o coeficiente  $B$  de viscosidade ( $B_\eta$ ). Este coeficiente é obtido a partir da equação empírica de Jones-Dole [83] para a viscosidade relativa de soluções electrolíticas em função da concentração. A equação de Jones-Dole pode ser expressa como

$$\eta/\eta_0 = 1 + A_\eta c^{1/2} + B_\eta c + D_\eta c^2 + \dots \quad (1.18)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade da solução e  $\eta_0$  a viscosidade do solvente (água). Na maioria dos casos, e para baixas concentrações de sal, o coeficiente  $D_\eta$  e superiores podem ser omitidos [84]. Valores positivos de  $B_\eta$  identificam iões organizadores da estrutura da água, já que iões fortemente hidratados apresentam uma grande variação da viscosidade com a concentração, enquanto valores negativos do coeficiente  $B_\eta$  indicam iões desorganizadores da estrutura da água. Esta classificação dos iões correlaciona-se bastante bem com outros critérios de classificação; contudo, não existe uma teoria satisfatória que relacione directamente  $B_\eta$  com a estrutura da água. O que existe sim é uma longa lista destes valores [84-86], e uma interpretação amplamente aceite relativamente à sua conjugação com a capacidade dos iões de afectar a estrutura da água [41]. Na Tabela 1.3 encontram-se representados valores de  $B_\eta$  para alguns iões.

Várias propriedades termodinâmicas das soluções aquosas de electrólitos têm também sido utilizadas para avaliar o efeito dos iões na estrutura da água. Frank e Robinson [75] estudaram a entropia parcial molar da água como possível parâmetro para avaliar o efeito dos iões na estrutura da água. Posteriormente, Frank e Evans sugeriram que a entropia de hidratação dos iões ( $\Delta_{hyd}S$ ) seria mais indicada [87]. No entanto, os estudos que se seguiram evoluíram no sentido de serem incluídas várias contribuições na entropia do sistema, e em que uma delas, a entropia estrutural ( $\Delta S_{struc}$ ), permite avaliar mais rigorosamente o efeito dos iões na estrutura da água, para além do simples efeito na esfera de hidratação [86, 88-92]. Segundo Marcus [41, 93], a entropia de hidratação de um ião  $\Delta_{hyd}S$  pode ser descrita pela seguinte equação

$$\Delta_{hyd}S = \Delta S_{Nt}(r) + \Delta S_{E11}(r, z) + \Delta S_{E12}(r, z) + \Delta S_{struc}(r, z) \quad (1.19)$$

onde o primeiro termo ( $\Delta S_{Nt}(r)$ ) considera o efeito entrópico da acomodação espacial do ião [94, 95] e os seguintes ( $\Delta S_{E11}(r, z)$  e  $\Delta S_{E12}(r, z)$ ) consideram a contribuição das interacções electrostáticas entre o ião e a água [86]. O último termo,  $\Delta S_{struc}$ , é a denominada entropia estrutural, a qual é originada exclusivamente pelo efeito da alteração estrutural na água. Este tipo de modelos considera a entropia em função do raio ( $r$ ) e carga ( $z$ ) do ião. Segundo este modelo, iões com uma entropia estrutural menor que  $-20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  são definitivamente organizadores da estrutura da água. Quando o

valor é superior a  $20 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , o que ocorre maioritariamente no caso dos aniões, são classificados como desorganizadores de estrutura.

Um tratamento baseado no mesmo modelo [90] foi sugerido para determinar a relação entre a capacidade calorífica estrutural ( $\Delta C_{p \text{ struc}}$ ) e o efeito dos iões na estrutura da água [86]. Segundo estes cálculos, iões com valores de  $\Delta C_{p \text{ struc}} > -145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  são organizadores de estrutura e sendo os valores de  $\Delta C_{p \text{ struc}} < -205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  característicos dos desorganizadores. Contudo, a capacidade calorífica estrutural poderá ser o parâmetro menos indicativo do efeito dos iões e depende sempre da determinação experimental da capacidade calorífica molar padrão. Outro parâmetro termodinâmico sugerido como indicativo para o efeito dos electrólitos na estrutura da água é o volume parcial molar padrão ( $\bar{V}^\infty$ ) [93]. Para valores de  $\bar{V}^\infty < 0$  os iões promovem um aumento da estrutura da água e para  $\bar{V}^\infty > 0$  ocorre o inverso.

Todos estes estudos e modelos descritos foram obtidos utilizando um grande número de métodos experimentais, os quais envolvem o estudo tanto de propriedades estáticas como dinâmicas de soluções iónicas diluídas, e apontam razões para a modificação da estrutura da água para além do seu raio de hidratação. Quer os iões tenham um efeito estruturante ou não, a extensão das ligações de hidrogénio nas molécula de água em solução, que rodeiam um ião (e não necessariamente na sua esfera de hidratação), são diferentes das ligações observadas na água pura, à mesma temperatura e pressão. É esta extensão das ligações de hidrogénio na água (não a sua força ou dinâmica) que, segundo algumas das mais recentes publicações, melhor descrevem a estrutura da água e o efeito dos iões na mesma. Assim, e no seguimento de vários outros trabalhos [86, 88, 89, 96-98] nesta área, Marcus propõe [41] um valor numérico,  $\Delta G_{\text{HB}}$ , para quantificar a extensão das ligações de hidrogénio, através da variação no potencial químico iónico padrão, observando a diferença em  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{D}_2\text{O}$ . Nesta aproximação, é estimado o efeito dos iões na estrutura da água em termos das variações no número médio de ligações de hidrogénio que caracterizam a estrutura. O potencial entre as moléculas de água é descrito como a soma de dois termos: um que descreve tanto as interacções de curto alcance (repulsão) como as de longo alcance (multi-pólos), e outro que descreve a ligação de hidrogénio como um produto da energia da ligação de hidrogénio  $e_{\text{HB}}$  e um factor geométrico,  $G_{\text{HB}}$ , sendo que  $0 \leq G_{\text{HB}} \leq 1$ , que especifica se uma ligação de hidrogénio existe ou não. A dissolução de uma partícula de soluto A em  $\text{H}_2\text{O}$  ou em  $\text{D}_2\text{O}$  conduz a uma diferença nos potenciais químicos padrão

nestes dois tipos de solventes,  $\Delta\mu_A^{\infty \text{HD}}$ , que depende unicamente das variações na estrutura das ligações de hidrogénio da água, e considerando as propriedades semelhantes das moléculas destes dois solventes em termos de interacções soluto-solvente. Assim, essa diferença pode ser escrita como:

$$\Delta\mu_A^{\infty \text{HD}} = (\Delta^{\text{HD}} e_{\text{HB}}) \Delta G_{\text{HB}} \quad (1.20)$$

onde  $\Delta^{\text{HD}} e_{\text{HB}}$  é a diferença da força das ligações de hidrogénio em D<sub>2</sub>O e em H<sub>2</sub>O, obtida através das entalpias de sublimação dos gelos, e  $\Delta G_{\text{HB}}$  é a variação dos factores geométricos totais médios, sobre todas as configurações das  $N$  moléculas de água de qualquer espécie, promovidos pela introdução de uma partícula de A:

$$\Delta G_{\text{HB}} = (2/N) \left[ \left\langle \sum_N G_{\text{HB}} \right\rangle_A - \left\langle \sum_N G_{\text{HB}} \right\rangle_0 \right] \quad (1.21)$$

A parcela do lado esquerdo da Equação 1.20 pode ser obtida experimentalmente (por exemplo, através da determinação de solubilidades) e assim determinar o valor de  $\Delta G_{\text{HB}}$ , o qual permite aferir qual o efeito de um determinado soluto na estrutura da água, ou mais rigorosamente nas ligações de hidrogénio.

Com esta abordagem ao tema, Marcus [41] propõe uma classificação dos iões metálicos segundo o seu efeito na estrutura da água. Quando  $\Delta G_{\text{HB}} > 0.1$ , estes induzem uma estruturação nas moléculas de água e quando  $\Delta G_{\text{HB}} < -0.1$ , os iões quebram a estrutura da água. Existe ainda uma categoria intermédia,  $0.1 < \Delta G_{\text{HB}} < -0.1$ , segundo a qual estes iões se encontram na fronteira das outras duas. Além disso, os iões são agrupados em diferentes intervalos de valores de  $\Delta G_{\text{HB}}$  (Tabela 1.3). Estes valores adimensionais não descrevem o efeito estrutural na água por parte dos iões melhor do que a avaliação de parâmetros tais como o coeficiente  $B$  de viscosidade,  $B_\eta$  a entropia estrutural,  $\Delta S_{\text{struc}}$ , ou mesmo a capacidade calorífica de hidratação,  $\Delta C_p \text{ struc}$ . Apesar disso, conseguem apresentar uma avaliação da estruturação da água em termos do efeito dos iões na extensão das ligações de hidrogénio em soluções de electrólitos [41].

Todos estes parâmetros descritos como indicadores do efeito dos iões na estrutura da água são também por vezes combinados entre si para encontrar relações que permitam uma melhor discriminação do efeito de cada electrólito [86].

**Tabela 1.3:** Valores dos diferentes parâmetros geralmente utilizados na classificação do efeito dos iões na estrutura da água.

Ião	$\Delta_{\text{hydr}}S$ [99]	$\Delta S_{\text{struc}}$ [86]	$\Delta C_{p \text{ struc}}$ [86]	$B_{\eta}$ [84]	$\Delta G_{\text{HB}}$ [41]	$\bar{V}^{\infty}$ [93]
	/ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	/ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	/ J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	/ dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>		/ cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
Ca <sup>2+</sup>	-23.8	-59	-135	0.284	[0.4;0.7]	
Pb <sup>2+</sup>	-5.5	-21	-194	0.228	[-0.1;0.1]	-26.5
Al <sup>3+</sup>	-90.8	-38	121	0.744	[0.1;0.4]	-58.7
Cr <sup>3+</sup>	-89.4	-38	121	0.737	[0.1;0.4]	-53.2
La <sup>3+</sup>	-56.8	-113	-170	0.576	[0.9;1.1]	-55.6
Gd <sup>3+</sup>	-63.9	-99	-133	0.640	[0.7;0.9]	-56.4

Segundo os valores reportados na Tabela 1.3, e seguindo as condições descritas anteriormente para a indicação que cada um dos parâmetros sugere acerca do efeito dos iões na estrutura da água, podemos concluir que, à excepção do Pb<sup>2+</sup>, todos os outros iões representados são claramente organizadores da estrutura da água. O caso do Pb<sup>2+</sup> parece ser um caso intermédio, visto que os valores reportados encontram-se praticamente nos limites entre o que indica a capacidade de organizar ou desorganizar a estrutura da água. No caso da classificação segundo os valores de  $\Delta G_{\text{HB}}$ , este ião é classificado numa categoria intermédia, o que aponta para que este ião não tenha nem um papel organizador nem desorganizador da estrutura da água, sendo, neste sentido, inerte. Uma análise dos valores reportados para os outros iões, com o objectivo de encontrar uma comparação relativa entre estes, segundo a sua maior ou menor capacidade de aumentar a organização da água, não é trivial, visto que a ordem de escalonamento não é reproduzida seguindo os diferentes métodos apontados para essa classificação. Se analisarmos, por exemplo, os dados de  $\Delta_{\text{hydr}}S$ ,  $\Delta C_{p \text{ struc}}$ ,  $B_{\eta}$  e  $\bar{V}^{\infty}$ , relativos ao ião Al<sup>3+</sup>, estes apontam para uma estruturação muito forte das moléculas de água. Contudo, considerando os valores de  $\Delta S_{\text{struc}}$  e  $\Delta G_{\text{HB}}$  isso já não acontece, sendo que este ião seria ordenado numa zona intermédia comparativamente as iões em estudo. Esta não concordância dos métodos demonstra que não existe uma forma totalmente consensual para esta classificação dos iões, não existindo assim um entendimento alargado quanto à forma de definir essa estrutura, nem à forma de determinação experimental da extensão das ligações de hidrogénio [41]. No entanto, não deixa de ser um tema de primordial importância para a compreensão das interacções que ocorrem em meio aquoso, e para as

quais os estudos fundamentais das interações entre iões metálicos e outros electrólitos poderão ajudar na elucidação destas questões.

### *1.2.3 Estrutura hidratada dos iões metálicos*

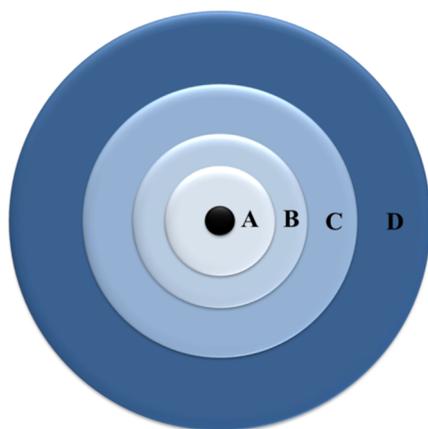
Os oceanos cobrem 71% da superfície da Terra e contêm uma elevada quantidade de complexos de iões metálicos. A forma mais simples desse tipo de complexos ocorreria quando um ião metálico se encontra apenas coordenado a um determinado número de moléculas de água. Tal como no estudo do efeito da presença de iões na estrutura da água, a natureza deste tipo de complexos permaneceu durante bastante tempo indeterminada, principalmente devido à não existência de técnicas experimentais que permitissem distinguir as moléculas de água que se encontram coordenadas, do resto das moléculas de água. O desenvolvimento de metodologias que permitissem essa distinção apenas surgiu com a aceleração tecnológica que ocorreu com a Segunda Grande Guerra, particularmente através do enriquecimento da água (com isótopos tal que a massa seja superior a 18 u.a.m., em maior percentagem que o normal) e da espectroscopia de RMN e ultra-sónica. O primeiro grande avanço ocorreu em 1951 quando Hunt e Taube determinaram o número de coordenação e a velocidade de troca de moléculas de água do complexo  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  utilizando a espectroscopia de massa do  $^{18}\text{OH}_2$  [100]. Posteriormente seguiram-se várias descobertas e estudos que permitiram o desenvolvimento desta área até chegarmos ao conhecimento disponível actualmente [101-113].

O ambiente que rodeia um catião, em solução aquosa, pode ser esquematicamente representado tal como na Figura 1.5, onde quatro zonas distintas podem ser observadas:

- A) Esfera de hidratação primária ou esfera primária de solvatação. Nesta região as moléculas de água encontram-se directamente ligadas ou em interacção com o catião;
- B) Esfera de hidratação secundária ou esfera secundária de solvatação. A influência que o catião tem sobre as moléculas de água da esfera primária e na captação de pares de electrões, impulsiona as ligações de hidrogénio com a segunda esfera de hidratação. O volume desta segunda esfera de

hidratação varia bastante com a natureza do catião em questão, sendo o volume ocupado maior para iões pequenos e de elevada carga, e menor ou praticamente inexistente para iões monopositivos de tamanho elevado;

- C) Esta região desorganizada, a qual pode ser também caracterizada como uma “zona de falha”, faz a separação entre as diferentes zonas organizadas A e B e da zona D. A extensão desta zona C depende, mais uma vez, das propriedades do metal envolvido;
- D) Zona na qual as moléculas do solvente não são afectadas.



**Figura 1.5:** Representação esquemática do ambiente de um catião em solução aquosa. ● Catião metálico; A – Esfera de hidratação primária; B – Esfera de hidratação secundária; C – Água desorganizada; D – água “livre” em solução. Figura adaptada da referência [114].

Esta distribuição apenas se aplica a soluções bastante diluídas, para as quais a razão molar água:catião é suficientemente elevada de modo a existirem suficientes moléculas de água para rodearem cada catião da forma indicada. Assim, o modelo representado na Figura 1.5 apenas poderá ser legitimamente aplicado a concentrações de sais inferiores a aproximadamente 0.1 M para um electrólito 1:1, e para concentrações consideravelmente mais baixas nos casos de electrólitos com iões de carga maior do que um [114].

Muitas vezes a distinção entre as zonas B, C e D da Figura 1.5 é de certa forma imperceptível. O mesmo poderá ocorrer entre as zonas A e B. No entanto, para iões com determinadas características, a distinção entre estas duas regiões é possível e

factualmente demonstrada. Para alguns catiões de elevada carga e raio relativamente pequeno, a velocidade de troca de moléculas de água (ou de outros solventes) entre a zona A e as outras zonas é suficientemente lenta para ser feita uma distinção física real, observável, por exemplo, por espectroscopia de RMN. No caso extremo do crómio(III), a troca de água entre a esfera de hidratação primária e as outras zonas é suficientemente lenta, de modo que os catiões hidratados que contêm diferentes razões de solvente podem ser isolados e caracterizados. Nas secções seguintes será dada maior ênfase aos aspectos cinéticos deste tipo de trocas, e discutido de que forma é que esta troca ocorre para cada um dos catiões em estudo.

Importa realçar que a classificação da estrutura dos iões hidratados pode ser dividida segundo três diferentes categorias, dependendo do método de investigação [115]:

- a) Estrutura estática, na qual a estrutura é discutida com base no tempo e espaço médio onde ocorrem as interações ião-água (*e.g.* difracção de raios-X e neutrões);
- b) Discussão da estrutura com base nas propriedades dinâmicas das moléculas de água coordenadas (*e.g.* espectroscopia de RMN, difusão e condutibilidade eléctrica);
- c) Considerações energéticas que permitem discriminar as moléculas de água fortemente ligadas aos iões das que apresentam uma ligação mais fraca. Por exemplo, as espectroscopias de Raman e infravermelho, e estudos termodinâmicos permitem obter informação acerca das moléculas de água fortemente ligadas.

Assim, o conceito de estrutura dos iões hidratados é largamente dependente do método experimental utilizado, obrigando forçosamente a uma discussão acerca dessa estruturação em termos das propriedades dinâmicas ou estáticas das moléculas de água coordenada, consoante o método utilizado. Os raios de hidratação dos iões metálicos, em evidência neste estudo, determinados recorrendo a métodos dinâmicos (neste caso, medidas de viscosidade, difusão e electroforese), são: 4.75, 4.61, 4.52, 4.64, 4.12 e 4.01 Å para o  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente [116, 117]. Contudo, se compararmos estes valores com dados obtidos por métodos estáticos e computacionais,

relativos à distância ião-molécula de água e número de moléculas de água coordenadas, na primeira e segunda esfera de hidratação (Tabela 1.4), observamos que não existe uma correlação evidente. A base da não existência de uma abordagem consensual encontra-se na dificuldade em encontrar um único modelo que consiga representar os vários fenómenos inerentes à estrutura hidratada dos iões [115, 116, 118, 119].

**Tabela 1.4:** Dados relativos à primeira e segunda esfera de hidratação dos iões em estudo: distância ião-molécula de água (M-O),  $d$ , e número de moléculas de água coordenadas,  $n$ .

Ião	1ª Esfera coordenação		2ª Esfera coordenação		Método <sup>b)</sup>	Ref.
	$d / \text{Å}$	$n$	$d / \text{Å}$	$n$ <sup>a)</sup>		
Al <sup>3+</sup>	1.87	6	3.99	12	X	[115]
Cr <sup>3+</sup>	2.00	6(±0.2)	4.02	+	E	[41]
La <sup>3+</sup>	2.48-2.57	8.0-9.1		13	X	[115]
	2.66	9.1	5.00	19.1	MD	[120]
Gd <sup>3+</sup>	2.37-2.40	8.0-9.9		-	X	[115]
	2.48	8.6	4.80	15.2	MD	[120]
Ca <sup>2+</sup>	2.40	7.0	4.66	20	MC	[41]
	2.40	7		+	E,N	
Pb <sup>2+</sup>	2.53	6	4.42	12	E	[121]

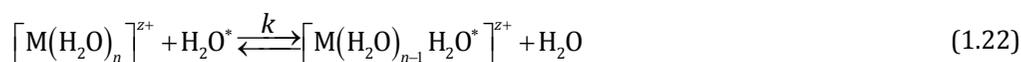
<sup>a)</sup> +, 2ª esfera de hidratação identificada; -, 2ª esfera de hidratação não identificada;

<sup>b)</sup> Métodos: N = difracção de neutrões, X = difracção de raios-X, MC = simulação computacional de Monte Carlo, MD = simulação computacional de dinâmica molecular, E = EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure).

Normalmente as discussões acerca deste tema baseiam-se no ambiente em que o catião se encontra em solução, mas nada é dito acerca da presença do respectivo anião, simultânea e necessariamente presente em solução. Em soluções suficientemente diluídas é possível tratar o catião de forma isolada, mas o aumento da concentração da solução levará a uma situação na qual as interacções catião-anião não poderão ser ignoradas. No limite, o anião poderá entrar na esfera de coordenação primária do catião e assim formar um complexo/par iónico [122].

### 1.2.4 Labilidade e coordenação dos iões metálicos

Como vimos na secção anterior, a forma como ocorre a troca de moléculas de água ligadas ao ião metálico é um importante factor a ter em conta na análise das interacções entre os iões metálicos e outros electrólitos presentes em solução. A reacção mais simples que pode ocorrer em solução aquosa será a troca de uma molécula de água entre a primeira e segunda esfera de coordenação (Equação 1.22)

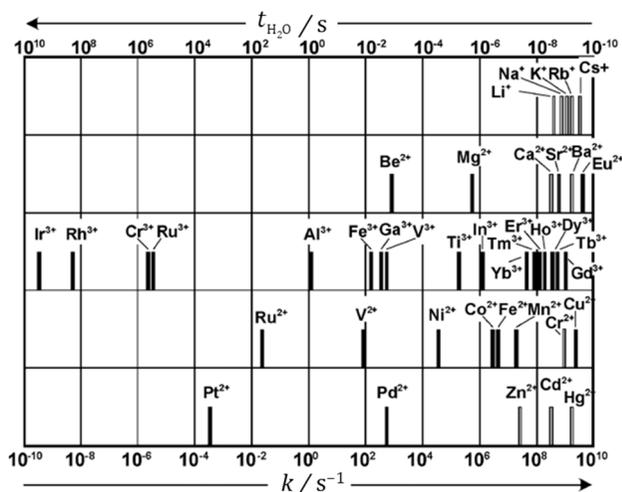


onde o asterisco (\*) possibilita uma distinção tipográfica da molécula de água que efectivamente entra na troca, M representa o ião metálico, e  $k$  a constante de velocidade de troca de moléculas de água para uma molécula em particular da esfera de coordenação primária. A velocidade de troca de moléculas de água na espécie  $[M(H_2O)_n]^{z+}$  é dada pela Equação 1.23; e o tempo médio de residência duma molécula de água na esfera de coordenação primária,  $t_{H_2O}$ , será dado pelo inverso de  $k$ .

$$\text{velocidade de troca} = nk [M(H_2O)_n]^{z+} \quad (1.23)$$

A reacção representada na Equação 1.22 é fundamental para a compreensão, não apenas da reactividade do ião metálico em sistemas químicos e biológicos, mas também na interacção entre o ião metálico e as moléculas de solvente. A substituição de uma molécula da primeira esfera de coordenação representa um passo importante nas reacções de formação de complexos entre os catiões metálicos e muitos processos de redução [110].

Nas reacções de troca de moléculas de solvente não há nenhuma reacção na esfera de coordenação e a energia de Gibbs,  $\Delta G^0$ , da reacção é zero, já que os reagentes e os produtos são idênticos. As velocidades de troca de moléculas de solvente variam extensivamente com a natureza do ião metálico e, de uma forma menos extensa, com o solvente onde a troca ocorre. Na Figura 1.6 podemos observar que os valores de  $k$  variam em *ca.* 20 ordens de grandeza, consoante o metal em questão.



**Figura 1.6:** Tempo médio de uma molécula de água,  $t_{H_2O}$ , na primeira esfera de coordenação de um determinado íon metálico e a correspondente constante de velocidade de troca da molécula de água,  $k$ , a 298 K. As barras preenchidas a preto representam os valores determinados de forma directa, e as preenchidas a branco os valores deduzidos por estudos de substituição de ligandos. Figura adaptada da referência [112].

Como casos extremos podemos citar que, em média, uma molécula de água permanece aproximadamente 300 anos ( $9 \times 10^9$  s a 298 K) na primeira esfera de coordenação do  $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$  [123], antes de ser substituída por outra molécula exterior a essa esfera. Por outro lado, o tempo médio de uma molécula de água ligada ao  $[Eu(H_2O)_7]^{2+}$  é de apenas 200 ps ( $2 \times 10^{-10}$  s a 298 K) [124, 125]. Espantosamente, ambos os processos de troca seguem um modo de activação associativa, o que demonstra que durante o estado de transição, que ocorre durante a reacção de troca, existe um aumento do número de coordenação de ambos os complexos hidratados [112].

Geralmente, os íões metálicos que apresentam maior labilidade são os que possuem um grande raio iónico [37] e baixa carga, *i.e.*, uma baixa densidade de carga superficial. Um factor adicional, a ocupação electrónica das orbitais *d*, tem um efeito mais significativo na labilidade dos íões dos metais de transição [126-128]. Geralmente podemos encontrar três grandes categorias relativamente à hidratação dos íões metálicos: a) os íões dos metais do grupo representativo (bloco *s*, onde se encontra o  $Ca^{2+}$ ; e bloco *p*, onde se encontra o  $Pb^{2+}$  e o  $Al^{3+}$ ); b) os íões dos metais de transição (bloco

*d*; onde se encontra o  $\text{Cr}^{3+}$ ); e c) os iões lantanídeos trivalentes (bloco *f*, onde se encontra o  $\text{La}^{3+}$  e o  $\text{Gd}^{3+}$ ).

Os iões metálicos do grupo representativo da tabela periódica (bloco *s* e *p*) têm as suas orbitais electrónicas preenchidas, mas diferem principalmente na carga eléctrica e raio iónico. O número de coordenação dos iões metálicos deste grupo varia entre 4 e 10 [129]. A labilidade destes iões metálicos aumenta com a diminuição da densidade de carga da superfície, e com o aumento do número de coordenação [101, 108, 111, 130]. Assim a elevada labilidade dos iões dos metais alcalinos incluiu uma variação de uma ordem de grandeza com o aumento da labilidade na sequência  $[\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ ,  $[\text{Rb}(\text{H}_2\text{O})_6]^+$  e  $[\text{Cs}(\text{H}_2\text{O})_8]^+$ . Os iões dos metais alcalino-terrosos apresentam uma variação de labilidade de seis ordens de grandeza, sendo o  $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  o menos lábil e com a labilidade a aumentar na seguinte ordem:  $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ ,  $[\text{Sr}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$  e  $[\text{Ba}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ . A elevada densidade de carga do  $\text{Al}^{3+}$  faz com que a labilidade do  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  caia na zona intermédia da Figura 1.6.

Os iões dos metais de transição são hexa-coordenados (com excepção para os aqua complexos  $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ,  $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  e  $[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_7]^{2+}$ ) [131, 132] e variam entre si em quase 20 ordens de grandeza na labilidade, já que o efeito das orbitais *d* incompletas se sobrepõe à influência da densidade de carga [126-128].

A característica ocupação das orbitais *f* dos iões lantanídeos trivalentes ( $\text{Ln}^{3+}$ ) tem um efeito quase negligenciável na sua labilidade, a qual apenas varia em duas ordens de grandeza dentro desta classe, sendo principalmente dominada pelo elevado raio iónico, o que faz com que a labilidade diminua ao longo do período [133-135]. Este grupo de iões apresenta normalmente entre 8 a 9 moléculas de água coordenadas.

Os mecanismos de substituição de moléculas de água podem ser classificados segundo três diferentes categorias [136]: associativo (“A”), no qual é detectado um intermediário no aumento do número de coordenação; dissociativo (“D”), no qual é detectado um intermediário na diminuição do número de coordenação; e de troca interna (“I”), no qual nenhum intermediário é cineticamente detectado. Dentro do tipo de mecanismo “I”, podemos ainda distinguir duas categorias: aquelas com um modo de activação associativo (“I<sub>a</sub>”) e as de modo de activação dissociativo (“I<sub>d</sub>”). No primeiro caso a velocidade da reacção é sensível à natureza do grupo de entrada, enquanto no segundo já não há esta sensibilidade. Todos os mecanismos “A” são activados associativamente, enquanto os “D” são activados dissociativamente. Os mecanismos de

troca interna "I" possuem contínuos estados de transição onde a capacidade de ligação entre o ligando e o complexo pode ser significativa (mecanismo "I<sub>a</sub>") ou negligenciável (mecanismo "I<sub>d</sub>") e inversamente no que toca à quebra de ligação [104, 137]. No mecanismo "I<sub>a</sub>", tanto a molécula do solvente que entra como a que sai, estão consideravelmente ligadas ao ião metálico, no estado de transição. Inversamente, para um mecanismo "I<sub>d</sub>", existe uma ligação fraca entre o metal tanto com a molécula que entra como com a que sai. A atribuição do tipo de mecanismo da reacção é baseada na resposta da velocidade da reacção às variações de parâmetros químicos e físicos tais como a natureza ou a concentração do ligando, temperatura e pressão.

A variação da entalpia e entropia de activação da troca de moléculas de água de coordenação,  $\Delta H^*$  e  $\Delta S^*$ , respectivamente, pode ser obtida através do efeito da temperatura na velocidade da reacção [112]. As reacções do tipo "I<sub>d</sub>" têm tipicamente um valor de  $\Delta H^*$  mais elevado do que as do tipo "I<sub>a</sub>", e  $\Delta S^*$  é tipicamente positivo no caso das reacções "I<sub>d</sub>" e negativo nas "I<sub>a</sub>". Contudo, a contribuição deste dois parâmetros nas interacções que ocorrem na esfera de hidratação primária podem ser bastante incertas.

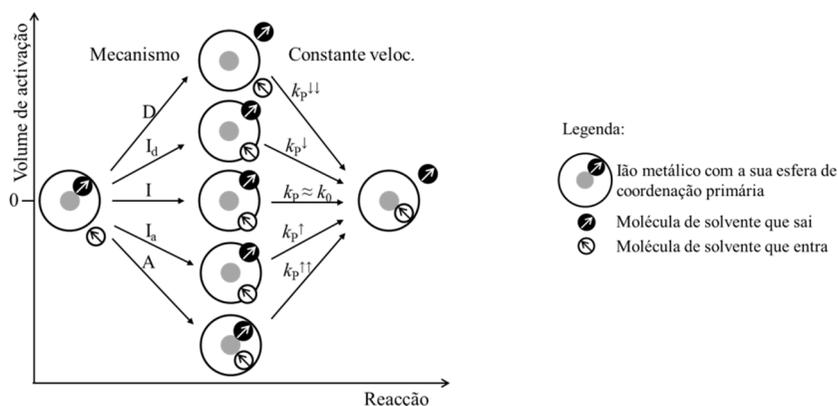
O efeito da pressão na constante de velocidade de troca permite calcular o volume de activação da troca de moléculas de água de coordenação ( $\Delta V^*$ ), o qual tem sido uma ferramenta muito utilizada na determinação experimental dos mecanismos de troca de solventes, devido à relação existente entre o valor algébrico de  $\Delta V^*$  e o tipo de mecanismo da reacção de troca [102, 137-139]. O volume de activação é definido como sendo a diferença entre os volumes parciais molares do estado de transição da reacção e dos reagentes, sendo que está directamente relacionado com a variação de pressão ( $P$ ) a uma temperatura constante ( $T$ ), segundo a Equação 1.24:

$$\left( \frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = -\frac{\Delta V^*}{RT} \quad (1.24)$$

onde  $R$  é a constante dos gases ideais. Uma solução aproximada da equação anterior é

$$\ln \left( \frac{k_p}{k_0} \right) = -\frac{\Delta V_0^* P}{RT} + \frac{\Delta \beta^* P^2}{2RT} \quad (1.25)$$

onde  $k_P$  e  $k_0$  são as constantes de velocidade à pressão  $P$  e  $0$ , respectivamente,  $\Delta V_0^*$  é o volume de activação a pressão zero, e  $\Delta\beta^*$  é o coeficiente de compressibilidade de activação.



**Figura 1.7:** Diferentes processos de troca de solvente e a sua relação com o volume de activação do estado de transição. Figura adaptada da referência [112].

Na Figura 1.7 podemos encontrar um esquema acerca dos diferentes tipos de mecanismos de troca, e a sua relação com a variação de pressão e o volume de activação. Nos mecanismos de troca “I<sub>d</sub>”, a aproximação ao estado de transição é caracterizada principalmente pela quebra de ligação, o que resulta num aumento de volume e a consequente diminuição na constante de velocidade,  $k_P$  (Equação 1.24). No processo de troca “I<sub>a</sub>”, a aproximação ao estado de transição é caracterizada principalmente pela formação de ligações, resultando numa diminuição do volume e um aumento de  $k_P$ . Um volume de activação positivo sugere assim um processo dissociativo, e um valor negativo deste parâmetro sugere um processo associativo [112, 140]. Devemos enfatizar, contudo, que não existe nenhum modelo teórico aglutinador que indique inequivocamente o mecanismo, com base numa conjugação dos valores da entalpia, entropia e volume de activação [115]. Outros parâmetros tais como a geometria e o número de hidratação dos iões são também factores importantes para a discussão do mecanismo da reacção de troca [115]. Na Tabela 1.5, são apresentados os valores de  $k$ ,  $\Delta H^*$ ,  $\Delta S^*$  e  $\Delta V^*$ , e os respectivos mecanismos para as reacções de troca de moléculas de água da esfera de coordenação dos iões hidratados utilizados neste trabalho.

**Tabela 1.5:** Constante de velocidade ( $k$ ) a 298 K e parâmetros de activação na troca de moléculas de água, para os iões em estudo. Unidades:  $k$ ,  $s^{-1}$ ;  $\Delta H^*$ ,  $kJ\ mol^{-1}$ ;  $\Delta S^*$ ,  $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$ ;  $\Delta V^*$ ,  $cm^3\ mol^{-1}$ .

$[M(H_2O)_n]^{3+}$	$k$	$\Delta H^*$	$\Delta S^*$	$\Delta V^*$	Mecanismo	Ref.
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	1.29	84.7	41.6	5.7	$I_d$	[112]
$[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	$3.1 \times 10^4$	36.4	-36.4	-	-	
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$2.4 \times 10^{-6}$	108.6	11.6	-9.6	$I_a$	[112]
a) $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$	$7.8 \times 10^9$	21.3	16.2			
$[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$	$1.8 \times 10^{-4}$	111.0	55.6	2.7	I	
$[Gd(H_2O)_8]^{3+}$	$8.3 \times 10^8$	14.9	-24.1	-3.3	$I_a$	[112]
$[La(H_2O)_9]^{3+}$	$2.0 \times 10^7$	-	-	-	$I_d$	[140, 141]
$[Ca(H_2O)_8]^{2+}$	$10^8$	-	-	-	-	[142]
$[Pb(H_2O)_6]^{2+}$	$7.5 \times 10^9$	-	-	-	-	[143]

a) dados relativos à esfera de hidratação secundária

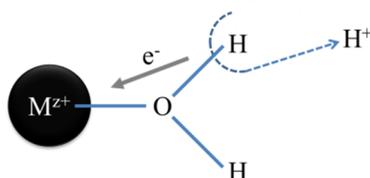
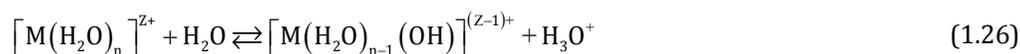
De acordo com os valores de  $k$  apresentados na Tabela 1.5, podemos desde logo identificar o ião  $Cr^{3+}$  como sendo o mais inerte, em relação à reacção de substituição. Este ião interactua tão fortemente com as moléculas de água da sua esfera de hidratação primária que até as moléculas da segunda esfera de hidratação sofrem um efeito de ligação relativamente forte. Confirmando também esta forte interacção do ião  $Cr^{3+}$  com as moléculas de água coordenadas, está o baixo valor de  $k$  mesmo após ocorrer a desprotonação de uma molécula de água do complexo  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  para formar  $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ . O valor do volume de activação negativo do mecanismo de troca do complexo  $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$  sugere que a reacção de substituição ocorra de forma associativa ( $I_a$ ). A labilidade aumenta quando analisamos os valores do ião  $Al^{3+}$ , o qual apresenta um valor de  $k$  substancialmente superior ao do  $Cr^{3+}$ , 1.29 e  $2.4 \times 10^{-6}\ s^{-1}$ , respectivamente. Inclusive a labilidade do complexo hidratado de  $Al^{3+}$  aumenta consideravelmente quando ocorre a desprotonação de uma molécula de água do complexo ( $3.1 \times 10^4\ s^{-1}$ ). De acordo com o valor do volume molar de activação (+5.7  $cm^3\ mol^{-1}$ ), o processo de troca no complexo  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  segue um mecanismo dissociativo ( $I_d$ ).

Os restantes iões ( $Gd^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ ) apresentam valores de  $k$  entre  $10^7$ - $10^9\ s^{-1}$ , evidenciando a elevada labilidade de todos eles em relação à substituição. Os mecanismos de troca para o  $Gd^{3+}$  e  $La^{3+}$  podem ser classificados como  $I_a$  e  $I_d$ ,

respectivamente. Para os iões divalentes não foi possível encontrar dados conclusivos relativamente aos parâmetros de troca, nem à classificação do mecanismo.

### 1.2.5 Hidrólise

De uma forma geral, um ião metálico ( $M^{z+}$ ) em solução aquosa tende a comportar-se como um ácido (Equação 1.26). Este comportamento pode ser atribuído, embora de forma simplista, ao deslocamento electrónico ocorrido na molécula de água em sequência da carga positiva do ião metálico, facilitando a perda de um protão numa água de coordenação (Figura 1.8). Este comportamento pode inclusive ser observado em solventes não aquosos, desde que as moléculas do solvente em questão contenham protões ionizáveis.



**Figura 1.8:** Representação esquemática da desprotonação de um aquo-catião metálico.

A determinação das constantes de equilíbrio que caracterizam a hidrólise dos catiões metálicos hidratados foi iniciada em 1964, quando Sillen começou os seus estudos sistemáticos, recorrendo a medidas de fem, a uma determinada força iónica e para uma determinada gama de concentrações das espécies envolvidas [144].

As propriedades ácidas dos iões metálicos em solução são caracterizadas quantitativamente por uma variedade de constantes de equilíbrio inter-relacionadas. As maiores compilações detalhadas de informação acerca do carácter ácido dos aquo-catiões [145, 146] apresentam a informação como logaritmos de base 10 de  $K_1^*$ , em que, considerando a Equação 1.26,  $K_1^*$  pode ser definido como

$$K_1^* = \frac{[M(H_2O)_{n-1}(OH)^{z-1}][H_3O^+]}{[M(H_2O)_n^{z+}]} \quad (1.26)$$

Podem ainda ser definidas equações análogas aplicadas às sucessivas constantes  $K_n^*$ , originadas pela perda do protão  $n$  do catião hidratado. Adicionalmente, as constantes de equilíbrio  $\beta_n$  relativas à perda total de  $n$  protões do catião hidratado estão relacionadas com as sucessivas constantes  $K_1^*$  até  $K_n^*$  através da seguinte expressão:

$$\beta_n = \prod_{i=0}^n K_i^* \quad (1.27)$$

As constantes de equilíbrio relativas à hidrólise dos catiões metálicos em solução podem ser determinadas recorrendo a técnicas que monitorizem as concentrações dos iões metálicos, dos hidroxocomplexos e dos protões solvatados [147]. Como algumas dessas técnicas podemos citar: espectroscopia de ultra-violeta, infravermelho e ressonância magnética nuclear, e condutibilidade eléctrica, medidas de fem ou métodos cinéticos [148].

Contudo, a determinação dos valores das constantes de hidrólise de forma precisa e exacta é normalmente bastante difícil de obter. Esta dificuldade ocorre devido ao facto de muitos dos catiões divalentes e todos os monovalentes serem ácidos muito fracos. No caso dos catiões de maior valência, +3 e +4, este factor já não é tão significativo, embora a dificuldade se mantenha devido à forte tendência destes catiões para formarem espécies diméricas e poliméricas. Apesar do problema da polimerização causar desvios na determinação de  $K_1^*$ , este problema afecta, mais significativamente, as constantes para  $n \geq 2$ . Além destas questões, a gama de pH à qual ocorre a formação dos produtos solúveis da hidrólise é também normalmente limitada pela precipitação de hidróxidos ou óxidos do catião metálico.

Intrinsecamente ligado à determinação das constantes de hidrólise encontra-se a força iónica, já que o valor das constantes de equilíbrio varia com esta propriedade. Normalmente os valores de  $pK_1^*$  são apresentados para uma determinada força iónica (geralmente em  $NaClO_4$  3M) ou para força iónica igual a zero (normalmente determinadas por extrapolação dos resultados experimentais). A própria natureza da substância utilizada no ajuste da força iónica influencia a determinação do valor de  $pK_1^*$ ,

podendo ocorrer discrepâncias consideráveis na sua determinação. Por exemplo no caso do  $Pb^{2+}$ , o  $pK_1^*$  é 7.9 em  $NaClO_4$  2M e 8.8 em  $NaNO_3$  2M [140].

Na Tabela 1.6 encontram-se sumariados os valores das primeiras constantes de hidrólise (sob a forma de  $pK_1^*$ ) dos catiões utilizados neste estudo, para uma força iónica estimada de zero, e para uma gama de concentrações entre 1 e 3M, ou até mesmo superior.

**Tabela 1.6:** Primeira constante de hidrólise,  $pK_1^*$ , para os catiões em meio aquoso, a 25 °C, utilizados neste estudo [140, 145, 146, 149-155].

	Metais bloco <i>sp</i>			Metal transição	Lantanídeos	
	<i>Ca</i> <sup>2+</sup>	<i>Pb</i> <sup>2+</sup>	<i>Al</i> <sup>3+</sup>	<i>Cr</i> <sup>3+</sup>	<i>La</i> <sup>3+</sup>	<i>Gd</i> <sup>3+</sup>
$pK_1^*$ (força iónica = 0)	12.6(±0.1)	7.2	5.0(±0.3)	3.7-4.0	-	-
$pK_1^*$ (força iónica > 0)	13.4	6.5-8.8	4.3-5.0	3.7-4.4	8.3-10.7	8.2-9.2

Fazendo uma análise das constantes de hidrólise de todos os iões metálicos da tabela periódica, podemos concluir que, de uma forma geral, aquelas dependem da carga do catião, sendo que um aumento da carga provoca um aumento da acidez do ião metálico. Apesar de existir uma relação para alguns catiões (*e.g.*, catiões do grupo II), entre o raio iónico e o seu carácter acidificante, normalmente o efeito da carga é o mais significativo. Contudo, outros factores terão de ser invocados para explicar o porquê de muitas das constantes de hidrólise não seguirem um comportamento que possa ser explicado apenas através da sua densidade de carga. Entre esses factores estão, por exemplo, o conceito de ácido ou base “dura” ou “macia”, as diferentes geometrias e correspondente simetria do catião hidratado ou o número de águas coordenadas [156-163]. No caso particular dos metais de transição, o campo cristalino é tido como bastante importante, mas o seu efeito é difícil de racionalizar visto a gama de valores reportados para os  $pK_s$  ser bastante larga. Também no caso dos lantanídeos é difícil encontrar um padrão, já que existe uma grande discrepância entre os valores encontrados na bibliografia. Por exemplo, os valores de  $pK_1^*$  apresentados para o  $La^{3+}$  variam desde 8.3 a 10.7 (ver Tabela 1.6). Verifica-se também que os produtos resultantes de reacções de hidrólise de diferentes iões metálicos não são totalmente consensuais e objectivos. Além disso, em determinados casos, as reivindicações para a existência de várias espécies não

são concordantes e ainda não foi possível identificar um padrão que permita compreender totalmente o comportamento das diferentes espécies.

Apesar da dificuldade que envolve a determinação das constantes de hidrólise, especialmente devido à elevada probabilidade de ocorrer a formação de espécies polinucleares a elevados pH's, é possível encontrar na literatura valores de  $pK_1^*$ ,  $pK_2^*$ ...  $pK_n^*$ , para alguns catiões em solução aquosa. É o caso, por exemplo, do  $Cr^{3+}$ , para o qual são apresentados valores de  $pK_2^*$  entre 5.6 e 6.2 e um valor de  $pK_3^*$  de 6.2 [145, 146, 152]. No caso do alumínio, foi identificada em solução a presença de espécies polinucleares como produtos da hidrólise, tais como  $Al_2(OH)_2^{4+}$ ,  $Al_3(OH)_4^{5+}$  ou  $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$  [148]. Apesar de existirem exceções ( $Hg^{2+}$ ,  $In^{3+}$  e  $Cd^{2+}$ ), geralmente as constantes de hidrólise para a perda de um segundo hidrogênio de um catião é entre 10 a 100 vezes inferior à constante que descreve a perda do primeiro hidrogênio.

As reacções de hidrólise ocorrem para praticamente todos os catiões metálicos e afectam profundamente a sua química nas razões mais fundamentais, sendo este processo determinante na identificação em solução, sob determinadas condições, da espécie do ião metálico, carga e estabilidade. Apesar de todas as dificuldades inerentes ao estudo da hidrólise dos iões metálicos, o conhecimento desses dados contribui para o conhecimento da espécie do ião, hidrolisada ou não, que estará em solução para um determinado pH.

### 1.2.6 Relevância dos metais em estudo

O alumínio é o elemento metálico mais abundante na crosta terrestre, sendo possível encontrar este metal em vários silicatos, ou mesmo envolvido num elevado número de processos naturais. Por exemplo, há evidências que o ião deste metal seja responsável por interferências neurológicas, como as que ocorrem na doença de Alzheimer [164]. O alumínio está também envolvido no processo de acidificação das águas naturais sendo, por isso, usado para concluir sobre a existência, ou não, de actividade antrópica. O alumínio no seu estado sólido, é geralmente utilizado em processos industriais devido à sua baixa densidade, resistência à corrosão, excelentes propriedades de condutibilidade eléctrica e ductilidade. As suas ligas são amplamente utilizadas em muitas aplicações de engenharia ou tecnologia científica, como por exemplo no sector aeroespacial, na produção de avançados reactores nucleares, em

revestimento de superfícies, baterias, etc. Devido às suas inúmeras aplicações, o comportamento do alumínio e das suas ligas é extensivamente estudado em diferentes sistemas [22, 29, 165].

O crómio é o sétimo elemento mais abundante na terra e o vigésimo primeiro elemento mais abundante nas rochas [166]. É um contaminante comumente encontrado nos recursos hídricos superficiais e em águas subterrâneas, devido à utilização desde metal em várias actividades industriais, tais como a preservação da madeira, tingimento têxtil, curtimento do couro, e tratamentos de superfícies [167, 168]. O crómio trivalente (Cr(III)) pode ser encontrado em águas naturais, sob a sua forma hidrolisada  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$  e complexado, ou mesmo adsorvido em material coloidal [169]. É também, em concentrações residuais, um micronutriente essencial para o mundo animal, e combinado com várias enzimas participa na transformação de proteínas, açúcares e gorduras [170]. A forma hexavalente de crómio (Cr(VI)) é bastante mais tóxica do que o crómio trivalente e está presente em águas residuais sob a forma de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ). Esta forma hexavalente é também conhecida por ser cancerígena, mutagénica e induzir a dermatite [34-36, 171].

Uma das principais razões para a utilização destes dois iões metálicos,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , tem a ver com a sua relevante utilização e incidência em vários processos industriais, biológicos e ambientais, como vimos nos parágrafos anteriores. No entanto, para além disso, estes dois iões metálicos foram escolhidos por apresentarem semelhantes valores de raio iónico [172], número de hidratação primário [115, 173-175] e secundário [115, 174, 175], entalpia de hidratação [176], energia de Gibbs [177] e a constante de dissociação da água coordenada [148] mas valores díspares de  $k$  (constante de velocidade de troca de moléculas de água – Tabela 1.5). Desta forma são os candidatos ideais para estudar o efeito da esfera de hidratação primária em reacções com, por exemplo, surfactantes aniónicos.

Em contraste com estes dois metais, que têm um número de coordenação primário de 6, os lantanídeos trivalentes apresentam geralmente entre 8 a 9 moléculas de água coordenadas e, como já referido, são cineticamente mais lábeis. Os lantanídeos são particularmente interessantes, uma vez que formam um grupo coerente com uma química estrutural semelhante, mas com uma grande variedade de propriedades físicas bastante úteis, incluindo propriedades luminescentes e magnéticas. Os lantanídeos têm sido extensivamente utilizados como sondas luminescentes [178-181] na investigação

das zonas de interacção entre os metais e materiais biológicos [25, 182-184], como também em estudos de associação de surfactantes em solução [185, 186]. Adicionalmente, têm sido utilizados para estudar os efeitos do campo magnético na recombinação de radicais [187], na polimerização foto-induzida [188], e nas ciências dos materiais devido, por exemplo, ao mesomorfismo dos sais de lantanídeos com moléculas aniónicas anfífilas [189-191]. Os iões lantanídeos, lantânio e o gadolínio, possuem propriedades magnéticas e luminescentes, respectivamente, que possibilitam a sua utilização em técnicas experimentais que evidenciam essas características. Uma das principais utilizações do gadolínio é a sua aplicação como agente de contraste em diagnóstico não invasivo de patologias em tecidos por imagiologia de ressonância magnética nuclear [192-194], já que a complexação deste ião por ligandos multidentados faz com que exista uma diminuição da sua labilidade em comparação com o gadolínio livre em solução [195]. Os agentes de contraste provocam um relaxamento dos prótons da água através das interacções dipolo-dipolo entre os electrões desemparelhados do  $Gd^{3+}$  e os prótons da água extracelular, de modo que estes podem ser distinguidos de uma forma mais eficaz dos prótons da zona intracelular, aumentando assim a resolução da imagem. É contudo importante que os complexos de  $Gd^{3+}$  utilizados na imagiologia de ressonância magnética sejam bastante estáveis, de forma a minimizar a toxicidade do  $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$ . Uma das razões para a elevada toxicidade do  $Gd^{3+}$  em sistemas biológicos, está associada à semelhança entre o seu raio iónico e o do  $Ca^{2+}$ . O  $Gd^{3+}$  pode competir com o  $Ca^{2+}$  em todos os sistemas biológicos que necessitam do  $Ca^{2+}$  para um correcto funcionamento e, ocorrendo essa competição, o ião trivalente irá ligar-se com maior afinidade. Quando o cálcio está ligado a uma determinada enzima, o lantanídeo usualmente provoca a sua substituição, alterando assim a cinética do processo biológico catalisado pela enzima [196]. Dentro da série dos lantanídeos, a química do lantânio em solução serve como uma importante referência. Este é o maior dos iões lantanídeos e exhibe, por exemplo, propriedades químicas semelhantes ao actínio ( $Ac^{3+}$ ), o qual é um elemento radioactivo. O lantânio tem também um papel importante na área ambiental [197] e médica, onde o carbonato de lantânio é utilizado como medicamento (Fosrenol, Shire Pharmaceuticals) para absorver o excesso de fosfato em casos de insuficiência renal terminal [198]. A primeira aplicação industrial deste metal foi efectuada na produção de mantas de candeieiros a gás [199]. Hoje em dia é utilizado, por exemplo, na produção de lentes com elevada refração e baixa dispersão, possibilitando aplicações no

campo da óptico-electrónica [200] e da catálise [201], passando inclusive pela sua incorporação nas mais recentes baterias de automóveis híbridos [202, 203].

A importância e utilização do cálcio é amplamente conhecida, sendo este metal o quinto mais abundante na crosta terrestre, e o  $\text{CaCO}_3$  um dos compostos terrestres mais comuns. O cálcio é muito importante do ponto de vista biológico, sendo essencial para os ossos, dentes e conchas de vários animais, estando presente na maioria das vezes na forma de fosfato de cálcio insolúvel,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Além de seu papel biológico, a presença de cálcio é generalizada, tanto na natureza como na indústria. O  $\text{CaO}$  (cal viva) tem muitas aplicações comerciais importantes, incluindo o tratamento de água potável e a produção e purificação de ferro e chumbo. O carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), mais conhecido como calcário, é um dos compostos de cálcio mais utilizados, o qual sendo uma base fraca é também usado como um antiácido. Outros compostos de cálcio bastante comuns são os silicatos de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  e  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), os quais são ingredientes importantes do cimento. O interesse do estudo da interacção entre este ião metálico divalente e surfactantes, é uma consequência da presença daqueles em águas duras, o que provoca a precipitação dos surfactantes aniónicos, deixando estes de estarem disponíveis para as funções requeridas. Este é um problema relevante na indústria da detergência [30, 204, 205]. Se no caso da utilização dos detergentes é importante que não ocorra precipitação, para processos como, por exemplo, a recuperação de surfactantes ou a extracção de metais, já interessará que esta separação de fases ocorra. Em ambas as situações o estudo da interacção metal:surfactante será importantíssimo.

O outro metal divalente considerado neste trabalho, o chumbo, está de certa forma mais ligado à aplicação ambiental, visto ser um metal pesado. A presença de chumbo em sistemas biológicos pode provocar lesões no sistema nervoso central, rins, fígado e sistema reprodutor, nos processos biológicos básicos e nas funções cerebrais. Os sintomas de uma intoxicação deste metal são: anemia, insónia, dor de cabeça, irritabilidade, tonturas, fraqueza dos músculos, alucinação e danos renais [206]. A poluição por metais pesados perigosos das águas residuais é um dos problemas ambientais mais importantes nos dias de hoje [27]. Com o rápido desenvolvimento de indústrias como o tratamento de superfícies, extracção de minério, fertilizantes, curtumes, baterias, papel e pesticidas, etc., as águas residuais destas indústrias são, de forma directa ou não, descarregadas no meio ambiente [207]. Os métodos mais estudados para a eliminação de metais pesados (tais como zinco, cobre, níquel, mercúrio,

cádmio e particularmente o chumbo), com vista ao tratamento de efluentes, são a troca iónica, adsorção e filtração por membranas [208-215]. Todos estes processos de tratamento de águas residuais poderão ser otimizados através de um maior conhecimento das interacções entre os metais e os compostos utilizados na sua remoção.

Fica assim bem patente que todos estes metais apresentam uma elevada importância em vários campos de aplicação, o que atesta da relevância do presente estudo.

## 1.3 Sistemas Ião Metálico:Surfactante

Nos subcapítulos 1.1 e 1.2 foram apresentadas as características estruturais e as propriedades dos surfactantes e iões metálicos, em solução aquosa. Interessa agora, neste subcapítulo, verificar para que tipo de sistemas será importante conhecer o mecanismo de interacção e qual a aplicabilidade dos possíveis produtos dessa interacção. É assim efectuada, nas secções seguintes, uma breve introdução à temática da interacção ião metálico:surfactante, onde são indicados alguns processos para os quais essas interacções têm relevância.

### 1.3.1 Importância do estudo das interacções metal:surfactante

As interacções metal:surfactante têm sido amplamente investigadas, demonstrando-se que essas interacções dependem da natureza e concentração desses dois elementos, mas também das condições experimentais (pH, temperatura, etc.) [16, 216-220]. Vários métodos têm sido utilizados no estudo das interacções entre catiões e surfactantes; dentre os mais representativos podemos citar: tensão superficial [221-223], condutibilidade eléctrica [16, 218, 224], potenciometria [225, 226], espectroscopia de ressonância magnética nuclear [227, 228] e de spin electrónico [229], medidas de auto-difusão [230], ultrafiltração [231], elipsometria [223] e supressão de fluorescência resolvida no tempo [232].

A compreensão e o conhecimento das interacções entre iões metálicos e surfactantes, em solução aquosa, é de considerável importância teórica e prática [7, 233, 234]. Como vimos no subcapítulo 1.1, o comportamento em solução aquosa dos

surfactantes iónicos é significativamente influenciado pela presença de electrólitos, podendo mesmo essa presença induzir a formação de agregados insolúveis em meio aquoso [7]. Para além disso, as propriedades de micelização dos surfactantes iónicos, tais como a concentração micelar crítica, grau de dissociação dos contra-íões da micela e forma da micela, são dependentes da presença e do tipo de electrólito em solução [7]. De uma forma particular, a presença de íões trivalentes, tais como o  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ , pode induzir a formação de micelas cilíndricas [235, 236], como consequência de uma forte tendência de interacção dos íões à superfície das micelas do surfactante aniónico [237-239]. Essa forte tendência de interacção é utilizada, por exemplo, na extracção e recuperação de catiões trivalentes em solução aquosa [240-242].

Embora existam estudos antigos destes sistemas metal:surfactante [243-247], não existe muita informação acerca da formação e estrutura dos agregados resultantes, o que dificulta o desenvolvimento de modelos desses sistemas em solução. Contudo, é possível encontrar um considerável número de publicações que dedicam especial atenção à formação de complexos insolúveis, baseados em íões metálicos, em solução aquosa [30, 205, 248-252]. Alguns surfactantes aniónicos tendem a precipitar na presença de catiões como, por exemplo,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e outras moléculas carregadas positivamente, tais como surfactantes catiónicos e polímeros [30, 205, 248-252]. Essa precipitação dos surfactantes pode ser desejável em várias aplicações, tais como a recuperação de íões metálicos ou surfactantes, mas é extremamente prejudicial noutras aplicações, devido à perda da actividade do surfactante [204].

Os sistemas coloidais envolvendo íões metálicos multivalentes têm aplicações em diversas áreas, tais como a detergência [7], tratamento de águas residuais [253, 254], formação de géis e desenvolvimento de espessantes e dispersantes [243, 255], catálise [256, 257], química analítica [258], recuperação de íões metálicos [165] e agentes de contraste para imagiologia de ressonância magnética [259]. Estes sistemas apresentam elevado potencial na ciência dos materiais, incluindo na área da síntese de materiais mesoporosos [260, 261], produção de vidros contendo lantanídeos com interessantes propriedades ópticas [181, 262], preparação de nanopartículas [263], e formação de redes metalo-orgânicas (*MOFs*) [264]. Todas estas aplicações estão directamente relacionadas com o efeito dos íões metálicos nas diferentes formas, monomérica ou micelar, do surfactante.

Um melhor conhecimento dos factores responsáveis pelas interacções entre os iões metálicos e os surfactantes, poderá ajudar à compreensão de outros sistemas onde as ligações com metais também ocorram e sejam importantes. É, por exemplo, o caso das interacções que ocorrem entre metais trivalentes e polielectrólitos, nas quais a ligação entre estas duas espécies é fulcral para a caracterização e estrutura de inúmeros sistemas biológicos, tais como a síntese e hidrólise dos ácidos nucleicos (*DNA* e *RNA*) [184], a identificação de sequências de oligonucleótidos [265] ou a toxicidade e outros factores fisiológicos [266].

### 1.3.2 Produtos da interacção

Como referido na secção anterior, a adição de sais de iões metálicos multivalentes a soluções aquosas de determinados surfactantes aniónicos provoca, por vezes, a formação de um precipitado, devido à formação de complexos constituídos pelo catião e o respectivo anião do surfactante. Este tipo de material é frequentemente citado na literatura como catalisadores combinados ácido de Lewis-surfactante, os quais possuem, só por si, aplicações específicas consoante o tipo de metal e surfactante utilizado [267-269]. Estes tipos de materiais, compostos por um centro metálico combinado com moléculas de surfactante, são capazes de realizar reacções orgânicas em água, e têm sido utilizados como poderosos catalisadores de diversos tipos de reacções, tais como: condensação de aldol, abertura regio-selectiva do anel, adição de Michael, Diels-Alder, e transesterificações [267, 269-272]. A síntese de dodecil sulfatos de metal, tais como o  $\text{Cu}(\text{DS})_2$  e o  $\text{Zn}(\text{DS})_2$ , foi inicialmente apresentada por Mutuura *et al.*, através da adição de SDS a uma solução contendo nitrato ou cloreto de metal [273-275]. Firouzabadi *et al.* sintetizaram pela primeira vez o tris(dodecil sulfato) de alumínio tri-hidratado ( $\text{Al}(\text{DS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) e investigaram a sua aplicação na adição de Michael em meio aquoso, e à temperatura ambiente. Neste estudo foi descoberto que a actividade catalítica do  $\text{Al}(\text{DS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  era superior à do  $\text{Sc}(\text{DS})_3$  [276], anteriormente sintetizado. O  $\text{Al}(\text{DS})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  foi também aplicado eficientemente como catalisador na conversão de epóxidos em tiranas, em meio aquoso, com rendimentos excelentes [267].

O desenvolvimento e utilização de novos catalisadores baseados em ácidos de Lewis está a aumentar consideravelmente devido à imposição em determinados processos industriais de rigorosos regulamentos ambientais, já que estes catalisadores

contribuem para que reacções químicas importantes ocorram como processos mais “amigos” do ambiente. Quando são utilizados catalisadores convencionais, é muitas vezes necessária uma etapa adicional para remover adutos ácido-base formados entre os produtos e o catalisador, cujo processo normalmente leva à degradação e produção de resíduos químicos [270, 277]. Já os denominados catalisadores de ácidos de Lewis “verdes”, não são corrosivos, não requerem um passo de neutralização para a separação, são mais selectivos e podem ser reutilizados [277].

De uma forma também particular, os carboxilatos de iões metálicos, também conhecidos por sabões metálicos, são um importante grupo de compostos, que encontram aplicações como emulsionantes, secadores para tintas, espessantes, agentes dispersantes [278-281]. São também utilizados em processos de extracção de solventes [282], e podem encontrar interessantes aplicações em *MOFs* [283, 284]. Além disso, e como vimos no subcapítulo 1.2.5, os iões metálicos em solução aquosa são susceptíveis de hidrolisar [148] originando, em conjunto com os surfactantes carboxilatos, comportamentos de fase bastante ricos, abrindo a possibilidade de utilização destes compostos em novos materiais com funcionalidades inovadoras [262, 285].

Ao longo deste subcapítulo 1.3, podemos constatar que existem bastantes áreas e processos onde são utilizados, conjuntamente, metais e surfactantes, para os quais uma compreensão mais profunda dos mecanismos de interacção poderá contribuir para o desenvolvimento dos sistemas em questão. O conhecimento mais profundo da estrutura das soluções onde coabitam estes compostos poderá ser bastante importante para as actuais e futuras aplicações práticas e fundamentais.



# 2.

## **Materiais e métodos**

Neste capítulo pretende-se descrever os materiais e técnicas experimentais com os métodos inerentes, utilizados no estudo dos diferentes sistemas. Não obstante, e sempre que se julgue pertinente, serão apresentados no capítulo correspondente, os dados experimentais específicos a cada um dos sistemas.



## 2.1 Reagentes e Preparação de Soluções

Na preparação das soluções aquosas dos iões metálicos em estudo, foi utilizado nitrato de alumínio(III) nonahidratado (98.0%, Fluka), nitrato de crómio(III) nonahidratado (99%, Aldrich), nitrato de lantânio(III) hexahidratado (99.999%, Aldrich), perclorato de gadolínio(III) 40 wt% (solução aquosa, Aldrich), nitrato de cálcio(II) tetrahidratado (extra puro, Riedel-de Haën) e nitrato de chumbo(II) tetrahidratado (98%, Panreac).

Os surfactantes aniónicos utilizados: dodecil sulfato de sódio ( $\geq 98\%$ ), octanoato de sódio (99 %), decanoato de sódio (98 %) e dodecanoato de sódio (99-100 %), foram adquiridos à Sigma.

Todos estes reagentes foram utilizados sem nenhuma purificação adicional, e todas as soluções foram preparadas utilizando água *Millipore-Q* ( $\kappa=(0.7-0.9)\times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$ ). O pH das soluções preparadas não foi ajustado, sendo o seu valor correspondente ao pH natural das mesmas, em contacto com a atmosfera da sala de trabalho, a qual é metodicamente controlada.

## 2.2 Métodos Electroquímicos

### 2.2.1 Condutibilidade eléctrica

A condutibilidade eléctrica tem demonstrado ser uma técnica muito útil para o estudo do efeito de electrólitos sobre as propriedades dos surfactantes numa vasta gama de concentrações, desde a zona pré até à zona pós-micelar [286, 287]. A credibilidade do uso desta técnica para a detecção de transições de fase, resultantes das interacções ião metálico/surfactante, é comprovada por outras técnicas como, por exemplo, fluorescência, RMN, turbidimetria, potenciometria [16, 219, 288, 289].

A resistência eléctrica das soluções em estudo foi medida através dum medidor automático LCR, modelo 4265 a 1 kHz, comercializado pela Wayne-Kerr, e uma célula de condutância de imersão com uma constante de  $0.1178 \text{ cm}^{-1}$  e uma incerteza de 0.02 % [290]. A constante da célula foi determinada recorrendo a medidas da resistência eléctrica de soluções de KCl (qualidade analítica, recristalizado e seco) utilizando o procedimento e dados descritos por Barthel *et al.* [291]. O controlo da temperatura foi efectuado recorrendo a um banho termostático da Thermo Scientific, modelo Phoenix II

B5, com uma incerteza de  $\pm 0.01$  °C, e todas as soluções utilizadas na análise condutimétrica foram preparadas nas 24 horas antecedentes à realização das medidas.

Numa experiência típica, 20 mL da solução de ião metálico foram colocados na célula de condutibilidade; de seguida foram realizadas adições sequenciais da solução de surfactante, recorrendo a uma micropipeta automática da Metrohm, modelo 765 Dosimate. A condutância específica das soluções foi medida após cada adição de surfactante e o valor obtido corresponde à média de três condutâncias iónicas (com uma incerteza inferior a 0.2%), determinadas recorrendo a um *software* desenvolvido no nosso grupo de investigação. A condutância eléctrica específica das soluções,  $\kappa$ , é calculada a partir da condutância específica experimental,  $\kappa_{\text{exp}}$ , e corrigida pela condutância específica da água,  $\kappa_0$ :  $\kappa = \kappa_{\text{exp}} - \kappa_0$ .

### 2.2.2 Potenciometria

Ao longo do trabalho foram realizadas mediadas de pH das soluções e utilizados três diferentes eléctrodos selectivos na determinação da concentração livre em solução de SDS,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  [292-294]. Todas as experiências potenciométricas foram realizadas recorrendo a um *pH Meter Radiometer PHM 240*. Numa experiência típica, foram adicionadas alíquotas da solução de surfactante a 20 mL de uma solução 1.0 mM de ião metálico. O potencial de eléctrodo foi registado após estabilização do sinal. Todas as medidas foram efectuadas a  $25.00(\pm 0.01)$  °C. Deve-se explicitar que em nenhum dos casos se fez o controlo de ajuste da força iónica, pois assim afectaria as propriedades das soluções de surfactantes; em qualquer dos casos, contudo, os potenciais de eléctrodo apresentam uma resposta que segue um formalismo nernsteniano, na gama de concentrações estudada.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um eléctrodo conjugado Ingold U457-K7 e as soluções utilizadas nestas experiências foram preparadas imediatamente antes da medição. Previamente a cada conjunto de experiências, procedeu-se à calibração do eléctrodo, utilizando tampões pH 4 e 7 (WTW).

A concentração de SDS foi determinada utilizando um eléctrodo selectivo de SDS (6.0507.130 Surfactrode Resistant, Metrohm) e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl (Ingold). Na determinação da concentração livre de iões divalentes foram utilizados dois eléctrodos selectivos: um eléctrodo de membrana selectivo de cálcio (Ca-ISE, Metrohm) e

um eléctrodo selectivo de chumbo (Pb500, WTW). Previamente a cada experiência, determinou-se a recta de calibração correspondente a cada sistema, utilizando para isso soluções padrão, para as quais é conhecida a concentração exacta do respectivo ião metálico divalente. Em ambos os casos foi ainda utilizado um eléctrodo de referência de Ag/AgCl da Metrohm.

## 2.3 Métodos Espectroscópicos

### 2.3.1 Turbidimetria e transmitância óptica

De forma a identificar a existência de uma nova fase nas soluções aquosas de ião metálico, após a adição de surfactante, foram utilizadas duas técnicas experimentais diferentes (turbidimetria e transmitância óptica), mas que se baseiam num mesmo princípio: a medida da dispersão de luz por uma solução [292-294]. Numa experiência típica, prepararam-se as amostras adicionando diferentes alíquotas da solução de surfactante, a 20 mL de uma solução 1.0 mM de ião metálico, a qual é deixada em agitação contínua, durante pelo menos 5 minutos, antes realizar a medição.

As medidas de turbidez foram realizadas utilizando um turbidímetro da WTW, modelo 355 IR. O turbidímetro foi calibrado imediatamente antes de cada experiência, utilizando para isso os tampões recomendados pela WTW. As medidas de transmitância óptica foram obtidas através dum espectrofotómetro de UV-VIS Shimadzu UV-2450, usando um comprimento de onda de absorção de 550 nm. Os valores experimentais apresentados são uma média de, pelo menos, três medidas independentes.

### 2.3.2 Luminescência

Nos sistemas onde são utilizados lantanídeos é possível aproveitar as suas propriedades fotoquímicas na caracterização dos sistemas ião metálico:surfactante [294, 295]. Neste caso, foram realizadas mediadas de fotoluminescência do  $Gd^{3+}$  e do  $Tb^{3+}$ . Embora este último não seja objecto principal do nosso estudo, foi utilizado como ião modelo, de modo a complementar o estudo dos sistemas onde estão envolvidos os iões lantanídeos.

Numa preparação de amostras típica para esta análise, foram adicionadas diferentes quantidades de surfactante a uma solução aquosa do íon lantanídeo. Todas as amostras são depois agitadas continuamente durante 6 horas e, após esse período, são deixadas em repouso durante mais 12 horas. Desta forma, e nas amostras onde ocorre floculação, é possível observar uma perfeita separação de fases. As amostras foram centrifugadas durante 15 minutos, após o que foi retirada uma alíquota da parte sobrenadante para análise.

Foram assim realizadas medidas de fotoluminescência em estado estacionário, utilizando um espectrofluorímetro Jobin-Yvon SPEX Fluorolog 3-22, numa configuração de ângulo recto. Os espectros de fotoluminescência foram corrigidos para o comprimento de onda de resposta do sistema. Os comprimentos de onda de excitação utilizados para o  $Gd^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  foram 273 e 377 nm, respectivamente. Os tempos de vida de luminescência do  $Tb^{3+}$  foram determinados utilizando como acessório um fosforímetro Spex 1934D, com comprimentos de onda de excitação e emissão a 377 e 542 nm, respectivamente. Os dados do decaimento de emissão foram ajustados recorrendo a uma função de decaimento exponencial de primeiro grau do *software* de análise de dados Origin 8.0.

### 2.3.3 Ressonância magnética nuclear

Neste trabalho foram realizados estudos de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{27}Al$  e  $^{139}La$ . Estas experiências permitiram estudar o ambiente químico no qual se encontram estes dois íons metálicos [294, 296, 297]. Todas as amostras foram preparadas por massa e utilizando como solvente  $D_2O$  (99.8 %). Em particular, a solução de  $La^{3+}$  foi preparada em  $D_2O$  20% (m/m). A preparação das amostras destes sistemas para RMN foi realizada de forma análoga à descrita na técnica de luminescência.

Os espectros de  $^{27}Al$  foram obtidos num espectrómetro de RMN Varian Unity-500 (a 130.2 MHz) utilizando como referência interna  $Al(NO_3)_3$  tamponizado a pH 2.0 ( $\delta = 0$ ). Foi utilizada tipicamente uma largura espectral de 8000 Hz, um tempo de aquisição de 0.5 s, um intervalo entre pulsos de 0.5 s e cerca de 5000 aquisições.

Os espectros de  $^{139}La$  foram obtidos utilizando o mesmo espectrómetro e sonda, a uma frequência de 70.6 MHz. Cada espectro é composto por 704 pontos, numa largura

espectral de 14000 Hz. A aplicação da transformada de Fourier aos dados experimentais foi precedida pela aplicação de *zero filling* e duma função de apodização Lorentziana de 50 Hz. Foi utilizada uma sequência de aquisição simples e uma média de 3800 aquisições.

### 2.3.4 Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

A espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica de análise química instrumental que faz uso de uma fonte de excitação de plasma de árgon a alta temperatura para produzir, numa amostra introduzida sob forma de neblina no centro do plasma, iões que são posteriormente separados de acordo com a sua razão massa/carga no espectrómetro de massa. Desta forma é possível determinar a concentração, com limites de detecção da ordem das partes por bilião, dos iões metálicos em solução [294, 298].

Numa experiência típica, foram adicionadas diferentes quantidades de surfactante (desde 0 até  $\approx 20$  mM) a uma solução aquosa 1.0 mM de ião metálico. Foram preparadas pelo menos vinte amostras nesta gama de concentrações do surfactante. Todas as amostras foram agitadas continuamente durante 6 horas. Após esse período foram deixadas em repouso durante mais 12 horas. Desta forma, e nas amostras onde ocorre floculação, é possível observar uma perfeita separação de fases. A alíquota para análise por ICP-MS, foi retirada da solução sobrenadante após todas as amostras terem sido centrifugadas durante 15 minutos. A amostra retirada para análise foi posteriormente colocada num tubo de polipropileno, ao qual se adicionou uma solução interna padrão de ítrio. Em seguida é efectuada a diluição da amostra utilizando uma solução aquosa de ácido nítrico 2% (w/w) (*purum p.a.*, Fluka), de forma a obter uma concentração analítica final de metal entre 10 e 30 ppb. Antes de cada conjunto de medidas, foi efectuada a calibração do aparelho utilizando uma solução padrão do respectivo ião metálico. A solução de ácido nítrico 2% (w/w) foi também utilizada como branco, e para efectuar a limpeza do equipamento após a medida da concentração mais elevada da solução padrão. Cada amostra foi injectada em triplicado e o valor final corresponde a uma média dos valores obtidos. A análise de ICP-MS foi efectuada utilizando um equipamento Agilent 7500i. Dados obtidos na Universidade de Burgos.

## 2.4 Caracterização Térmica e Espectroscópica

Como iremos constatar nos capítulos seguintes, como resultado da interação dos metais trivalentes e o SDS, ocorre a formação de um precipitado, obtido pela associação do catião metálico trivalente ( $M^{3+}$ ) com o anião dodecil sulfato ( $DS^-$ ). A caracterização térmica [294, 298, 299] e espectroscópica [293, 294, 296, 298] destes compostos irá auxiliar na compreensão do mecanismo de interação  $M^{3+}:DS^-$ .

### 2.4.1 Preparação e recolha do precipitado

A preparação e obtenção dos precipitados de dodecil sulfato de ião metálico trivalente -  $M(DS)_3$  - foi executada seguindo o procedimento análogo ao das outras técnicas experimentais utilizadas no estudo das interações  $M^{3+}:DS^-$ . A uma solução aquosa de ião metálico trivalente 1.0 mM, foi adicionada uma solução de SDS 0.1 M. Os volumes adicionados correspondem à zona de interação máxima, ou seja, para uma razão molar ( $r=[SDS]/[M^{3+}]$ ) igual a 4. Após a adição de SDS à solução de ião metálico, a turbidez aumenta imediatamente devida à formação dos complexos de dodecil sulfato de metal. Esta mistura foi deixada em agitação durante 6 horas e após esse período foi deixada em repouso durante mais 12 horas. O precipitado resultante foi então recolhido, centrifugado e liofilizado durante 24 horas.

Todos os complexos,  $Al(DS)_3$ ,  $Cr(DS)_3$ ,  $La(DS)_3$  e  $Gd(DS)_3$  foram preparados de forma análoga, utilizando para tal o sal correspondente a cada ião metálico em estudo. Os compostos obtidos foram posteriormente analisados recorrendo às técnicas que a seguir são descritas.

### 2.4.2 Caracterização espectroscópica

#### 2.4.2.1 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de  $^1H$  e  $^{13}C$  foram adquiridos em metanol deuterado (99.80%) num espectrómetro Varian 600 MHz (a 599.72 MHz para  $^1H$  e 150.80 MHz para  $^{13}C$ ), utilizando uma sonda de 5 mm. Os parâmetros de aquisição dos espectros de  $^1H$  incluem um pulso de radiofrequências de  $45^\circ$  e 32000 pontos, cobrindo uma largura espectral de 8000 Hz. No caso dos espectros de  $^{13}C$ , foram adquiridos 132000 pontos para resolver

uma largura espectral de 35000 Hz e um pulso de radiofrequências de 45°. Foi ainda utilizado um intervalo entre pulsos de 3 segundos de modo a permitir uma total relaxação dos carbonos alifáticos.

#### *2.4.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridos à temperatura ambiente no modo de transmissão, utilizando para tal um espectrómetro Nicolet 6700 FTIR da Thermo Scientific. Os espectros foram adquiridos entre 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  com uma média de 64 varrimentos e uma resolução espectral de 2  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram moídas, misturadas com KBr (Merck, qualidade espectroscópica e previamente seco a 110 °C) e prensadas em forma de pastilhas.

#### *2.4.2.3 Difracção de raios-X*

Os estudos estruturais dos complexos foram ainda realizados através da difracção de raios-X de pó, utilizando para tal um difractómetro Philips PW-170, operando com radiação Cu K $\alpha$  (50 kV, 40 mA,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) com ângulos  $2\theta$  no intervalo 20–70° e com uma resolução de 0.02°. Dados obtidos na Universidade do Minho.

### *2.4.3 Caracterização térmica*

#### *2.4.3.1 Termogravimetria*

As amostras para a análise termogravimétrica (TG) foram transferidas para cadinhos de platina abertos e analisadas recorrendo a um analisador termogravimétrico Q50 da TA Instruments, a uma velocidade de aquecimento de 10 °C  $\text{min}^{-1}$  utilizando azoto como gás de purga (40 mL  $\text{min}^{-1}$  e 60 mL  $\text{min}^{-1}$  na balança e câmara da amostra, respectivamente). Dados obtidos na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro.

#### *2.4.3.2 Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)*

Foi utilizado um calorímetro diferencial de varrimento da Perkin Elmer, modelo Pyris 1, equipado com banho de refrigeração ajustado a -25 °C, para determinar as

características térmicas dos complexos de ião metálico trivalente e dodecil sulfato. As amostras foram colocadas em cápsulas furadas de 50  $\mu\text{L}$ , tendo sido utilizada uma cápsula vazia como referência. As amostras foram estudadas utilizando como gás de purga azoto com fluxo 20 mL/min e uma velocidade de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$

#### *2.4.3.3 Termomicroscopia de luz polarizada (PLTM)*

Os complexos foram caracterizados por PLTM utilizando uma placa de aquecimento da Linkam, modelo DSC600, um microscópio Leica DMRB e uma câmara de vídeo Sony CCD-IRIS/RGB. Para a análise das imagens foi utilizado o programa Real Time Video Measurement System da Linkam. As imagens foram obtidas combinando o uso da luz polarizada e uma amplificação de 200x.

# 3.

## **Interacção entre iões metálicos trivalentes e SDS**

As interacções entre iões metálicos e sistemas coloidais são bastante importantes em vários processos químicos e biológicos [7]. Quando os iões metálicos, presentes nesses sistemas, possuem uma elevada valência, podem originar comportamentos de fase bastante complexos [285]. A condutibilidade eléctrica tem demonstrado ser uma técnica de importância singular na monitorização das modificações de estrutura de soluções electrolíticas, resultantes da variação de tamanho e forma dos electrólitos e/ou da sua carga efectiva, como consequência, por exemplo, do grau de dissociação de contra-iões [300]. Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais, obtidos por condutibilidade eléctrica, da investigação do efeito da presença de diferentes metais trivalentes em soluções de dodecil sulfato de sódio (SDS), nas zonas pré e pós-micelar. Os resultados obtidos permitem ainda realizar uma avaliação do efeito dos iões metálicos trivalentes nas propriedades termodinâmicas de micelização do surfactante. De um modo particular, o sistema  $Al^{3+}$ :SDS é ainda caracterizado recorrendo a técnicas experimentais complementares, permitindo obter maior informação acerca das interacções entre estas espécies.



## 3.1 Prelúdio Experimental

Os dados experimentais apresentados neste capítulo baseiam-se no estudo do efeito da presença de diferentes iões metálicos trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) no perfil condutimétrico de soluções aquosas de dodecil sulfato de sódio (SDS). Para tal foram preparadas soluções dos iões metálicos trivalentes, de concentração 0.50, 0.75 e 1.0 mM, às quais se adicionaram diferentes volumes de SDS, em solução aquosa 0.1 M. Estes sistemas foram estudados a diferentes temperaturas: 20, 25, 30, 35 e 40 °C. A investigação do mecanismo de interacção no sistema  $\text{Al}^{3+}$ :SDS é aprofundada recorrendo a medidas de pH, turbidez e espectroscopia de RMN de  $^{27}\text{Al}$ .

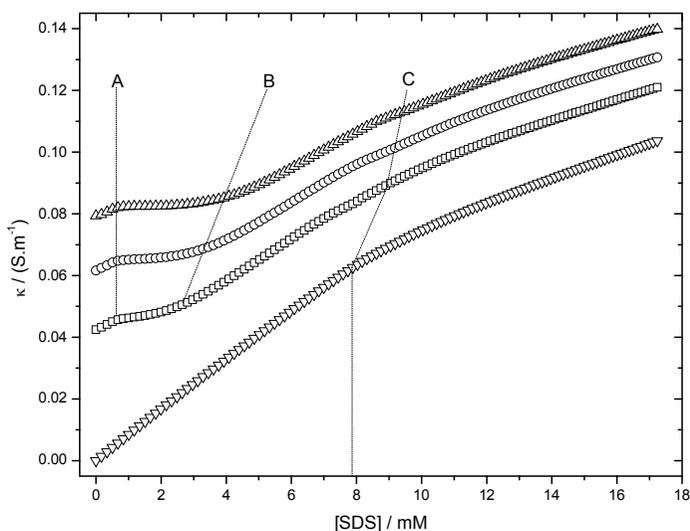
## 3.2 Resultados e Discussão

### 3.2.1 Efeito da presença de iões metálicos trivalentes na zona pré-micelar

Uma elevada valência dos catiões metálicos indica, desde logo, que estes poderão interactuar fortemente com aniões. A coexistência, em solução aquosa, de catiões de elevada valência e de surfactantes aniónicos resulta, potencialmente, em alterações significativas nas propriedades físico-químicas da solução resultante. De facto, o efeito da presença de sais de iões metálicos trivalentes em soluções de dodecil sulfato de sódio (SDS), origina uma alteração drástica na estrutura da solução, em particular na região pré-micelar. A Figura 3.1 apresenta o perfil condutimétrico característico de uma solução aquosa de SDS, na presença e ausência de um dos metais trivalentes em estudo. Neste caso, a representação refere-se ao efeito da concentração de  $\text{Gd}^{3+}$  no sistema  $\text{Gd}^{3+}$ :SDS. Este é ainda um exemplo representativo da variação da condutibilidade eléctrica de soluções de SDS e iões metálicos, tais como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ .

Considerando inicialmente apenas o efeito da concentração de SDS na condutância eléctrica da solução aquosa de surfactante (Figura 3.1), é possível identificar duas regiões de  $\kappa$  em função da [SDS], com comportamento linear embora com declives diferentes. O ponto de transição entre estas duas zonas de diferentes declives (linha C da Figura 3.1), é atribuído à concentração micelar crítica (*cmc*) do surfactante, indicando assim a concentração à qual ocorre a transição entre unímeros e micelas. O menor declive apresentado pelos valores da condutância eléctrica após esta transformação (zona pós-micelar) confirma a existência de menos espécies livres em solução, como

resultado da agregação dos unímeros em micelas. Na presença de iões metálicos trivalentes, a adição de SDS torna possível a detecção de mais dois pontos de transição (Figura 3.1 – linhas A e B), o que pode ser justificado pela ocorrência de várias modificações na estrutura da solução. O primeiro desses pontos corresponde à concentração de SDS para a qual ocorre uma forte interação entre o ião metálico trivalente ( $M^{3+}$ ) e o ião dodecil sulfato ( $DS^-$ ); após este ponto, e até uma concentração consideravelmente elevada de SDS (Figura 3.1– linha B), não se observa um aumento significativo da condutância eléctrica com o aumento da concentração do surfactante. Este comportamento condutimétrico da mistura é justificado pela formação de espécies carregadas de maior tamanho e/ou pelo colapso de carga das espécies iónicas. Ambas as hipóteses vão ao encontro da formação de agregados envolvendo  $M^{3+}$  e  $DS^-$ .

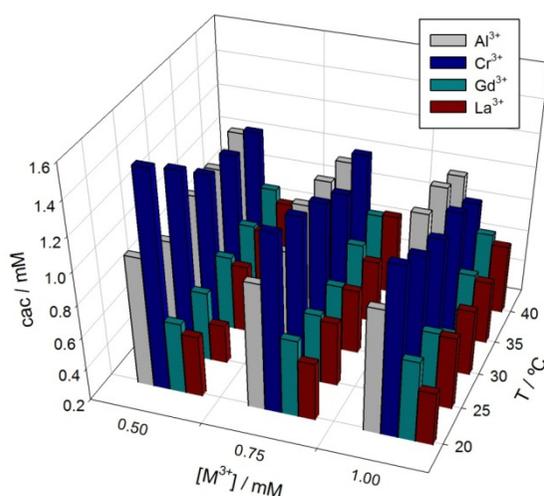


**Figura 3.1:** Efeito da presença de iões  $Gd^{3+}$  na condutância específica de soluções aquosas de SDS, para uma concentração inicial de ião metálico igual a 0.0 ( $\nabla$ ), 0.5 mM ( $\square$ ), 0.75 mM ( $\circ$ ) e 1.0 mM ( $\Delta$ ), a 25 °C. As linhas indicam os seguintes pontos de transição: A – concentração de agregação crítica ( $cac$ ); B – concentração de interacção máxima ( $cim$ ); e C – concentração micelar crítica aparente ( $cmc^{ap}$ ).

Segundo o mecanismo descrito é expectável que assim que todo o ião metálico for consumido pelo SDS, no processo de agregação, a condutibilidade eléctrica da solução seja predominantemente dominada pelo SDS. A presença de um segundo ponto de transição (Figura 3.1 – linha B) seguida duma  $d\kappa/d[SDS]$  semelhante ao observado para

soluções aquosas de SDS, confirma o mecanismo proposto. A concentração de SDS à qual todo o ião metálico em solução é consumido pode ser definida como uma concentração de interação máxima (*cim*). Os valores da concentração de agregação crítica e da concentração de interação máxima foram determinados recorrendo à segunda derivada de  $k$  em ordem à [SDS], uma vez que os pontos de transição correspondem a máximos e mínimos dessa função [301].

Na Figura 3.2 é apresentado o efeito da temperatura (20, 25, 30, 35 e 40 °C) e da concentração inicial de ião trivalente (0.5, 0.75 e 1.0 mM) na concentração de agregação, para os diferentes sistemas  $M^{3+}$ :SDS. O erro associado ao cálculo deste parâmetro é inferior a 7%. Apesar dos resultados sobre este tipo de sistemas serem escassos na literatura, os valores obtidos para o sistema  $La^{3+}$ :DS<sup>-</sup> (0.53-0.70 mM) são concordantes com valores anteriormente reportados por Bozic *et al.* (>0.22 mM) [302].



**Figura 3.2:** Concentração de agregação crítica (*cac*) do SDS em solução aquosa contendo diferentes sais de ião metálico trivalente ( $M^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, La^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ ), para diferentes concentrações,  $[M^{3+}]$ , e temperaturas,  $T$ .

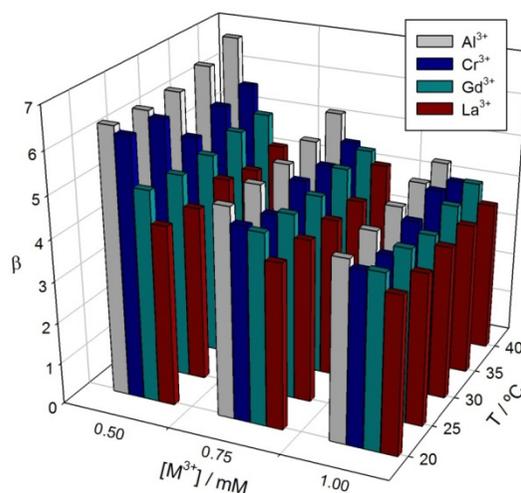
Analisando os dados da Figura 3.2, podemos observar que, genericamente, para as temperaturas inferiores, a concentração de agregação crítica diminui na seguinte ordem:  $Cr^{3+} > Al^{3+} > Gd^{3+} > La^{3+}$ . É também relevante o facto do início da agregação  $M^{3+}$ :DS<sup>-</sup> diminuir com o aumento da concentração inicial de ião trivalente, demonstrando assim a importância das interações electrostáticas, entre o catião metálico trivalente e os aniões dodecil sulfato, as quais deverão ser o principal factor responsável pela

formação dos agregados. Se assim for, e uma vez que a carga dos catiões é igual, deve ser possível estabelecer uma relação entre o raio de hidratação dos iões metálicos e a maior ou menor capacidade destes iões para induzir interacção. Os raios de hidratação dos iões metálicos trivalentes em estudo são iguais a 4.61, 4.75, 4.64 e 4.52 Å, para o  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ , respectivamente [116, 117]. Assim, com excepção do sistema  $\text{Cr}^{3+}:\text{DS}^-$ , um aumento da densidade de carga efectiva resulta numa diminuição da concentração de agregação crítica. Verifica-se também que o efeito do ião  $\text{La}^{3+}$  (o de menor raio de hidratação) na concentração de agregação crítica apresenta a menor dependência da temperatura e da concentração inicial de ião metálico. O comportamento aparentemente aleatório dos valores da concentração de agregação crítica para o sistema  $\text{Cr}^{3+}:\text{SDS}$ , em função da concentração inicial de ião metálico ou da temperatura, sugere que a formação dos agregados neste sistema não é apenas controlada por critérios de densidade de carga do ião metálico. Na secção 1.2, referiu-se que a troca das moléculas de água na esfera de hidratação do ião  $\text{Cr}^{3+}$  é muito lenta, como consequência da sua configuração electrónica. Especificando, as moléculas de água da esfera de hidratação primária do  $\text{Cr}^{3+}$  apresentam um tempo médio,  $t_{\text{H}_2\text{O}}$ , de cerca de  $1.2 \times 10^6$  s [112, 303], tornando-se praticamente inerte à substituição. Consequentemente, estas moléculas de água funcionam como um escudo à interacção electrostática entre o  $\text{Cr}^{3+}$  e o dodecil sulfato, o que justifica o elevado valor obtido para a *cac* comparativamente, por exemplo, aos valores obtidos para o  $\text{Al}^{3+}$ . Esta hipótese pode ser comprovada quando analisamos o efeito da temperatura para o sistema  $\text{Cr}^{3+}:\text{SDS}$ . No caso onde a troca lenta das moléculas de água seja um factor limitante, o aumento da temperatura do sistema deverá afectar significativamente a interacção ião metálico:surfactante, o que, de facto, ocorre para o sistema  $\text{Cr}^{3+}:\text{SDS}$  (ver Figura 3.2). Enquanto para todos os outros sistemas a *cac* é praticamente independente da temperatura, no caso da presença dos iões  $\text{Cr}^{3+}$ , a *cac* diminui de uma forma significativa com o aumento da temperatura, demonstrando que a quantidade de dodecil sulfato necessária para iniciar a interacção é menor para temperaturas mais elevadas, já que para estas temperaturas, a troca de moléculas de água torna-se mais rápida.

Na Figura 3.3 apresenta-se o efeito da temperatura e da concentração inicial de ião trivalente na razão de ligação ( $\beta$ ), para os diferentes sistemas. A razão de ligação permite obter informação acerca da estequiometria de associação entre os iões  $\text{M}^{3+}$  e o dodecil sulfato, necessários para a formação dos agregados, sendo definida como,

$$\beta = \frac{cim}{[M^{3+}]} \quad (3.1)$$

O erro associado à determinação deste parâmetro é inferior a 4%. Quando comparamos a razão de ligação dos complexos formados entre o dodecil sulfato e os diferentes catiões (Figura 3.3), observamos genericamente que, para cada temperatura, o valor de  $\beta$  diminui na seguinte ordem:  $Al^{3+} > Cr^{3+} > Gd^{3+} > La^{3+}$ , com os valores a variarem entre  $6.7(\pm 0.2)$  para  $[Al^{3+}] = 0.5 \text{ mM}$  a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ , e  $3.5(\pm 0.03)$  para  $[La^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$ , a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . A informação mais relevante que pode ser retirada da Figura 3.3 é que com o aumento da concentração inicial de  $M^{3+}$  e/ou da temperatura, os valores de  $\beta$  tornam-se semelhantes, isto é, há uma menor discriminação entre os iões metálicos.



**Figura 3.3:** Efeito da concentração inicial de ião metálico,  $[M^{3+}]$ , e da temperatura,  $T$ , na razão de ligação,  $\beta$ .

Através de uma análise nominal dos valores de  $\beta$ , podemos concluir também que os seus valores são maiores que 3, sendo que este valor seria o esperado no caso de uma simples interacção  $M^{3+}:DS^-$  por neutralização de carga. Os resultados relativos à organização estrutural do material obtido (Capítulo 4), indicam que os complexos formados estão dispostos segundo uma organização lamelar, a qual facilmente justifica os valores de  $\beta$ . Esta estruturação é bastante comum neste tipo de complexos ião metálico:surfactante, sendo também já identificada uma organização semelhante para

complexos de cadeia longa de cério [189] ou para carboxilatos de lantanídeos trivalentes [264].

### 3.2.2 Efeito dos íões trivalentes no processo de micelização do SDS

Como referido na secção anterior, a transição observada na Figura 3.1, linha C, corresponde ao início da micelização do dodecil sulfato de sódio. Este ponto pode ser determinado através da intercepção das rectas que se ajustam às regiões pré- e pós-micelar. A partir dos dados dessa figura podemos verificar que a micelização do SDS, na presença de íões  $M^{3+}$ , ocorre para concentrações de SDS superiores à *cmc* do surfactante em solução aquosa: 8.3 mM a 25 °C [219]. Este aparente aumento da *cmc*, devido à presença de íões  $M^{3+}$  em solução, não é termodinamicamente explicável. No entanto, com base no mecanismo de interacção entre o  $M^{3+}$  e o  $DS^-$ , a concentração micelar crítica do SDS, na presença de íões trivalentes, *cmc'*, deverá ser determinada tendo em conta a concentração de SDS necessária para a formação dos agregados; consequentemente o cálculo de *cmc'* pode ser efectuado como :  $cmc' = cmc^{ap} - cim$ . Recorrendo aos valores apresentados na Tabela 3.1 podemos observar que a presença de um ião metálico origina uma *cmc'* menor que a *cmc* do SDS [304]. Além da análise da *cmc'*, foi ainda avaliada a dependência do grau de dissociação dos contra-íões na micela ( $\alpha$ ) de SDS – o qual se apresenta como uma medida da carga efectiva da micela. Os valores de  $\alpha$  são determinados recorrendo à razão entre os declives das regiões pré- e pós-micelar do gráfico  $\kappa$  versus [SDS] [305].

Uma análise geral sobre os valores de *cmc'* e  $\alpha$  obtidos para os sistemas  $M^{3+}:DS^-$ , demonstra que estes dois diferentes parâmetros dependem do tipo e concentração inicial de electrólito, como também da temperatura. Apesar de na secção seguinte ser realizada uma análise mais detalhada sobre essa dependência, tendo como base funções termodinâmicas, é possível nesta fase destacar os pontos mais relevantes. O efeito da presença de  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  e  $Gd^{3+}$  na *cmc'* do SDS é similar; ou seja, a *cmc'* diminui com o aumento da concentração inicial de  $M^{3+}$  e é praticamente independente da temperatura. O efeito da concentração inicial destes íões na *cmc'* pode ser compreendido tendo como base o efeito da força iónica na *cmc* dos surfactantes iónicos [7, 9, 306]; já a independência da *cmc'* da temperatura não pode ser justificada pelos mesmos motivos.

**Tabela 3.1:** Efeito da concentração de íon metálico,  $[M^{3+}]$ , e da temperatura, na concentração micelar crítica,  $cmc'$ , e no grau de dissociação dos contra-íons na micela,  $\alpha$ , de dodecil sulfato de sódio, na presença de diferentes íons trivalentes.

	$[M^{3+}] / \text{mM}$					
	0.50		0.75		1.0	
	$cmc' / \text{mM}$	$\alpha \times 10$	$cmc' / \text{mM}$	$\alpha \times 10$	$cmc' / \text{mM}$	$\alpha \times 10$
<b>Al<sup>3+</sup></b>						
20 °C	7.4(±0.2)	5.45(±0.02)	7.59(±0.09)	5.70(±0.02)	7.8(±0.1)	6.01(±0.04)
25 °C	7.2(±0.1)	5.46(±0.02)	7.64(±0.09)	5.85(±0.02)	7.6(±0.1)	6.04(±0.04)
30 °C	7.4(±0.2)	5.50(±0.02)	7.8(±0.1)	5.93(±0.02)	7.7(±0.2)	6.20(±0.03)
35 °C	7.4(±0.1)	5.55(±0.02)	7.8(±0.1)	6.02(±0.02)	7.8(±0.2)	6.39(±0.05)
40 °C	7.3(±0.2)	5.59(±0.02)	7.8(±0.2)	6.05(±0.02)	8.0(±0.1)	6.42(±0.03)
<b>Cr<sup>3+</sup></b>						
20 °C	7.5(±0.1)	4.52(±0.02)	7.4(±0.1)	4.85(±0.03)	7.0(±0.2)	5.15(±0.03)
25 °C	7.1(±0.1)	4.60(±0.02)	7.0(±0.1)	4.97(±0.03)	6.9(±0.1)	5.32(±0.03)
30 °C	7.4(±0.1)	4.64(±0.02)	7.4(±0.1)	5.12(±0.02)	7.2(±0.1)	5.44(±0.02)
35 °C	7.5(±0.1)	4.72(±0.02)	7.6(±0.1)	5.24(±0.03)	7.5(±0.2)	5.70(±0.04)
40 °C	7.5(±0.1)	4.82(±0.02)	7.4(±0.2)	5.40(±0.03)	7.4(±0.2)	5.78(±0.04)
<b>Gd<sup>3+</sup></b>						
20 °C	7.1(±0.1)	4.91(±0.01)	6.3(±0.1)	4.86(±0.02)	6.0(±0.1)	4.98(±0.02)
25 °C	7.0(±0.1)	4.97(±0.01)	6.5(±0.1)	4.95(±0.02)	6.0(±0.1)	5.10(±0.02)
30 °C	7.1(±0.1)	5.05(±0.03)	6.5(±0.1)	5.12(±0.02)	6.1(±0.1)	5.16(±0.02)
35 °C	7.2(±0.1)	5.14(±0.01)	6.6(±0.1)	5.20(±0.02)	6.3(±0.1)	5.33(±0.02)
40 °C	7.3(±0.2)	5.23(±0.01)	6.7(±0.1)	5.29(±0.02)	6.4(±0.1)	5.42(±0.02)
<b>La<sup>3+</sup></b>						
20 °C	7.8(±0.1)	4.77(±0.02)	7.2(±0.1)	4.80(±0.02)	6.8(±0.1)	4.94(±0.02)
25 °C	7.8(±0.1)	4.96(±0.01)	7.3(±0.1)	4.88(±0.02)	6.9(±0.1)	5.11(±0.02)
30 °C	7.9(±0.1)	4.88(±0.02)	7.4(±0.1)	4.96(±0.02)	7.1(±0.1)	4.91(±0.02)
35 °C	8.0(±0.1)	4.87(±0.03)	7.5(±0.1)	4.89(±0.02)	7.2(±0.1)	5.01(±0.02)
40 °C	8.1(±0.1)	4.85(±0.03)	7.6(±0.1)	4.90(±0.02)	7.4(±0.1)	4.96(±0.02)

*Nota: os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão. Por simplicidade de apresentação, os valores de  $\alpha$  foram multiplicados por 10.*

No entanto, é possível observar que  $\alpha$  aumenta com a temperatura e com o aumento da concentração inicial de íon metálico, sendo inclusive superior aos valores de  $\alpha$  na ausência de íons metálicos ( $\alpha = 4.40\text{-}4.71(\pm 0.01)$ ), para a gama de temperaturas em

estudo [220]). Estas observações podem ser justificadas pelo efeito *screening* devido à presença de iões e/ou à libertação dos contra-iões após a formação dos agregados na zona de concentração pré-micelar. Consequentemente, a baixa dependência dos valores da  $cmc'$  resulta seguramente do balanço entre a temperatura e a força iónica [7]. No entanto, na presença de iões  $La^{3+}$ , o efeito da temperatura sobre  $\alpha$  pode ser negligenciado, sendo a sua variação muito menos acentuada do que para os outros iões trivalentes. Essa independência (para o  $La^{3+}$ ) pode ser justificada pela maior densidade de carga deste catião relativamente aos outros catiões em estudo; a partir desta observação, a concentração de iões livres (contra-iões) presentes em solução tenderá a diminuir. No entanto, a  $cmc'$  apresenta uma tendência linear com a temperatura, e também diminui com o aumento da concentração inicial de ião metálico. Este comportamento é bastante semelhante ao já descrito para o ião  $Ce^{3+}$  [220], o qual tem um raio de hidratação semelhante [116], sugerindo que as interações electrostáticas para além de terem um papel fundamental na formação dos agregados  $M^{3+}:DS^-$ , não podem ser negligenciadas na formação das micelas de SDS, muito provavelmente devido à presença desses agregados aquando do início da micelização.

### 3.2.3 Termodinâmica de micelização do SDS

De modo a calcular os parâmetros termodinâmicos da micelização do SDS, assumiu-se que a micelização pode ser tratada segundo o modelo de “acção de massas” [1, 9], já descrito na secção 1.1.3. Assim, foi possível a determinação da energia de Gibbs de micelização ( $\Delta G_m^0$ ), entalpia de micelização ( $\Delta H_m^0$ ) e entropia de micelização ( $\Delta S_m^0$ ), segundo as Equações 1.13, 1.14 e 1.15, respectivamente:

$$\Delta G_m^0 = (2 - \alpha)RT \ln(cmc) \quad (1.13)$$

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left[ (2 - \alpha) \frac{d \ln(cmc)}{dT} + \ln cmc \frac{d(1 - \alpha)}{dT} \right] \quad (1.14)$$

$$\Delta S_m^0 = \frac{\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0}{T} \quad (1.15)$$

Importa referir que o valor de *cmc* nas equações anteriores representa a fracção molar de surfactante correspondente à concentração micelar crítica. Na Equação 1.14, os termos  $d(\ln(\text{cmc}))/dT$  e  $d(1-\alpha)/dT$  foram obtidos através do ajuste linear dos dados experimentais de  $\ln(\text{cmc})$  e  $(1-\alpha)$  em função da *T*, e utilizando o declive correspondente. A dependência destes dois parâmetros em relação a *T* foi considerada linear para ajustes com coeficiente de correlação superior a 0.97 (com um grau de confiança de 95%). Quando tal não se verificou, assumiu-se que esses factores ( $\ln(\text{cmc})$  e  $(1-\alpha)$ ) são constantes na gama de temperaturas em estudo. O desvio padrão dos valores médios do grau de ligação dos contra-íões ( $(1-\alpha)_{av}$ ) e da fracção molar de surfactante ( $(\ln(\text{cmc}))_{av}$ ), é menor que 2% e 0.4%, respectivamente. Os parâmetros de ajuste e os valores médios considerados no cálculo dos parâmetros termodinâmicos estão representados na Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Parâmetros de ajuste e valores médios utilizados na determinação da entalpia de micelização (Equação 1.14).

		[M <sup>3+</sup> ] / mM		
		0.5	0.75	1.0
Al <sup>3+</sup>	$(d(1-\alpha)/dT) / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	-0.76(±0.08)	-1.8(±0.2)	-2.1(±0.3)
	$(\ln \text{cmc})_{av}$	-8.93(±0.01)	-8.88(±0.01)	-8.87(±0.02)
Cr <sup>3+</sup>	$(d(1-\alpha)/dT) / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	-1.4(±0.1)	-2.74(±0.08)	-3.3(±0.3)
	$(\ln \text{cmc})_{av}$	-8.92(±0.02)	-8.93(±0.03)	-8.95(±0.03)
Gd <sup>3+</sup>	$(d(1-\alpha)/dT) / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	-1.62(±0.07)	-2.2(±0.1)	-2.2(±0.2)
	$(\ln \text{cmc})_{av}$	-8.96(±0.02)	-9.05(±0.02)	-9.11(±0.03)
La <sup>3+</sup>	$(d \ln \text{CMC} / dT) / \text{K}^{-1}$	2.2(±0.2)	2.9(±0.1)	4.2(±0.3)
	$(1-\alpha)_{av}$	0.513(±0.007)	0.511(±0.006)	0.501(±0.008)

*Nota: os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.*

Os parâmetros termodinâmicos determinados para as diferentes concentrações de M<sup>3+</sup> e temperaturas estão representados na Tabela 3.3. Uma análise dos valores obtidos para cada um dos parâmetros termodinâmicos permite aferir acerca das diferentes contribuições de cada um dos íões metálicos, e da temperatura, no processo de micelização do SDS.

**Tabela 3.3:** Efeito da concentração de íon metálico trivalente,  $[M^{3+}]$ , e da temperatura nos parâmetros termodinâmicos da micelização,  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  e  $\Delta S_m^0$ , do SDS

$[M^{3+}] / \text{mM}$	$\Delta G_m^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$			$\Delta H_m^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$			$\Delta S_m^0 / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$		
	0.50	0.75	1.0	0.50	0.75	1.0	0.50	0.75	1.0
<b>Al<sup>3+</sup></b>									
20 °C	-31.6	-31.0	-30.3	-4.8	-11.2	-13.3	91.4	67.6	57.8
25 °C	-32.2	-31.2	-30.8	-5.0	-11.6	-13.8	91.3	65.8	56.9
30 °C	-32.6	-31.4	-30.9	-5.2	-11.9	-14.3	90.5	64.4	54.9
35 °C	-33.1	-31.8	-30.9	-5.4	-12.3	-14.7	89.9	63.1	52.7
40 °C	-33.5	-32.2	-31.3	-5.5	-12.7	-15.1	89.4	62.3	51.5
<b>Cr<sup>3+</sup></b>									
20 °C	-33.6	-33.0	-32.5	-9.2	-17.5	-21.0	83.4	52.8	39.1
25 °C	-34.2	-33.5	-32.7	-9.5	-18.2	-21.8	82.8	51.2	36.6
30 °C	-34.6	-33.5	-32.8	-9.8	-18.7	-22.4	81.6	48.8	34.4
35 °C	-34.9	-33.6	-32.6	-10.1	-19.2	-23.1	80.3	46.7	31.1
40 °C	-35.2	-33.9	-33.0	-10.5	-19.9	-23.9	79.1	44.7	29.3
<b>Gd<sup>3+</sup></b>									
20 °C	-33.0	-33.5	-33.4	-10.4	-14.4	-14.5	77.1	65.2	64.6
25 °C	-33.5	-33.8	-33.7	-10.7	-14.9	-15.0	76.2	63.5	62.9
30 °C	-33.8	-34.0	-34.1	-11.1	-15.4	-15.5	74.8	61.4	61.5
35 °C	-34.1	-34.3	-34.2	-11.4	-15.8	-15.9	73.4	59.8	59.1
40 °C	-34.4	-34.6	-34.4	-11.8	-16.3	-16.4	72.1	58.2	57.5
<b>La<sup>3+</sup></b>									
20 °C	-33.0	-33.2	-33.1	-2.4	-3.2	-4.6	104.3	102.3	97.3
25 °C	-33.1	-33.5	-33.2	-2.4	-3.3	-4.7	102.7	101.5	95.7
30 °C	-33.8	-33.8	-34.1	-2.5	-3.3	-4.9	103.0	100.6	96.4
35 °C	-34.3	-34.5	-34.4	-2.6	-3.5	-5.0	102.8	100.7	95.3
40 °C	-34.8	-35.0	-34.9	-2.7	-3.6	-5.2	102.6	100.2	95.0

A energia de Gibbs de micelização do SDS, na presença de íons metálicos trivalente, mostra que a micelização é, genericamente, favorecida por aumento da temperatura; esta dependência é mais pronunciada para baixas concentrações de íon metálico; por exemplo, o efeito da temperatura na  $\Delta G_m^0$ , expressa em termos da derivada em ordem à temperatura,  $d\Delta G_m^0/dT$ , é igual a  $-70 \text{ J K}^{-1}$  e  $-52 \text{ J K}^{-1}$  para concentrações iniciais de  $\text{Gd}^{3+}$  iguais a 0.5 e 1.0 mM, respectivamente. Se considerarmos os valores

algébricos de  $\Delta G_m^0$ , em particular para as soluções de íão metálico trivalente 1.0 mM (Tabela 3.3) e do SDS em solução aquosa (Tabela 3.4), podemos verificar que a presença destes íões resulta numa energia de Gibbs de micelização ligeiramente superior à do surfactante em solução aquosa. Estes resultados demonstram que a micelização não é favorecida pela presença destes íões metálicos em solução, como seria de esperar se apenas tivéssemos em conta o efeito do aumento da força iónica consequente do aumento da concentração. Um comportamento similar a este foi também observado por Pagliero *et al.* para o SDS na presença de complexos de  $\text{Cr}^{3+}$  [307]. Estas observações sugerem que os agregados formados na região pré-micelar permanecem em solução afectando o processo de micelização de uma forma distinta daquela que ocorreria na presença de íões livres.

A discussão realizada no parágrafo anterior não se aplica ao sistema  $\text{La}^{3+}$ :SDS, uma vez que nesse sistema, a energia de Gibbs de micelização não depende da concentração inicial de electrólito. Além disso, apresenta valores de  $\Delta G_m^0$  muito semelhantes aos do SDS em solução aquosa, para o mesmo intervalo de temperaturas.

**Tabela 3.4:** Parâmetros termodinâmicos,  $\Delta G_m^0$ ,  $\Delta H_m^0$  e  $\Delta S_m^0$ , do SDS a diferentes temperaturas,  $T$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta G_m^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta H_m^0 / (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta S_m^0 / (\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1})$
20	-33.4	-10.7	77.6
25	-33.8	-11.0	76.4
30	-34.2	-11.4	75.2
35	-34.4	-11.8	73.5
40	-34.9	-12.2	72.5

Uma análise mais detalhada da variação de entropia e entalpia de micelização ajuda à compreensão sobre quais as forças envolvidas no processo de formação das micelas. A micelização do SDS na presença de baixas concentrações de íão metálico é um processo entrópico ( $|T\Delta S_m^0| > |\Delta H_m^0|$ ), tal como o que ocorre com o SDS na ausência de íão metálico, e com a maioria dos surfactantes iónicos em água [9, 308]. No entanto, com o aumento da força iónica, o factor entálpico torna-se mais significativo e, no caso das soluções de  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  1.0 mM, a micelização passa a ser controlada entalpicamente. No caso do  $\text{Gd}^{3+}$ , o aumento da concentração de íão metálico faz com que o processo

micelização seja exotérmico, mas com ambos os factores, entálpico e entrópico, equilibrados em termos de valores absolutos. A excepção acontece com a presença de  $\text{La}^{3+}$  onde, na gama de concentrações em estudo, a micelização do SDS é sempre um processo claramente entrópico, já que ocorre apenas uma ligeira diminuição do  $\Delta H_m^0$  com o aumento da concentração de  $\text{La}^{3+}$ .

As razões por detrás de tal comportamento não são de fácil explicação pois a variação de  $\Delta H_m^0$  resulta da contribuição de uma série de factores, tais como a desidratação da cadeia alquílica para a formação da micela, as interacções hidrofóbicas das cadeias hidrocarbonadas ou as interacções iónicas entre o grupo iónico e os contra-íões. Apesar disso, duas hipóteses diferentes, embora concomitantes, podem ser consideradas: a) a redução da entalpia de micelização, resultando num favorecimento do processo de micelização, pode ser devida a um aumento da força iónica, com consequente aumento do efeito de *screening* das interacções (repulsões) electrostáticas [309]; e b) a substituição do sódio monovalente pelos iões trivalente originar uma diminuição da hidratação da micela por impedimento estérico [309]. Este último processo pode também justificar o facto da presença de maiores concentrações de  $\text{La}^{3+}$  não afectarem significativamente a entalpia de micelização do SDS. Estudos anteriores demonstraram que a interacção do  $\text{Ce}^{3+}$  com micelas de SDS é relativamente fraca [310]; considerando o facto de o  $\text{Ce}^{3+}$  e o  $\text{La}^{3+}$  terem a mesma densidade de carga no seu estado hidratado, é de esperar, por comparação, uma fraca interacção entre o  $\text{La}^{3+}$  e as micelas de SDS, explicando assim o efeito negligenciável que a contribuição entálpica poderá ter na formação das micelas.

Podemos também observar que, em geral, a variação de entropia diminui com o aumento da concentração de sal e temperatura. Ao aumentarmos a temperatura, as ligações de hidrogénio entre as moléculas de água, existentes em solução, diminuem e, consequentemente, a diminuição da estruturação das moléculas de água localizadas junto da cadeia hidrofóbica terá uma menor influência na variação de entropia. O efeito da concentração de sal na variação de entropia é mais significativo do que o efeito da temperatura. Este efeito poderá estar relacionado com o efeito dos iões trivalentes na estrutura da água, associado à desidratação das cadeias alquílicas do surfactante. Como descrito na secção 1.2.2.3, é consensual que todos estes iões trivalentes têm um efeito de organização da estrutura da água. O que não é totalmente consensual é uma ordem que identifique quais são os iões que apresentam um maior ou menor efeito na estrutura da

água. Se considerarmos como factores discriminatórios os valores da entropia de hidratação dos iões ( $\Delta_{\text{hydr},S}$ ) [99], da capacidade calorífica estrutural ( $\Delta C_{p, \text{ struc}}$ ) [86], do coeficiente  $B$  de viscosidade ( $B_{\eta}$ ) [84], e em certa forma, também do volume parcial molar padrão ( $\bar{V}^{\infty}$ ) [93], verificamos que estes coincidem com a maior ou menor dependência da variação de entropia de micelização na concentração de sal. Segundo estes parâmetros, o ião  $\text{Al}^{3+}$  é aquele que induz uma maior ordenação na estrutura da água, enquanto a menor variação será observada quando o  $\text{La}^{3+}$  está presente em solução. Fazendo uma ligação entre estes dados e os parâmetros de micelização do SDS determinados neste estudo, podemos observar que na presença de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  a libertação de moléculas de água da cadeia alquílica hidrofóbica é entropicamente estabilizada pela presença destes iões e a variação de entropia de micelização diminui com o aumento da concentração de ião metálico. De forma contrária, o efeito da concentração de  $\text{La}^{3+}$  pode ser negligenciado, já que a presença de  $\text{La}^{3+}$  não contribuirá tão significativamente para a diminuição da entropia da água originada pela libertação de moléculas de água da cadeia do surfactante.

Uma outra abordagem pode ser efectuada de modo a explicar o efeito da presença de sal e, em menor extensão, da temperatura, sobre os parâmetros termodinâmicos de micelização. Existem evidências de que a presença de todos os factores discutidos até aqui, ocorrem para que a energia de Gibbs se mantenha constante, como consequência do efeito de compensação que ocorre entre a entalpia e entropia de micelização. Assumindo que a micelização ocorre segundo um mecanismo de dois passos [311]: a) a desidratação da cadeia carbonada do surfactante e b) a agregação destas cadeias para a formação da micela; o fenómeno de compensação poderá ser descrito pela seguinte equação [312, 313],

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_m^* + T_c \Delta S_m^0 \quad (3.2)$$

onde  $T_c$  é a temperatura de compensação, a qual está directamente relacionada com as interações soluto-soluto e soluto-solvente (ou seja, é uma medida da dessolvatação no processo de micelização), e  $\Delta H_m^*$  é a intercepção dos factores de compensação, a qual nos dá o efeito do calor correspondente a  $\Delta S_m^0 = 0$ , podendo ser interpretado como uma medida das interações soluto-soluto [314].

Na Tabela 3.5 estão listados os parâmetros de ajuste,  $T_c$  e  $\Delta H_m^*$ , determinados pela regressão linear dos dados experimentais (Tabela 3.3). Excluindo os valores obtidos para o sistema  $\text{La}^{3+}$ :SDS, para o qual o coeficiente de correlação é muito baixo, é possível concluir que para todos os outros sistemas existe uma razoável correlação ( $R^2$  genericamente superior a 0.96) da compensação  $\Delta H_m^0 - \Delta S_m^0$ .

**Tabela 3.5:** Efeito da concentração de íons metálicos,  $[\text{M}^{3+}]$ , na temperatura de compensação,  $T_c$ , e na entalpia de micelização do SDS (para  $\Delta S_m^0 = 0$ ),  $\Delta H_m^*$ .

	$[\text{M}^{3+}] / \text{mM}$	$T_c / \text{K}$	$\Delta H_m^* / \text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$
$\text{Al}^{3+}$	0.5	318( $\pm 38$ )	-34( $\pm 3$ )	0.9437
	0.75	279( $\pm 25$ )	-30( $\pm 2$ )	0.9675
	1	265( $\pm 24$ )	-29( $\pm 1$ )	0.9679
$\text{Cr}^{3+}$	0.5	279( $\pm 24$ )	-32( $\pm 2$ )	0.9708
	0.75	286( $\pm 18$ )	-32.7( $\pm 0.9$ )	0.9844
	1	272( $\pm 17$ )	-31.7( $\pm 0.6$ )	0.9833
$\text{Gd}^{3+}$	0.5	276( $\pm 13$ )	-32( $\pm 1$ )	0.9909
	0.75	272( $\pm 9$ )	-32.2( $\pm 0.6$ )	0.9953
	1	264( $\pm 13$ )	-31.6( $\pm 0.8$ )	0.9911
$\text{La}^{3+}$	0.5	133( $\pm 80$ )	-16( $\pm 8$ )	0.3035
	0.75	178( $\pm 47$ )	-21( $\pm 5$ )	0.7664
	1	231( $\pm 97$ )	-27( $\pm 9$ )	0.5363

*Nota:*  $R^2$  representa o coeficiente de correlação; os valores entre parênteses correspondem ao desvio padrão.

Se utilizarmos como referência a temperatura de compensação para o SDS em água, 270–294 K [311, 315], podemos observar que o processo de micelização na presença de íons trivalentes ocorre sob as mesmas condições estruturais que em água pura. É contudo possível identificar uma ligeira diminuição de  $T_c$  com o aumento da concentração de electrólito, o qual pode ocorrer devido ao efeito estruturante no meio, resultante da presença dos íons trivalentes. Os dados do sistema  $\text{La}^{3+}$ :SDS não permitem uma avaliação deste efeito, uma vez que a micelização do SDS na presença deste íon metálico parece ser controlada entropicamente em toda a gama de temperaturas estudada.

É importante ressaltar que estas considerações acerca destes sistemas  $M^{3+}$ :SDS são uma das possíveis formas de olhar para o problema, no qual estão envolvidos muitos outros factores tais como a constante dieléctrica, volume micelar e outras interacções específicas que poderão desempenhar um papel decisivo no processo de micelização. Seriam necessários estudos suplementares para avaliar o papel de alguns destes factores e ajudar a uma melhor compreensão deste tipo de processos.

### 3.2.4 Floculação dos sistemas de $Al^{3+}$ na presença de SDS

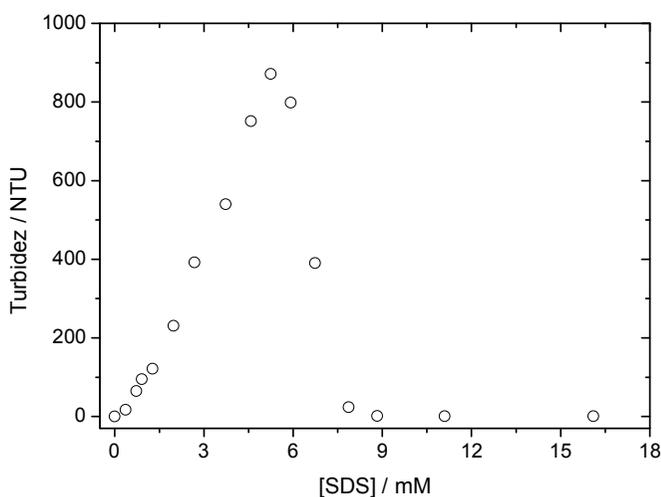
De acordo com os resultados apresentados nas secções anteriores, e para concentrações inferiores à *cmc* do SDS, existe uma associação entre os iões trivalentes e os aniões dodecil sulfato. Para concentrações superiores à *cac* observou-se também que a presença de iões metálicos afecta significativamente o comportamento de agregação do surfactante. O ambiente químico e magnético em que se encontra o ião trivalente será seguramente diferente consoante a gama de concentrações de surfactante. De modo a aprofundar o mecanismo de interacção entre os iões trivalentes e o SDS, recorreu-se ao sistema  $Al^{3+}$ :SDS, o qual foi estudado por turbidimetria, espectroscopia de ressonância magnética e potenciometria.

Efectivamente, a adição gradual de uma solução de SDS 0.1 M, a uma solução aquosa 1.0 mM de  $Al^{3+}$  origina um aumento da turbidez da mistura (Figura 3.4). Esta turbidez é máxima quando é atingida uma razão molar ( $r=[SDS]/[Al^{3+}]$ ) de  $5.53(\pm 0.01)$ . A concentração de SDS na qual se observou o segundo aumento da condutibilidade eléctrica ( $r = 4.3(\pm 0.2)$ ), corresponde precisamente à razão molar onde a turbidez das amostras diminui de uma forma mais acentuada. Para razões molares superiores à zona de turbidez máxima, ocorre uma diminuição acentuada da turbidez da solução, sendo que esta se torna nula para valores de  $r$  superiores a aproximadamente 8. Os resultados apresentados confirmam que a presença de iões  $Al^{3+}$  induz a formação de complexos com o dodecil sulfato ( $DS^-$ ). A formação destes complexos, insolúveis em meio aquoso, resulta numa solução “esbranquiçada”. Apesar destes factos ocorrerem para concentrações bastante inferiores à *cmc*, este fenómeno é bastante semelhante ao que ocorre entre micelas de SDS e iões  $Al^{3+}$  onde inclusive a razão molar para a qual se observa a separação de fases máxima é semelhante ( $r = 6.7$ ) [316]. Além disso, este comportamento é também observado para sistemas envolvendo cloreto de alumínio e

alquil sulfonatos [317], para os quais a ocorrência de precipitados foi atribuída à formação de tri-sulfatos de alumínio. Relacionando o nosso sistema com outros sistemas anteriormente descritos [318], podemos indicar que estamos perante um composto semelhante a um *sol-gel* contendo um surfactante hidratado em fase sólida, mais a solução. Espera-se assim que o precipitado redissolva na presença de um excesso de SDS, formando um agregado misto ou uma estrutura micelar. Assim, a precipitação e redissolução do SDS na presença de  $\text{Al}^{3+}$  poderá ser descrita numa forma esquemática, respectivamente, pelas seguintes equações



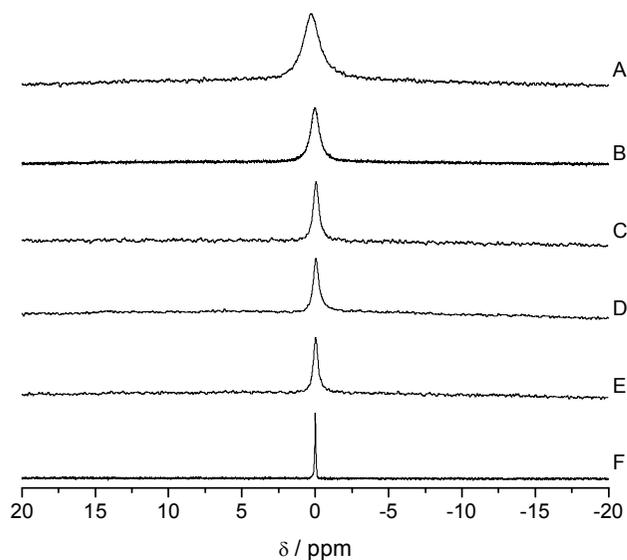
onde micelas\* representa uma mistura de micelas, pois após o consumo inicial dos iões  $\text{Al}^{3+}$  presentes em solução, em consequência da complexação, é de esperar que ocorra a formação de micelas de SDS, as quais se encontrarão em solução conjuntamente com os complexos de  $\text{Al}^{3+}:\text{DS}^{-}$ , os quais por sua vez, nesta zona de concentração, já se encontram novamente em solução.



**Figura 3.4:** Efeito da adição de SDS na turbidez numa solução 1.0 mM de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Nesta fase torna-se necessária a utilização de técnicas complementares que possibilitem uma análise mais aprofundada das interacções que levam a esta separação

de fases e à posterior redissolução em solução aquosa. Com esse objectivo foram realizadas análises de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de amostras contendo diferentes razões molares de SDS e  $\text{Al}^{3+}$ . Os resultados obtidos estão representados na Figura 3.5. A análise destes espectros permite estudar directamente o comportamento de coordenação do  $\text{Al}^{3+}$  e, como podemos ver nas Figuras 3.5 e 3.6, existem diferenças significativas na largura das bandas obtidas para diferentes razões molares.

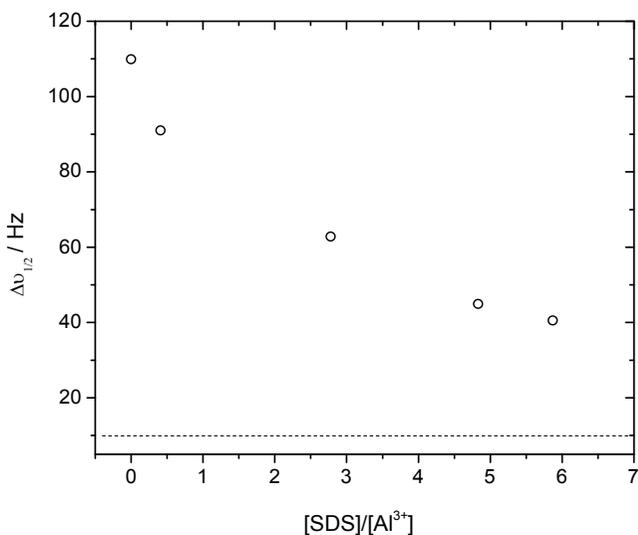


**Figura 3.5:** Espectros de RMN  $^{27}\text{Al}$  para soluções preparadas em  $\text{D}_2\text{O}$  de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1.1 mM, às quais são adicionadas diferentes concentrações de SDS (em mM): A) 0.00; B) 0.41; C) 2.80; D) 4.87; E) 5.91 e F)  $[\text{SDS}] = 0.00$  e  $\text{pH} = 2.0$ .

A largura das bandas dos sinais de RMN do  $^{27}\text{Al}$  é determinada pela razão de relaxação quadrupolar do núcleo do alumínio e por processos de troca de ligandos. A razão de relaxação quadrupolar é determinada pela interacção entre o momento quadrupolar eléctrico e o gradiente de campo eléctrico do núcleo [297, 319, 320]. Este gradiente de campo eléctrico do núcleo depende do número, geometria e natureza dos ligandos que rodeiam o átomo central [297, 321]. Uma disposição simétrica dos ligandos resulta num baixo gradiente de campo eléctrico, bem como em baixas razões de relaxação e, portanto, larguras de bandas estreitas. Assim, poderemos obter bastante informação acerca da geometria que rodeia o núcleo, através da análise da largura das

bandas do espectro de RMN do  $^{27}\text{Al}$ . O espectro de RMN da solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  (à qual não foi adicionada qualquer solução para eventual ajuste de pH) apresenta uma banda larga com uma largura a meia altura ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) de 109.9 Hz (Figura 3.5 A); esta banda é bastante larga quando comparada com a obtida para uma solução de alumínio na qual é realizado um ajuste de pH igual a 2.0, apresentando neste caso uma  $\Delta\nu_{1/2} = 9.9$  Hz (Figura 3.5 F). Esta importante diferença demonstra que o  $\text{Al}^{3+}$  se encontra em diferentes formas, num equilíbrio de troca rápida, como consequência da hidrólise do íon metálico [148, 322]. Recentes cálculos de densidade funcional indicam que o complexo hidroxialumínio(III) pode efectuar a troca de moléculas de água mais rapidamente do que a espécie hexa-aquo correspondente [323].

Quando adicionamos SDS, em concentrações inferiores à *cmc*, observamos uma diminuição da  $\Delta\nu_{1/2}$ . Como podemos observar na Figura 3.6, a representação da  $\Delta\nu_{1/2}$  em função da  $r$  segue um decaimento exponencial, com os valores a aproximarem-se dos obtidos para a solução de alumínio a pH 2.0.

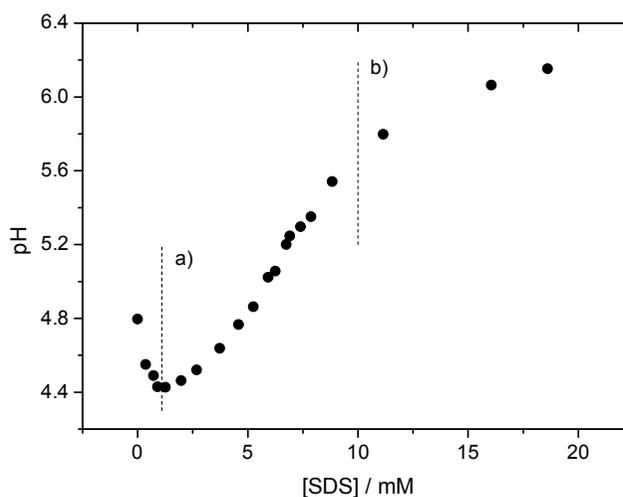


**Figura 3.6:** Representação da largura a meia altura ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) em função da razão molar  $[\text{SDS}]/[\text{Al}^{3+}]$ . A linha a tracejado representa a  $\Delta\nu_{1/2}$  do  $\text{Al}^{3+}$  a pH 2.

Contudo, esta diminuição do valor da  $\Delta\nu_{1/2}$  não está associada a nenhuma variação significativa do desvio químico, como poderíamos prever pela complexação dos íons alumínio e dodecil sulfato. O espectro de RMN a pH 2.0 pode claramente ser

atribuído ao  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  [324], onde a sua estrutura octaédrica apresenta um ambiente químico simétrico, o qual é responsável pela banda estreita ( $\Delta\nu_{1/2} = 9.9$  Hz, linha a tracejado da Figura 3.6). Na presença de surfactantes aniônicos, o pH local da interface é frequentemente diferente da solução global [325]. Estudos utilizando indicadores de ácido salicílico e simulações de Poisson–Boltzmann [326] indicam que o pH na superfície da micela pode ser inferior ao pH da solução. Tendo em conta estas considerações, propomos que possivelmente o estreitamento da banda de RMN, com o aumento da concentração de surfactante, ocorre devido à diminuição do pH local, e à consequente diminuição do grau de hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$ . As medidas de pH realizadas às diferentes soluções (Figura 3.7) são totalmente concordantes com este modelo. Assim, sugerimos que a espectroscopia de RMN de  $^{27}\text{Al}$  poderá ser uma técnica bastante valiosa para indicar valores de pH interfacial em sistemas de agregados anfífilos.

Através de medidas do pH das soluções é possível obter informações adicionais acerca do mecanismo de interação entre o SDS e o  $\text{Al}^{3+}$ , e auxiliar a compreensão dos dados de RMN de  $^{27}\text{Al}$ . Na Figura 3.7 podemos observar a variação de pH das soluções aquosas  $\text{Al}^{3+}$ :SDS, para diferentes razões molares  $[\text{SDS}]/[\text{Al}^{3+}]$ .

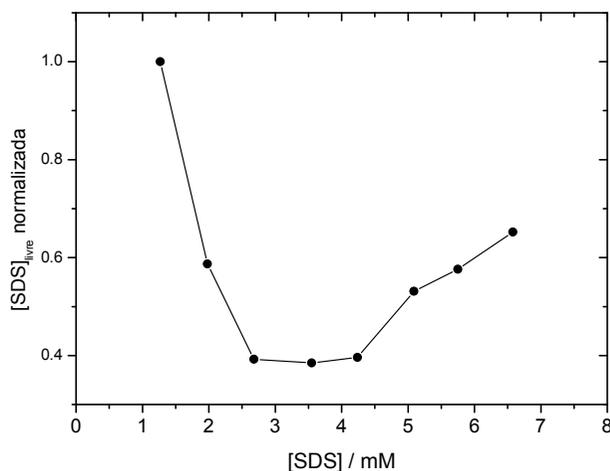


**Figura 3.7:** Variação do pH duma solução aquosa 1.0 mM de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  com a adição de SDS, a 25 °C. a)  $[\text{SDS}] = 1.1$  mM e b)  $[\text{SDS}] = 10.0$  mM.

A solução inicial de nitrato de alumínio ( $[\text{SDS}] = 0$ ) tem um pH natural de 4.80 [327], o qual decresce ligeiramente após a adição de surfactante, até atingir um valor de

4.43 (Figura 3.7 – a). Este valor corresponde a uma razão molar igual a  $1.1(\pm 0.3)$ , e coincide com o valor encontrado por condutibilidade eléctrica para o início da interacção entre o SDS e o alumínio. A contínua adição de SDS provoca um aumento do pH da solução. Este aumento de pH da solução ocorre em paralelo com a diminuição do pH interfacial, observada pela diminuição da largura de banda do espectro de RMN, apresentado na Figura 3.6. Estas observações estão em perfeita concordância com a partição de iões  $H_3O^+$  para o dodecil sulfato, acompanhando a formação do agregado. Na Figura 3.7 pode-se inclusive encontrar um segundo ponto de inflexão (Figura 3.7 – b) para uma concentração de SDS igual a  $10(\pm 1)$  mM, cujo valor corresponde à concentração micelar crítica aparente ( $cmc^{ap}$ ), já discutida na secção dedicada ao estudo condutimétrico deste sistema, e para o qual foi obtido um valor de  $11.9(\pm 1)$  mM.

Recorrendo a medidas potenciométricas usando um eléctrodo selectivo de SDS, podemos confirmar que a concentração de surfactante livre diminui drasticamente para uma razão molar entre 1.27 e 2.68 (Figura 3.8); posteriormente, mantém-se constante no intervalo de concentrações  $2.68 < r < 4.2$ . Para valores de  $r > 4.2$ , observamos novamente o aumento da concentração de SDS. Os dados de potenciometria são plenamente consistentes com o facto de que a interacção entre o dodecil sulfato e o alumínio ocorre através da formação de agregados/complexos.



**Figure 3.8:** Variação da concentração de SDS livre numa solução aquosa 1.0 mM de  $Al(NO_3)_3$ , a 25 °C. As linhas apenas servem para guiar a leitura dos dados

Vale a pena assinalar que a concentração à qual a interacção entre os dodecil sulfatos e o alumínio é detectada por condutibilidade eléctrica, turbidez e utilizando o eléctrodo selectivo de SDS ( $r \approx 1.0$ ), é coincidente e também semelhante à gama de concentrações, reportada por estudos anteriores [238, 254], para o início da floculação entre micelas de SDS e alumínio.

### 3.3 Conclusões

Neste primeiro capítulo dedicado à discussão dos resultados experimentais, foi estudado o efeito de diferentes iões metálicos trivalentes, ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) a várias concentrações (0.5, 0.75 e 1.0 mM) e temperaturas (20, 25, 30, 35 e 40 °C), em soluções aquosas de SDS, recorrendo a medidas de condutibilidade eléctrica. Foi comprovado que a presença de iões metálicos trivalentes induz a formação de agregados com o SDS, a concentrações de surfactante significativamente inferiores à concentração micelar crítica. A concentração de agregação crítica dos complexos, formados pelo catião metálico trivalente e pelo anião dodecil sulfato, é dependente da densidade de carga do catião trivalente, indicando que as forças predominantes nesta interacção são de natureza iónica. A excepção a este facto ocorre para o sistema onde é utilizado o ião  $\text{Cr}^{3+}$ , visto este ião ser caracterizado como sendo praticamente inerte relativamente à troca de moléculas de água da sua esfera de hidratação, o que dificulta tais interacções. A razão de ligação não é particularmente sensível aos diferentes iões trivalentes, e estes valores são ligeiramente superiores ao correspondente à neutralização de carga, sugerindo uma estruturação lamelar dos complexos, tal como confirmado pelos resultados apresentados no Capítulo 4.

Para razões de concentração ( $[\text{SDS}]/[\text{M}^{3+}]$ ) superiores a *ca* 4, o comportamento condutimétrico do SDS é semelhante ao apresentado pelo surfactante na ausência de iões metálicos trivalentes. Este comportamento semelhante é originado pelo consumo dos iões trivalentes através da complexação com o dodecil sulfato, os quais são posteriormente redissolvidos.

O efeito dos iões trivalentes na energia de Gibbs de micelização do SDS é menor do que quando são utilizados iões mono ou divalentes. Através dos parâmetros termodinâmicos calculados para a micelização do SDS, podemos concluir que, genericamente, a energia de Gibbs de micelização diminui com o aumento da

temperatura e a diminuição da concentração de íão trivalente, mas apresentando valores bastante semelhantes aos descritos em soluções aquosas na ausência de íões metálicos trivalentes. Uma análise mais detalhada das funções termodinâmicas mostra que, aumentando a temperatura, o factor entálpico torna-se predominante para a micelização, como consequência da compensação entálpica-entrópica, e com uma temperatura de compensação similar à observada para os sistemas SDS/H<sub>2</sub>O. Para os sistemas onde está presente o La<sup>3+</sup>, estas considerações não são válidas, já que a micelização do SDS é controlada entropicamente em toda a gama de temperaturas estudada.

Estudos complementares, recorrendo à utilização de técnicas espectroscópicas e potenciométricas, permitiram confirmar e aprofundar o estudo do mecanismo de interacção no sistema Al<sup>3+</sup>:SDS. Através de medidas de turbidez das soluções, foi confirmada a formação de agregados de dodecil sulfato de alumínio, insolúveis em meio aquoso, e a sua consequente redissolução após a contínua adição de um excesso de SDS. Os estudos de espectroscopia de RMN de <sup>27</sup>Al realizados, sugerem que o mecanismo de formação dos agregados neste sistema está intrinsecamente ligado à diminuição do grau de hidrólise do alumínio. Esta observação é também sugerida pelas medidas de pH realizadas.

Este estudo enfatiza ainda a confiabilidade da utilização da condutibilidade eléctrica para seguir alterações significativas na estrutura das soluções, mesmo quando estamos perante sistemas razoavelmente complexos.

# 4.

## **Caracterização térmica e espectroscópica dos produtos da interacção $M^{3+}:DS^-$**

Da interacção entre iões metálicos trivalentes e SDS, em solução aquosa, pode resultar a formação de um precipitado, desde que sejam cumpridas algumas condições, principalmente de ordem estequiométrica. Neste capítulo é realizada uma caracterização térmica e espectroscópica aos produtos resultantes dessa interacção. Embora o objectivo principal deste trabalho seja compreender as interacções que ocorrem em solução, a caracterização do precipitado resultante auxiliará na compreensão dos resultados obtidos em solução aquosa.



## 4.1 Prelúdio Experimental

A preparação e obtenção dos produtos da interacção entre diferentes catiões metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) e os aniões dodecil sulfato ( $\text{DS}^-$ ) foram realizadas segundo o procedimento descrito na secção 2.4.1. Os produtos resultantes dessa interacção serão designados por  $\text{M}(\text{DS})_3$ , onde M representa os diferentes iões metálicos utilizados. A caracterização térmica destes compostos foi realizada recorrendo às seguintes técnicas: termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e termomicroscopia de luz polarizada (PLTM). Já a caracterização espectroscópica foi realizada por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difracção de raios-X.

## 4.2 Resultados e Discussão

### 4.2.1 Formação dos produtos da interacção $\text{M}^{3+}:\text{DS}^-$

No capítulo anterior foi estudada a interacção entre diferentes iões metálicos trivalentes e o SDS. Nesse estudo observou-se que, após a adição de SDS a uma solução de ião metálico trivalente, a turbidez aumenta, devido à formação de complexos de dodecil sulfato de ião metálico. A zona de interacção máxima (*cim*), identificada através das medidas de condutibilidade eléctrica, situa-se num intervalo de razões molares ( $r = [\text{SDS}]/[\text{M}^{3+}]$ ) entre 3 e 6, para o qual também a turbidez da solução atinge um valor máximo. Nessa gama de precipitação máxima, e após repouso, as soluções  $\text{M}^{3+}/\text{SDS}$  apresentam uma perfeita separação de fases (Figura 4.1), permitindo a recolha e posterior processamento do precipitado para a sua caracterização. A análise de cada uma das fases (sólida e líquida) irá auxiliar na obtenção de informação relativa à interacção  $\text{M}^{3+}:\text{DS}^-$ . Este capítulo centra-se apenas no estudo do precipitado formado.

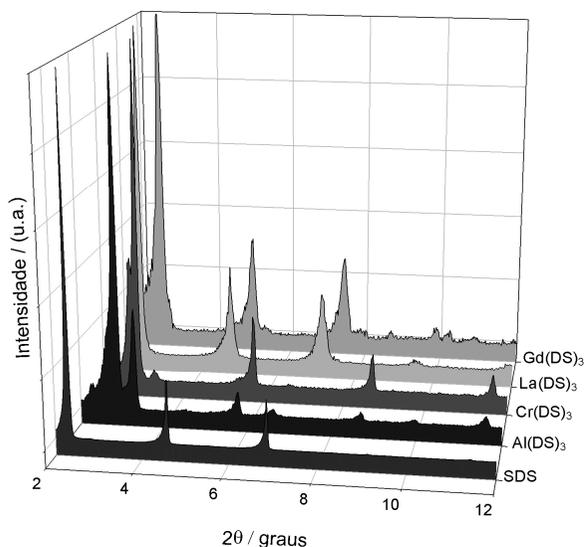


**Figura 4.1:** Fotografia duma mistura  $\text{Cr}^{3+}/\text{SDS}$ , para uma razão molar igual a 4, após mais de 6 horas em repouso. A separação de fases que ocorre é visível.

#### 4.2.2 Caracterização espectroscópica e estrutural dos complexos $M(\text{DS})_3$

Na Figura 4.2 são apresentados os dados de difracção de raios-X em pó, obtidos para o SDS e para os complexos  $M(\text{DS})_3$ . A comparação entre o difractograma de um dos reagentes iniciais (SDS) e dos complexos formados, facilita uma correcta avaliação da estrutura dos últimos. Uma análise inicial aos difractogramas demonstra a existência de reflexões de elevada intensidade com sinais estreitos, a baixos ângulos de difracção ( $2\theta$ ), indicando um razoável grau de cristalinidade para todos os compostos. São perfeitamente visíveis, pelo menos, três reflexões ( $00l$ ), para as quais os valores do espaçamento de Bragg  $d$  se revelam segundo uma razão  $1 : 1/2 : 1/3 \dots 1/n$ , o que sugere uma organização lamelar dos complexos [189, 256, 328]. O ligeiro alargamento das bandas de reflexão dos complexos  $M(\text{DS})_3$ , comparativamente às do SDS, revelam a provável existência de água oclusa nos dodecil sulfatos de ião metálico. No caso do  $\text{La}(\text{DS})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{DS})_3$  e SDS, são observadas três fortes reflexões periódicas para  $2\theta = 2.43^\circ$ ,  $4.79^\circ$ ,  $7.16^\circ$ ;  $2.50^\circ$ ,  $4.97^\circ$ ,  $7.43^\circ$ , e  $2.33^\circ$ ,  $4.60^\circ$ ,  $6.87^\circ$ , respectivamente. Para o  $\text{Cr}(\text{DS})_3$  é possível encontrar reflexões similares a  $2\theta = 2.89^\circ$ ,  $5.78^\circ$  e  $8.73^\circ$ , apesar de neste caso, ser possível observar ainda uma ligeira perturbação na banda de maior intensidade e uma reflexão residual para  $2\theta = 3.28^\circ$ , sugerindo a possível coexistência de mais de uma estrutura ou fase. No caso do  $\text{Al}(\text{DS})_3$ , são observadas fortes reflexões periódicas para  $2\theta = 2.91^\circ$ ,  $5.80^\circ$  e  $8.71^\circ$  e tal como no caso do dodecil sulfato de crómio, são ainda observadas pequenas bandas periódicas a  $2\theta = 3.32^\circ$ ,  $6.65^\circ$  e  $9.92^\circ$ , as quais deverão ser tidas em conta, uma vez que voltam a indicar a possibilidade da existência de diferentes espessuras numa organização lamelar ou mesmo a existência de outro tipo de

organização estrutural deste material. A razão entre os valores do espaçamento interplanar mantém-se para estas reflexões de menor intensidade encontradas para o complexo  $\text{Al}(\text{DS})_3$ .



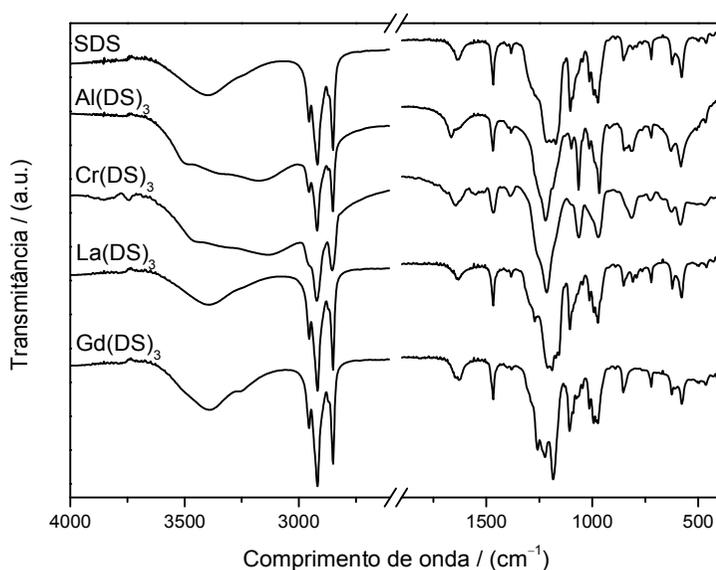
**Figura 4.2:** Dados de difracção de raios-X dos diferentes compostos em estudo.

O espaçamento interplanar das bandas de reflexão apresenta uma periodicidade de 3.04 nm, 3.06 nm, 3.53 nm, 3.63 nm, e 3.79 nm para o  $\text{Al}(\text{DS})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{DS})_3$ ,  $\text{La}(\text{DS})_3$  e SDS, respectivamente. Esta periodicidade é também característica de uma organização lamelar dos compostos [190, 256]. O espaçamento interplanar corresponde às sucessivas reflexões  $(00l)$  através dos planos dos átomos de uma estrutura em bicamada, cuja separação é sensivelmente proporcional ao dobro do comprimento do grupo dodecil sulfato mais o dobro do raio do correspondente ião trivalente. Uma possível explicação para a variação no espaçamento interplanar apresentado por cada um dos complexos surge através dos raios iónicos dos iões metálicos; de facto, o raio iónico dos iões trivalentes diminui segundo a mesma ordem encontrada para o espaçamento interplanar:  $1.032 \text{ \AA} (\text{La}^{3+}) > 0.938 \text{ \AA} (\text{Gd}^{3+}) > 0.615 \text{ \AA} (\text{Cr}^{3+}) > 0.535 \text{ \AA} (\text{Al}^{3+})$  [37].

Com base nos resultados experimentais obtidos através da difracção de raios-X dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , conclui-se que estes apresentam uma estrutura lamelar, que origina reflexões intensas para ângulos de difracção baixos, e onde a banda de maior intensidade surge para o menor ângulo. Os dados de difracção aqui apresentados estão

em total acordo com os reportados para outros dodecil sulfatos de íão metálico (Nd, Yb e Ce) [256, 329]. Esta estruturação do material segundo uma organização lamelar justifica a localização do máximo de interacção para razões molares,  $[\text{SDS}]/[\text{M}^{3+}]$ , superiores a 3.

A espectroscopia vibracional proporciona a obtenção de informação adicional relativamente à coordenação, conformação e empacotamento da cadeia carbonada nos complexos de dodecil sulfato de íão metálico. Os espectros de infravermelho do SDS e dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$  foram adquiridos à temperatura ambiente e numa banda espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 4.3). Os espectros apresentados na Figura 4.3 são em tudo similares aos reportados por outros autores para materiais similares [189, 256, 329-332]. Entre 3700 e 3100  $\text{cm}^{-1}$ , observa-se uma banda larga de média intensidade, a qual corresponde aos diferentes modos de alongamento axial do OH. Esta banda sugere assim a existência de uma estrutura hidratada, ou a presença de água oclusa nestes compostos. Esta banda é mais larga para o  $\text{Al}(\text{DS})_3$  e  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ , indicando que estes complexos apresentam maior hidratação que os restantes (esta informação é posteriormente confirmada pelos estudos de TG e DSC).



**Figura 4.3:** Espectros de infravermelho do SDS e dos diferentes complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ .

A partir da análise dos restantes modos vibracionais apresentados na Figura 4.3 e listados na Tabela 4.1, podemos concluir que não existem alterações significativas nos modos de vibração axial ou angular, entre a cadeia alquílica do dodecil sulfato do SDS e

dos complexos  $M(DS)_3$ , relativamente ao comprimento de onda ou à intensidade das suas bandas. Contudo, os modos de vibração correspondentes ao grupo sulfato, em particular os correspondentes à deformação axial assimétrica do grupo  $-OSO_3$ , apresentam desvios no comprimento de onda, quando o ião metálico se liga a este grupo. Estes desvios foram também observados em complexos de sais de ácido sulfónico e iões metálicos ( $R-SO_3^-:M^+$ ) [333], indicando que as interações entre os iões metálicos trivalentes e o grupo sulfato do surfactante, são essencialmente de natureza electrostática.

**Tabela 4.1:** Comprimento de onda (em  $cm^{-1}$ ) das principais bandas dos espectros de infravermelho do SDS e dos complexos  $M(DS)_3$ , e a sua correspondência com os diferentes modos vibracionais [334-340].

Modos vibracionais		SDS	Al(DS) <sub>3</sub>	Cr(DS) <sub>3</sub>	La(DS) <sub>3</sub>	Gd(DS) <sub>3</sub>
Cadeia alquílica	$\nu_{as}(CH_3)$	2955	2955	2955	2955	2955
	$\nu_s(CH_3)$	2871	2871	2871	2871	2871
	$\nu_{as}(CH_2)$	2918	2920	2920	2918	2919
	$\nu_s(CH_2)$	2850	2851	2851	2851	2851
	$\delta_s(CH_2)$	1468	1469	1471	1468	1468
	$\delta_{as}(CH_3)$	1383	1385	1389	1383	1381
	$\nu(C-C)$	1014	1014	1015	1014	1014
	$\nu(C-O)$	993	989	989	993	994
$\rho(CH_2)$	722	722	722	722	722	
Grupo sulfato		1271	-	-	1272	1258
	$\nu_{as}(OSO_3)$	1215	1221	1216	1209	1223
		1173	1188	1139	1190	1185
	$\nu_s(OSO_3)$	1104	1099	1098	1106	1108
	$\nu_{as}(S-OC)$	973.3	967.2	967.1	973.5	973.8
	$\nu_s(S-OC)$	852	850	811	852	854
		623	628	627	622	625
	$\delta_{as}(OSO_3)$	-	-	-	-	609
	578	582	582	579	578	
$\delta_s(OSO_3)$	463	467	471	461	464	

Nota:  $\nu$ , deformação axial;  $\delta$ , deformação angular;  $\rho$ , rocking; *as*, assimétrico; *s*, simétrico

As diferenças verificadas entre os espectros de FTIR dos complexos  $M(DS)_3$  e do SDS poderiam apenas estar relacionadas com as diferentes formas hidratadas em que o SDS se pode encontrar. Contudo, uma comparação entre os espectros dos complexos e das diferentes formas hidratadas do SDS, não aponta para nenhuma correspondência [334]. Algo semelhante relativamente aos desvios observados nas vibrações assimétricas

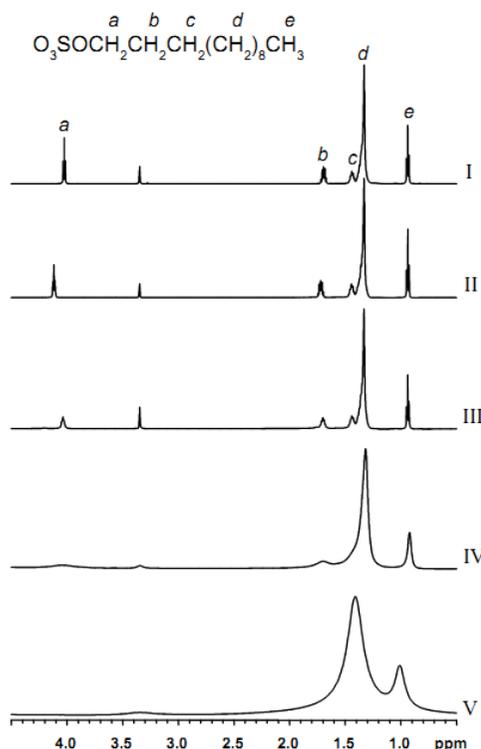
do  $\text{OSO}_3$  foi observado para o hexadecil sulfato de amônio [335]. Contudo, neste caso, existem também alterações nos modos de vibração axial e *rocking* do  $\text{CH}_2$  [334, 335]. Estas alterações não se verificam nos nossos sistemas, sugerindo que a assimetria do grupo  $\text{OSO}_3$  será influenciada pela interação com o catião metálico.

A análise dos dados obtidos por difracção de raios-X e FTIR indicam, assim, que os complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$  estarão organizadas em bicamada, segundo a qual as cabeças (grupo  $\text{OSO}_3^-$ ) dos diferentes unímeros se encontram próximas entre si, e o mesmo acontece com as caudas (cadeias alquílicas), originando uma estrutura com um ordenamento do tipo: cabeça-cabeça, cauda-cauda. Os iões metálicos encontrar-se-ão ligados aos grupos sulfato. As cadeias alquílicas estarão seguramente alinhadas segundo o plano (00 $l$ ), com uma distância interplanar igual a 3.04 nm, 3.06 nm, 3.53 nm e 3.63 nm, para o  $\text{Al}(\text{DS})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ ,  $\text{Gd}(\text{DS})_3$  e  $\text{La}(\text{DS})_3$ , respectivamente. Este tipo de organização é bastante comum para materiais resultantes da interação entre iões metálicos e surfactantes [328, 341]. A análise e os resultados obtidos estão em perfeita sintonia com os anteriormente apresentados para dodecil sulfatos de iões lantanídeos [256, 329].

Os complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$  foram também caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , usando metanol deuterado como solvente ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  3.35 ppm), e comparados com os espectros do SDS. O espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do SDS (Figura 4.4 I) apresenta desvios químicos para  $\delta = 0.94, 1.33, 1.44, 1.70$  e  $4.02$  ppm. A correspondência das ressonâncias é realizada na Figura 4.4, sendo estas características de compostos que possuem um grupo dodecil [268, 276, 342]. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do SDS (Figura 4.5 I) apresenta sinais para  $\delta = 69.43, 33.34, 31.06, 31.03, 30.99, 30.97, 30.74, 30.67, 27.18, 24.00$  e  $14.72$  ppm. Na Figura 4.5,  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  identificam os grupos metileno mais próximos do grupo sulfato da cadeia alifática do dodecil sulfato. O intenso hepteto a 49.30 ppm corresponde ao sinal do solvente  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Todos os espectros de  $^{13}\text{C}$  apresentados para os complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$  são, genericamente, similares aos propostos para outros compostos de dodecil sulfatos de iões metálicos [256, 268].

A complexação de cada um dos catiões metálicos pelo anião dodecil sulfato ( $\text{DS}^-$ ) provoca modificações nos desvios químicos e no comportamento de relaxação das ressonâncias do  $\text{DS}^-$ . Devido às suas propriedades paramagnéticas, os iões  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  provocam um significativo alargamento das ressonâncias de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A ressonância de protão a 4.0 ppm ( $\alpha$  da Figura 4.4) é atribuída ao metileno da cadeia carbonada mais

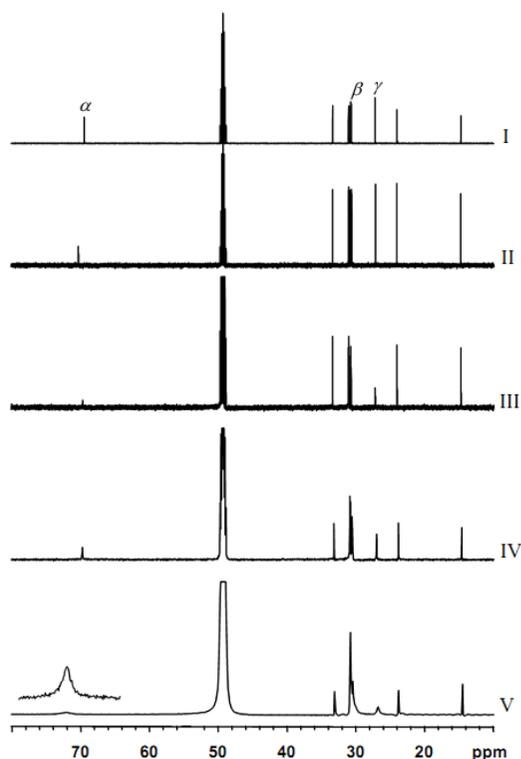
próximo do grupo sulfato. Este sinal apresenta um desvio para campo baixo (nos complexos  $M(DS)_3$ , comparativamente ao do SDS), já que será forçosamente o mais influenciado pelo facto dos iões trivalentes se encontrarem ligados ao grupo sulfato. O maior desvio neste sinal ocorre para o  $La(DS)_3$  ( $\Delta\delta = 0.09$  ppm), enquanto que para o  $Gd(DS)_3$  esta ressonância se encontra sobreposta à larga banda da água.



**Figura 4.4:** Espectros de RMN de  $^1H$  do SDS e dos complexos  $M(DS)_3$ . I: SDS; II:  $La(DS)_3$ ; III:  $Al(DS)_3$ ; IV:  $Cr(DS)_3$ ; V:  $Gd(DS)_3$ . Solvente  $CD_3OD$ .

Todos os espectros de  $^{13}C$  dos complexos  $M(DS)_3$  apresentam diferenças relativamente ao do SDS; contudo, essas diferenças são menos significativas no caso do  $Al(DS)_3$ . Em termos de relaxação de sinal, podemos identificar um aumento significativo para o correspondente ao grupo metileno mais próximo do sulfato ( $\alpha$  da Figura 4.5), acompanhado por um desvio relativo ao SDS ( $\Delta\delta$ ), com valores  $\Delta\delta = 0.9, 0.2, 0.3$  e  $2.7$  ppm, para  $La(DS)_3, Al(DS)_3, Cr(DS)_3$  e  $Gd(DS)_3$ , respectivamente. Embora de forma menos evidente, é também possível observar alterações para os dois grupos metileno a  $27$  e  $\approx 30$  ppm ( $\beta$  e  $\gamma$  da Figura 4.5), sugerindo que estes são os dois grupos metileno

consecutivos. Como não existem duplicações de ressonâncias nos espectros de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , poderemos concluir que as moléculas de  $\text{DS}^-$ , que se encontram coordenadas ao íon metálico, experimentam os mesmos ambientes químico e magnético. Isto significa que não há grandes diferenças conformacionais da cadeia na complexação.

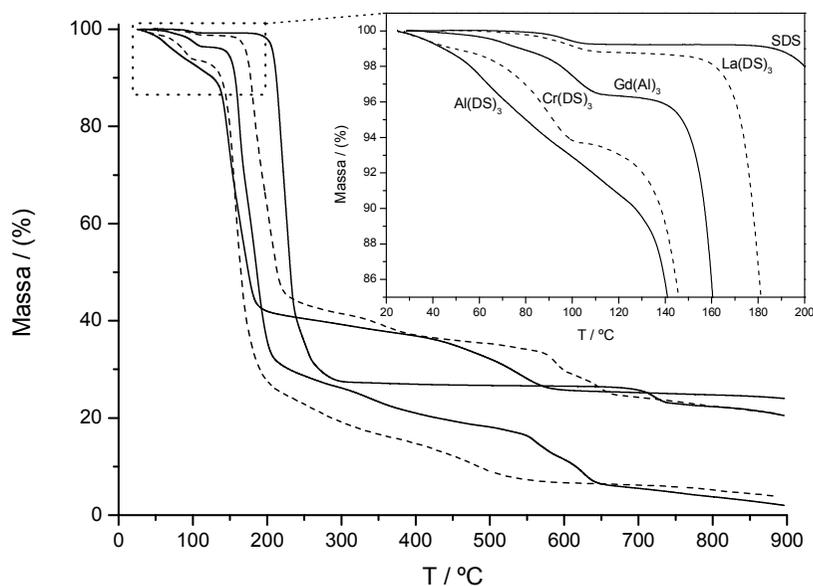


**Figura 4.5:** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do SDS e dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ . I: SDS; II:  $\text{La}(\text{DS})_3$ ; III:  $\text{Al}(\text{DS})_3$ ; IV:  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ ; V:  $\text{Gd}(\text{DS})_3$ .  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  identificam os grupos metileno mais próximos do grupo sulfato da cadeia alifática do dodecil sulfato.

#### 4.2.3 Caracterização térmica dos complexos $\text{M}(\text{DS})_3$

O comportamento térmico dos complexos de dodecil sulfato de íons metálicos é dependente da natureza do ligando e da estequiometria de associação [331, 332, 343]. Assim, a utilização de técnicas que detalham o comportamento térmico dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , possibilita um conhecimento mais profundo da estrutura dos mesmos e abre algumas possibilidades de diferenciar os mecanismos de interação  $\text{M}^{3+}:\text{DS}^-$ . O estudo térmico dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , foi iniciado recorrendo à termogravimetria (TG e DTG).

Na Figura 4.6 estão representados os termogramas típicos do SDS e dos complexos em estudo. Os termogramas de cada uma das amostras evidenciam diferentes tendências de perda de massa, quando aquecidos desde a temperatura ambiente até aos 900 °C. O primeiro passo de perda de massa ocorre desde a temperatura ambiente até aos 140 °C, e corresponde essencialmente à eliminação de moléculas de água dos complexos e consequente formação de compostos anidros [280]. Todas as amostras apresentam perda de massa nesta região, mas existem diferenças significativas entre elas.



**Figura 4.6:** Curva de TG do SDS e dos complexos de dodecil sulfato de íão metálico.

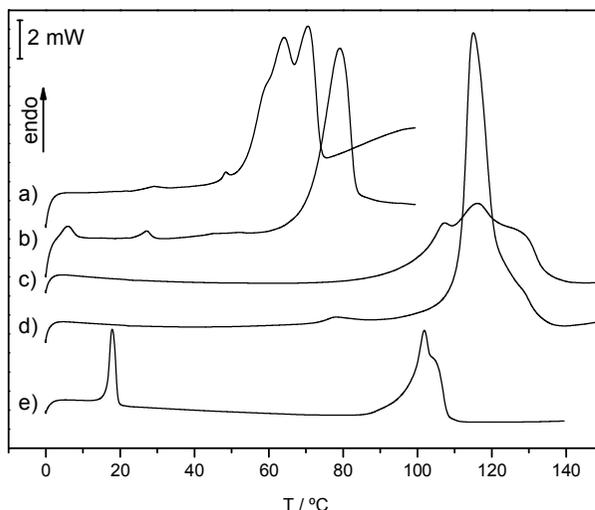
Na Tabela 4.2 é possível encontrar os valores da percentagem de massa perdida, e temperatura correspondentes, em cada um dos diferentes passos dos termogramas da Figura 4.6. As temperaturas correspondentes a cada uma das transições é determinada recorrendo à derivada da curva de TG (DTG). Desde logo pode-se verificar que a quantidade de água em cada composto varia do seguinte modo:  $\text{SDS} < \text{La}(\text{DS})_3 < \text{Gd}(\text{DS})_3 < \text{Cr}(\text{DS})_3 < \text{Al}(\text{DS})_3$  sendo que a maior quantidade de água nos complexos de  $\text{Al}(\text{DS})_3$  e  $\text{Cr}(\text{DS})_3$  confirma a análise já efectuada através dos dados de FTIR. O complexo do íão  $\text{Al}^{3+}$  apresenta a temperatura de perda de água mais baixa, possuindo a maior quantidade de água, e o termograma de mais difícil análise, possivelmente indicando a presença de água oclusa e ligada ao complexo.

**Tabela 4.2:** Percentagem de perda de massa e temperatura correspondente, determinada por TG, do SDS e dos complexos M(DS)<sub>3</sub>.

	SDS	Al(DS) <sub>3</sub>	Cr(DS) <sub>3</sub>	La(DS) <sub>3</sub>	Gd(DS) <sub>3</sub>
T / °C	95	63	90	101	101
Perda de massa	0.8 %	8.3 %	6.3 %	1.3 %	3.7 %
T / °C	220	149	157	181	162
Perda de massa	72.7 %	53.0 %	76.5 %	57.2 %	70.0 %
T / °C	720	465 541	483	357	339
Perda de massa	5.9 %	13.4 %	10.9 %	5.9 %	7.0 %
T / °C	-	-	-	588	561
Perda de massa	-	-	-	6.4 %	7.6 %
T / °C	-	-	-	649	627
Perda de massa	-	-	-	5.0 %	6.4 %

O processo de desidratação foi também acompanhado por DSC (Figura 4.7). Utilizando cápsulas furadas, foi possível observar um forte sinal endotérmico para  $T_{\text{inicial}}$  de 54, 71, 99, 111 e 98 °C, para o Al(DS)<sub>3</sub>, Cr(DS)<sub>3</sub>, La(DS)<sub>3</sub>, Gd(DS)<sub>3</sub> e SDS, respectivamente. Num posterior aquecimento, estes sinais desaparecem por completo, confirmando a sua atribuição à perda de água (transições irreversíveis). Os outros sinais endotérmicos encontrados no DSC correspondem a típicas fases intermédias liquido-cristalinas deste tipo de compostos [328].

A análise das amostras por termomicroscopia de luz polarizada (Figura 4.8), indica também que a desidratação ocorre primeiro para o Al(DS)<sub>3</sub> e Cr(DS)<sub>3</sub> do que para o La(DS)<sub>3</sub> e Gd(DS)<sub>3</sub>, com valores concordantes com os dados de TG e DSC. Os valores obtidos através das medidas de intensidade de luz (adquiridas conjuntamente com a termomicroscopia polarizada) fornecem uma ajuda preciosa para seguir o processo de desidratação do La(DS)<sub>3</sub> e Gd(DS)<sub>3</sub>, já que as alterações nas imagens são muito subtis.

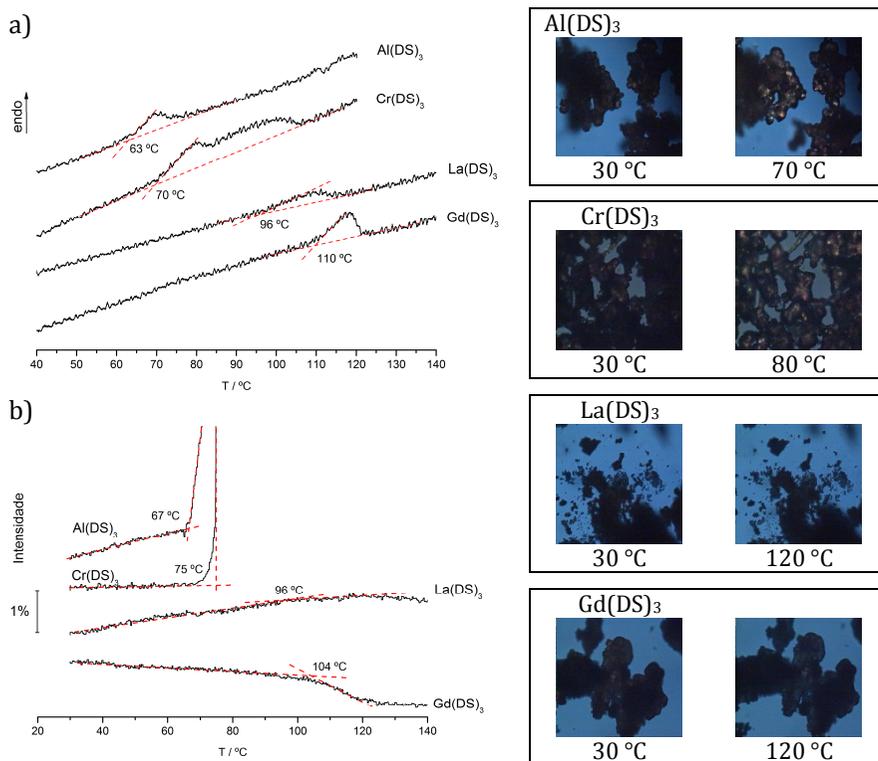


**Figura 4.7:** Curvas de DSC típicas dos complexos a)  $\text{Al}(\text{DS})_3$ , b)  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ , c)  $\text{La}(\text{DS})_3$ , d)  $\text{Gd}(\text{DS})_3$  e e) SDS.

Os dados termograviméticos (Figura 4.6 e Tabela 4.2) assinalam um segundo passo de degradação, caracterizado por uma forte perda de massa, no intervalo de temperatura 150-300 °C. Este segundo passo é correspondente à degradação da cadeia do dodecil sulfato [280]. Neste intervalo de temperaturas são observados dois sinais de perda de massa a temperaturas distintas, excepto para o complexo  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ . Após este passo é esperada a formação de compostos do tipo  $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$  [343]. Comparando as temperaturas de degradação neste passo, para cada um dos complexos, é possível encontrar uma tendência:  $\text{Al}(\text{DS})_3 < \text{Cr}(\text{DS})_3 < \text{Gd}(\text{DS})_3 < \text{La}(\text{DS})_3 < \text{SDS}$  (ordem inversa da quantidade de água em cada amostra). A degradação da cadeia do dodecil sulfato dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$  ocorre para temperaturas inferiores às do SDS. Este facto foi também verificado na decomposição térmica do  $\text{Ce}(\text{DS})_3$  [256] ou em materiais do tipo MCM-41 [344], como a alumina mesoporosa preparada na presença de SDS [345]. Neste último caso, os autores concluíram que as moléculas de dodecil sulfato encontram-se fortemente ligadas à superfície da alumina. Logo, a menor temperatura de decomposição da cadeia carbonada sugere uma interacção entre o grupo da cabeça do surfactante e os iões metálicos trivalentes ou, pelo menos, que efectivamente ocorreu a incorporação do ião metálico.

Após a degradação da cadeia carbonada observa-se, para todos os complexos, um terceiro passo de degradação, compreendido entre 300 e 500 °C. No caso do  $\text{Al}(\text{DS})_3$ , encontramos dois sinais na derivada das curvas de TG, praticamente sobrepostos, os

quais foram integrados neste terceiro passo. Após este terceiro passo, e para o  $\text{Al}(\text{DS})_3$  e  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ , não se observa mais nenhuma perda significativa de massa até aos 900 °C, nem mais nenhum sinal na derivada das curvas de TG. Contudo, no caso dos complexos de lantanídeos, observam-se modificações correspondentes a mais dois passos, a 550-600 °C e a 600-660 °C. Estes últimos passos poderão estar relacionados com a combustão de resíduos orgânicos. A aquisição dos espectros de FTIR aos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , após estes serem submetidos a uma temperatura de 900 °C, confirma a decomposição térmica aqui proposta, uma vez que apenas se encontram bandas correspondentes ao grupo sulfato.



**Figura 4.8:** Imagens obtidas por termomicroscopia de luz polarizada dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , as quais foram também acompanhadas pela aquisição de a) DSC e b) intensidade de luz.

### 4.3 Conclusões

A caracterização térmica e espectroscópica dos produtos da interacção, em meio aquoso, entre catiões metálicos trivalentes ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ) e aniões dodecil sulfato, permite uma melhor compreensão da estrutura e do mecanismo de interacção entre estes iões. Se por um lado existe a necessidade da utilização de técnicas que sigam o mecanismo de interacção em solução, certamente não deixa de ser muito importante o estudo do material sólido resultante dessa mesma interacção.

A interpretação dos difractogramas de raios-X dos complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , proporciona uma das informações mais interessantes, indicando que este material possui uma organização lamelar, segundo a qual a distância interplanar depende do raio iónico do ião metálico trivalente utilizado na preparação do complexo. Esta estrutura do material é bastante semelhante para todos os complexos em estudo, mas parecem existir algumas diferenças entre os complexos de alumínio e crómio, comparativamente aos dos iões lantanídeos. A origem dessa diferença pode estar relacionada com o grau de hidratação do material. Essa maior hidratação dos complexos de  $\text{Al}(\text{DS})_3$  e  $\text{Cr}(\text{DS})_3$ , é confirmada através dos dados de FTIR, DSC, TG e PLTM. As diferenças de comportamento térmico de cada complexo confirmam os diferentes efeitos que a incorporação dos diferentes iões metálicos trivalentes pode provocar, principalmente no que toca à hidratação e à temperatura de degradação da cadeia alquílica.

A existência de uma ligação entre os iões metálicos e o grupo sulfato do  $\text{DS}^-$ , é confirmada pelas alterações verificadas nos espectros de FTIR, RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , face aos do SDS. Os dados de espectroscopia de ressonância magnética nuclear indicam ainda que o ambiente químico e magnético dos dodecil sulfatos nos complexos é bastante homogéneo, mas assinalam as perturbações provocadas pela incorporação do ião metálico. O mesmo ocorre nos espectros de FTIR onde se observam desvios nas bandas vibracionais relativas ao grupo sulfato.

Este estudo térmico e espectroscópico permitiu identificar a estrutura lamelar em que se encontram organizados os complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$ , e indica a importância que a hidratação terá no processo de agregação que ocorre para a formação do precipitado.



# 5.

## **Precipitação e redissolução de iões lantanídeos na presença de SDS**

Neste capítulo é estudado, em solução aquosa, o mecanismo de interacção entre os iões lantanídeos, gadolínio ( $Gd^{3+}$ ) e lantânio ( $La^{3+}$ ), e o SDS, numa gama de concentrações inferior e superior à *cmc*. Os iões lantanídeos ligam-se fracamente com as micelas de SDS, onde provavelmente ocorre uma interacção puramente electrostática [237, 346]. No entanto nos Capítulos 3 e 4, comprovou-se que a interacção entre estes iões e unímeros de SDS é já consideravelmente forte, levando mesmo à formação de um precipitado. Contudo, e tal como observado para sistemas similares [220], esse precipitado redissolve após a adição de um excesso de surfactante. As importantes características espectroscópicas dos iões lantanídeos em estudo permitem uma avaliação do ambiente químico em que o ião se encontra durante as diferentes fases de interacção com o surfactante.



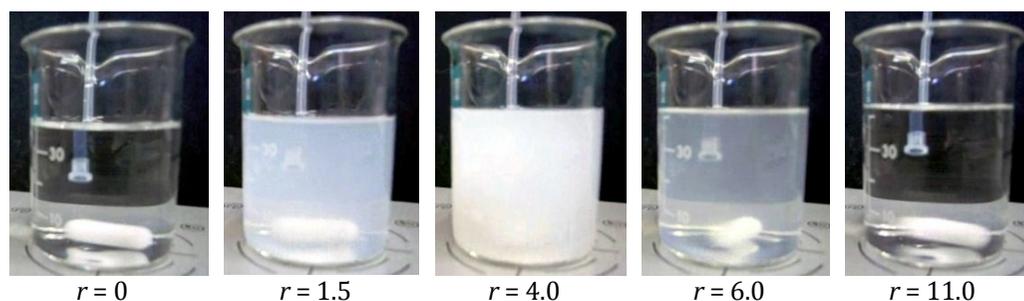
## 5.1 Prelúdio Experimental

A caracterização dos sistemas íons lantanídeos:SDS é inicialmente realizada através da determinação da concentração de íon metálico, nas zonas de precipitação e redissolução, utilizando a espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). O ambiente químico e magnético em que se encontram os diferentes íons lantanídeos é estudado através de ressonância magnética nuclear de  $^{139}\text{La}$  e luminescência do gadolínio. Complementarmente são ainda realizados estudos de luminescência do íon térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ). Todas as experiências foram realizadas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 5.2 Resultados e Discussão

### 5.2.1 Determinação da concentração de $\text{Ln}^{3+}$ em solução por ICP-MS

A caracterização dos sistemas  $\text{La}^{3+}$ :SDS e  $\text{Gd}^{3+}$ :SDS foi já inicialmente abordada no Capítulo 3, recorrendo a medidas de condutibilidade eléctrica. Nesse estudo concluiu-se que para concentrações bastante inferiores à *cmc* do SDS ocorre uma forte interacção  $\text{Ln}^{3+}$ : $\text{DS}^-$  ( $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$ ), levando à formação de um precipitado. Após essa interacção, e aumentando a concentração de surfactante, esse precipitado pode ser redissolvido. Na Figura 5.1 podemos observar fotografias de soluções aquosas contendo misturas de  $\text{Gd}^{3+}$ :SDS a diferentes razões molares ( $r = [\text{SDS}]/[\text{Ln}^{3+}]$ ), através das quais é possível observar a formação de precipitado e a sua redissolução. O aspecto macroscópico das soluções de todos os sistemas  $\text{M}^{3+}$ :SDS ( $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ ) é idêntico ao apresentado na Figura 5.1.



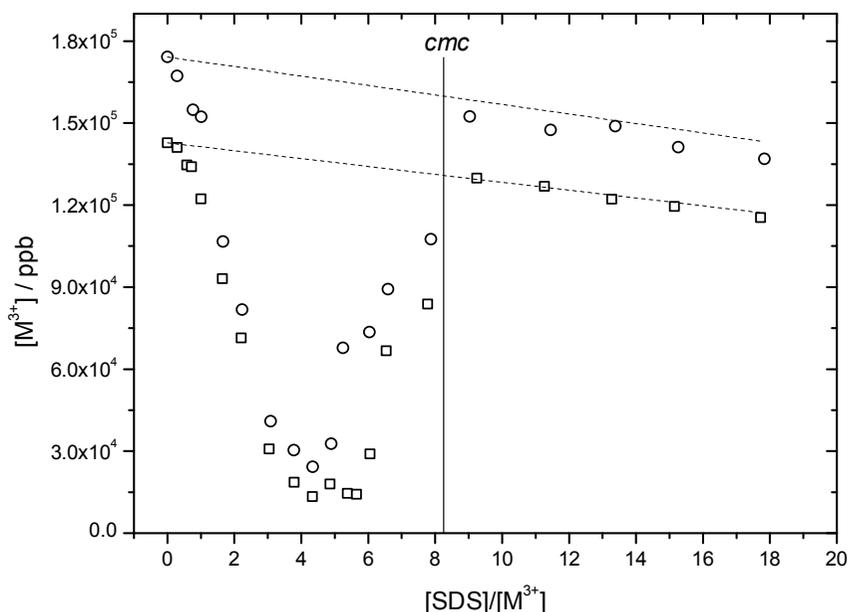
**Figura 5.1:** Formação e redissolução de precipitado observado no sistema  $\text{Gd}^{3+}$ :SDS. A concentração da solução inicial de  $\text{Gd}^{3+}$  é  $1.0\text{ mM}$ .

A separação de fases observada nestes sistemas permite desde logo uma análise distinta a cada uma das fases. A análise da fase sólida (precipitado) foi discutida no Capítulo 4. O estudo apresentado neste capítulo centra-se assim na análise da fase líquida (solução sobrenadante). A utilização da espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) permite a quantificação da concentração de ião metálico presente no sobrenadante em função da concentração de SDS.

Na Figura 5.2 podemos encontrar quatro comportamentos distintos da variação da concentração livre de ião metálico em função da concentração de SDS, para diferentes gamas de razões molares, ocasionados pela adição duma solução de SDS 0.1 M a uma solução de ião lantanídeo *c.a.* 1 mM. Para  $r \leq 3$  (limite da condição de electroneutralidade), observamos que o aumento da concentração de SDS na mistura, provoca uma diminuição abrupta da concentração de ião metálico no sobrenadante. Esta diminuição da concentração de ião metálico é paralelamente acompanhada pela formação de um precipitado branco. A gama de  $r$  para a qual a concentração livre de ião metálico não é significativamente afectada pelo aumento da concentração de SDS, é alcançada após uma mudança no declive inicial, de negativo para positivo, do gráfico  $[\text{Ln}^{3+}]$  versus  $r$ , situando-se entre os seguintes valores:  $3 < r < 5$  para o  $\text{Gd}^{3+}$  e  $3 < r < 6$  para o  $\text{La}^{3+}$ . Nesta gama de concentrações é observada a precipitação máxima, resultando na extracção de 89.5% e 86.0% da quantidade inicial de lantânio e gadolínio, respectivamente. Estas percentagens de extracção dos iões lantanídeos mostram quão eficaz é o SDS na remoção dos iões metálicos, quando comparados com outros compostos, *e.g.* macrocíclos [347].

Para valores de  $r$  entre 5 ( $\text{Gd}^{3+}$ ) e 6 ( $\text{Gd}^{3+}$ ), e até 9, existe um aumento da concentração de ião metálico livre em solução. Este aumento é acompanhado pela transformação da solução para uma única fase, resultante da redissolução do precipitado. Para  $r > 9$ , na qual a concentração de SDS é igual à soma da concentração de  $\text{Ln}^{3+}$  (*ca.* 1 mM) e da *cmc* do surfactante em solução aquosa (*ca.* 8 mM) [348], observa-se uma estabilização da concentração de ião metálico em solução, o que está associado à formação de micelas de SDS (ver Capítulo 3). Esta redissolução da concentração inicial dos iões lantanídeos (1.1 e 1.0 mM, respectivamente para o  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ ) ocorre para uma concentração de SDS de  $9.2(\pm 1.4)$  e  $9.3(\pm 1.5)$  mM. Estas concentrações assemelham-se aos valores determinados por condutibilidade eléctrica (Capítulo 3) para a concentração micelar crítica aparente destes sistemas ( $\text{Gd}^{3+}$ :  $10.0(\pm 0.1)$  e  $\text{La}^{3+}$ :  $10.5(\pm 0.1)$ ), e

justificadas como concentrações para as quais a formação das micelas de SDS ocorre. Usando o mesmo procedimento descrito na secção 3.2.2, a concentração micelar crítica “efectiva”, na presença de  $Gd^{3+}$  e  $La^{3+}$ , corrigida pela prévia complexação do dodecil sulfato pelos iões lantanídeos, é igual a 4.9 e 4.5 mM, respectivamente. O estudo destes dois fenómenos, formação dos complexos  $Ln^{3+}:DS^-$  e micelização, é assim importante para a compreensão do comportamento de agregação destas soluções. A diminuição do valor da “efectiva” concentração de agregação do SDS pode ser atribuída directamente ao aumento da força iónica da solução, favorecendo assim o processo de micelização [7]. Além disso, os resultados anteriores demonstram também que o processo de micelização está estritamente relacionado, tanto com a interacção  $Ln^{3+}:DS^-$  como com o mecanismo de redissolução, como será discutido nas secções seguintes.

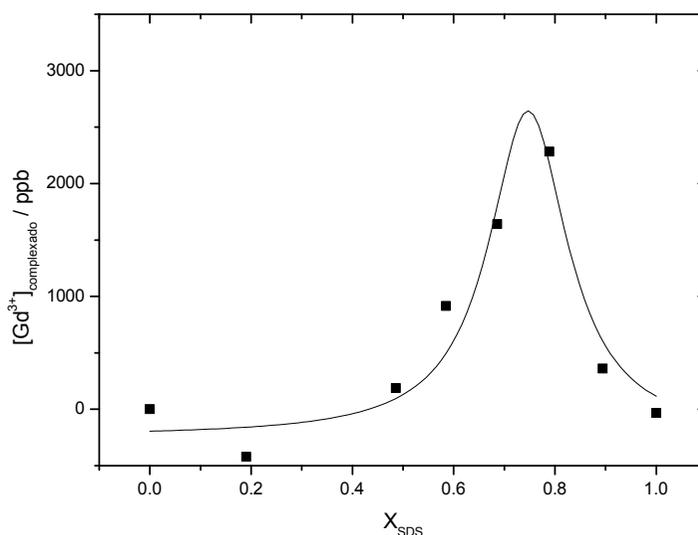


**Figura 5.2:** Variação da concentração livre de  $Gd^{3+}$  ( $\circ$ ) e  $La^{3+}$  ( $\square$ ) em função da concentração de SDS. A linha contínua representa a *cmc* do SDS (8.3 mM), enquanto as linhas a tracejado representam a diluição da solução inicial de ião metálico, provocada pelo método de titulação utilizado.

Para valores de  $r$  superiores a 9, e após a completa redissolução do precipitado, o valor da  $[Ln^{3+}]$  não permanece totalmente constante, observando-se uma ligeira diminuição do declive da  $[Ln^{3+}]$  em função de  $r$ , a qual está directamente associada à

diluição provocada pelo método de titulação utilizado, e cujo efeito se encontra representado na Figura 5.2 através das linhas a tracejado. A recuperação de ião metálico nesta zona de  $r$  é aproximadamente de  $96(\pm 1)\%$  e  $99(\pm 1)\%$  relativamente à concentração inicial de  $Gd^{3+}$  e  $La^{3+}$ , respectivamente, demonstrando que praticamente todo ião metálico volta a estar em solução.

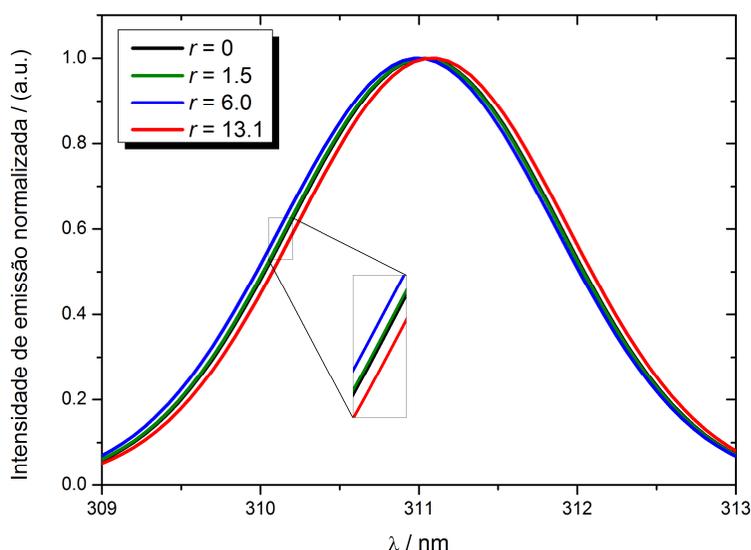
Com a finalidade de determinar a estequiometria do complexo  $Gd^{3+}:DS^-$  foram preparadas (por pesagem) diferentes soluções com uma massa total constante, através da adição de diferentes quantidades de  $Gd^{3+}$  1.0 mM e SDS 0.1 M, de forma a obter diferentes fracções molares entre 0 e 1 (Figura 5.3). A concentração de  $Gd^{3+}$  complexado com o  $DS^-$  é determinada subtraindo a concentração de  $Gd^{3+}$  na solução sobrenadante (determinado por ICP-MS) à concentração inicial de  $Gd^{3+}$  na solução, visto que a fracção de  $Gd^{3+}$  complexada encontra-se no precipitado e não pode ser determinada por ICP-MS. Os resultados obtidos para a concentração de  $Gd^{3+}$  complexado podem ser ajustados através da equação de Lorentz, utilizando para isso o software Origin 8.0 (Figura 5.3) [349]. Os dados revelam um máximo para uma fracção molar de SDS igual a  $0.75(\pm 0.01)$ , o que, de acordo com o método de Job [350], permite concluir que a estequiometria predominante do complexo é 1:3 ( $Gd^{3+}:DS^-$ ).



**Figura 5.3:** Concentração de  $Gd^{3+}$  complexado *versus* a fracção molar de SDS,  $X_{SDS}$ . A linha representa o ajuste realizado aos dados experimentais através da equação de Lorentz.

### 5.2.2 Luminescência do $Gd^{3+}$

O íon lantanídeo  $Gd^{3+}$  apresenta, em solução aquosa ( $r = 0$ ), um espectro de emissão de luminescência com um máximo a 311 nm (Figura 5.4), atribuído à transição  $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_{7/2}$  [351]. É também observada uma banda adicional mais larga (não representada na Figura 5.4), centrada a 301 nm, mas a sua dependência relativamente ao comprimento de onda da radiação de excitação indica que é consequência da dispersão de Raman do solvente [295]. As propriedades fotoquímicas dos íons  $Gd^{3+}$  serão seguramente afectadas pela presença e complexação dos aniões dodecil sulfato.



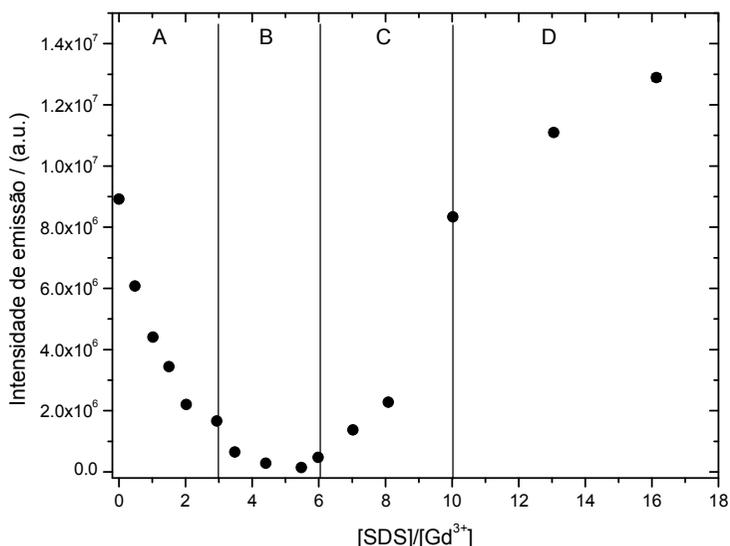
**Figura 5.4:** Espectro de emissão normalizado, para o  $Gd^{3+}$  em solução aquosa (preto) e para diferentes razões molares ( $r$ ).  $\lambda_{\text{excitação}} = 273$  nm.

Utilizando uma metodologia experimental semelhante à empregue na preparação das amostras para ICP-MS, foi estudado o efeito da adição de SDS nas propriedades luminescentes do  $Gd^{3+}$ . A análise da variação da intensidade de emissão em função de  $r$  (Figura 5.5), segue o comportamento observado através das medidas de ICP-MS; ou seja, genericamente, os dados mostram uma supressão da luminescência imediatamente após a adição de surfactante, atingindo um máximo para  $3 < r < 6$ , após a qual se observa novamente um aumento da intensidade de luminescência. Recorrendo à intensidade de emissão do  $Gd^{3+}$  para baixas concentrações de SDS ( $r < 3$ , Figura 5.5 –

zona A), é possível obter mais informação acerca da interacção  $Gd^{3+}:DS^-$ . Nessa zona de concentração podemos utilizar a equação de Stern-Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}[SDS] \quad (5.1)$$

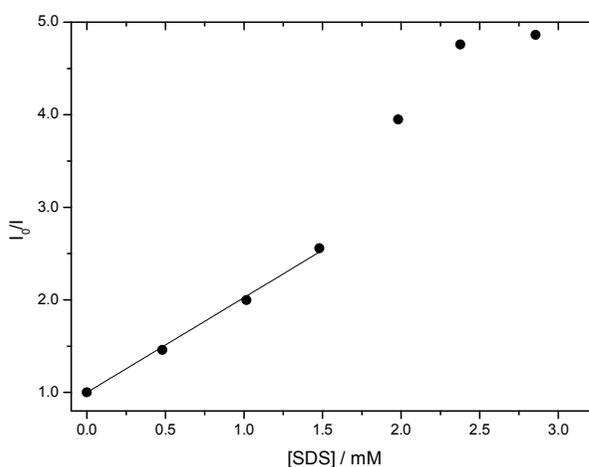
onde  $I_0$  e  $I$  representam a intensidade de emissão de luminescência do  $Gd^{3+}$  na ausência e presença do supressor (SDS), respectivamente, e  $K_{SV}$  a constante de Stern-Volmer no estado estacionário.



**Figura 5.5:** Intensidade de emissão do  $Gd^{3+}$  (1.0 mM) em solução aquosa, após a adição de diferentes quantidades de SDS. A, B, C e D representam diferentes zonas de interacção entre o SDS e o  $Gd^{3+}$ .

Da representação gráfica da equação de Stern-Volmer (Figura 5.6), para  $r < 3$ , verificamos que não existe linearidade em toda essa gama de concentrações. Essa observação, conjugada com o facto de se obter um valor de  $K_{SV}$  ( $1025(\pm 21) M^{-1}$ ), aparentemente elevado, para a região linear, sugerem um mecanismo estático de supressão [295], o que está de acordo com a floculação observada devida à complexação entre o dodecil sulfato e o  $Gd^{3+}$ . Para valores de  $r$  entre 3 e 6 (zona B – Figura 5.5), a supressão de emissão torna-se menos significativa, e é inicialmente acompanhada por um aumento gradual da intensidade de emissão do  $Gd^{3+}$ . Na gama de concentrações

seguinte, ou seja, para  $r$  entre 6 e 10 (zona C – Figura 5.5), ocorre um aumento abrupto da intensidade de emissão, até que se atinge o valor da intensidade inicial obtido na ausência de SDS. Acima desta concentração (zona D – Figura 5.5), a intensidade de emissão aumenta mais lentamente, mas apresenta valores que ultrapassam os observados para o  $Gd^{3+}$  na ausência de SDS, sugerindo a ocorrência de outro fenómeno para além da simples redissolução dos iões  $Gd^{3+}$  originários dos complexos  $Gd(DS)_3$ . Como a fotofísica dos lantanídeos é marcadamente afectada por processos não radiactivos, envolvendo acoplamento com elevadas frequências de vibração O-H na esfera interna de coordenação [352, 353], isto poderá sugerir uma diminuição do número de moléculas de águas coordenadas e alterações na simetria de coordenação do ião metálico. Estas hipóteses são suportadas através da comparação dos espectros de emissão do  $Gd^{3+}$  normalizados e são concordantes com as indicações de desidratação evidenciadas pela determinação do tempo de vida de luminescência do  $Tb^{3+}$  (ver secção 5.2.4).



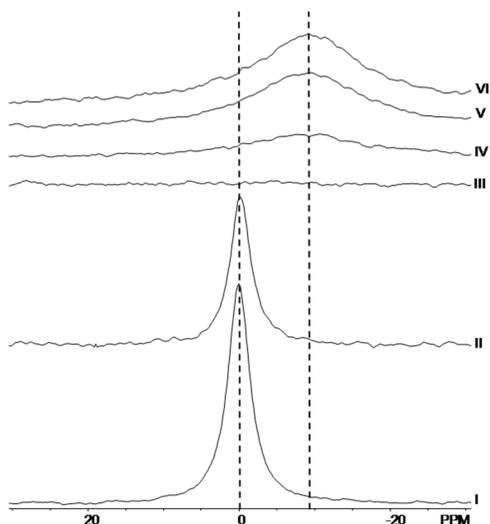
**Figura 5.6:** Gráfico de Stern-Volmer da intensidade de emissão relativa ( $I_0/I$ ) do  $Gd^{3+}$ , em função da concentração de SDS (Equação 5.1), para  $r < 3$ . ( $K_{SV} = 1025(\pm 21)$ ).

Após a adição de diferentes quantidades de SDS, a uma solução aquosa de  $Gd^{3+}$ , observa-se um deslocamento do comprimento de onda máximo de emissão do  $Gd^{3+}$  (Figura 5.4). Para  $r < 3$ , os espectros de emissão sobrepõem-se com os do  $Gd^{3+}$  em solução aquosa, indicando que estamos apenas a observar os iões  $Gd^{3+}$  livres em solução, e onde a fracção destes iões que são complexados se encontra predominantemente no

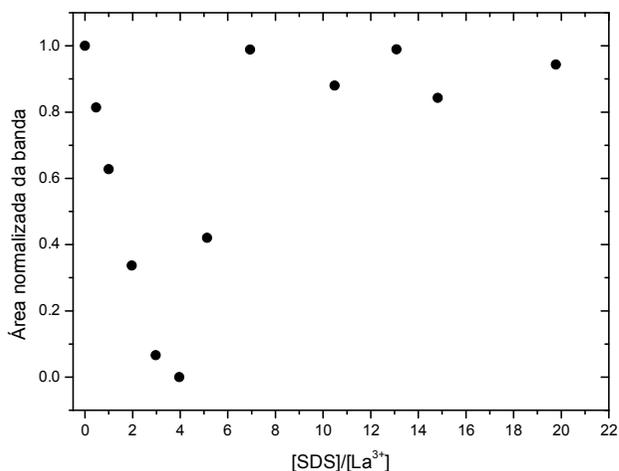
precipitado formado. Para  $3 < r \leq 6$ , a emissão de  $Gd^{3+}$  sofre um desvio para a zona espectral do azul, enquanto para  $r > 6$  o deslocamento se verifica para a zona do vermelho. Estes desvios indicam que quando os complexos  $Gd^{3+}:DS^-$  estão presentes em solução (com excesso de SDS) o espectro de emissão sofre um desvio comparativamente ao obtido para o íon em solução aquosa. A observação destes dois desvios distintos indica a existência de dois diferentes tipos de ambientes químicos ou diferentes polaridades para os íons metálicos.

### 5.2.3 Espectroscopia de RMN de $^{139}La$

Os espectros de RMN de  $^{139}La$  apresentados na Figura 5.7 mostram as modificações causadas nas espécies aquo-lantânio (espectro I) devido à adição de diferentes quantidades de SDS (espectros II-VI). A adição de SDS, a uma solução de  $La^{3+}$  10.1 mM, provoca uma diminuição na intensidade do sinal de ressonância até  $r = 2$ . Contudo, esta ressonância desaparece completamente para  $r = 4$ . Segundo os dados obtidos por ICP-MS, para esta razão molar apenas 13% da concentração inicial de  $La^{3+}$  deverá permanecer em solução. A ressonância do  $^{139}La$  volta a manifestar-se para razões molares superiores a 4, mas com duas diferenças significativas: o sinal de ressonância é mais largo e com um desvio assinalável para campo alto. Da análise das áreas absolutas de ressonância do  $^{139}La$  para diferentes valores de  $r$  (Figura 5.8), podemos concluir, em concordância com os resultados obtidos por ICP-MS, que a concentração de íon metálico em solução diminui para  $r < 3$ , e que a banda observada corresponde ao  $La^{3+}$  que ainda permanece em solução. Quando  $r = 4$  atinge-se a zona de floculação máxima e para razões molares superiores, todo o  $La^{3+}$  é redissolvido. Contudo, o desvio químico observado e a alteração da forma do sinal, indicam que a esfera de coordenação do  $La^{3+}$  foi alterada, corroborando as observações registadas para os espectros de emissão do  $Gd^{3+}$  (Figura 5.6). O  $^{139}La$  possui um núcleo quadrupolar ( $I = 7/2$ ) [297, 354, 355], logo o alargamento de banda observado sugere uma diminuição na simetria de coordenação, possivelmente devido à coordenação com o anião dodecil sulfato.



**Figura 5.7:** Espectros de RMN de  $^{139}\text{La}$  das soluções  $\text{La}^{3+}:\text{SDS}$  para diferentes razões molares,  $[\text{SDS}]/[\text{La}^{3+}]$ : 0 (I), 2.0 (II), 4.0 (III), 5.1 (IV), 6.9 (V) e 19.8 (VI). A concentração inicial de  $\text{La}^{3+}$  (10.1 mM) é constante em todas as amostras.



**Figura 5.8:** Área normalizada da banda de RMN de  $^{139}\text{La}$  em função da razão molar  $[\text{SDS}]/[\text{La}^{3+}]$ . Valores obtidos com base nos espectros da Figura 5.7.

#### 5.2.4 Tempos de vida dos íons $\text{Tb}^{3+}$ na presença de SDS: análise ao número de águas coordenadas

A desactivação não-radiactiva dos estados excitados dos lantanídeos ocorre através do fraco acoplamento vibracional dos osciladores O-H das moléculas de água

coordenadas [356]. Utilizando esta informação, e recorrendo ao estudo do decaimento fotoluminescente dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  em  $\text{H}_2\text{O}$  e em  $\text{D}_2\text{O}$ , é possível determinar o número de moléculas de água coordenadas aos iões  $\text{Ln}^{3+}$  [356]. Como o tempo de vida de emissão do  $\text{Gd}^{3+}$  se encontra fora da resolução temporal do equipamento disponível, as medidas de decaimentos de emissão foram realizadas utilizando o ião térbio ( $\text{Tb}^{3+}$ ), cujo raio iónico é bastante próximo do  $\text{Gd}^{3+}$  (0.938 e 0.947 Å, respectivamente) [37, 38]. As medidas de decaimento de emissão do  $\text{Tb}^{3+}$  ( $[\text{Tb}^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$ ) foram obtidas em  $\text{H}_2\text{O}$  e em  $\text{D}_2\text{O}$ , na ausência e presença de SDS (para diferentes razões molares). Os decaimentos (intensidade de emissão em função do tempo,  $I(t)$ ) foram, em todos os casos, perfeitamente ajustados através de uma função exponencial de primeira ordem (Equação 5.2 – onde  $I^0$  representa a intensidade para tempo zero) [295], com um coeficiente de correlação superior a 0.992. Torna-se assim possível calcular o tempo de vida de emissão deste ião,  $\tau$ , cujos valores se encontram na Tabela 5.1.

$$I(t) = I^0 \exp(-t / \tau) \quad (5.2)$$

O número de moléculas de água coordenadas pelo ião  $\text{Tb}^{3+}$  foi determinado a partir dos tempos de vida de emissão em  $\text{H}_2\text{O}$  e em  $\text{D}_2\text{O}$ , utilizando a metodologia descrita na referência [38]. Os valores obtidos em solução aquosa estão de acordo com os dados disponíveis na literatura [38] e indicam que o ião  $\text{Tb}^{3+}$  se encontra coordenado a 9 moléculas de água. Contudo, e na presença de SDS, o número de moléculas de água coordenadas diminui para aproximadamente 8, o que atesta o comportamento descrito para os dados de luminescência do  $\text{Gd}^{3+}$ , para os quais se observou uma razão  $I/I_0$  superior a 1 (Figura 5.5), nas condições experimentais onde existia um excesso de SDS, sugerindo a diminuição do número de moléculas de água coordenadas ao ião lantanídeo. A combinação destes resultados com os dados de RMN, leva a colocar a hipótese de ocorrer uma troca de uma molécula de água, na esfera de coordenação dos lantanídeos, por um dodecil sulfato. A diminuição do número de moléculas de água coordenadas foi também descrita em estudos das interações entre lantanídeos e o poli(vinil sulfato) em solução aquosa [346], e o grupo sulfonato do surfactante AOT em microemulsões AOT/água/ciclohexano [357].

**Tabela 5.1:** Tempos de vida ( $\tau$ ) e números de moléculas de água coordenadas ( $n$ ) do ião  $Tb^{3+}$  em  $H_2O$  e em  $D_2O$ , para diferentes razões molares  $[SDS]/[Tb^{3+}]$ .

$[SDS]/[Tb^{3+}]$	Solvente	$\tau$ / ms	$n$	Zona
0	$H_2O$	0.43	9	Sem SDS
	$D_2O$	4.87		
2.2	$H_2O$	0.35	9	Floculação
	$D_2O$	1.75		
7.4	$H_2O$	0.45	8	Redissolução
	$D_2O$	3.99		
10.5	$H_2O$	0.45	8	Redissolução completa
	$D_2O$	4.17		
15.3	$H_2O$	0.44	8	Redissolução completa
	$D_2O$	4.34		

Os valores dos tempos de vida do ião  $Tb^{3+}$  validam os resultados obtidos por RMN de  $^{139}La$ . Explicam, também, o motivo da intensidade de emissão do  $Gd^{3+}$ , para  $r > 10$ , aumentar comparativamente aos valores obtidos na ausência de SDS, devido à supressão de luminescência dos estados excitados do lantanídeo pelos osciladores O-H através de acoplamento vibracional [353, 356].

### 5.2.5 Determinação das constantes de associação $Ln^{3+}:DS^-$

As várias técnicas utilizadas para caracterizar os sistemas iões lantanídeos:SDS (ICP-MS, espectrofotometria de emissão do  $Gd^{3+}$  e RMN do  $^{139}La$ ), conjuntamente com a caracterização realizada no Capítulo 3, confirmam que os lantanídeos trivalentes formam complexos insolúveis com o SDS, a uma razão molar aproximadamente igual a 3 (electroneutralidade). O método de Job apresentado na Figura 5.3 confirma a predominância da estequiometria 1:3 para os complexos ( $Gd^{3+}:DS^-$ ) formados. Esta associação pode ser explicada pela interação catião-anião entre o ião metálico e o dodecil sulfato, provocando a neutralização de carga, como também foi comprovado pelas medidas de condutibilidade eléctrica, apresentadas no Capítulo 3. Consequentemente, as cadeias hidrofóbicas do surfactante permanecem expostas ao solvente (água), o que sendo energeticamente desfavorável, origina a precipitação do

dodecil sulfato de metal. O facto de, para  $r < 3$ , os espectros de emissão do  $Gd^{3+}$  se sobrepõem ao do ião metálico em solução na ausência de SDS (Figura 5.4), e de igualmente se verificar que as bandas obtidas nos espectros de RMN do  $^{139}La$  têm a mesma forma das obtidas quando apenas existe o ião trivalente em solução (Figura 5.7), comprovam que para estas condições ( $r < 3$ ) apenas existe em solução o ião metálico livre. Assim sendo, a fracção de ião lantanídeo que permanece em solução, pode ser directamente quantificada por ICP-MS e todo o processo de complexação pode ser modelado. Importa realçar que o modelo proposto de seguida não descreve a separação de fase onde sejam formados agregados de maiores dimensões. Assumindo que a complexação ocorre num mecanismo de três passos, podem ser escritas três equações de equilíbrio:



onde  $M^{3+}$  representa um ião metálico trivalente e  $S^{-}$  o surfactante aniónico. A estabilidade dos complexos  $MS^{2+}$ ,  $MS_2^{+}$  e  $MS_3$  pode ser descrita em termos das constantes de associação,  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ :

$$K_1 = \frac{[MS^{2+}]}{[M^{3+}][S^{-}]} \quad (5.6)$$

$$K_2 = \frac{[MS_2^{+}]}{[MS^{2+}][S^{-}]} \quad (5.7)$$

$$K_3 = \frac{[MS_3]}{[MS_2^{+}][S^{-}]} \quad (5.8)$$

Considerando os seguintes balanços de massa,

$$[M^{3+}] = [M^{3+}]_{total} - [MS^{2+}] - [MS_2^{+}] - [MS_3] \quad (5.9)$$

$$[S^{-}] = [S^{-}]_{total} - [MS^{2+}] - 2[MS_2^{+}] - 3[MS_3] \quad (5.10)$$

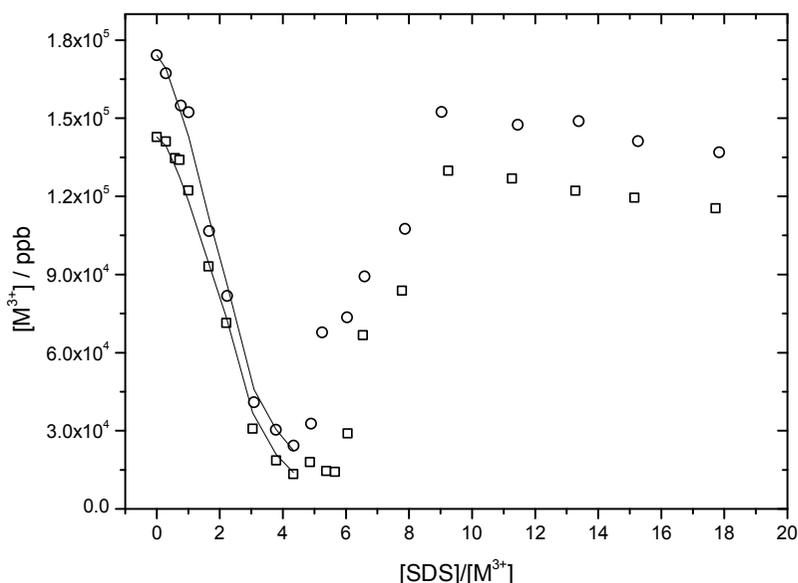
e combinando-os com as Equações (5.6-5.8) obtêm-se, após tratamento algébrico, as seguintes expressões:

$$[M^{3+}]_{\text{total}} = K_1 [M^{3+}] [S^-] + K_2 K_1 [M^{3+}] [S^-]^2 + K_3 K_2 K_1 [M^{3+}] [S^-]^3 + [M^{3+}] \quad (5.11)$$

e

$$[S^-]_{\text{total}} = (K_1 [M^{3+}] + 1) [S^-] + 2K_2 K_1 [M^{3+}] [S^-]^2 + 3K_3 K_2 K_1 [M^{3+}] [S^-]^3 \quad (5.12)$$

A concentração de dodecil sulfato livre em solução,  $[S^-]$ , pode ser estimada através duma solução analítica da solução real de uma equação de terceiro grau, utilizando a fórmula de Cardin-Tartaglia [358] e os dados experimentais da concentração de íon metálico no sobrenadante. As constantes de associação  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ , são determinadas através do ajuste (mínimos quadrados) das Equações 5.11 e 5.12 aos dados experimentais obtidos por ICP-MS (Figura 5.2). As constantes de associação determinadas,  $K_{i(i=1,2,3)}$ , correspondem aquelas para as quais a soma do quadrado dos resíduos entre os valores calculados e observados para a concentração de íon metálico livre é mínima. Utilizando este modelo, foram determinados, para o sistema  $La^{3+}:DS^-$ , valores de  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$  iguais a  $9 \text{ M}^{-1}$ ,  $5350 \text{ M}^{-1}$ ,  $26480 \text{ M}^{-1}$ , respectivamente, com um resíduo de  $6.7 \times 10^{-9} \text{ M}^2$ . Para o sistema  $Gd^{3+}:DS^-$ , as constantes de associação obtidas são:  $K_1 = 8 \text{ M}^{-1}$ ,  $K_2 = 5029 \text{ M}^{-1}$  e  $K_3 = 63540 \text{ M}^{-1}$ , com um resíduo de  $9.69 \times 10^{-9} \text{ M}^2$ .



**Figura 5.9:** Modelação dos dados experimentais, obtidos por ICP-MS, para o sistema  $Gd^{3+}:SDS$  ( $\circ$ ) e  $La^{3+}:SDS$  ( $\square$ ). As linhas contínuas representam o ajuste aos dados utilizando as Equações 5.11 e 5.12, e as respectivas constantes de associação (ver texto).

Como se pode visualizar na Figura 5.9, estes valores para as constantes de associação ajustam perfeitamente os dados experimentais. É interessante o facto de  $K_1$  e  $K_2$  serem similares para ambos os iões lantanídeos, enquanto  $K_3$  é três vezes maior para o  $Gd^{3+}$ , possivelmente reflectindo as diferenças de raio iónico e, por isso, a importância das interacções electrostáticas. É também importante realçar o facto da constante de associação global ( $=K_1K_2K_3$ ) ser ligeiramente superior no caso do  $Gd^{3+}$ . Esta maior selectividade do  $Gd^{3+}$ , comparativamente ao  $La^{3+}$ , foi igualmente sugerida em processos de separação por nanofiltração utilizando agentes quelantes (com constante de associação superior para os sistema com gadolínio) [359], e em processos de troca de catiões em materiais híbridos [360]. Contudo, as constantes globais de associação para ambos os sistemas aqui em estudo, têm uma ordem de grandeza igual ( $10^9 M^{-3}$ ), o que indica que as interacções entre estes lantanídeos trivalentes e o dodecil sulfato são igualmente associativas e energeticamente favoráveis.

### 5.3 Conclusões

O efeito da adição de dodecil sulfato de sódio em concentrações inferiores e superiores à sua *cmc*, a soluções aquosas de dois diferentes iões lantanídeos ( $Ln^{3+}=La^{3+}$  e  $Gd^{3+}$ ) foi analisado através da utilização de técnicas espectroscópicas (ICP-MS, RMN e luminescência). Estas análises permitiram avaliar o mecanismo de interacção  $Ln^{3+}:DS^-$ . Para  $r \leq 3$ , os iões dodecil sulfato interactuam com os iões metálicos originando a formação de um agregado de estequiometria 1:3 ( $Ln^{3+}:DS^-$ ), correspondente à neutralização de carga. Os complexos formados apresentam uma estabilidade considerável, com constantes globais de associação de  $10^9 M^{-3}$ , as quais foram determinadas através de uma modelação dos dados experimentais relativos à concentração de ião metálico no sobrenadante da solução, determinada com recurso ao ICP-MS. Apesar de a ordem de grandeza da constante global de associação ser igual para os dois sistemas em estudo, o sistema  $Gd^{3+}:SDS$  apresenta um valor ligeiramente superior.

A formação dos agregados insolúveis atinge um máximo para  $3 < r \leq 6$ , indicando assim a incorporação duma maior quantidade de  $DS^-$  ao complexo, provavelmente devido à organização lamelar da sua estrutura. Nesta gama de concentrações de surfactante, o ião lantanídeo encontra-se num ambiente químico distinto (mais polar) ao

de concentrações inferiores, justificando o desvio químico para a zona espectral do azul, observado nos espectros de emissão do  $Gd^{3+}$  (Figura 5.4). Nesta gama de razões molares, a adição de SDS provoca a remoção de solução de uma elevada percentagem (85-90 %) dos iões lantanídeos, inicialmente presente na solução aquosa. A elevada estabilidade e eficiência de remoção dos iões metálicos apontam a possibilidade de futuras aplicações destes sistemas na extracção de iões lantanídeos de soluções aquosas, como também a sua utilização como sólidos luminescentes em, por exemplo, materiais mesoporosos.

Para razões molares superiores a 6, observa-se uma progressiva redissolução do precipitado formado com o aumento da concentração de SDS, permitindo a recuperação, em solução, dos iões lantanídeos. Adicionalmente, é notório que a estrutura de coordenação do ião lantanídeo é diferente antes e depois de ocorrer a floculação. Esta observação sugere que para concentrações de SDS inferiores à *cmc*, formam-se pequenos agregados constituídos pelo dodecil sulfato ligado ao ião metálico. Como o processo de redissolução ocorre abaixo da zona onde acontece a formação das micelas “normais” de SDS, possivelmente existirá a formação de uma mistura de micelas de dodecil sulfato de lantanídeos/sódio. As alterações verificadas na forma da banda de RMN de  $^{139}La$  sugerem que a esfera de hidratação do catião é afectada pela presença de outras espécies na solução, provocando não só a perda de simetria mas uma desprotecção do  $^{139}La$ . Para esta gama de concentrações, ficou também demonstrada a perda de uma molécula de água da esfera de hidratação dos iões lantanídeos, o que origina, no caso do gadolínio, a possibilidade de um aumento da luminescência em solução, comparativamente à apresentada pelo mesmo ião na ausência de surfactante.



# 6.

## **Efeito da hidratação iónica e das características dos surfactantes na interacção com iões alumínio e crómio**

Os carboxilatos de iões metálicos de elevada valência (sabões de iões metálicos) são compostos já bastante conhecidos e utilizados numa ampla variedade de aplicações. No entanto, os detalhes relativos à sua precipitação em solução aquosa permanecem por esclarecer. Neste capítulo são estudadas, em solução aquosa e sem controlo de pH, as interações entre diferentes carboxilatos de sódio e os iões alumínio e crómio. A utilização de surfactantes baseados em carboxilatos com diferentes tamanhos de cadeia alquílica possibilita uma avaliação do efeito hidrofóbico nas interações desses surfactantes com iões metálicos trivalentes. Uma substituição do grupo carboxilato pelo sulfato na cabeça do surfactante altera as características acidificantes do mesmo, originando importantes diferenças de comportamento em solução, as quais implicam diferentes mecanismos de interacção. Através da determinação das concentrações de ião metálico em solução é possível estimar as constantes de associação dos mecanismos de interacção. Os dois iões metálicos em estudo possuem importantes diferenças de hidratação, abrindo a possibilidade de compreensão do papel da hidratação iónica nas interações com os surfactantes aniônicos.



## 6.1 Prelúdio Experimental

O efeito da adição de três diferentes carboxilatos de sódio – octanoato ( $C_7COONa$ ), decanoato ( $C_9COONa$ ) e dodecanoato de sódio ( $C_{11}COONa$ ) – em solução aquosa 0.05 M, a soluções de nitrato de alumínio e nitrato de crómio *ca.* 1 mM, a 25 °C, foi estudado através de medidas de condutibilidade eléctrica, transmitância óptica e potenciometria. O efeito da temperatura (25–60 °C) no comportamento condutimétrico de soluções de  $C_{11}COONa$  e SDS, na presença de alumínio e crómio, foi analisado.

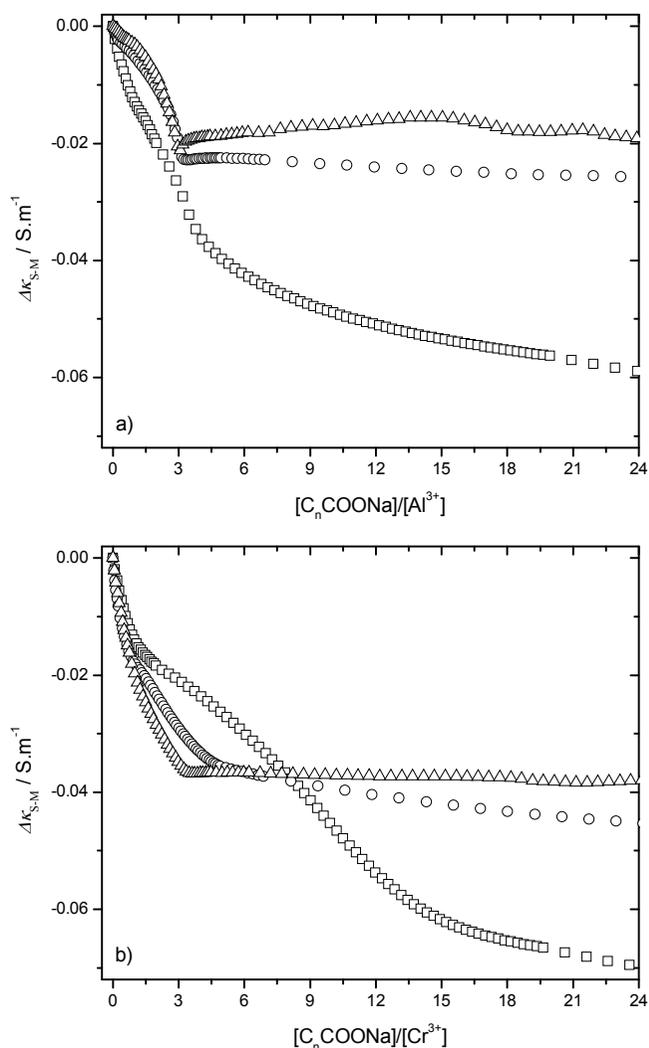
A quantificação dos iões metálicos trivalentes em solução, após a sua interacção com dodecil sulfato de sódio (SDS) e dodecanoato de sódio, foi realizada recorrendo à espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

## 6.2 Resultados e Discussão

### 6.2.1 Estudo condutimétrico

O estudo e interpretação da condutibilidade eléctrica de soluções aquosas de iões metálicos de elevada valência não é uma tarefa simples devido à presença de várias espécies resultantes da hidrólise e de possíveis interacções [289]. A análise torna-se ainda mais complicada na presença de surfactantes aniónicos, em particular, quando a micelização ocorre a elevadas concentrações, provocando alterações na força iónica da solução, com a consequente alteração no grau de dissociação dos contra-iões [9]. Contudo, a condutibilidade eléctrica é uma ferramenta valiosa para o estudo da estrutura de soluções iónicas onde possam estar presentes surfactantes iónicos [16] e não-iónicos [361], visto permitir uma avaliação do comportamento complexo das soluções electrolíticas, resultantes das variações de carga e forma das partículas e/ou de uma mudança efectiva da partícula [300]. Assim, foram realizadas medidas de condutância eléctrica de forma a avaliar o efeito global da adição de alquil carboxilatos de sódio ( $C_nCOONa$ ) a soluções aquosas de nitrato de alumínio e nitrato de crómio. Os alquil carboxilatos utilizados no estudo são o octanoato ( $C_7COONa$ ), decanoato ( $C_9COONa$ ) e dodecanoato de sódio ( $C_{11}COONa$ ). Pelas razões já descritas, uma análise completa de todas as diferentes contribuições para a condutância eléctrica experimental estará fora do alcance deste estudo. Contudo, a condutância eléctrica experimental, após a correcção da contribuição do solvente,  $\kappa$ , é largamente dependente da concentração e natureza do

alquil carboxilato de sódio,  $\kappa_S$ , e do sal de ião metálico trivalente,  $\kappa_M$ , em solução aquosa. Adicionalmente, a condutância experimental total irá depender de uma terceira contribuição,  $\Delta\kappa_{S-M}$ , a qual descreve as espécies resultantes da interacção ião metálico:surfactante, de modo que:  $\kappa = \kappa_S + \kappa_M + \Delta\kappa_{S-M}$ . Na Figura 6.1 está representado o efeito dos iões metálicos ( $Al^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ ) e do tamanho da cadeia alquílica, na contribuição da condutância eléctrica resultante da interacção ião metálico:carboxilato ( $\Delta\kappa_{S-M}$ ), para soluções de  $Al^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ .



**Figura 6.1:** Variação da condutância eléctrica relativa à contribuição resultante da interacção  $M^{3+}:C_nCOO^-$ , em função da razão molar, a 25 °C. (a)  $[Al^{3+}] = 1.0$  mM; (b)  $[Cr^{3+}] = 1.0$  mM; ( $\square$ )  $n = 7$ ; ( $\circ$ )  $n = 9$  e ( $\triangle$ )  $n = 11$ .

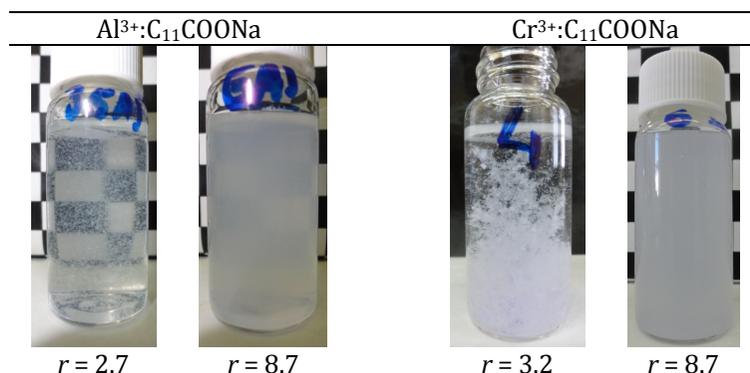
Analisando o comportamento condutimétrico dos diferentes sistemas, vários efeitos podem ser observados. A adição destes surfactantes a soluções aquosas de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  provoca uma diminuição da condutibilidade (*i.e.* valores negativos de  $\Delta\kappa_{\text{S-M}}$ ), sugerindo a ocorrência da formação de estruturas maiores e menos móveis e/ou a redução do número total de iões presente em solução. Nos sistemas  $\text{M}^{3+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{M}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , a diminuição de  $\Delta\kappa_{\text{S-M}}$  é observada até uma razão molar ( $r = [\text{C}_n\text{COONa}]/[\text{M}^{3+}]$ ) igual a 3. Para razões molares superiores é atingido um patamar, indicando que a condutância eléctrica específica das soluções contendo as duas espécies (metal e surfactante) é semelhante à observada para soluções de surfactante na ausência de iões metálicos. Estes resultados indicam claramente duas situações: a interacção ião metálico:carboxilato é controlada por neutralização de carga [288]; e a interacção envolve uma remoção de solução do ião metálico livre, similarmente ao observado para os sistemas de iões metálicos trivalente e o SDS.

Um comportamento totalmente distinto é observado para os sistemas contendo octanoato de sódio. Neste caso, observa-se em toda a gama de concentrações estudada ( $0 \leq r \leq 24$ ), uma contínua diminuição de  $\Delta\kappa_{\text{S-M}}$  com o aumento da concentração de  $\text{C}_n\text{COONa}$ . Para uma razão molar *c.a.* 1, observa-se uma ligeira quebra nesta diminuição, sendo mais pronunciada para o sistema com  $\text{Al}^{3+}$ . Analisando de uma forma global os dados representados na Figura 3.1, conclui-se que a solução de  $\text{Cr}^{3+}$  é claramente mais afectada pela presença dos aquil carboxilatos de sódio, comparativamente à solução de  $\text{Al}^{3+}$ , originando valores de  $\Delta\kappa_{\text{S-M}}$  mais negativos. Nas secções seguintes será novamente abordada esta questão.

### 6.2.2 Precipitação observada nos sistemas $\text{M}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$

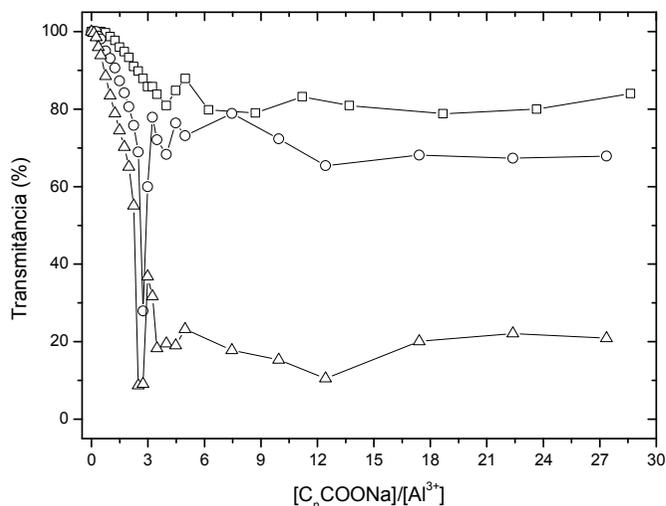
Nos sistemas em estudo ocorre a formação de precipitado, resultante da interacção entre os iões metálicos trivalentes e os carboxilatos de sódio. Na secção anterior foi possível provar a existência de uma gama de concentrações para a qual a interacção entre as espécies será máxima. De modo exemplificativo, na Figura 6.2 podemos observar o aspecto macroscópico das soluções resultantes da adição de dodecanoato de sódio a uma solução de nitrato de alumínio ou crómio, para uma razão molar dentro da gama de interacção máxima, e para uma razão molar superior. Nesta figura é perfeitamente visível a formação de precipitado, sendo que a separação de fases

é mais notória na gama de razões molares onde a interacção é máxima, uma vez que para concentrações de dodecanoato superiores as soluções são bastante opacas.



**Figura 6.2:** Aspecto macroscópico das misturas  $M^{3+}:C_{11}COONa$ , para diferentes razões molares.

Com o objectivo de obter informação adicional relativamente ao mecanismo de interacção entre os alquil carboxilatos de sódio e  $Al^{3+}$  ou  $Cr^{3+}$ , foram realizadas medidas de transmitância óptica das soluções, as quais permitem acompanhar a formação dos agregados (Figura 6.3 e 6.4). Analisando os sistemas de alumínio e crómio de forma independente, observou-se que, genericamente, a adição de  $C_nCOONa$  0.05 M a uma solução aquosa 1.0 mM de  $Al(NO)_3$ , para a qual se verifique a condição  $[C_nCOONa] < 3[Al^{3+}]$ , leva à formação de flocos bem definidos, os quais sedimentam após um determinado período de tempo, fazendo com que a solução sobrenadante não apresente turbidez (a transmitância óptica é aproximadamente 100% para  $[C_nCOONa]/[Al^{3+}] = 3$ ). De notar que para o sistema  $Al^{3+}:C_7COONa$ , o aumento da turbidez só é efectivo para  $r > 0.75$ . Contudo, em todos estes sistemas é perfeitamente visível um máximo de turbidez quando  $r$  se aproxima de 3, confirmando assim esta gama de concentração como a de interacção máxima. Com o aumento da concentração de surfactante ( $[C_nCOONa] > 3[Al^{3+}]$ ), a solução torna-se esbranquiçada, fazendo com que a solução sobrenadante permaneça com um aspecto opaco. Este processo é praticamente independente do tamanho da cadeia alquílica do carboxilato, apesar do valor absoluto da transmitância diminuir com o aumento da cadeia do surfactante.

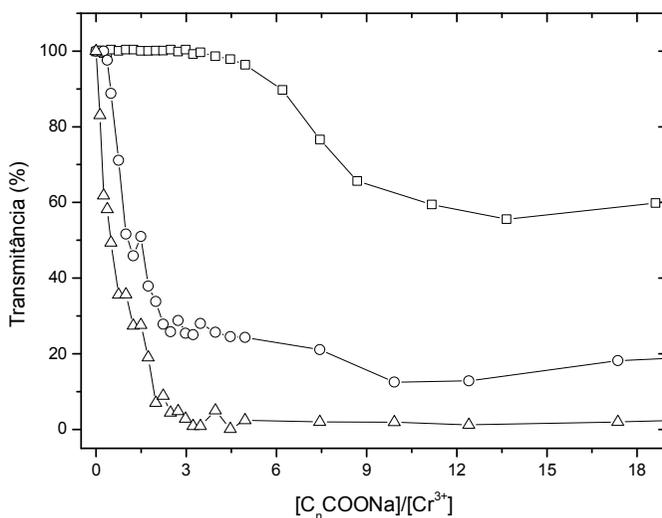


**Figura 6.3:** Turbidez dos sistemas  $\text{Al}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , para diferentes razões molares  $[\text{C}_n\text{COONa}]/[\text{Al}^{3+}]$ , com  $[\text{Al}^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$ ; (□)  $n = 7$ , (○)  $n = 9$  e (△)  $n = 11$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

O efeito da adição dos alquil carboxilatos na turbidez de uma solução de  $\text{Cr}^{3+}$   $1.0 \text{ mM}$  é relativamente diferente (Figura 6.4). Nos sistemas  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , a turbidez é também dependente de  $r$ , mas mais depende da hidrofobicidade destes surfactantes. A dependência da transmitância óptica, relativamente a  $r$ , segue a seguinte ordem:  $\text{C}_{11}\text{COONa} > \text{C}_9\text{COONa} > \text{C}_7\text{COONa}$ . A turbidez nos sistemas  $\text{C}_{11}\text{COONa}$  e  $\text{C}_9\text{COONa}$  atinge um máximo para  $r = 3$ ; para valores de razão molares superiores permanece praticamente constante. Este comportamento é consistente com os dados de condutibilidade eléctrica apresentados na secção anterior. Contudo, para o  $\text{C}_7\text{COONa}$ , apenas se observa uma alteração da turbidez inicial da solução para  $[\text{C}_n\text{COONa}] > 3[\text{Cr}^{3+}]$ . Neste sistema com a cadeia carbonada mais curta e ião crómio, não ocorre a formação imediata de precipitado, após a adição de surfactante. Este facto demonstra, desde logo, que a interacção entre o  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{C}_n\text{COO}^-$  apresenta uma maior dependência das propriedades hidrofóbicas do carboxilato.

Uma análise macroscópica da formação dos flocos revela, genericamente, algumas diferenças entre os sistemas contendo cada um dos iões trivalentes. Na presença de  $\text{Cr}^{3+}$ , e mesmo na zona de interacção, estes sistemas apresentam uma solução sobrenadante mais turva do que aqueles em que o  $\text{Al}^{3+}$  está presente. Esta observação indica desde logo que a interacção entre os carboxilatos de sódio e o  $\text{Al}^{3+}$  ou o

$\text{Cr}^{3+}$  é diferente, possivelmente devido à elevada estabilidade cinética das espécies hidratadas de  $\text{Cr}^{3+}$ .



**Figura 6.4:** Turbidez dos sistemas  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , para diferentes razões molares  $[\text{C}_n\text{COONa}]/[\text{Cr}^{3+}]$ , com  $[\text{Cr}^{3+}] = 1.0 \text{ mM}$ ; ( $\square$ )  $n = 7$ , ( $\circ$ )  $n = 9$  e ( $\triangle$ )  $n = 11$ , a  $25^\circ\text{C}$ .

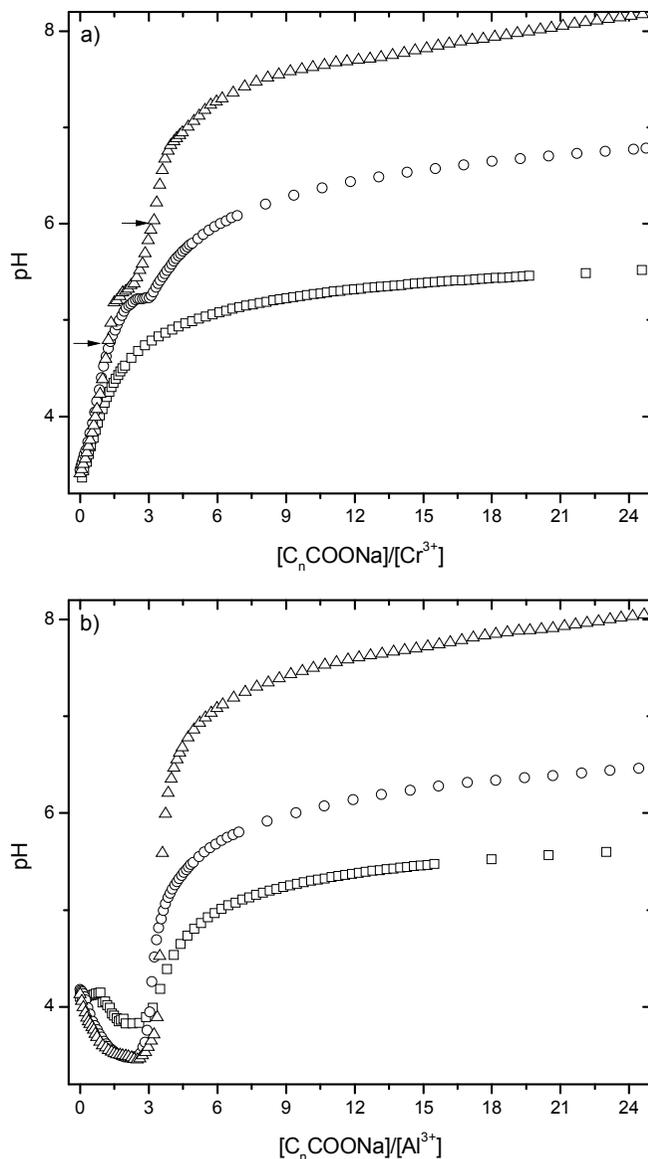
Segundo os dados de condutibilidade eléctrica e as medidas de turbidez, podemos concluir que a interacção entre o decanoato ou dodecanoato, e os iões metálicos trivalentes em estudo, apresenta uma estequiometria 3:1 ( $\text{C}_n\text{COO}^-:\text{M}^{3+}$ ), com os sistemas de  $\text{Cr}^{3+}$  a serem mais afectados pela hidrofobicidade da cadeia alquílica do surfactante, comparativamente aos sistemas de  $\text{Al}^{3+}$ . Já o efeito do octanoato nas soluções aquosas de ião metálico trivalente não é tão facilmente perceptível, mas os dados para o sistema do  $\text{Cr}^{3+}$  sugerem que a interacção apenas ocorre quando o octanoato se encontra claramente em excesso. Provavelmente, as interacções hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas do carboxilato são a principal *driving force* que leva à separação de fases.

O ião  $\text{Cr}^{3+}$  é cineticamente inerte e estará presente em solução na sua forma hexahidratada,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , ou numa espécie hidrolisada derivada desta; enquanto que o ião  $\text{Al}^{3+}$  é cineticamente mais lábil e as moléculas de água da sua esfera de hidratação primária podem ser facilmente substituídas pelos ligandos, neste caso, pelos carboxilatos [115, 216]. Esta diferença de comportamento dos iões poderá estar na origem das diferenças observadas na sua interacção com os carboxilatos.

A comparação entre os dados apresentados nas Figuras 6.1, 6.3 e 6.4, e o comportamento reportado relativamente à interacção entre estes iões e o SDS indica duas grandes diferenças: a razão molar para a qual ocorrem valores mínimos das propriedades físicas estudadas e a ausência de redissolução do precipitado para os sistemas com carboxilatos. No caso dos carboxilatos, o valor de  $r$  do, *e.g.*, dodecanoato e o ião trivalente, para o qual a condutibilidade eléctrica é mínima, coincide perfeitamente com a neutralização de carga, enquanto a interacção com o análogo alquil sulfato ocorre para uma estequiometria 1:4. Este facto já foi discutido com base na formação de agregados lamelares, os quais são estabilizados por um excesso de surfactante. Vários autores indicam que a formação de complexos contendo iões trivalentes e carboxilatos também origina estruturas lamelares [189, 264]. Os nossos dados indicam assim que o empacotamento é de alguma forma diferente no caso dos sabões de carboxilatos, o que pode ser explicado por uma distância de interacção menor entre os átomos de oxigénio do grupo carboxilato e o ião metálico, com a conseqüente maior estabilidade comparativamente ao alquil sulfato [362]. Isto poderá ocorrer possivelmente porque o grupo carboxilato é uma base de Lewis mais forte do que o sulfato [362]. Estas duas observações podem explicar também, o porquê da formação dos precipitados não ser seguida por uma redissolução dos agregados quando o surfactante se encontra em excesso estequiométrico.

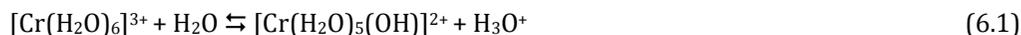
### 6.2.3 Efeito das interacções $M^{3+}:C_nCOO^-$ no pH das soluções

A Figura 6.5 apresenta os dados de pH para a titulação das soluções de nitrato de crómio (a) e nitrato de alumínio (b) 1.0 mM, com os alquil carboxilatos de sódio de concentração igual a 0.05 M.



**Figura 6.5:** Efeito do tamanho da cadeia alquílica do surfactante no pH das soluções de  $Cr^{3+}$  a) e  $Al^{3+}$  b) 1.0 mM, com ( $\square$ )  $n = 7$ , ( $\circ$ )  $n = 9$  e ( $\triangle$ )  $n = 11$ , a 25 °C.

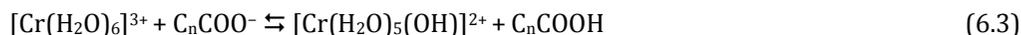
Sabendo que o  $pK_1^*$  (correspondente à primeira reacção de hidrólise) do ião  $Cr^{3+}$  se encontra entre 3.7 e 4.0 [140, 148], e sabendo que o pH da solução aquosa de nitrato de crómio 1.0 mM é 3.4, podemos concluir que a espécie predominante presente em solução será o crómio hexahidratado [148]. Esta espécie poderá, no entanto, sofrer hidrólise de acordo com a seguinte reacção



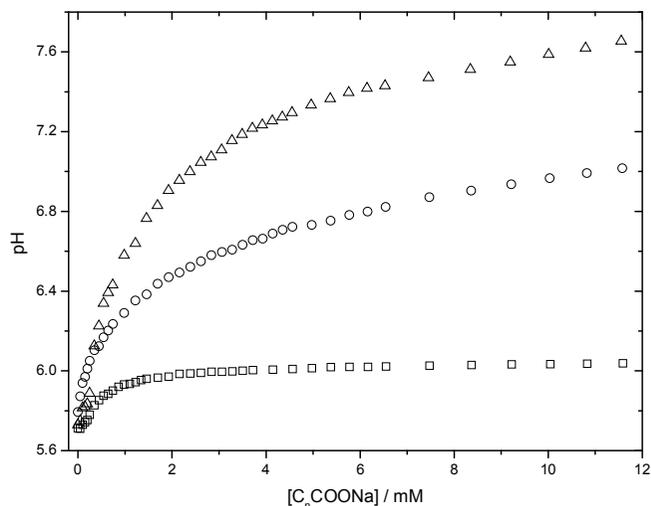
a qual explica o pH ácido da solução deste ião metálico. Esta reacção é cineticamente favorável ( $1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ ) quando comparada com a eliminação de uma molécula de água da esfera de coordenação ( $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) [112, 148]. Os carboxilatos são bases de Lewis fortes, mas podem também actuar como bases de Brønsted e, conseqüentemente, em solução aquosa irá ocorrer o seguinte equilíbrio,



Como a curva de titulação (Figura 6.3 a) apresenta um aumento de pH com o aumento da concentração de carboxilato, um mecanismo plausível corresponderá a uma neutralização ácido-base:



Este processo irá decorrer até que ocorra uma completa neutralização do  $\text{Cr}^{3+}$ . Provavelmente as espécies ( $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ) poderão sofrer nova hidrólise formando oligómeros do tipo  $\text{Cr}_x(\text{OH})_y^{(z-y)}$ . Isto ajuda a explicar o decréscimo da condutibilidade eléctrica e os dados de turbidimetria. A neutralização irá ser mais extensa com o aumento da hidrofobicidade do carboxilato (e a hidrólise torna-se, também, mais importante). Esta explicação é também apoiada pelo excesso estequiométrico de carboxilato relativamente ao  $\text{Cr}^{3+}$ . O pH das misturas resultantes está também de acordo com o  $\text{p}K_b$  dos carboxilatos (9.11, 9.1 e 8.7 para  $\text{C}_7\text{COONa}$ ,  $\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{C}_{11}\text{COONa}$ , respectivamente) [21]. Assim, para  $r > 3$ , o comportamento é similar para todos os carboxilatos: isto é, o pH aumenta com o aumento da concentração de surfactante, seguindo um comportamento similar ao observado na ausência de iões metálicos (Figura 6.6) [250, 251], e onde a hidrólise aumenta com o aumento da cadeia alquílica do carboxilato.

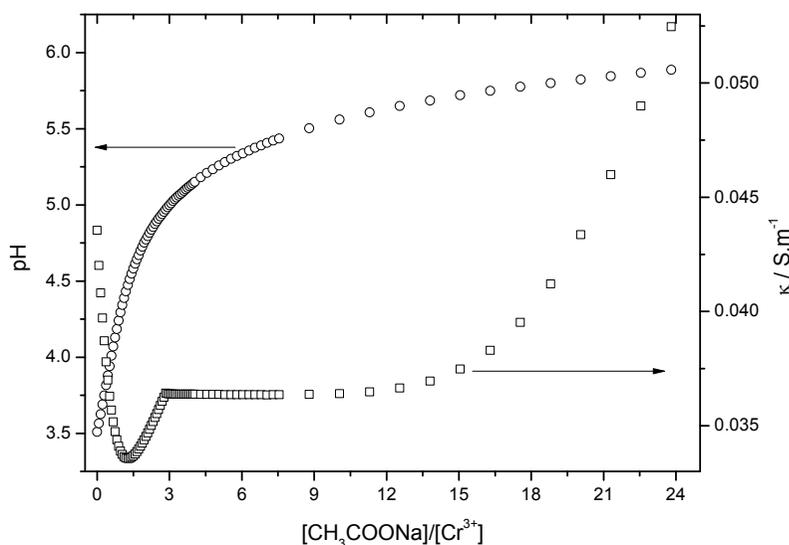


**Figura 6.6.** Variação do pH em função da concentração de octanoato (□), decanoato (○) e dodecanoato de sódio (△), em solução aquosa, a 25 °C.

Se combinarmos estes resultados com o comportamento condutimétrico do sistema  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_7\text{COONa}$ , poderemos encontrar uma possível explicação para o decréscimo contínuo dos valores da condutância eléctrica com o aumento da concentração de surfactante. A variação de pH deste sistema, na presença e ausência de  $\text{Cr}^{3+}$ , é bastante similar, indicando que a interacção  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_7\text{COO}^-$  é relativamente fraca. Por isso, as medidas de condutibilidade eléctrica estarão provavelmente a reflectir o efeito do aumento da concentração de iões em solução [287]. O mesmo argumento poderá ser considerado com vista a explicar a maior magnitude dos valores de  $\Delta\kappa_{S-M}$  observada para os sistemas  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , quando comparados com os correspondentes do  $\text{Al}^{3+}$ . É importante realçar que com o aumento da hidrofobicidade do carboxilato são observados diferentes passos de neutralização. Por exemplo, para o sistema  $\text{C}_{11}\text{COONa}:\text{Cr}^{3+}$  são observados dois “pontos de equivalência” (ver setas na Figura 6.5a). Embora não possa ser excluído o facto de a neutralização ocorrer mediante a formação dos flocos, é importante e significativo o facto de estes pontos aparecerem para  $r = 1$  e  $r = 3$ , sugerindo que nesta fase os principais processos são uma primeira neutralização para uma razão estequiométrica 1:1, enquanto a segunda e terceira neutralização ocorrerão em simultâneo. Como último comentário a estes dados, importa referir que embora a velocidade de troca de moléculas de água da esfera de coordenação do ião crómio seja bastante lenta, a possível formação de carboxilatos de crómio ou

carboxilatos básicos não pode ser excluída. Este tipo de compostos foi já identificado em estado sólido [363].

Concomitantemente, foi estudado o efeito do acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) no pH e na condutibilidade eléctrica duma solução de nitrato de crómio (Figura 6.7), para concluir acerca do mecanismo de interacção ião-ião, diminuindo consideravelmente o efeito hidrofóbico.



**Figura 6.7:** Efeito da concentração de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) na condutância específica e no pH de uma solução de nitrato de crómio 1.0 mM, a 25 °C.

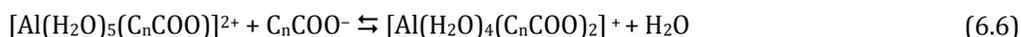
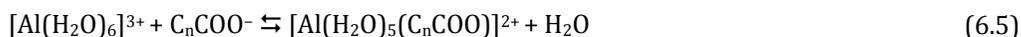
Tal como observado nos outros sistemas, o aumento da concentração de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  origina um aumento do pH da solução. Já o aumento da concentração de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  provoca diferentes efeitos na condutância específica. Até  $r < 1.3$ , existe uma diminuição da condutância específica da solução, a qual pode ser justificada pela reacção análoga à Equação 6.3, onde ocorre uma diminuição da carga da espécie hidratada de crómio (+3 para +2), e a formação de ácido acético. Para  $1.3 < r < 2.9$ , observa-se um aumento da condutância específica. Nessa gama de concentrações a Equação 6.4 permite explicar os resultados experimentais de pH e  $\kappa$  em função de  $r$ , ou seja, a adição de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  conduz a uma reacção de troca com o  $\text{OH}^-$  resultando num aumento de espécies de maior mobilidade iónica em solução.



Para  $r > 2.3$  os dados condutimétricos não são de fácil explicação, uma vez que existirão vários factores, cujo balanço parece resultar numa constância da condutância específica da solução.

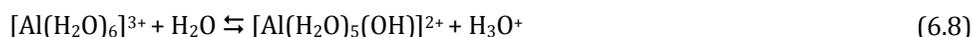
De qualquer das formas, os dados apresentados na Figura 6.7 permitem concluir que mesmo na ausência do efeito hidrofóbico dos carboxilatos, a substituição inicial da molécula de água, da camada de hidratação do  $\text{Cr}^{3+}$ , por um hidroxilo, aumenta a labilidade do  $\text{Cr}^{3+}$ , quando comparado com o crómio hexahidratado.

A análise dos resultados obtidos na titulação da solução aquosa de alumínio com os diferentes carboxilatos, propõe a existência de um mecanismo de interacção mais complexo. O pH numa solução de nitrato de alumínio 1.0 mM é 4.2, encontrando-se este valor abaixo da primeira constante de hidrólise ( $5.0(\pm 0.3)$ ), indicando que a espécie predominante em solução será o alumínio(III) hexahidratado. A diminuição do pH da solução com o aumento da concentração de carboxilatos, até  $r = 3$  é, desde logo, uma evidência indicativa que o mecanismo de interacção entre os carboxilatos e o  $\text{Al}^{3+}$  é diferente daquele que ocorre para o  $\text{Cr}^{3+}$ . No caso do  $\text{Al}^{3+}$ , a velocidade de troca de moléculas de água da esfera de hidratação, a 25 °C, é  $1.29 \text{ s}^{-1}$  (bastante superior à do  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $2.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) [112], indicando que no caso do  $\text{Al}^{3+}$ , a troca de uma molécula de carboxilato por uma molécula é bastante mais favorável. Estas reacções de troca, na presença de carboxilatos, podem ser representadas da seguinte forma:



As Equações 6.5 a 6.7 foram escritas ignorando a formação de oligómeros, e supondo existência de ligandos monodentados, o que poderá ser uma representação simplista da realidade. Contudo, a hipótese anterior é suportada pela similaridade do comportamento do pH destes sistemas com o sistema alumínio e uma base mais fraca (dodecil sulfato), o qual origina a formação de  $\text{Al}(\text{DS})_3$  (Capítulo 3). A validade das equações anteriores justifica também a diminuição da condutibilidade eléctrica e a formação de flocos

observada a olho nú e comprovada pelas medidas de turbidez. Espera-se contudo que estas reacções ocorram em simultâneo com a normal hidrólise do  $\text{Al}^{3+}$ ,

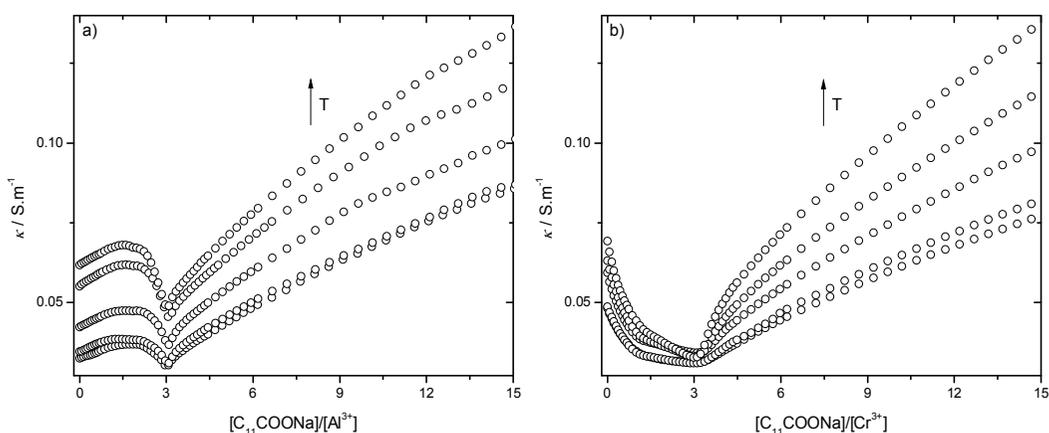


e dos carboxilatos (Equação 6.2). Consequentemente, podemos sugerir que o decréscimo de pH observado inicialmente deve-se a um aumento do  $\text{p}K_a$  da Equação 6.9, em comparação com o da Equação 6.8. Embora não tenha sido possível encontrar dados que permitam avaliar o efeito da coordenação de carboxilatos no  $\text{p}K_a$  do  $\text{Al}^{3+}$ , e em concordância com a hipótese anterior, foi possível encontrar estudos teóricos que sugerem que, no caso do  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , a coordenação de carboxilatos aumenta o  $\text{p}K_a$  destes relativamente ao ião hexahidratado [364, 365]. Embora existam seguramente diferenças na forma de coordenação entre os carboxilatos e o  $\text{Al}^{3+}$ , comparativamente aos iões divalentes [366], e não esquecendo também a possibilidade da formação de oligómeros [250], cremos que esta é uma justificação razoável para o comportamento do pH das soluções de  $\text{Al}^{3+}$ , após a adição de alquil carboxilatos de sódio. Uma justificação alternativa para a diminuição de pH na zona de interacção poderá estar relacionada com a quebra de estruturas de dímeros/oligómeros dos carboxilatos, formados previamente à interacção com os iões metálicos trivalentes, com a consequente libertação de iões  $\text{H}^+$  [250].

Partindo dos dados de pH, podem ser retiradas algumas ilações relativas ao mecanismo de interacção entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o octanoato de sódio. Os dados de condutibilidade eléctrica indicam que existe uma fraca interacção entre essas duas espécies, existindo mesmo um ligeiro ponto de inflexão para  $r = 1$ . Da análise dos dados de pH observa-se que para concentrações inferiores a  $r = 1$  existe mesmo um ligeiro aumento do pH, o que indica a ocorrência de uma neutralização ácido-base mesmo antes de existir a formação dos agregados insolúveis em meio aquoso. Estes dados indicam uma vez mais que a precipitação poderá ser guiada principalmente pelas interacções hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas do surfactante, cujo aumento do tamanho irá proporcionar interacções mais fortes.

### 6.2.4 Efeito da temperatura nas interacções $Al^{3+}$ e $Cr^{3+}$ : $C_{11}COONa$

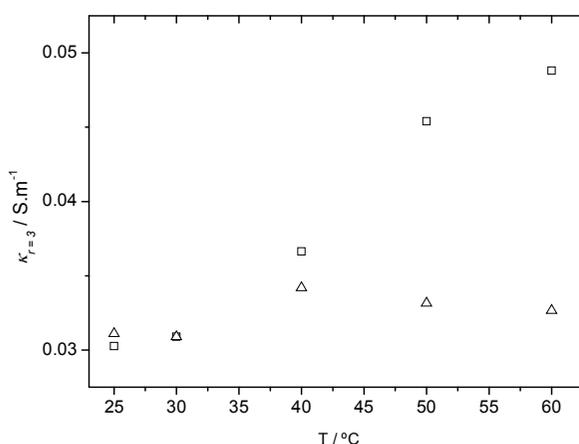
Segundo o que foi descrito na secção anterior, o mecanismo de interacção entre os alquil carboxilatos de sódio e o  $Al^{3+}$  ou o  $Cr^{3+}$ , é marcadamente dependente das propriedades de hidratação dos iões metálicos tendo-se, adicionalmente, sugerido que a interacção  $M^{3+}:C_nCOO^-$  aumenta com o aumento do  $pK_a$  e da hidrofobicidade do carboxilato. Uma forma de obter informação adicional relativamente aos factores que afectam o mecanismo de interacção entre os iões metálicos trivalentes e o dodecanoato de sódio foi conseguida recorrendo ao efeito da temperatura na condutibilidade eléctrica destes sistemas. A Figura 6.8 mostra o efeito da temperatura na adição de dodecanoato de sódio 0.05 M a soluções aquosas de  $Al^{3+}$  e  $Cr^{3+}$  1.0 mM.



**Figura 6.8:** Efeito da temperatura (25, 30, 40, 50 e 60 °C) na interacção entre o dodecanoato de sódio e o  $Al^{3+}$  (a) ou  $Cr^{3+}$  (b), seguido através de medidas de condutibilidade eléctrica das soluções.

Utilizando o valor da condutância específica da zona de interacção máxima ( $r = 3$ ), podemos observar que, no caso do sistema de  $Al^{3+}$ , existe um aumento monotónico deste valor em função da temperatura (Figura 6.9). Este comportamento é semelhante ao que ocorre em soluções aquosas [287], sugerindo claramente que o mecanismo não é alterado com a temperatura. Contudo, e para o sistema do  $Cr^{3+}$ , o comportamento é bastante diferente. Neste caso, a condutância específica para  $r = 3$  permanece praticamente constante na gama de temperaturas em estudo (25 a 60 °C). A forma mais simples de explicar este facto é considerando que a neutralização se torna mais efectiva

com o aumento da temperatura, e que as características de substituição nos iões  $\text{Cr}^{3+}$  são afectadas drasticamente pela sua baixa velocidade de troca de moléculas de água na esfera de hidratação. Contudo este processo de troca é activado pelo aumento da temperatura [123]. Consequentemente, podemos esperar que com o aumento da temperatura, a troca de moléculas de água torna-se mais fácil, fazendo com que a interacção com o dodecanoato ocorra de uma forma mais similar à do sistema de  $\text{Al}^{3+}$ , originando assim uma neutralização de carga mais pronunciada.



**Figura 6.9:** Efeito da temperatura na condutância específica dos sistemas  $\text{Al}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  ( $\square$ ) e  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$  ( $\Delta$ ), na zona de interacção máxima ( $r = 3$ ).

### 6.2.5 Constantes de associação $M^{3+}:\text{C}_n\text{COO}^-$

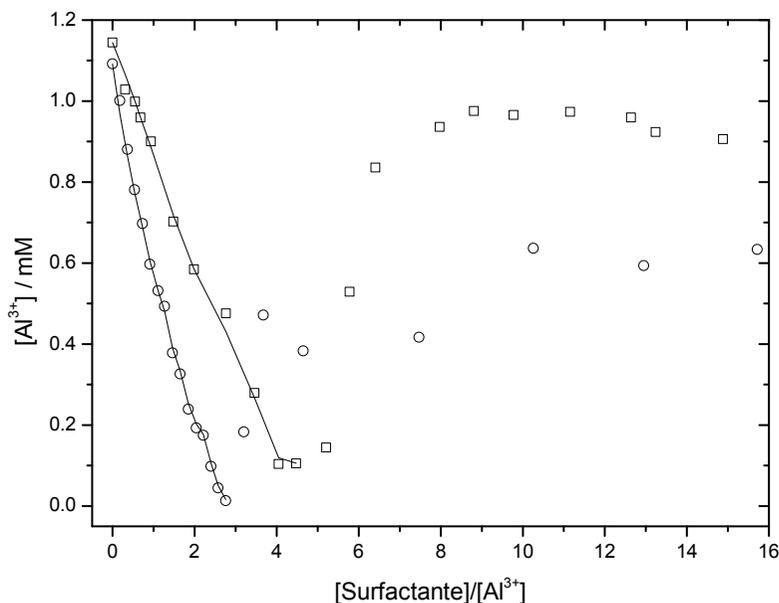
A utilização da espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (IPC-MS) permite a quantificação da concentração de ião metálico presente na solução sobrenadante de soluções contendo carboxilatos de sódio e sais de iões trivalentes, em função de diferentes razões molares surfactante/ião metálico. Esta técnica foi assim utilizada de modo a determinar as concentrações de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  livre em solução, na presença de dois surfactantes: dodecanoato de sódio e dodecil sulfato de sódio, e posteriormente usadas no cálculo de constantes de associação.

#### 6.2.5.1 $\text{Al}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$ vs. $\text{Al}^{3+}:\text{SDS}$

Como já foi discutido, a turbidez de uma solução de  $\text{Al}^{3+}$  1.0 mM aumenta após a adição de dodecanoato de sódio ou dodecil sulfato de sódio, devido à formação de um

precipitado de cor branca. Os dados de ICP-MS (Figura 6.10) não confirmam apenas a diminuição da concentração de alumínio livre em solução, mas também uma estequiometria de interacção 3:1, entre o dodecanoato e o  $\text{Al}^{3+}$ . A formação dos agregados após a adição do dodecanoato dá-se como consequência directa duma neutralização de carga, e uma maior eficiência nesta interacção é comprovada por uma maior percentagem de remoção de alumínio da solução: 98.7%, quando comparada com a do SDS: 90.5%.

Outra importante observação ocorre para  $r > 4$ . O precipitado formado no sistema  $\text{SDS}:\text{Al}^{3+}$  é redissolvido na presença de um excesso de SDS, e esse processo inicia-se para concentrações inferiores à *cmc*. Após a completa redissolução do precipitado, a concentração de  $\text{Al}^{3+}$  determinada por ICP-MS é muito similar à concentração de ião metálico total. Já para o sistema  $\text{Al}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$  não se observa a redissolução dos agregados formados, mesmo para razões molares superiores à gama de concentrações representada na Figura 6.10. Apesar de nessa figura se observar um aumento da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  na solução, este aumento não é totalmente real, já que neste sistema não é possível obter uma perfeita separação de fases e, conseqüentemente, as alíquotas para análise por ICP-MS estão “contaminadas” pelo  $\text{Al}^{3+}$  presente nos flocos da solução esbranquiçada. De modo a tentar ultrapassar esta dificuldade, e aproveitando para confirmar a reprodutibilidade dos dados, foram preparadas novas amostras para este sistema, à temperatura de 65 °C. Embora este aumento de temperatura tenha provocado uma ligeira diminuição da turbidez, continuou a não existir uma perfeita separação de fases e os resultados de ICP-MS foram em tudo similares aos registados na Figura 6.10. Isto demonstra desde logo que, em contraste com o que ocorre com os agregados de dodecil sulfato, os agregados formados pelo dodecanoato não redissolvem, levando a concluir que este facto poderá estar directamente relacionado com uma elevada estabilidade deste material. A utilização dos dados de ICP-MS para razões molares inferiores a 3-4, permitirá avaliar esta questão. Assumindo que a espécie de ião  $\text{Al}^{3+}$  predominante presente em solução é o alumínio hexahidratado ( $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ ), como confirmado por potenciometria, e que a estequiometria de interacção é 1:3 ( $\text{Al}^{3+}:\text{surfactante}$ ), como indicam as várias técnicas utilizadas, podemos recorrer às considerações feitas na secção 5.2.3, e utilizar as Equações 5.11 e 5.12 para determinar, de modo análogo, as constantes de associação ( $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ ) para estes sistemas e realizar assim um ajuste aos dados experimentais (representado pelas linhas na Figura 6.10).



**Figure 6.10:** Variação da concentração de  $\text{Al}^{3+}$  livre em soluções contendo diferentes concentrações de  $\text{C}_{11}\text{COONa}$  ( $\circ$ ) e  $\text{SDS}$  ( $\square$ ). As linhas representam o ajuste dos dados experimentais às Equações 5.11 e 5.12.

Na tabela 6.1 encontra-se sumariado o conjunto das constantes de associação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o dodecil sulfato ( $\text{DS}^-$ ) e o dodecanoato ( $\text{C}_{11}\text{COO}^-$ ). É evidente que a agregação é um processo cooperativo para ambos os sistemas. No entanto, o dodecanoato de alumínio é três ordens de magnitude mais estável que o homólogo dodecil sulfato. Estes dados estão de acordo com cálculos teóricos, os quais indicam uma ligação mais forte por parte dos carboxilatos, comparativamente aos grupos sulfato, provavelmente devido aos primeiros serem bases de Lewis mais fortes [362].

**Tabela 6.1:** Constantes de associação para a interação entre o  $\text{Al}^{3+}$  e o dodecil sulfato e o dodecanoato, a 25 °C.

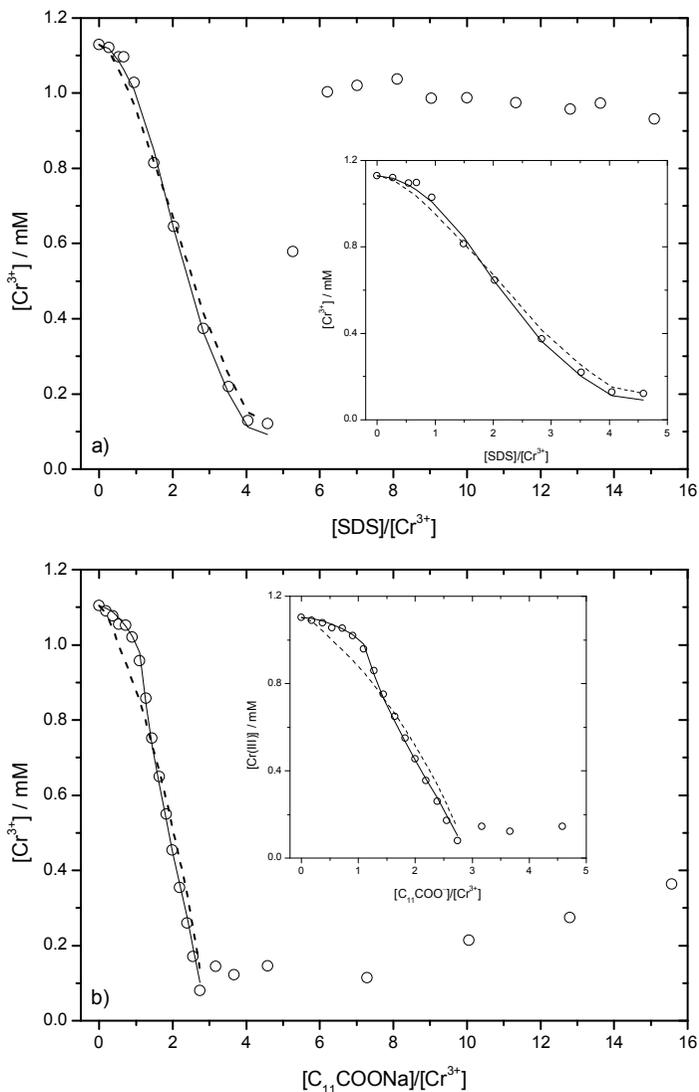
	$K_1 / \text{M}^{-1}$	$K_2 / \text{M}^{-1}$	$K_3 / \text{M}^{-1}$	$K_0 / \text{M}^{-3}$	Resíduo / $\text{M}^2$
$\text{Al}^{3+}:\text{DS}^-$	198.7	749.9	5800.0	$8.6 \times 10^8$	$4.2 \times 10^{-9}$
$\text{Al}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$	3162.1	10032.0	9912.1	$3.1 \times 10^{11}$	$2.3 \times 10^{-9}$

Nota:  $K_0$  representa a constante de associação global ( $=K_1.K_2.K_3$ )

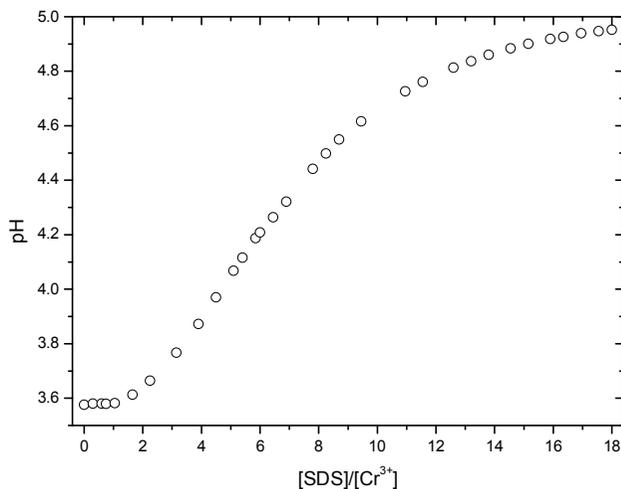
### 6.2.5.1 $Cr^{3+}:C_nCOONa$ vs. $Cr^{3+}:SDS$

A Figura 6.11 apresenta o efeito da concentração de surfactante (dodecanoato de sódio e dodecil sulfato de sódio) na concentração das espécies de  $Cr^{3+}$ , presentes na solução sobrenadante, das misturas  $Cr^{3+}$ :surfactante, a 25 °C. Genericamente, o efeito do surfactante nas soluções de  $Cr^{3+}$  é similar ao observado no caso do  $Al^{3+}$ . Isto é, a adição de surfactante a uma solução de  $Cr^{3+}$  1.0 mM provoca uma diminuição da concentração inicial de íão metálico em solução, devido à formação de agregados de cor violeta. Como também foi observado no caso do  $Al^{3+}$ , o  $C_{11}COONa$  é mais eficiente do que o SDS, na remoção de  $Cr^{3+}$  da solução, com uma capacidade máxima de remoção deste metal a  $r = 3$  (92.3 %) e  $r = 4$  (88.7 %), para o  $C_{11}COONa$  e SDS, respectivamente. A capacidade de redissolução do precipitado formado nos sistemas onde está presente o SDS, e a não redissolução na presença de  $C_{11}COONa$ , também se mantém para os sistemas de  $Cr^{3+}$ . Contudo, o mecanismo proposto para o  $Al^{3+}$  não é adequado para descrever a variação da concentração de íão metálico (determinada por ICP-MS) em função da razão molar (linha a tracejado da Figura 6.11).

Uma análise mais detalhada (ver caixa interna dos gráficos da Figura 6.11) dos dados obtidos por ICP-MS para este sistema demonstra que a variação da concentração de íão metálico em função de  $r$ , apresenta dois diferentes regimes na gama de concentrações onde ocorre a interacção ( $r < 3-4$ ). Desde  $r = 0$  até aproximadamente  $r = 1$ , a variação da concentração de  $Cr^{3+}$  é menos pronunciada do que para  $r > 1$ . Esta diferença é mais notória no caso do  $C_{11}COONa$ , sugerindo que a base conjugada de um ácido forte promove mais facilmente a substituição das moléculas de água da esfera de hidratação do  $Cr^{3+}$ . Nesta fase torna-se importante voltar a analisar os dados potenciométricos de modo a auxiliar na compreensão do possível mecanismo de interacção envolvendo estes surfactantes e o  $Cr^{3+}$ . Ao contrário do que acontece no caso do  $Al^{3+}$ , na presença de  $Cr^{3+}$  existe um aumento do pH com a adição de dodecanoato, enquanto com o dodecil sulfato o pH permanece constante até  $r = 1.1$ , e posteriormente aumenta até um valor próximo de 5.0 para  $r = 18.0$  (Figura 6.12).



**Figura 6.11:** Variação da concentração de  $\text{Cr}^{3+}$  no sobrenadante em função da concentração de SDS (a) e  $\text{C}_{11}\text{COONa}$  (b). As linhas representam o ajuste dos dados experimentais às Equações 5.11 e 5.12. As linhas a tracejado e contínua consideram a existência de um ou dois mecanismos, respectivamente (ver texto).

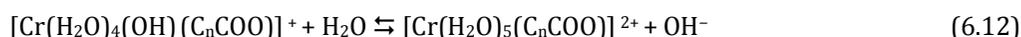
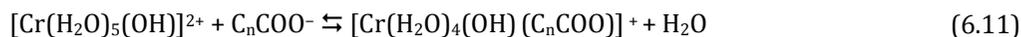


**Figura 6.12:** Efeito do dodecil sulfato de sódio no pH de uma solução aquosa de Cr<sup>3+</sup> 1.0 mM, a 25 °C.

De acordo com os dados bibliográficos disponíveis a primeira hidrólise da espécie hexahidratada de crómio ocorre para um  $pK_1^*$  entre 3.7 e 4.0 [140, 148]. O pH da mistura Cr<sup>3+</sup>:C<sub>11</sub>COONa para  $r = 1$  é 4.39, cujo valor é inferior ao  $pK_1^*$ , e corresponde ao primeiro ponto de inflexão observado na Figura 6.11b. Consequentemente, será razoável considerar que para valores de  $r > 1.0$ , a espécie predominante em solução será Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sup>2+</sup> e não Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>; como a estequiometria de interacção é 1:3, é também provável que em ambos os regimes ( $r < 1$  e  $r > 1$ ) o ião metálico interactue com três dodecanoatos e, conseqüentemente, o primeiro equilíbrio de associação com o Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>(OH)<sup>2+</sup> ocorrerá através da substituição do OH<sup>-</sup>. Este facto justifica também o observado aumento contínuo do pH até uma razão molar próxima de 3. A complexidade dos mecanismos onde estejam envolvidas espécies de Cr<sup>3+</sup>, e de modo particular as restrições cinéticas, são evidentes nos sistemas em estudo. Contudo, considerando os dados obtidos e as considerações anteriores, propomos o mecanismo a seguir descrito: para razões molares  $0 \leq r \leq 1$ , as principais reacções são similares às descritas nas Equações 6.5-6.7, às quais correspondem as constantes de associação  $K_{1,1}$ ,  $K_2$  e  $K_3$ , respectivamente; para  $r > 1$ , a reacção inicial será descrita por um mecanismo simples,



ou por um mecanismo a dois passos equivalentes,



descritos por uma constante de associação  $K_{1,2}$ , o qual é procedido pelas Equações 6.6 e 6.7. Consequentemente, terão de ser calculados dois diferentes conjuntos de constantes de associação, nos quais  $K_2$  e  $K_3$  permanecem constantes em ambos os processos. Neste momento surge a questão acerca de que forma é considerada a interacção do surfactante com o crómio hexahidratado, quando a espécie predominante em solução é o  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ . Na prática, este ponto é incluído considerando que a sua contribuição para o segundo regime é constante e igual a

$$[\text{S}^-] = \sqrt[3]{\frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{total}} - [\text{Cr}^{3+}]}{[\text{Cr}^{3+}]K_{o,1}}} \quad (6.13)$$

onde  $K_{o,1}$  é a constante global obtida no primeiro regime.

O efeito da adição de SDS a uma solução de  $\text{Cr}^{3+}$  é ligeiramente diferente do que se observa quando é adicionado dodecanoato de sódio: para  $0 < r < 1.1$  o pH permanece constante e igual a 3.58; para valores de  $r > 1.1$  o pH aumenta (sendo 3.6 para  $r = 1.6$ ), demonstrando uma ligeira libertação de iões  $\text{OH}^-$ . Apesar de nesta gama de concentrações o pH inicial ser apenas ligeiramente inferior ao  $\text{p}K_1^*$ , os resultados de ICP-MS demonstram que o mecanismo deverá ser similar ao do sistema com dodecanoato, especialmente devido ao excelente ajuste observado para  $r < 1.5$ . (ver gráfico ampliado da Figura 6.11 b). Na Tabela 6.2 encontram-se os valores das constantes de associação que melhor se ajustam aos dados experimentais da Figura 6.11 (linhas contínuas), utilizando para tal as Equações 5.6 a 5.12 e também a Equação 6.13, para  $r > 1$ .

Para os dois sistemas ( $\text{Cr}^{3+}:\text{DS}^-$  e  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$ ), os valores de  $K_{1,1}$  são muito inferiores a  $K_2$  e  $K_3$ , reflectindo assim a pouca estabilidade do complexo resultante do primeiro passo do mecanismo de interacção, o qual estará forçosamente relacionado com o facto do ião  $\text{Cr}^{3+}$  ser bastante inerte relativamente à substituição de moléculas de água da sua esfera de hidratação. As constantes de associação globais para  $r < 1$ ,  $K_{o,1}$ , são bastante semelhantes (mesma ordem de grandeza:  $10^8$ ) para os dois sistemas,

demonstrando que outros factores para além do tipo de surfactante controlam o processo de agregação. Como sugerido anteriormente, a principal *driving force* poderá consistir nas interações de van der Waal's entre as cadeias alquílicas do surfactante. Já no segundo regime de associação,  $r > 1$ , a primeira constante de associação ( $K_{1,2}$ ) é bastante superior à determinada para o primeiro regime ( $r < 1$ ), validando assim a hipótese de existirem diferentes espécies de  $\text{Cr}^{3+}$  predominantes em ambas as gamas de concentrações. Bastante importante é também o facto de a primeira constante de associação ( $K_{1,2}$ ) e a constante de associação global ( $K_{0,2}$ ) serem uma ordem de grandezas superiores no caso do sistema  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$  comparativamente ao sistema onde está presente o SDS. Esta última observação atesta uma interacção/ligação mais forte e uma maior eficiência de remoção de  $\text{Cr}^{3+}$  quando é utilizado o dodecanoato de sódio.

**Tabela 6.2:** Constantes de associação para a interacção entre o  $\text{Cr}^{3+}$  e o dodecil sulfato e o dodecanoato, a 25 °C.

	$K_{1,1} / \text{M}^{-1}$ $r < 1$	$K_{1,2} / \text{M}^{-1}$ $r > 1$	$K_2 / \text{M}^{-1}$	$K_3 / \text{M}^{-1}$	$K_{0,1} / \text{M}^{-3}$ $r < 1$	$K_{0,2} / \text{M}^{-3}$ $r > 1$	Resíduo / $\text{M}^2$
$\text{Cr}^{3+}:\text{DS}^-$	1.1	$2.5 \times 10^3$	$9.9 \times 10^3$	$2.5 \times 10^4$	$2.6 \times 10^8$	$6.2 \times 10^{11}$	$4.3 \times 10^{-9}$
$\text{Cr}^{3+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$	0.4	$2.0 \times 10^4$	$1.6 \times 10^4$	$1.5 \times 10^4$	$1.1 \times 10^8$	$4.8 \times 10^{12}$	$3.6 \times 10^{-9}$

### 6.3 Conclusões

A análise da formação em solução aquosa de diferentes carboxilatos de iões metálicos de elevada valência (sabões de iões metálicos), permitiu avaliar o efeito da hidratação iónica e da hidrofobicidade do surfactante nessa interacção. Nesse sentido foram realizadas medidas de condutibilidade eléctrica, transmitância óptica, pH e ICP-MS. De forma a compreender quais os factores fundamentais que originam a formação deste tipo de materiais, em solução aquosa, foram comparados os comportamentos dos sabões de dois iões metálicos,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , os quais possuem diferentes propriedades de hidratação. Em ambos os casos, a separação de fases atinge um máximo na região de neutralização de carga ( $3[\text{C}_n\text{COONa}] = [\text{M}^{3+}]$ ). Contudo, através da utilização das várias técnicas experimentais, demonstrou-se que o ião carboxilato interactua com o  $\text{Al}^{3+}$  de forma directa, através da troca de moléculas de água da sua esfera de hidratação primária, enquanto o  $\text{Cr}^{3+}$  apresenta alguma inércia relativamente a essa troca, devido à

característica baixa velocidade de troca das moléculas de água de hidratação. Contudo, a troca de moléculas de água é favorecida pelo aumento da temperatura, permitindo que a interacção  $\text{Cr}^{3+}:\text{C}_n\text{COO}^-$  ocorra de forma mais favorável.

Os estudos do efeito do tamanho da cadeia alquílica demonstram que a interacção entre os iões metálicos trivalentes e o octanoato é bastante mais fraca do que no caso dos surfactantes de cadeia mais longa. Este facto demonstra a importância das interacções hidrofóbicas na reacção de precipitação. Essas interacções parecem afectar mais significativamente os sistemas nos quais está presente o ião crómio, como demonstra o excesso de octanoato necessário para que a precipitação ocorra.

Uma comparação entre os sistemas contendo iões metálicos trivalentes e o dodecanoato de sódio, ou dodecil sulfato de sódio, demonstrou que apenas no caso da utilização do sulfato ocorre a redissolução do precipitado formado, aquando em excesso daquele. Este facto justifica-se pela razão dos carboxilatos serem bases de Lewis mais fortes.

Considerando que a interacção  $\text{M}^{3+}:\text{surfactante}$  ocorre segundo uma estequiometria 1:3, foram propostos modelos para a determinação das constantes de associação destes complexos. Os modelos propostos para cada um dos iões trivalentes são distintos. No caso do  $\text{Al}^{3+}$  o mecanismo de interacção é igual em toda a gama de concentrações de surfactante em estudo, enquanto no caso do  $\text{Cr}^{3+}$  é necessário definir dois regimes distintos, uma vez que a espécie predominante em solução não é a mesma em toda a gama de concentrações em estudo, devido à hidrólise do ião metálico. Apesar das diferenças observadas entre os sistemas de  $\text{Al}^{3+}$  e de  $\text{Cr}^{3+}$ , as constantes de associação determinadas através dos modelos propostos indicam em ambos os casos uma maior estabilidade dos complexos de dodecanoato, relativamente aos de dodecil sulfato. A maior percentagem de extracção do ião metálico em solução é igualmente superior no caso da utilização do dodecanoato de sódio.

Resumindo, a precipitação de carboxilatos de iões metálicos trivalentes envolve uma combinação de diferentes contribuições, tais como a hidratação do catião, interacções hidrofóbicas entre as cadeias do surfactante (van der Waals) e a ligação específica ao grupo da cabeça do surfactante.



# 7.

## **Efeito da presença de iões cálcio no comportamento em solução de diferentes carboxilatos de sódio e SDS**

A presença de iões cálcio em solução aquosa prejudica a acção de determinados detergentes, provocando a sua precipitação e conseqüente ineficácia nas funções para as quais são necessários [30, 204, 205]. O controlo e conhecimento dos mecanismos por detrás destes processos será fundamental para evitar que tal aconteça. Neste capítulo é estudado o comportamento de diferentes carboxilatos de sódio ( $C_nCOONa$ ) e do dodecil sulfato de sódio (SDS), em soluções aquosas contendo iões cálcio. A utilização de carboxilatos de sódio com diferentes tamanhos de cadeia alquílica permite compreender qual a importância do efeito hidrofóbico no mecanismo de interacção  $Ca^{2+}:C_nCOONa$ . A comparação com um surfactante homólogo com um grupo funcional sulfato (SDS) elucidará acerca do efeito da substituição do grupo iónico.



## 7.1 Prelúdio Experimental

No estudo apresentado neste capítulo foram utilizados os seguintes surfactantes: octanoato de sódio ( $C_7COONa$ ), decanoato de sódio ( $C_9COONa$ ), dodecanoato de sódio ( $C_{11}COONa$ ) e dodecil sulfato de sódio (SDS). Estes surfactantes foram adicionados, em solução aquosa (0.05 M no caso dos carboxilatos, e 0.1 M no caso do SDS) a uma solução de nitrato de cálcio 1.0 mM. As propriedades das misturas foram seguidas através de medidas de transmitância óptica, condutibilidade eléctrica e medidas de pH. A concentração de iões cálcio em solução foi ainda determinada recorrendo a potenciometria por eléctrodo selectivo.

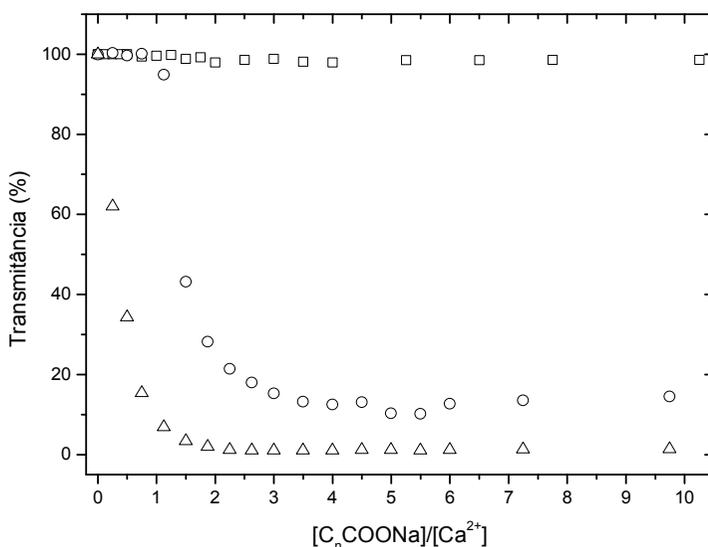
## 7.2 Resultados e Discussão

### 7.2.1 Formação de complexos insolúveis em solução aquosa

A presença de iões cálcio ( $Ca^{2+}$ ) em soluções aquosas de alquil carboxilatos de sódio ( $C_nCOONa$ ) origina, quase invariavelmente, a formação de um precipitado devido à formação de carboxilatos de cálcio (sabões de cálcio). A elevada temperatura de Krafft deste tipo de compostos faz com que estes sejam praticamente insolúveis em água, à temperatura ambiente [367, 368]. A estequiometria deste tipo de sistemas depende da natureza do ião metálico e do surfactante, como também das condições de precipitação (*e.g.* pH, temperatura) [216, 250, 369]. Apesar de o objectivo deste trabalho se centrar mais na compreensão do mecanismo de interacção entre os iões cálcio e carboxilatos de sódio, foram inicialmente realizadas medidas de transmitância das soluções, com diferentes razões molares ( $r=[C_nCOONa]/[Ca^{2+}]$ ), de forma a perceber em que condições ocorre a interacção que origina a formação do precipitado.

A Figura 7.1 demonstra o efeito da adição de carboxilatos de sódio, com diferentes tamanhos da cadeia carbonada, na transmitância de uma solução 1.0 mM de nitrato de cálcio. No sistema em que é adicionado  $C_7COONa$  não se observa nenhuma alteração na transmitância da solução, a qual apresenta um valor igual ou aproximado a 100%, em toda a gama de concentrações analisada. Logo, a interacção entre estes dois sais não origina a formação de complexos insolúveis em meio aquoso. Os sabões de cálcio apresentam uma baixa solubilidade em água, a qual aumenta com a diminuição do tamanho da cadeia alquílica [370], ou com a introdução de grupos insaturados na mesma

[369]. A ausência de precipitação no sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_7\text{COONa}$  não é assim, só por si, indicativa da não ocorrência de interação entre o cálcio e o octanoato. É possível observar este mesmo efeito quando aumentamos o tamanho da cadeia alquílica para dez carbonos, desde que a razão molar ( $r = [\text{C}_n\text{COONa}]/[\text{Ca}^{2+}]$ ), seja inferior a um. Contudo, para  $r > 1$ , a transmitância da solução diminui, atingindo um valor mínimo igual a  $14(\pm 1)\%$  para  $r$  próximo de 3, e permanecendo constante com o contínuo aumento da concentração de  $\text{C}_9\text{COONa}$ . Assim, a interação entre os iões cálcio e o decanoato de sódio origina a formação de complexos insolúveis, mas apenas para  $r > 1$ . Parece assim que é necessário atingir um valor mínimo crítico de concentração de surfactante para a interação se iniciar. Já no sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , a transmitância da solução resultante diminui imediatamente após a adição do surfactante, atingindo um valor mínimo de  $1.3(\pm 0.3)\%$  para uma razão molar próxima de dois, e mantendo esse valor para as razões molares superiores.



**Figura 7.1:** Efeito da adição de octanoato de sódio (□,  $n=7$ ), decanoato de sódio (○,  $n=9$ ) e dodecanoato de sódio (Δ,  $n=11$ ) na transmitância de uma solução 1.0 mM de nitrato de cálcio, a 25 °C.

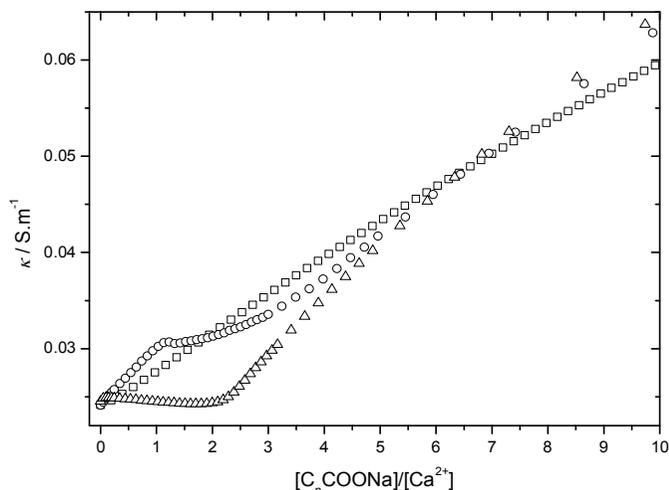
Com esta primeira abordagem, é possível diferenciar os comportamentos de precipitação segundo um aumento na hidrofobicidade do surfactante. Quando os iões cálcio estão na presença de octanoato de sódio não se observa a formação de qualquer

precipitado, e nos sistemas para os quais ocorre precipitação, a interacção entre os cations cálcio e os aniões carboxilato ( $C_nCOO^-$ ) é mais forte quando  $n = 11$ .

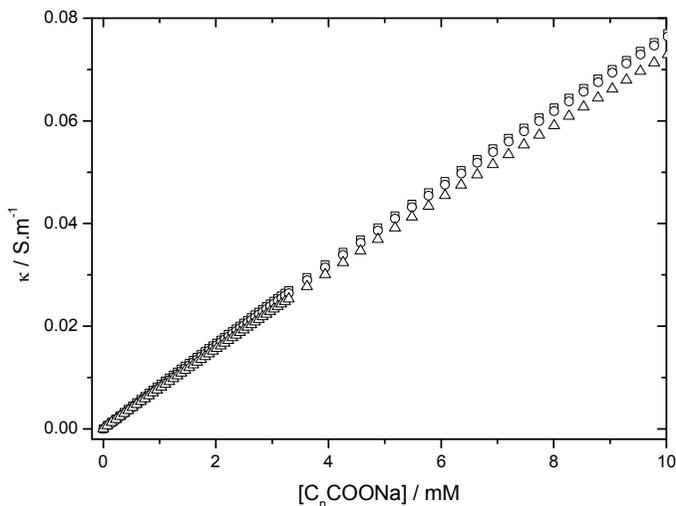
### *7.2.2 Efeito da cadeia alquílica dos carboxilatos e da hidrólise do ião metálico na interacção $Ca^{2+}:C_nCOO^-$*

A análise da precipitação observada nos sistemas  $Ca^{2+}:C_nCOONa$ , sugere que não existe nenhuma interacção entre os iões cálcio e o octanoato de sódio, e que o mecanismo de interacção entre este ião divalente e o decanoato e dodecanoato de sódio será significativamente diferente. Apesar da análise dos dados de transmitância ser factual, esta não permite a identificação de possíveis interacções entre o cálcio e os surfactantes cuja consequência não se traduza na formação de precipitado.

De modo a identificar alterações significativas na estrutura iónica das soluções, foram realizadas medidas de condutibilidade eléctrica. Na Figura 7.2 está representado o efeito da adição dos carboxilatos de sódio, na condutância eléctrica de uma solução aquosa de nitrato de cálcio 1.0 mM. Nesta figura podemos desde logo identificar três comportamentos condutimétrico distintos, dependendo do tamanho da cadeia alquílica do surfactante. O aumento da concentração de octanoato de sódio apenas origina um aumento gradual da condutibilidade eléctrica da solução resultante, o que indica a ausência de modificações na estrutura da solução; logo, não existe interacção  $Ca^{2+}:C_7COONa$ , ou a existir é bastante fraca e não detectável por esta técnica. Este aumento da condutibilidade eléctrica com o aumento da concentração de surfactante seria o esperado na ausência de qualquer ião metálico (Figura 7.3). Voltando aos dados de transmitância óptica deste sistema, verificamos que são concordantes com os dados de condutibilidade eléctrica.



**Figura 7.2:** Efeito do aumento da concentração de octanoato ( $\square$ ,  $n = 7$ ), decanoato ( $\circ$ ,  $n = 9$ ) e dodecanoato de sódio ( $\Delta$ ,  $n = 11$ ), na condutância específica de uma solução de nitrato de cálcio 1.0 mM, a uma temperatura de 25 °C.



**Figura 7.3:** Efeito da concentração de octanoato ( $\square$ ,  $n = 7$ ), decanoato ( $\circ$ ,  $n = 9$ ) e dodecanoato de sódio ( $\Delta$ ,  $n = 11$ ), na condutância específica em solução aquosa, a 25 °C.

O sistema  $Ca^{2+}:C_9COONa$  exibe um comportamento condutimétrico bastante similar ao apresentado pelos sistemas  $M^{3+}:SDS$  (Capítulo 3); isto é, a adição de decanoato de sódio a uma solução de cálcio provoca um aumento inicial da condutibilidade eléctrica da solução, que pode ser justificado pelo carácter aditivo das condutâncias específicas

das diferentes espécies. Contudo, para  $r = 1.11(\pm 0.02)$  (valor calculado a partir da segunda derivada dos dados em análise), a condutância específica tende a estabilizar, o que poderá ser interpretado como uma concentração a partir da qual se inicia a interacção e que pode ser definida como concentração de agregação crítica (*cac*); após esta razão molar os valores da condutância eléctrica não são significativamente alterados pelo aumento da concentração de surfactante, levando a crer que nesta zona, e até uma razão estequiométrica molar igual a  $2.3(\pm 0.4)$ , ocorre a interacção entre os iões cálcio e os aniões  $C_9COO^-$ . Este valor pode assim ser considerado como aquele ao qual ocorre a concentração de interacção máxima (*cim*). Assim, para razões molares superiores à *cim*, a condutância específica aumenta com o aumento da concentração de surfactante. Este comportamento leva a inferir que para razões molares superiores à *cim* todo o cálcio disponível em solução foi consumido e, portanto, um excesso de surfactante provoca um aumento da condutibilidade semelhante ao que ocorre na ausência de ião divalente.

Já no caso do dodecanoato de sódio, a interacção com os iões cálcio inicia-se imediatamente após a primeira adição de surfactante, provocando uma estabilização dos valores da condutibilidade eléctrica, até uma razão molar igual a  $2.15(\pm 0.02)$ . Para concentrações superiores, comporta-se de forma semelhante aos restantes carboxilatos.

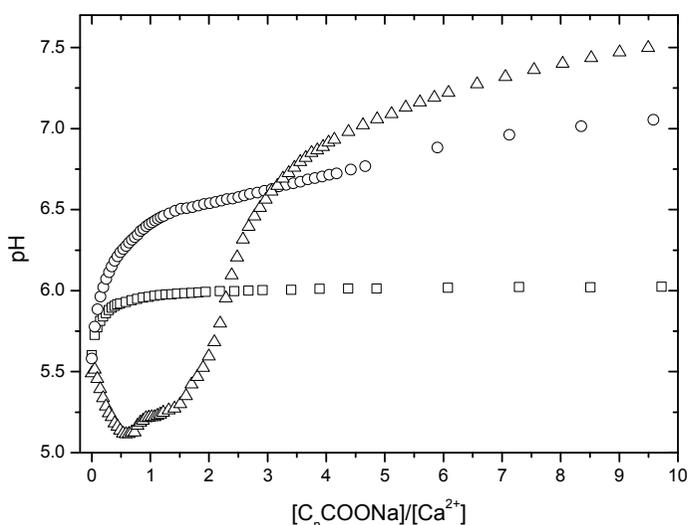
Os resultados obtidos por condutibilidade eléctrica demonstram que as interacções  $Ca^{2+}:C_nCOO^-$  não são apenas afectadas pelas interacções iónicas, mas também pelas interacções que envolvem a cadeia hidrofóbica do surfactante. O aumento da hidrofobicidade provocado pelo aumento do tamanho da cadeia alquílica do surfactante motiva um aumento das interacções  $Ca^{2+}:C_nCOO^-$ . O aumento da organização das moléculas do solvente devido ao aumento da cadeia hidrofóbica do surfactante pode ser uma das razões para esse aumento na interacção; *i.e.*, com um aumento da estrutura da água, o ião divalente estará mais disponível para o surfactante devido ao aumento da energia de ligação água-água [371]. Podemos encontrar uma outra explicação para o aumento da interacção  $Ca^{2+}:C_nCOO^-$  com o aumento de  $n$ , através duma análise termodinâmica aos precipitados dos sabões de iões metálicos. Existem evidências que demonstram que a maior contribuição para a entalpia de fusão de carboxilatos de chumbo de cadeia longa são as interacções de van der Waals entre as cadeias alquílicas do surfactante, as quais aumentam com o tamanho da cadeia [372]. Este factor estará directamente ligado à solubilidade deste tipo de compostos, nos quais a existência destas

interacções irá permitir manter as cadeias dos carboxilatos juntas, levando a que a precipitação seja favorecida.

Os processos de hidrólise resultantes da interacção entre os cations cálcio e os aniões carboxilato são um factor que seguramente ajuda a compreender as diferenças verificadas nos mecanismos [148]. Nas condições em estudo, o efeito da hidrólise do ião divalente não deverá ser um factor fundamental no processo de interacção, uma vez que o cálcio apresenta um valor de  $pK_1^*$  superior a 12 para a sua primeira reacção de hidrólise [145, 146]. A Figura 7.4 demonstra qual o efeito da adição dos diferentes carboxilatos de sódio em estudo, no pH de uma solução de nitrato de cálcio 1.0 mM. É interessante verificar-se que nos casos em que é adicionado octanoato e decanoato de sódio, ocorre um aumento de pH da solução. Tal variação segue o comportamento observado na ausência de qualquer ião metálico (Figura 6.6). Embora este comportamento fosse algo esperado para o sistema contendo octanoato de sódio, no caso do decanoato seria de esperar algumas alterações no pH da solução, principalmente para a zona de concentrações onde ocorre a interacção com o  $Ca^{2+}$ . Consequentemente, da análise da variação do pH em função da razão molar se conclui que a hidrólise do decanoato de sódio é predominante relativamente à hidrólise resultante das interacções  $Ca^{2+}:C_9COO^-$ .

As variações no perfil da curva de pH do sistema  $Ca^{2+}:C_{11}COONa$  confirmam que o mecanismo de interacção é diferente do verificado para os sistemas previamente discutidos. A adição de  $C_{11}COONa$  à solução de  $Ca^{2+}$  origina inicialmente um decréscimo no pH, até uma razão molar próxima de 0.5. Neste sistema, a precipitação ocorre imediatamente após a adição de surfactante, sendo que a diminuição de pH poderá estar relacionada com os produtos dessa mesma precipitação. De facto, estudos relativos à precipitação de carboxilatos de iões metálicos alcalinos demonstram a possível formação de sabões neutros e ácidos, como também de cristalitos de ácidos carboxílicos [250]. Nesse mesmo estudo, é também demonstrada a possibilidade da quebra de ligação de dímeros/oligómeros do carboxilato, os quais antecederão a interacção com o ião metálico divalente, provocando assim uma libertação de iões  $H_3O^+$ . O dodecanoato de cálcio pode também originar complexos de sabão ácido com o ácido dodecanóico [373]. A formação destes produtos pode assim originar o observado decréscimo dos valores de pH da solução até  $r = 2$  (zona de precipitação máxima), sendo que para concentrações

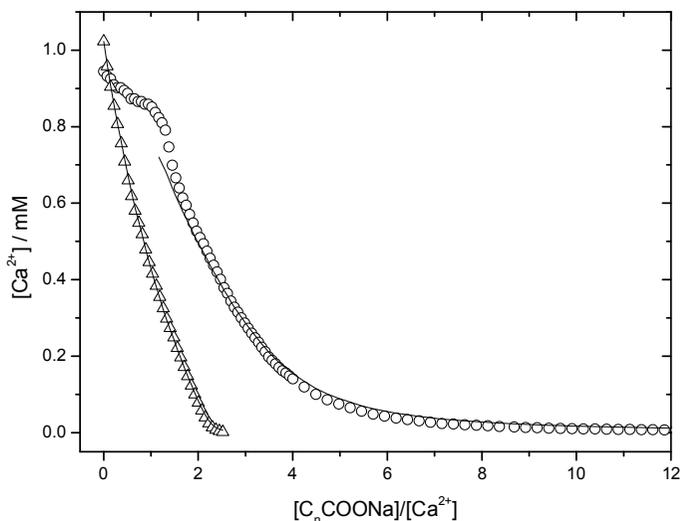
superiores é observado o natural aumento de pH com o aumento da concentração de dodecanoato de sódio.



**Figura 7.4:** Efeito da adição de octanoato (□, n = 7), decanoato (○, n = 9) e dodecanoato de sódio (△, n = 11) no pH de uma solução de nitrato de cálcio 1.0 mM, a 25 °C.

### 7.2.3 Determinação da concentração de $Ca^{2+}$ em solução

Nas secções anteriores várias foram as indicações relativamente ao mecanismo de interacção  $Ca^{2+}:C_nCOO^-$ . Dessa discussão resulta consensual que, para os sistemas  $Ca^{2+}:C_9COONa$  e  $Ca^{2+}:C_{11}COO$ , há uma interacção efectiva, a qual resulta na formação de um precipitado de carboxilato de cálcio. Essa precipitação origina assim a remoção dos iões divalentes da solução. Consequentemente, a monotorização do processo de interacção através da utilização de um eléctrodo selectivo de cálcio irá permitir determinar a fracção de iões divalentes que permanece em solução, e assim concluir sobre as constantes de estabilidade associadas à formação do complexo.



**Figura 7.5:** Efeito da adição de decanoato (○,  $n = 9$ ) e dodecanoato de sódio (Δ,  $n = 11$ ), na concentração livre de  $\text{Ca}^{2+}$ , a 25 °C. As linhas representam o ajuste das Equações 7.7 e 7.8 aos dados experimentais.

Na Figura 7.5 encontra-se representada a concentração de cálcio livre em solução, em função da razão molar  $[\text{C}_n\text{COONa}]/[\text{Ca}^{2+}]$ , para  $n = 9$  e 11. Quando é utilizado o decanoato de sódio, a concentração de íons cálcio apenas diminui significativamente para razões molares superiores a 1, sugerindo a formação inicial de um complexo de estequiometria 1:1. Já no caso da utilização do dodecanoato de sódio, essa diminuição verifica-se imediatamente após a primeira adição de surfactante. Além do mais, e neste último caso, o decréscimo na concentração de íons cálcio é significativamente mais abrupto do que no caso em que é utilizado  $\text{C}_9\text{COONa}$ , fazendo com que para uma razão molar igual a 2.0 sejam removidos de solução 92.0% da quantidade inicial de íons cálcio, quando é utilizado o dodecanoato de sódio, e apenas 41.9% no caso do decanoato de sódio. Estas observações iniciais estão plenamente de acordo com os restantes dados experimentais apresentados neste capítulo. Outro facto sugerido pela análise dos dados experimentais destes dois sistemas é que a estequiometria de interacção  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_n\text{COO}^-$  é de 1:2; ou seja, a coordenação de um catião cálcio faz-se com dois aniões carboxilato, originado assim a formação dos sabões de íons metálicos. Assumindo que a complexação ocorre num mecanismo de dois passos, podem ser escritas duas equações de equilíbrio:



A estabilidade dos complexos  $\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})^+$  e  $\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})_2$ , pode também ser descrita em termos das constantes de associação,  $K_1$  e  $K_2$ :

$$K_1 = \frac{[\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})^+]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_n\text{COO}^-]} \quad (7.3)$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})_2]}{[\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})^+][\text{C}_n\text{COO}^-]} \quad (7.4)$$

Considerando os seguintes balanços de massa,

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{livre}} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}} - [\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})^+] - [\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})_2] \quad (7.5)$$

$$[\text{C}_n\text{COO}^-]_{\text{livre}} = [\text{C}_n\text{COO}^-]_{\text{total}} - [\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})^+] - 2 \times [\text{Ca}(\text{C}_n\text{COO})_2] \quad (7.6)$$

e combinando-os com as Equações 7.3 e 7.4, obtemos as seguintes equações:

$$2K_2K_1[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_n\text{COO}^-]^2 + (1+K_1[\text{Ca}^{2+}])[\text{C}_n\text{COO}^-] + [\text{C}_n\text{COO}^-]_{\text{total}} = 0 \quad (7.7)$$

e

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{total}}}{1+K_1[\text{C}_n\text{COO}^-]+K_2K_1[\text{C}_n\text{COO}^-]^2} \quad (7.8)$$

A  $[\text{C}_n\text{COO}^-]$  pode ser estimada através da solução analítica da solução real da equação de segundo grau (Equação 7.7) e utilizando a concentração de cálcio determinada experimentalmente. As constantes de associação  $K_1$  e  $K_2$ , podem ser obtidas através do ajuste dos mínimos quadrados das Equações 7.7 e 7.8, aos dados experimentais obtidos recorrendo ao eléctrodo selectivo de cálcio (Figura 7.5). As constantes de associação estimadas, e apresentadas na Tabela 7.1, correspondem

aquelas para as quais a soma do quadrado dos resíduos, entre o valor da concentração de cálcio calculado e o experimental, é minimizada. Para o sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$ , apenas é realizado o ajuste para  $r > 1$ , uma vez que essa é a zona efectiva de interacção entre estas espécies.

**Tabela 7.1:** Constantes de associação dos sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , estimadas recorrendo às Equações 7.7 e 7.8.

	$K_1 / \text{M}^{-1}$	$K_2 / \text{M}^{-1}$	$K_o / \text{M}^{-2}$	Resíduo / $\text{M}^2$
$\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$	3.2	$2.5 \times 10^5$	$8.1 \times 10^5$	$5.5 \times 10^{-8}$
$\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$	$4.8 \times 10^3$	$8.5 \times 10^3$	$4.1 \times 10^7$	$7.0 \times 10^{-10}$

*Nota:  $K_o$  representa a constante de associação global ( $=K_1.K_2$ ).*

O modelo proposto para a determinação das constantes de associação descreve melhor o mecanismo de interacção do sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  do que o  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$ , uma vez que neste último sistema o resíduo do ajuste é duas ordens de grandeza superior. Tal pode ser justificado pelo facto de ambas as constantes de associação serem da mesma ordem de grandeza [288]. O valor de  $K_1$  é inferior a  $K_2$  em ambos os sistemas. Contudo, o  $K_1$  é significativamente menor no caso do sistema em que é utilizado o decanoato de sódio, talvez reflectindo a dificuldade da formação do complexo  $\text{Ca}(\text{C}_9\text{COO})^+$ . Esta dificuldade é também traduzida pela necessidade de um excesso inicial de surfactante para que ocorra uma interacção efectiva. A constante global de associação ( $K_o$ ) é duas ordens de grandeza superior para o sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , indicando e confirmando a existência de uma interacção mais forte neste caso, relativamente a todos os outros em estudo.

É possível encontrar na bibliografia constantes de associação de complexos de acetato de cálcio (1:1), as quais apresentam valores que se encontram num intervalo entre 3.0 e 6.3  $\text{M}^{-1}$  [374]. O valor de  $K_1$  para o sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  encontra-se precisamente neste intervalo. Esta concordância sugere que um mecanismo de interacção deste sistema apresentará um equilíbrio de complexação semelhante, entre o carboxilato e o íon cálcio.

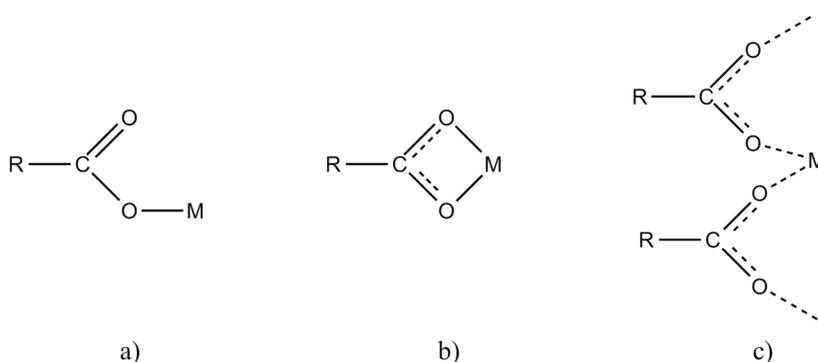
O facto de o sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  apresentar valores de  $K_1$  e  $K_2$  bastante semelhantes indica que a complexação do primeiro carboxilato potencia a complexação de um segundo, possivelmente através de uma interacção cooperativa resultante da

precipitação. Estudos acerca da precipitação de carboxilatos de cálcio, demonstram que, nestas condições, ocorre um processo de nucleação homogéneo [248, 375], e é provável que a dimerização e oligomerização das espécies neutras de  $\text{Ca}(\text{O}_2\text{CR})_2$  torne energeticamente mais favorável a formação de núcleos pré-cristalinos, nos casos em que as cadeias alquílicas sejam mais longas.

#### 7.2.4 Hidratação e coordenação dos carboxilatos de cálcio

Após as várias considerações realizadas ao longo deste capítulo, o efeito hidrofóbico parece ser um factor dominante no processo de agregação e precipitação, particularmente devido às interacções de van der Waals entre as cadeias alquílicas. Contudo, as interacções electrostáticas originadas pela carga do catião cálcio e do grupo iónico do surfactante terão seguramente um papel importante na aproximação das cadeias dos carboxilatos. Apesar de não ter sido realizada uma caracterização aos carboxilatos de cálcio formados nas condições em estudo, existe na bibliografia alguma informação relativamente a estes complexos, o que ajudará na compreensão dos factores envolvidos nas interacções  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_n\text{COO}^-$ .

O estudo das interacções entre o cálcio e monocamadas de carboxilatos de cadeia longa na interface ar-água, através da utilização da espectroscopia vibracional [376], indica a possibilidade da ligação cálcio-carboxilato ocorrer segundo uma configuração de quelato bidentado ou em ponte (Figura 7.6).



**Figura 7.6:** Representação esquemática dos principais tipos de coordenação metal-carboxilato: a) monodentada, b) quelato bidentado e c) bidentada em ponte. Figura adaptada da referência [189].

A interação cálcio-carboxilato tem também influência directa na estrutura da água interfacial [377], a qual é comprovada por simulações de dinâmica molecular [378]. A hidratação surge como um importante factor para a solubilidade dos carboxilatos de cálcio de cadeia mais curta. A perda de moléculas de água (do catião ou na desidratação da cadeia hidrofóbica) tem sido apontada como um dos principais factores para que a ligação entre iões metálicos e surfactantes ou polielectrólitos ocorra [216]. Assim, quando em meio aquoso, a precipitação e solubilidade dos carboxilatos de cálcio de cadeia longa será dominada por um balanço entre as interações hidrofóbicas e a hidratação. Nas condições em que é realizado o nosso estudo (meio aquoso), os sabões de cálcio precipitam na sua forma hidratada [379], o que não permite distinguir facilmente as moléculas de água ligadas covalentemente ao complexo, das que estão adsorvidas. Os sabões de cálcio podem ser obtidos numa forma mais pura através duma reacção de dupla troca em meio alcoólico [380]. A produção dos sabões de cálcio através desta reacção permite a remoção da água adsorvida, facilitando uma análise da hidratação dos complexos formados. A síntese do decanoato, dodecanoato e tetradecanoato de cálcio em meio alcoólico, e as conclusões relativas às suas caracterizações por TG, DSC, FTIR, análise elementar e raios-X [381], permite compreender melhor qual o papel da hidratação na interacção cálcio:carboxilatos, e identificar a configuração organizacional deste tipo de complexos. Assim, as próximas considerações serão efectuadas com base nos dados da referência [381], na qual foram sintetizados esses carboxilatos, mas tentando estabelecer uma relação com os dados obtidos no nosso estudo.

Os estudos de TG dos sabões de cálcio demonstraram a existência de água no decanoato, mas não no caso dos carboxilatos de cálcio de cadeia mais longa [381], sugerindo que com o aumento da cadeia alquílica a hidratação é menor, ou mesmo inexistente, formando-se assim compostos anidros. Os espectros de FTIR desses mesmos compostos permitem também a identificação de uma banda característica da água coordenada ao decanoato de cálcio, enquanto no caso do dodecanoato e tetradecanoato, apenas se identificou uma banda referente à água adsorvida pela amostra ou pelas pastilhas de KBr. Esta diferenciação da hidratação dos carboxilatos de cálcio segundo o aumento do tamanho da cadeia carbonada foi também observada para carboxilatos de cério [189]. Assim, para os compostos de cadeia mais curta, os iões metálicos possuirão água coordenada, o que poderá ser reflexo do balanço necessário entre o efeito da

hidratação (favorecido no caso dos sabões de cadeia mais curta) e as interações hidrofóbicas (as quais são favorecidas pela existência de cadeias longas).

A organização estrutural dos complexos de carboxilato de cálcio foi identificada através de estudos de raios-X [381]. Os carboxilatos de cálcio apresentam reflexões características do espaçamento entre os planos dos íons cálcio, separados pelos alquil carboxilatos, os quais se encontram numa conformação *trans* ortogonal ao plano basal. As reflexões dos espectros de raios-X, apresentam um espaçamento proporcional ao dobro do tamanho de uma molécula de carboxilato, sugerindo uma organização lamelar do material. Essa configuração lamelar em bicamada, é confirmada pela concordância entre os espaçamentos teóricos e experimentais das lamelas. Esta conformação foi também confirmada pelos espectros de FTIR dos compostos, e para os quais as frequências de vibração indicaram que a complexação dos cátions metálicos com os aniões carboxilato ocorre através de uma estrutura de quelato bidentado. Outros estudos de complexação entre o cálcio e monocamadas de palmitato indicam que a interação poderá resultar numa complexação segundo uma configuração em ponte e quelação bidentada, a qual dependerá da concentração [376]. Assim é provável que na precipitação dos sabões de cálcio, exista uma associação inicial através de uma estrutura em ponte, antecedente à precipitação sob a forma quelatada.

A organização estrutural e o efeito do tamanho da cadeia alquílica na hidratação dos carboxilatos de cálcio [381], revelam a influência da presença de moléculas de água no processo de interação aqui em estudo. O facto da maior presença de moléculas de água ser observada nos carboxilatos de cálcio de cadeia mais curta [381] estará certamente relacionado com os resultados aqui apresentados e nos quais a interação se torna mais forte com o aumento da cadeia alquílica, e conseqüente diminuição da hidratação.

### *7.2.5 Efeito do grupo iónico do surfactante: o caso do dodecil sulfato*

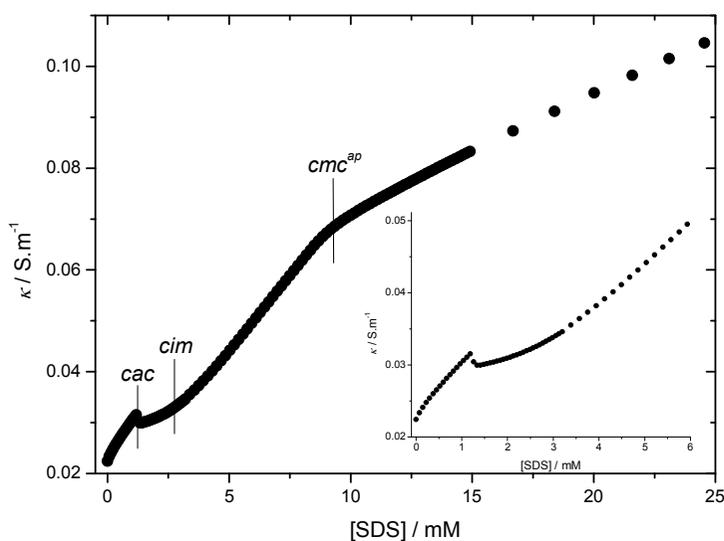
Nas secções anteriores, o efeito das propriedades hidrofóbicas do surfactante no comportamento de soluções contendo íons cálcio foi discutido. No entanto, algumas questões ficaram por discutir. Por exemplo, será que uma alteração nas características do surfactante, promovida pela troca do grupo iónico da sua cabeça, irá também influenciar significativamente as interações  $\text{Ca}^{2+}$ :surfactante? Para dar resposta a esta

questão, o efeito do dodecil sulfato de sódio (SDS) nas propriedades de soluções contendo íons cálcio foi analisado por comparação dos sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{SDS}$  e  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ . A modificação do grupo iónico do surfactante altera o carácter ácido-base do surfactante. Importa lembrar que os carboxilatos de sódio são sais de ácidos fracos (actuando como bases de Lewis fortes na coordenação), enquanto o SDS é um sal de um ácido forte [382].

A presença de íons cálcio produz alterações significativas na condutibilidade eléctrica do dodecil sulfato de sódio na sequência de alterações drásticas na estrutura da solução, particularmente na região pré-micelar (Figura 7.7). O perfil condutimétrico é bastante similar ao observado nos sistemas de íons metálicos trivalente e SDS (capítulo 3). Isto é, na presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  (Figura 7.7), o aumento da concentração de SDS provoca modificações na estrutura da solução, uma vez que são detectados mais dois pontos de transição (linhas da Figura 7.7). O primeiro ponto de transição ( $cac = 1.27(\pm 0.02)$  mM) corresponde à concentração de SDS a partir da qual existe uma forte interacção entre os íons cálcio e os aniões dodecil sulfato, uma vez que os valores da condutância eléctrica deixam de naturalmente aumentar com o aumento da concentração de surfactante, observando-se mesmo um ligeiro decréscimo desses valores. A partir deste ponto ocorre a formação de complexos insolúveis em meio aquoso e assim, o contínuo aumento da concentração de SDS leva a uma considerável estabilização dos valores da condutibilidade da solução, a qual não ocorreria se não existisse interacção entre as espécies em solução [383]. Após a  $cac$  é possível identificar um novo ponto de transição: a concentração de interacção máxima ( $cim = 2.71(\pm 0.02)$  mM). Este ponto corresponde à concentração a partir da qual a condutibilidade volta a aumentar significativamente com o aumento da concentração de SDS, indicando assim que a interacção  $\text{Ca}^{2+}:\text{DS}^-$  deixa de ocorrer, devido ao excesso de SDS. A estequiometria de interacção para este sistema será 1:2 ( $\text{Ca}^{2+}:\text{DS}^-$ ) [384], embora o valor da  $cim$  seja alcançado para uma razão molar,  $r = [\text{SDS}]/[\text{Ca}^{2+}]$ , superior a 2.

Embora o principal objectivo deste trabalho seja estudar a interacção dos íons cálcio e surfactantes na sua zona pré-micelar, é possível observar na Figura 7.7, um terceiro ponto de transição correspondente ao início da micelização do SDS. Estes dados são apenas informativos e não poderão ser comparados com os do sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , uma vez que, para este último, não foram estudadas detalhadamente zonas de concentração tão elevadas que permitissem atingir o  $cmc$  do dodecanoato de

sódio. Tal como acontece com o SDS na presença de iões trivalentes, na presença de iões  $\text{Ca}^{2+}$  o início da micelização do SDS inicia-se para concentrações superiores ao  $cmc$  “normal” do surfactante (8.3 mM). Contudo, com base no mecanismo de interacção entre o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{DS}^-$ , e seguindo uma abordagem semelhante a outros sistemas, a concentração micelar crítica do SDS na presença de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $cmc'$ , deverá ser calculada através de:  $cmc' = cmc^{ap} - cim$ , sendo que  $cmc' = 6.6(\pm 0.1)$  mM. É de referir que este valor é bastante próximo do determinado em estudos anteriores (5.75 mM) [248]. Logo, a presença de iões cálcio em solução origina um valor de  $cmc'$  inferior ao  $cmc$  do SDS. Este comportamento da solução de SDS é bastante similar ao reportado, por exemplo, na presença de gelatina [304].

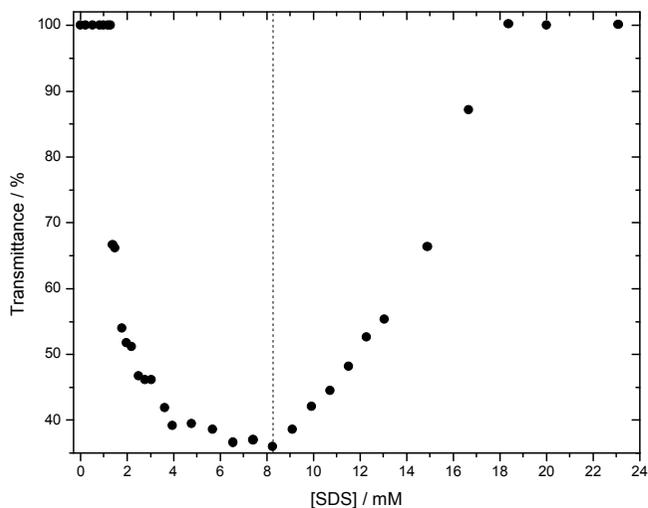


**Figura 7.7.** Efeito da presença de nitrato de cálcio 1.0 mM na condutância específica do SDS, em solução aquosa e à temperatura de 25 °C. Na figura estão representados os seguintes pontos de transição: concentração de agregação crítica ( $cac$ ), concentração de interacção máxima ( $cim$ ) e concentração micelar crítica aparente ( $cmc^{cap}$ ).

É assim evidente que o comportamento condutimétrico dos sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  e  $\text{Ca}^{2+}:\text{SDS}$  é bastante diferente, demonstrando que os mecanismos de interacção serão seguramente distintos. No caso da utilização do carboxilato, a interacção inicia-se imediatamente após a adição de surfactante. Já no caso do SDS isto não acontece, e apenas ocorre para concentrações de SDS superiores à  $cac$ , mostrando

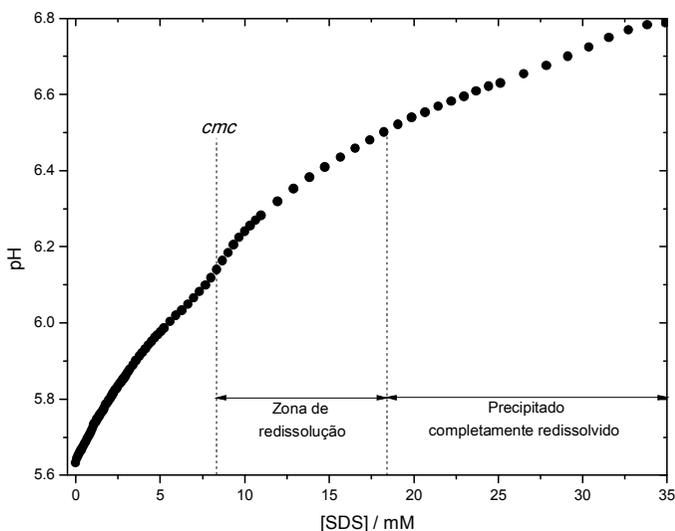
que a capacidade do  $C_{11}COONa$  se ligar aos iões cálcio é maior do que a do SDS. Se os aniões estão a interactuar directamente com o catião cálcio, o grau de complexação irá depender da basicidade de Lewis do anião. Através de determinações da teoria dos funcionais da densidade (DFT) em complexos de sódio e lítio, demonstrou-se que o grupo carboxilato é uma base de Lewis mais forte do que o sulfato [362], o que coincide com uma interacção mais forte do dodecanoato com o cálcio, quando comparado com o dodecil sulfato.

Estas diferenças entre os dois sistemas são também evidentes através da análise da transmitância das soluções contendo  $Ca^{2+}$  e SDS (Figura 7.8). A presença de uma concentração de agregação crítica, no sistema  $Ca^{2+}:SDS$  é novamente comprovada por estes dados experimentais, para os quais apenas se observa uma variação da transmitância inicial da solução de nitrato de cálcio (100 %) quando é atingida uma concentração de surfactante superior a 1.28 mM. Após esse ponto, e com o aumento da concentração de SDS, observa-se uma diminuição abrupta da transmitância das soluções devido à formação de precipitado. Apenas é observável uma alteração do declive dos dados quando é atingida a zona de precipitação máxima ( $\approx 3$  mM). Após a zona de precipitação máxima, e com o contínuo aumento da concentração de SDS, observamos outra grande diferença entre os sistemas  $C_{11}COONa$  e SDS. Para concentrações de SDS superiores à *cmc* (linha a tracejado da Figura 7.8) a transmitância das soluções volta a aumentar, devido à redissolução do precipitado formado [383]. A transmitância das soluções resultantes iguala mesmo a transmitância da solução inicial de nitrato de cálcio quando é atingida uma concentração de SDS igual a 18.4 mM. A partir desta concentração deixa de existir qualquer tipo de precipitado em solução. Esta redissolução dos complexos de  $Ca^{2+}:DS^{-}$ , poderá ocorrer devido às interacções hidrofóbicas entre as cadeias alquílicas do SDS se tornarem preferenciais, destabilizando assim os agregados formados. No caso do sistema  $Ca^{2+}:C_{11}COONa$ , e mesmo para os outros carboxilatos de sódio em estudo, não se observa esta capacidade de redissolução do precipitado formado, mesmo quando existe um elevado excesso de surfactante. Este facto poderá demonstrar que as interacções entre as cadeias alquílicas dos carboxilatos serão mais fracas, e conseqüentemente a estabilidade em solução dos complexos formados para estes sistemas é superior à dos sistemas de SDS. Esta importante diferença entre os sistemas estará certamente também relacionada com a maior capacidade acidificante do SDS, a qual facilitará a redissolução dos agregados.



**Figura 7.8:** Efeito da adição de SDS na transmitância de uma solução de nitrato de cálcio 1.0 mM, a 25 °C. A linha a tracejado representa a *cmc* do surfactante.

A variação do pH das soluções do sistema  $\text{Ca}^{2+}$ :SDS indica, também, significativas diferenças entre o mesmo e o do  $\text{Ca}^{2+}$ : $\text{C}_{11}\text{COONa}$ . Na Figura 7.9 é possível verificar que o aumento da concentração de SDS numa solução de nitrato de cálcio 1.0 mM provoca um contínuo aumento do pH, o qual é apenas afectado ligeiramente quando é atingida a concentração micelar crítica do surfactante. Contudo esta ligeira modificação não parece ser significativa ao ponto de permitir retirar novas conclusões, além do facto de ser notório que o contributo da hidrólise do SDS para o pH da solução, é maior do que qualquer alteração devida à interacção entre o ião divalente e o SDS. Se voltarmos aos dados de pH do sistema  $\text{Ca}^{2+}$ : $\text{C}_{11}\text{COONa}$  (Figura 7.4), vemos que o aumento da concentração de surfactante leva inicialmente a uma diminuição do pH, coincidente com a zona onde a interacção  $\text{Ca}^{2+}$ : $\text{C}_{11}\text{COO}^-$  ocorre. Uma vez mais, esta diferença de comportamento do pH em ambas as soluções demonstra a existência de diferenças significativas no mecanismo de interacção.



**Figura 7.9:** Efeito da adição de SDS no pH de uma solução de nitrato de cálcio 1.0 mM, a 25 °C.

Embora fosse interessante verificar de que forma varia a concentração de cálcio em solução com a adição de SDS, tal não será possível, uma vez que o SDS funciona como interferente das medidas efectuadas com o eléctrodo selectivo de cálcio utilizado, e não permite a correcta determinação da concentração de ião divalente em solução.

## 7.3 Conclusões

O comportamento de soluções aquosas de cálcio e diferentes carboxilatos de sódio (octanoato, decanoato e dodecanoato de sódio) foi discutido de modo a concluir quais os factores que dominam a formação de precipitado (carboxilatos de cálcio). Através de medidas de turbidez, condutibilidade eléctrica, potenciometria (pH e através de eléctrodo selectivo de cálcio), em solução aquosa, demonstram-se diferenças significativas que dependem da variação do tamanho da cadeia alquílica do surfactante. Para a concentração de cálcio utilizada (1.0 mM), não existe formação de precipitado após a adição de octanoato de sódio, enquanto no caso do decanoato e dodecanoato, a precipitação ocorre, tornando-se mais pronunciada com o aumento do comprimento da cadeia. Os carboxilatos de cálcio (também denominados sabões de cálcio) resultantes,

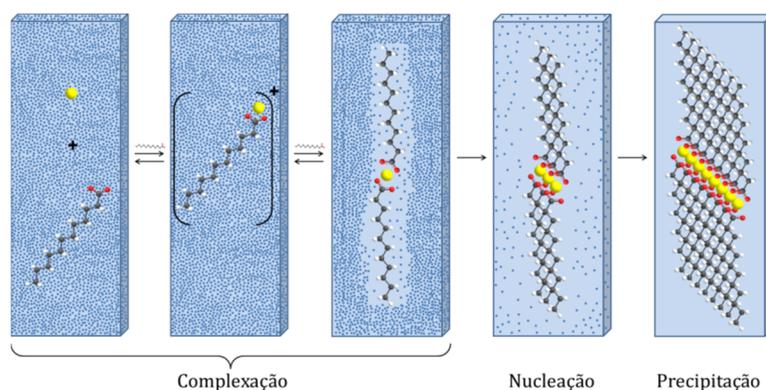
encontram-se organizados segundo uma forma lamelar, com os carboxilatos ligados ao cálcio através de uma estrutura em quelato bidentada. Para os carboxilatos de cadeia mais curta, a coordenação de moléculas de água poderá ser responsável pela inexistência de interações com o  $\text{Ca}^{2+}$ . Estes resultados demonstram que quer o carboxilato de cálcio precipite, ou permaneça em solução, existirá um balanço entre os factores hidrofóbicos (maioritariamente envolvendo interações de van der Waals) e a hidratação (os quais serão mais pronunciados com a diminuição do comprimento da cadeia do surfactante). Ou seja, o aumento da cadeia alquílica do surfactante promove a remoção das moléculas de água dos complexos sólidos. A hidratação será seguramente um factor importante, até porque quando o cálcio se encontra em solução aquosa, este possui entre 6-7 moléculas de água na esfera de hidratação primária, além de possuir ainda bastantes moléculas de água fracamente ligadas a uma distância considerável [115]. A hidratação do grupo iónico dos alquil carboxilatos de cadeia longa também não pode ser negligenciada, uma vez que tem demonstrado uma importância significativa na formação de complexos [378].

Os estudos de interacção do sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$ , em solução aquosa, sugerem que a complexação ocorre em duas fases distintas, existindo inicialmente a formação de um complexo 1:1, onde provavelmente a ligação ao carboxilato origina a remoção de moléculas de água, seguindo-se a ligação do segundo carboxilato, o qual funcionará como um precursor da precipitação.

As interações electrostáticas funcionarão certamente como um arranque para que a complexação  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_n\text{COO}^-$  ocorra, uma vez que ajudarão a que exista uma aproximação das cadeias hidrofóbicas dos carboxilatos. Após a formação dos carboxilatos de cálcio, as interações hidrofóbicas poderão ser responsáveis pela formação de dímeros, trímeros ou outros oligómeros. Os oligómeros funcionarão como um núcleo para a formação dos cristais sólidos. Um estudo detalhado da precipitação do dodecanoato de cálcio foi apresentado por Clarke *et al.* [248], e com base nesse estudo e na discussão acima descrita, sugere-se que a precipitação deste tipo de complexos siga um mecanismo semelhante ao representado na Figura 7.10.

Através da determinação experimental da concentração de iões cálcio em solução, as constantes de associação dos sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  foram estimadas. Os valores das constantes de associação para cada um dos sistemas são concordantes com os mecanismos propostos, reflectindo-se num  $K_f$  muito baixo para o

sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e num  $K_1$  e  $K_2$  bastante semelhantes no caso do  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , além da constante de associação global ( $K_0$ ) ser superior, em cerca de duas ordens de grandeza, no caso do sistema de cadeia mais longa.



**Figura 7.10:** Representação esquemática do processo de precipitação do dodecanoato de cálcio.

A importância do carácter ácido-base do surfactante foi confirmada através da comparação entre os sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  e  $\text{Ca}^{2+}:\text{SDS}$ . O mecanismo de interacção é bastante distinto em cada um destes casos. Enquanto a adição de um excesso de SDS leva a uma redissolução do precipitado formado, no caso do carboxilato isso não se verifica, possivelmente reflectindo um balanço entre uma maior estabilidade dos complexos  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{COO})_2$  e a maior acidez do sulfato relativamente ao carboxilato.

A importância do conhecimento dos factores que levam à precipitação dos surfactantes, e em particular dos baseados em carboxilatos, num meio aquoso rico em íões cálcio, é evidente. Os resultados experimentais apresentados e as considerações apontadas ao longo deste capítulo contribuem para uma compreensão mais profunda das interacções que ocorrem em solução, as quais serão seguramente valiosas no controlo da precipitação e, potencialmente, para o desenvolvimentos de novas aplicações, tais como a formação de redes metalo-orgânicas (*MOFs*) [264].

# 8.

## **Comparação entre o efeito dos íons cálcio e chumbo no comportamento em solução de diferentes carboxilatos de sódio e SDS**

No capítulo anterior foi estudado o efeito dos íons cálcio nas interações com diferentes carboxilatos de sódio e SDS. A comparação entre esses sistemas e sistemas nos quais é utilizado outro íon divalente como, por exemplo, neste caso o íon chumbo, permitirá realçar as características particulares de cada sistema e evidenciar as suas diferenças. Se no caso do estudo de sistemas com cálcio o âmbito incide no potencial interesse biológico, em sistemas contendo chumbo, o interesse centraliza-se na questão ambiental (*e.g.* remoção de metais pesados [27]), embora não se esgote nessa área[24, 385].



## 8.1 Prelúdio Experimental

Os dados experimentais apresentados neste capítulo foram obtidos através da utilização de soluções de octanoato de sódio ( $C_7COONa$ , 0.05 M), decanoato de sódio ( $C_9COONa$ , 0.05 M), dodecanoato de sódio ( $C_{11}COONa$ , 0.05 M) e dodecil sulfato de sódio (SDS, 0.1 M), e soluções de nitrato de chumbo 1.0 mM. As propriedades das misturas foram seguidas por transmitância óptica, condutibilidade eléctrica e medidas de pH. A concentração de iões chumbo, em solução aquosa, foi ainda determinada recorrendo a medidas potenciométricas utilizando um eléctrodo selectivo desse ião. Todas as experiências foram realizadas a 25 °C.

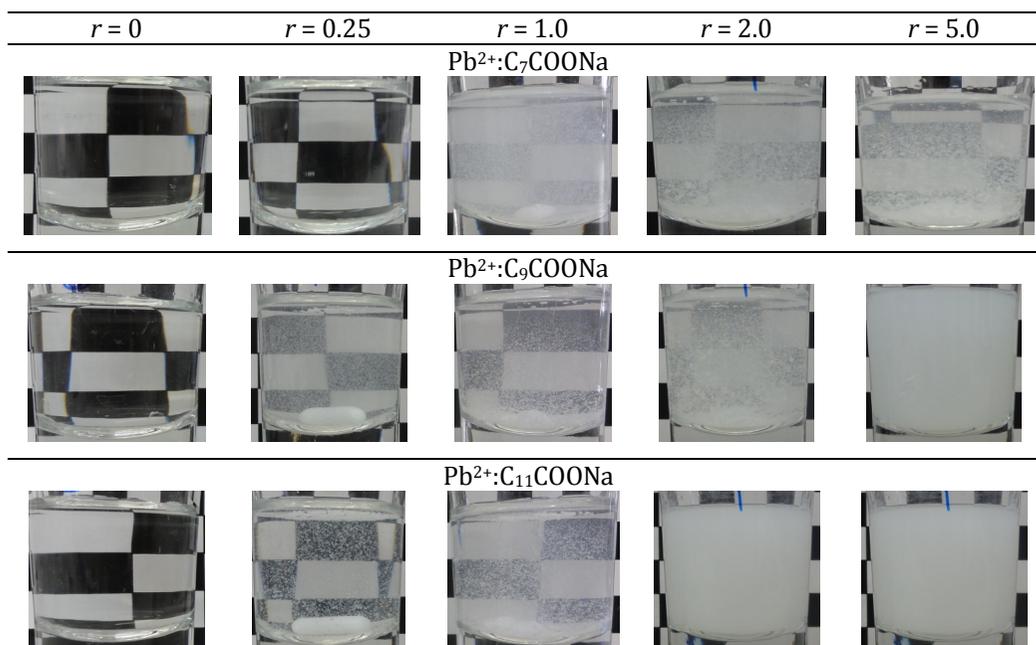
## 8.2 Resultados e Discussão

Sendo o chumbo um metal pesado, este obriga a uma preocupação adicional relativamente à sua utilização e controlo. Apesar dos seus efeitos tóxicos serem amplamente conhecidos [206], existem diversas indústrias que necessitam de o utilizar, tornando-as susceptíveis de provocar contaminações no meio ambiente. Existe assim, uma procura contínua no aperfeiçoamento dos métodos utilizados para a remoção e reciclagem deste. Entre esses métodos incluem-se os que utilizam surfactantes aniónicos [208-215, 282]. Por outro lado, a formação de carboxilatos de chumbo é importante em diversas outras áreas, desde a protecção contra a corrosão de superfícies [386-389], na conservação de quadros a óleo antigos [385, 390], ou até mesmo na identificação da organização lipídica do cabelo humano, a qual pode inclusive participar na detecção de casos de envenenamento por chumbo [24]. Torna-se assim necessário, em todas as aplicações que envolvam os iões chumbo e surfactantes aniónicos, o conhecimento mais profundo das interacções que envolvem a formação destes complexos.

De um modo similar ao capítulo anterior, serão apresentados os resultados experimentais obtidos por transmitância óptica, condutibilidade eléctrica e potencimetria, para os sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$  e  $Pb^{2+}:SDS$ , tentando desta forma investigar os efeitos da variação do tamanho da cadeia alquílica dos carboxilatos e da alteração do grupo iónico do surfactante. Sempre que possível, é realizada uma comparação entre estes sistemas e os sistemas nos quais é utilizado o ião cálcio, de modo a tentar apontar as principais diferenças e aferir acerca do efeito da hidratação no processo de interacção com os surfactantes utilizados.

### 8.2.1 Formação de carboxilatos de chumbo em solução aquosa

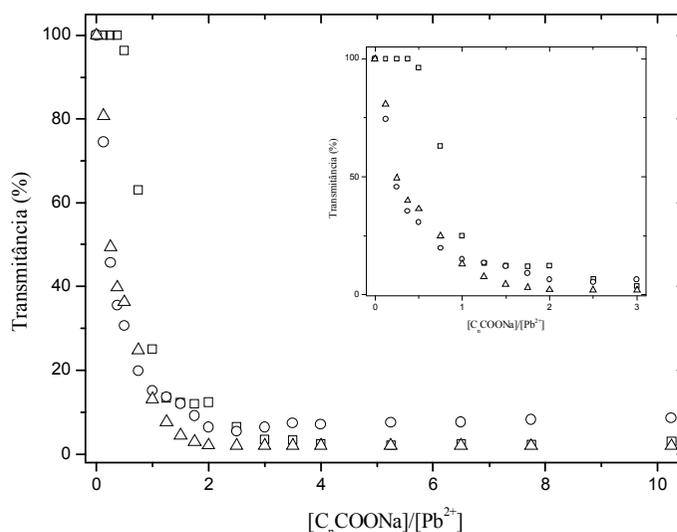
Na sequência da discussão de capítulos anteriores, a interacção entre iões metálicos e alquil carboxilatos, em solução aquosa, resulta na formação de sabões de iões metálicos [216, 280, 391], com alterações na turbidez das soluções em função do tamanho da cadeia alquílica. O efeito da adição de carboxilatos de sódio ( $C_nCOONa$ ,  $n = 7, 9$  e  $11$ ) numa solução de nitrato de chumbo pode ser visualizado através das fotografias apresentadas na Figura 8.1 e quantificado através da turbidez das soluções para diferentes razões molares ( $r = [C_nCOONa]/[Pb^{2+}]$ ) (Figura 8.2).



**Figura 8.1:** Fotografias das soluções dos sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$ , para diferentes razões molares ( $r = [C_nCOONa]/[Pb^{2+}]$ ).

A precipitação observada após a adição de  $C_9COONa$  e  $C_{11}COONa$  à solução de nitrato de chumbo ocorre de forma bastante semelhante para ambos os surfactantes. Após a adição de surfactante, ocorre uma brusca diminuição da transmitância das soluções, atingindo-se um valor mínimo para uma razão molar próxima de 2, a qual se mantém constante com o progressivo aumento da concentração de surfactante. Já a adição do carboxilato de cadeia mais curta,  $C_7COONa$ , provoca um comportamento distinto de precipitação. Para  $r < 0.48(\pm 0.03)$  não se observa nenhuma alteração na

turbidez desta amostra, demonstrando que não existe a formação de nenhum complexo que seja insolúvel em meio aquoso; para valores de concentração superiores, a formação de compostos insolúveis é observada. Existe assim, para o  $C_7COONa$ , uma concentração de agregação crítica ( $cac$ ), a qual terá de ser ultrapassada de modo a que a interação ocorra. Neste sistema, o valor mínimo de transmitância apenas é atingido para valores de  $r$  superiores a 2, talvez traduzindo o gasto “suplementar” de surfactante de modo a alcançar a  $cac$ .



**Figura 8.2:** Efeito da adição de octanoato ( $\square$ ,  $n=7$ ), decanoato ( $\circ$ ,  $n=9$ ) e dodecanoato de sódio ( $\Delta$ ,  $n=11$ ) na transmitância de uma solução 1.0 mM de nitrato de chumbo, a 25 °C. Encontra-se igualmente representada na figura uma ampliação para razões molares até 3.

Da análise dos dados de transmitância dos sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$ , podemos concluir que apesar de os surfactantes apresentarem diferentes graus de hidrofobicidade, a sua interação com o ião chumbo origina sempre a formação de carboxilatos desse metal. Contudo, no sistema  $Pb^{2+}:C_7COONa$ , apenas se observa a formação dos carboxilatos de chumbo após ser atingida uma concentração de agregação crítica. Existem assim diferenças evidentes no comportamento de precipitação entre os sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$  e  $Ca^{2+}:C_nCOONa$ . Talvez a diferença mais evidente seja a formação de precipitado no sistema  $Pb^{2+}:C_7COONa$ , enquanto no sistema análogo de

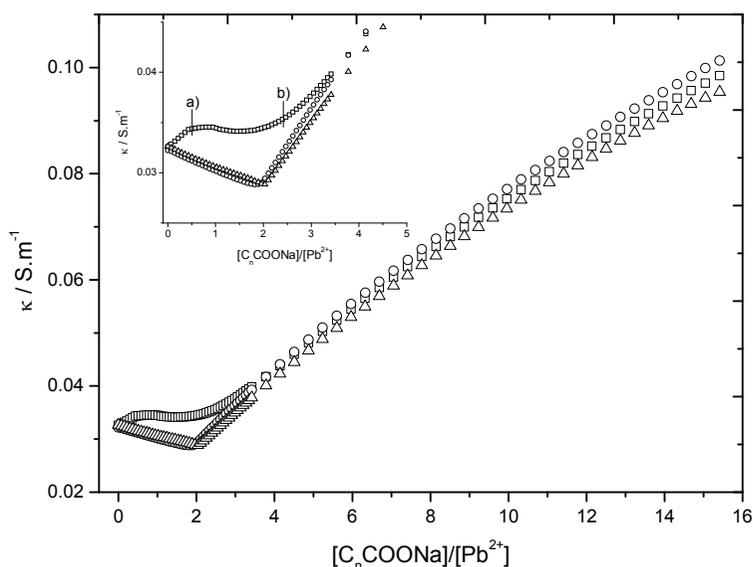
cálcio isso nunca se observa. Além disso, para o sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  apenas existe a formação de precipitado após a *cac*, enquanto no sistema de chumbo ela ocorre imediatamente após a adição de surfactante. Já nos sistemas onde participa o carboxilato de sódio de cadeia mais longa não se observam diferenças significativas.

### 8.2.2 Estudo condutimétrico

Antes de formular algumas hipóteses acerca do que estará por detrás das diferenças sugeridas pelos dados de transmitância óptica, entre os sistemas  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , é pertinente observar os dados obtidos por condutibilidade eléctrica para os sistemas  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_n\text{COONa}$ . A Figura 8.3 apresenta o efeito da adição dos diferentes carboxilatos de sódio na condutância específica duma solução aquosa 1.0 mM de nitrato de chumbo. O efeito da adição de  $\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{C}_{11}\text{COONa}$ , a soluções aquosas de  $\text{Pb}^{2+}$ , conduz a uma diminuição da condutância específica até uma razão molar igual a  $1.88(\pm 0.04)$  e  $2.03(\pm 0.01)$ , respectivamente. Sendo a condutância específica uma propriedade que depende da concentração de iões em solução, tal observação só pode ser justificada por uma forte interacção entre os iões dos dois sais, com respectiva neutralização de carga [16]. Para concentrações superiores à zona de interacção máxima, a condutância específica aumenta com o aumento da concentração de carboxilato. Este comportamento, pode ser justificado pelo facto da adição do surfactante não produzir qualquer alteração da estrutura da solução, por interacção com o  $\text{Pb}^{2+}$ . Este último facto descrito é também comprovado através das medidas de pH das soluções dos sistemas  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , onde, por exemplo, para  $r = 4$ , o valor de pH é 5.80, 6.47 e 6.92, em acordo com os valores de  $\text{p}K_b$  do  $\text{C}_7\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_9\text{COO}^-$  e  $\text{C}_{11}\text{COO}^-$  (9.11, 9.1 e 8.7 [382], respectivamente).

Contudo, devemos realçar que o comportamento condutimétrico do sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_7\text{COONa}$  é significativamente diferente daqueles descritos para os surfactantes de cadeia mais longa, sendo possível distinguir três variações diferentes da condutância específica em função da concentração de surfactante. Neste caso o comportamento da solução é muito semelhante ao que ocorre em soluções de, *e.g.*, dodecil sulfato de sódio e iões trivalentes [219] e também dos descritos em capítulos anteriores, ou seja, é possível detectar um ponto correspondente à concentração de agregação crítica,  $\text{cac} = 0.48(\pm 0.02)$  (Figura 8.3 – ponto de transição a)) e outro relativo à concentração de

interacção máxima,  $cim = 2.45(\pm 0.04)$  (Figura 8.3 – ponto de transição b)). Após a  $cim$  o comportamento da solução é em tudo semelhante aos restantes sistemas. As diferenças verificadas indicam que o mecanismo de interacção entre o carboxilato mais hidrofílico ( $C_7COONa$ ) e o nitrato de chumbo é significativamente diferente do apresentado pelos carboxilatos de cadeia mais longa ( $C_9COONa$  e  $C_{11}COONa$ ).



**Figura 8.3:** Efeito do aumento da concentração de octanoato ( $\square$ ,  $n = 7$ ), decanoato ( $\circ$ ,  $n = 9$ ) e dodecanoato de sódio ( $\Delta$ ,  $n = 11$ ), na condutância específica de uma solução de nitrato de chumbo 1.0 mM, a 25 °C. Os pontos de transição a) e b) representam a  $cac$  a  $cim$ , respectivamente.

O comportamento condutimétrico dos sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$  está de acordo com os dados de transmitância óptica. Esta concordância permite que se conclua que efectivamente existe interacção entre todos os carboxilatos de sódio em estudo e o ião chumbo; apesar disso, no caso do sistema  $Pb^{2+}:C_7COONa$ , a interacção só ocorre para  $r > 0.5$ , sendo que esta é dominada pelo factor electrostático [280]. Contudo, o efeito da hidrofobicidade do surfactante não poderá ser negligenciado. Se o factor electrostático desempenhar um papel importante na formação de uma ligação entre o metal e o carboxilato, existirá certamente uma relação entre o raio de hidratação do metal em questão e a sua maior capacidade de se ligar ao carboxilato. Efectivamente, a maior densidade de carga apresentada pelo  $Pb^{2+}$  comparativamente ao  $Ca^{2+}$  (uma vez que estes

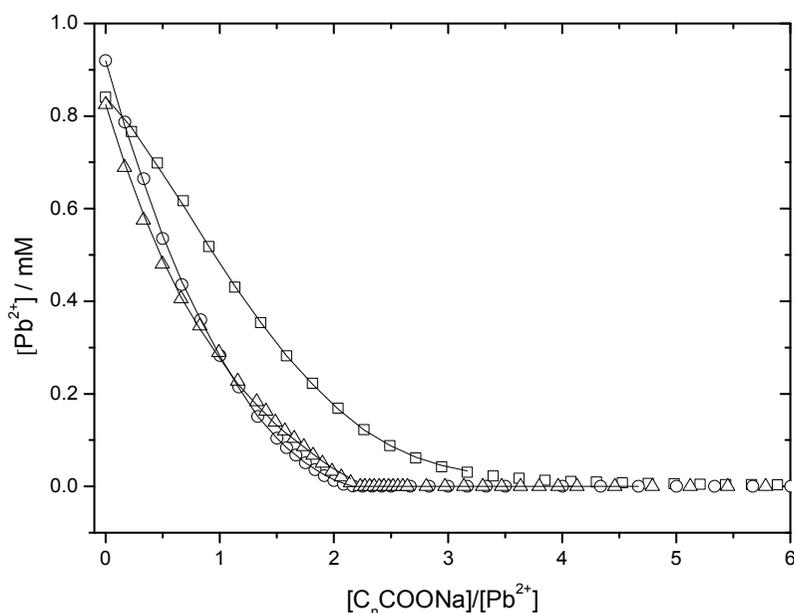
apresentam um raio de hidratação de 4.01 Å e 4.12 Å [116], respectivamente) pode ser uma das justificações para que exista interacção entre o  $\text{Pb}^{2+}$  e o carboxilato de cadeia mais curta, enquanto que no caso da presença de iões  $\text{Ca}^{2+}$  essa interacção não é observada. Para os sistemas  $\text{M}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  ( $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ ), a interacção ocorre imediatamente após a adição de surfactante quando o ião divalente presente em solução é o chumbo, enquanto que no caso do  $\text{Ca}^{2+}$ , essa interacção só ocorre para  $r > 1$ . Daqui resulta que o factor electrostático parece ser dominante nos sistemas  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , enquanto nos sistemas com  $\text{Ca}^{2+}$  existirá um balanço entre o factor electrostático e a hidratação da cadeia do surfactante, e do ião divalente. Existem ainda evidências cristalográficas que demonstram que a ligação nos carboxilatos de chumbo apresenta um apreciável carácter covalente [392], enquanto nos carboxilatos de cálcio a ligação será puramente iónica. Esta diferença entre o tipo de ligação formada entre cada um dos iões metálicos divalentes e o carboxilato permite também concluir que a ligação  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_n\text{COO}^-$  será mais forte do que a ligação  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_n\text{COO}^-$ .

Algo que será certamente bastante importante para aliar às considerações já efectuadas acerca da comparação entre o efeito dos iões divalentes em estudo, será a presença de moléculas de água na estrutura dos carboxilatos de ião metálico. Enquanto a hidratação revelou ser um factor importante na precipitação e estrutura dos carboxilatos de cálcio (Capítulo 7), esse factor será menos influente no caso dos carboxilatos de chumbo, os quais apresentam uma tendência para precipitar em solução aquosa sem a existência de moléculas de água coordenadas [328, 330, 392]. O par de electrões desemparelhados na orbital *s* do  $\text{Pb}^{2+}$  torna-o estereoquimicamente activo, permitindo uma geometria octaédrica dos oxigénios que rodeiam o ião chumbo [392]. Esta possível organização das ligações  $\text{Pb}-\text{O}$ , auxiliará na ausência de moléculas de água coordenadas e à precipitação do carboxilato de chumbo na sua forma anidra [392].

### *8.2.3 Constantes de associação dos carboxilatos de chumbo*

A complexação observada entre os iões chumbo e os diferentes carboxilatos provoca a formação de duas fases distintas em solução: a fase sólida, constituída pelo carboxilato de chumbo, e a fase aquosa, onde se encontram as espécies que não participam na complexação. Recorrendo a um eléctrodo selectivo de chumbo, foi quantificada a concentração deste ião divalente em solução (Figura 8.4). Em todos os

sistemas em estudo é observada uma diminuição da concentração de chumbo em solução aquosa, a qual está de acordo com as considerações já efectuadas. Tal como levaria a supor através dos resultados experimentais obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas, a concentração de ião chumbo em solução diminui bruscamente após a adição de decanoato e dodecanoato de sódio, atingindo um valor mínimo para razões molares próximas de 2. Para esta razão molar, ocorre a remoção de 98.6 % e 95.8 % da quantidade inicial de chumbo em solução, através da complexação do ião divalente com o decanoato e o dodecanoato, respectivamente. O valor da percentagem de chumbo removido de solução quando é utilizado o dodecanoato como surfactante é superior ao apresentado pelo mesmo surfactante na remoção do cálcio. Já a adição de octanoato de sódio não origina uma diminuição tão acentuada da concentração do ião chumbo, sendo inclusive possível observar uma ligeira alteração do declive na zona correspondente à *cac* indicada pelas outras técnicas. Para a zona de interacção máxima deste sistema, observa-se uma remoção de 89.1 % da quantidade inicial de chumbo em solução.



**Figura 8.4:** Efeito da adição de octanoato ( $\square$ ,  $n = 7$ ), decanoato ( $\circ$ ,  $n = 9$ ) e dodecanoato de sódio ( $\Delta$ ,  $n = 11$ ), na concentração livre de  $\text{Pb}^{2+}$ , a  $25^\circ\text{C}$ . As linhas representam o ajuste das Equações 7.7 e 7.8 aos dados experimentais (ver secção 7.2.3).

A análise conjunta dos dados experimentais de transmitância óptica, condutibilidade eléctrica e potenciometria, demonstra uma concordância evidente relativamente à estequiometria de interacção  $Pb^{2+}:C_nCOO^-$ . Essa estequiometria pode ser estimada directamente através do valor que corresponde à concentração de interacção máxima, excepto no caso do sistema  $Pb^{2+}:C_7COONa$ , cujo valor terá de ser corrigido pela concentração de surfactante necessária para que a interacção se inicie (*cac*). Na Tabela 8.1 estão resumidos esses valores, os quais indicam que a estequiometria de interacção será necessariamente 1:2 ( $Pb^{2+}:C_nCOONa$ ), em acordo com a neutralização de carga.

**Tabela 8.1:** Estequiometria de interacção entre os carboxilatos de sódio e o nitrato de chumbo, determinada por diferentes técnicas experimentais.

	$[C_nCOONa]/[Pb^{2+}]$		
	Transmitância óptica	Condutibilidade eléctrica	Eléctrodo selectivo
$Pb^{2+}:C_7COONa$	1.8( $\pm 0.1$ )	1.97( $\pm 0.04$ )	2.0( $\pm 0.3$ )
$Pb^{2+}/C_9COONa$	2	1.88( $\pm 0.01$ )	1.9( $\pm 0.1$ )
$Pb^{2+}/C_{11}COONa$	2	2.03( $\pm 0.01$ )	2.08( $\pm 0.05$ )

*Nota: os valores do sistema  $Pb^{2+}:C_7COONa$  foram corrigidos pela *cac*.*

Considerando, portanto, uma estequiometria de interacção 1:2 ( $Pb^{2+}:C_nCOONa$ ) e assumindo que a complexação ocorre num mecanismo de dois passos, o modelo descrito na secção 7.2.3, pode ser aplicado aos sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$ , substituindo nas Equações 7.1-7.8 o  $Ca^{2+}$  pelo  $Pb^{2+}$ . Para a correcta aplicação destas equações, considera-se que a hidrólise das espécies de  $Pb^{2+}$  pode ser negligenciada. Esta condição é validada experimentalmente, uma vez que o pH de uma solução de nitrato de chumbo 1.0 mM é 5.2, indicando que a espécie predominante em solução não se encontra hidrolisada [148, 393, 394]. Assim, foram ajustados os dados experimentais obtidos para a concentração de ião chumbo em solução, através das Equações 7.7 e 7.8, de modo a que os valores das constantes de associação,  $K_1$  e  $K_2$ , originem o menor valor do resíduo do ajuste. O ajuste encontra-se representado na Figura 8.4 e os valores das constantes de associação,  $K_1$  e  $K_2$ , estão indicados na Tabela 8.2. O modelo proposto ajusta-se perfeitamente aos dados experimentais de todos os sistemas em estudo.

Os valores das constantes de associação estimados para estes sistemas permitem efectuar algumas considerações. Analisemos primeiro os valores obtidos para o sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_7\text{COONa}$ . A constante de associação relativa à formação do complexo  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{COO})^+$ ,  $K_1$ , é significativamente inferior a  $K_2$ , possivelmente reflectindo a dificuldade de formação desta espécie. Recordemos que neste sistema a interacção  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_7\text{COO}^-$  apenas se inicia para valores de  $r > 0.5$ . Faz-se notar ainda que, o valor de  $K_1$  se assemelha aos valores propostos para a constante de associação de complexos de acetato de chumbo ( $24.6\text{-}501.2 \text{ M}^{-1}$  [374]), indicando que mecanismo inicial de interacção possa ser semelhante (*i.e.*, o efeito electrostático é predominante). É também interessante constatar que a constante global ( $K_0$ ) apresenta o menor valor, comparativamente aos outros dois sistemas, o que permite concluir que a formação do octanoato de chumbo apresenta a menor estabilidade.

**Tabela 8.2:** Constantes de associação,  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_0$  dos sistemas  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_n\text{COONa}$ .

	$K_1 / \text{M}^{-1}$	$K_2 / \text{M}^{-1}$	$K_0 / \text{M}^{-2}$	Resíduo / $\text{M}^2$
$\text{Pb}^{2+}:\text{C}_7\text{COONa}$	14.8	$5.0 \times 10^5$	$7.4 \times 10^6$	$2.5 \times 10^{-10}$
$\text{Pb}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$	$1.4 \times 10^4$	$1.1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^8$	$2.3 \times 10^{-10}$
$\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$	$5.2 \times 10^3$	$3.4 \times 10^3$	$1.8 \times 10^7$	$8.9 \times 10^{-10}$

*Nota:*  $K_0$  representa a constante de associação global ( $=K_1 \cdot K_2$ )

Da análise das constantes de associação para os sistemas  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  podemos constatar que: a) para ambos os sistemas os valores das constantes de associação parciais são semelhantes; e b) as constantes de associação global são ambas superiores às da formação do octanoato de chumbo, mas a do decanoato de chumbo é uma ordem de grandeza superior à do dodecanoato de chumbo. Na sequência da primeira observação podemos considerar que ambos os oxigénios do grupo carboxilato estão disponíveis, e de forma independente, para coordenar com o ião divalente (ver esquema da Figura 7.6). Este comportamento só é possível de justificar, e tendo como base de comparação os sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , se assumirmos que as águas de hidratação não influenciam a associação. Relativamente ao ponto b), a relação dos valores de  $K_0$  contraria o efeito predominante da hidrofobicidade e, conseqüentemente, a possível justificação poderá encontrar-se num efeito sinérgico entre as interacções electrostáticas (entre o  $\text{Pb}^{2+}$  e o  $\text{C}_n\text{COO}^-$ ) e de van der Waals entre surfactantes. Contudo,

se fizermos uma comparação destes valores de  $K_o$ , com os obtidos para os sistemas  $\text{Ca}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$  e  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_9\text{COONa}$ , verifica-se que a constante global é três ordens de grandeza superior para o sistema em que é utilizado o ião chumbo, corroborando com o facto de a interacção ser maior nos sistemas em que é utilizado este ião divalente. Já no caso dos sistemas com o carboxilato de cadeia mais longa, a constante global é da mesma ordem de grandeza.

### 8.2.4 Efeito da alteração do grupo iónico do surfactante

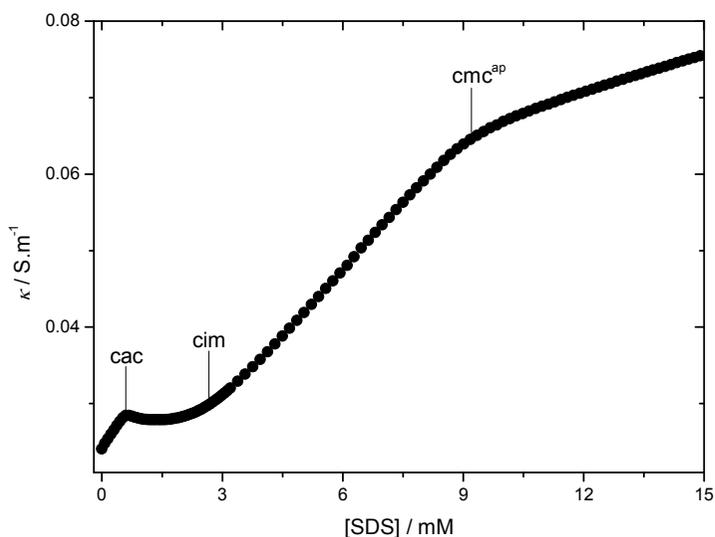
Como discutido e demonstrado em vários capítulos deste trabalho, a alteração do grupo iónico do surfactante produz alterações significativas no comportamento das soluções metal:surfactante. Como vimos, a adição de dodecanoato de sódio a uma solução 1.0 mM de nitrato de chumbo origina a formação de complexos insolúveis em solução ( $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{COO})_2$ ). Quando substituímos o dodecanoato pelo dodecil sulfato, existe também a formação de um precipitado ( $\text{Pb}(\text{DS})_2$ ), igualmente de baixa solubilidade (Tabela 8.3). Contudo, o comportamento das soluções resultantes de cada um destes diferentes sistemas, denota variações significativas. Estas alterações são evidentes através dum estudo condutimétrico, óptico e potenciométrico das soluções do sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$ .

**Tabela 8.3:** Produto de solubilidade ( $K_s$ ) dos complexos resultantes da interacção  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$  e  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$ , a 25 °C [395]

	$K_s / \text{M}^3$
$\text{Pb}(\text{DS})_2$	$1.9 \times 10^{-10}$
$\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{COO})_2$	$4.4 \times 10^{-16}$

De forma similar ao que ocorre na presença de iões cálcio, a adição de SDS a uma solução aquosa de nitrato de chumbo, provoca alterações significativas no comportamento condutimétrico da solução, particularmente na zona pré-micelar. As considerações e discussão mais pormenorizada dos resultados de condutibilidade eléctrica apresentadas no Capítulo 7 (sistema  $\text{Ca}^{2+}:\text{SDS}$ ), são igualmente válidas para o sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$ . Contudo, as concentrações de surfactante para as quais são verificadas as descontinuidades de  $\kappa = f([\text{SDS}])$  são diferentes. Por exemplo, na Figura 8.5 é

perceptível a existência de três zonas para as quais existe uma modificação brusca da condutibilidade eléctrica da solução resultante da adição de SDS a nitrato de chumbo, indicando uma alteração significativa da forma e/ou concentrações das espécies iónicas presentes em solução. As duas primeiras alterações assinalam a concentração de agregação crítica ( $cac = 0.578(\pm 0.02)$  mM) e a concentração de interacção máxima ( $cim = 2.64(\pm 0.03)$  mM). Estes dois primeiros pontos são totalmente concordantes com a formação de agregados envolvendo o catião chumbo e o anião dodecil sulfato. O valor de  $cac$  para este sistema é inferior à  $cac$  do sistema com iões cálcio ( $1.27(\pm 0.02)$  mM), evidenciando, uma vez mais, que as interacções  $M^{2+}$ :surfactante ocorrem mais favoravelmente na presença de  $Pb^{2+}$ , sendo necessária uma menor quantidade de SDS para que a interacção se inicie. Também a  $cim$  é ligeiramente inferior para o sistema  $Pb^{2+}$ :SDS. O terceiro ponto de transição da Figura 8.5 corresponde ao início da micelização do SDS. Embora a micelização se inicie a uma concentração superior, o valor efectivo da concentração micelar crítica,  $cmc'$ , é igual a  $6.56(\pm 0.06)$  mM. Este valor é praticamente igual ao determinado para o sistema  $Ca^{2+}$ :SDS ( $cmc' = 6.6(\pm 0.1)$  mM), demonstrando que a presença destes dois iões afecta a micelização do SDS de forma bastante similar.



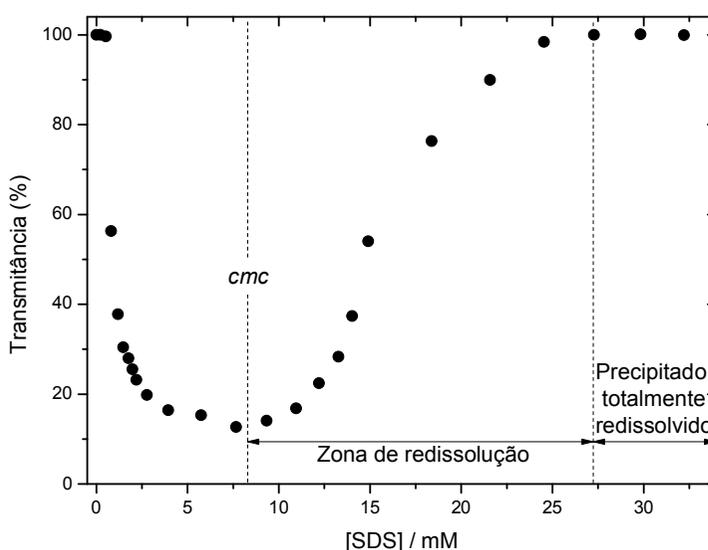
**Figura 8.5:** Efeito da presença de nitrato de chumbo 1.0 mM na condutância específica do SDS, em solução aquosa, a 25 °C. Na figura estão representados os seguintes pontos de

transição: concentração de agregação crítica (*cac*), concentração de interacção máxima (*cim*) e concentração micelar crítica aparente (*cmc<sup>cap</sup>*).

A diferença mais significativa quando comparamos o comportamento condutimétrico do sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$  com o do  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ , talvez seja o facto de a interacção  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$  se iniciar imediatamente após a adição de surfactante, enquanto a interacção  $\text{Pb}^{2+}:\text{DS}^-$  apenas se inicia após um ligeiro excesso de SDS. Portanto, o efeito da alteração do grupo iónico do surfactante, que neste caso, também se traduz numa alteração da capacidade acidificante do surfactante, influencia significativamente o início da interacção entre o surfactante e o ião  $\text{Pb}^{2+}$ . Apesar disso, a estequiometria de interacção é de 1:2 ( $\text{Pb}^{2+}:\text{surfactante}$ ) em ambos os casos.

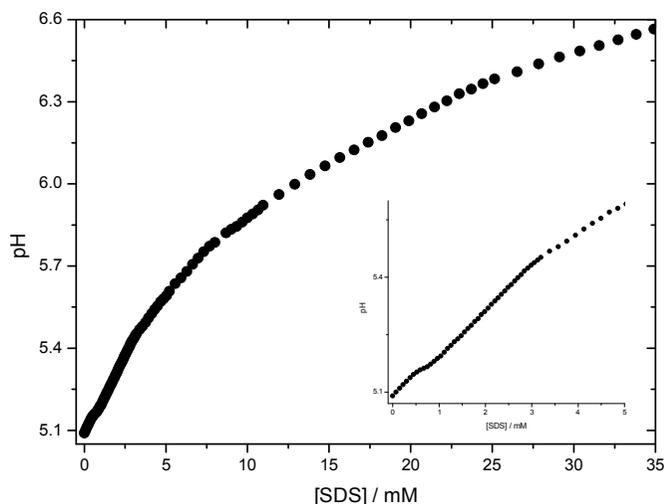
As medidas de transmitância óptica das soluções do sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$ , demonstram outra grande diferença entre os sistemas  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$  e  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COONa}$ . Na Figura 8.6 apresenta-se o efeito da adição de SDS na transmitância de uma solução de nitrato de chumbo 1.0 mM, a 25 °C. Após a adição de SDS, e até uma concentração de 0.52 mM, a transmitância da solução resultante não sofre nenhuma alteração, apresentando um valor igual a 100 %. Esta concentração de surfactante encontra-se em sintonia com o valor de *cac* determinado pelas medidas de condutibilidade eléctrica. O aumento da concentração de SDS provoca posteriormente uma diminuição drástica da transmitância das soluções, resultante da formação de precipitado. Esta diminuição drástica apenas é atenuada para concentrações de SDS superiores a 2.5 mM, atingindo-se uma zona para a qual a transmitância permanece nos valores mínimos. Até esta zona, apenas se confirma a diferença já apontada por condutibilidade eléctrica, onde a adição de SDS não origina uma formação imediata de precipitado. Para concentrações de SDS superiores à *cmc*, observa-se um fenómeno que difere bastante do comportamento do sistema com dodecanoato de sódio, uma vez que para uma concentração de SDS superior a 27.3 mM, a transmitância da solução atinge o valor inicial da solução original de nitrato de chumbo (100 %). Assim, o complexo  $\text{Pb}(\text{DS})_2$  formado em solução, pode ser redissolvido com um excesso de SDS, enquanto que no sistema com o dodecanoato de sódio isso nunca se verifica. Esta importante diferença entre os sistemas com SDS e  $\text{C}_{11}\text{COONa}$  indica mais uma vez que a interacção  $\text{Pb}^{2+}:\text{C}_{11}\text{COO}^-$  será mais forte do que com o  $\text{DS}^-$ , ao que também não poderá ser alheio o facto de o dodecanoato ser uma base de Lewis mais forte que o correspondente sulfato.

A redissolução dos agregados  $\text{Ca}^{2+}:\text{DS}^-$ , foi também reportada no capítulo anterior, no qual foi indicado que as interações hidrofóbicas da cadeia alquílica do SDS terão um papel importante neste processo de destabilização dos agregados insolúveis previamente formados, sendo que a micelização do SDS estará objectivamente ligada a este processo. Apesar de em ambos os sistemas ( $\text{Ca}^{2+}:\text{SDS}$  e  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$ ) a redissolução dos agregados se iniciar à mesma concentração de SDS, a redissolução completa ocorre para concentrações mais baixas de surfactante no caso do  $\text{Ca}^{2+}$ , sugerindo que a estabilidade dos complexos de chumbo será mais forte, sendo menos afectada pela presença de SDS em solução.



**Figure 8.6:** Efeito da adição de SDS na transmittância de uma solução de nitrato de chumbo 1.0 mM, a 25 °C.

A variação do pH das soluções do sistema  $\text{Pb}^{2+}:\text{SDS}$  não permite grandes considerações relativas ao mecanismo ou ao processo de interacção. Como podemos ver na Figura 8.7, o aumento da concentração de SDS numa solução de nitrato de chumbo 1.0 mM provoca um aumento contínuo do pH, sem que sejam detectadas transições significativas. Apenas se observa uma ligeira quebra no aumento de pH imediatamente após o início da interacção  $\text{Pb}^{2+}:\text{DS}^-$  ( $\approx 0.5$  mM). Tal como ocorre na presença de iões cálcio, o contributo da hidrólise do SDS para o pH da solução, é maior do que qualquer alteração devida à interacção entre o ião divalente e o SDS.



**Figura 8.7:** Efeito da adição de SDS no pH de uma solução de nitrato de chumbo 1.0 mM, a 25 °C.

### 8.3 Conclusões

Neste capítulo foram apresentados os resultados experimentais, obtidos por condutibilidade eléctrica, transmitância óptica e potenciometria, relativos ao efeito da adição de soluções de diferentes carboxilatos de sódio ( $C_n\text{COONa}$ ): octanoato de sódio ( $n=7$ ), decanoato de sódio ( $n=9$ ) e dodecanoato de sódio ( $n=11$ ), a uma solução aquosa de nitrato de chumbo 1.0 mM. Nas condições em estudo, a adição destes surfactantes aniónicos (S) à solução contendo iões chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), origina invariavelmente a formação de complexos insolúveis em solução aquosa, ou seja, a formação de carboxilatos de chumbo. Contudo, e no caso do octanoato de sódio, essa precipitação apenas ocorre para razões molares superiores a aproximadamente 0.5. Já na presença de iões cálcio, a adição de octanoato de sódio não leva à precipitação do carboxilato de ião metálico, além de que no caso do decanoato essa precipitação só ocorre após um ligeiro excesso de surfactante. Estas diferenças entre os sistemas de carboxilatos de sódio e iões cálcio ou chumbo, permitem concluir que o efeito hidrofóbico, inerente aos diferentes tamanhos da cadeia carbonada do surfactante, afecta de modo mais significativo as interações  $\text{Ca}^{2+}:C_n\text{COO}^-$ . A diferença de densidade de carga e na estrutura electrónica do  $\text{Pb}^{2+}$ , relativamente ao  $\text{Ca}^{2+}$ , leva a que as interacções electrostáticas entre o ião metálico e o grupo iónico do surfactante, desempenhem um papel mais importante na interacção

$Pb^{2+}:S^-$ . A configuração electrónica do  $Pb^{2+}$  permite uma geometria octaédrica dos oxigénios que se ligam ao catião, influenciando o facto de os carboxilatos de chumbo precipitarem preferencialmente na sua forma anidra, enquanto o mesmo não ocorre na formação dos carboxilatos de cálcio. Esta importante diferença na hidratação destes dois sabões permite que os carboxilatos de chumbo sejam utilizados para aplicações práticas, por exemplo em tintas de quadros a óleo [385, 390].

Através das várias técnicas utilizadas foi determinada uma estequiometria de interacção na qual um ião  $Pb^{2+}$  interactua com dois alquil carboxilatos. Esta informação é preponderante para se poder recorrer à concentração de ião chumbo livre em solução e ao modelo de associação de dois passos semelhante ao proposto para os sistemas com cálcio, de modo a estimar as constantes de associação dos diferentes complexos de chumbo. A constante de associação global para o sistema  $Pb^{2+}:C_7COONa$  é aquela que apresenta o menor valor, estando em sintonia com o facto de a interacção  $Pb^{2+}:S$  ser mais fraca para o surfactante de cadeia mais curta.

O estudo da interacção entre os iões chumbo e o dodecil sulfato de sódio (SDS), permite confirmar a importância que o grupo iónico do surfactante possui na interacção  $M^{2+}:S$ . Os dados obtidos para o sistema  $Pb^{2+}:SDS$  indicam que a interacção é significativamente menor do que no caso do sistema  $Pb^{2+}:C_{11}COONa$ , já que um excesso de SDS promove a solubilização dos complexos formados, enquanto que isso não se observa aquando da utilização do dodecanoato de sódio. A concentração de SDS para a qual se inicia a interacção  $Pb^{2+}:DS^-$  é menor do que no caso do sistema com  $Ca^{2+}$ , e a total redissolução do precipitado formado ocorre para concentrações de surfactante inferiores no caso deste último sistema. Estes dois factos, aliados aos vários resultados experimentais obtidos para os sistemas  $M^{2+}:C_nCOONa$ , sugerem que a interacção  $Ca^{2+}:surfactante$  será significativamente mais fraca do que a  $Pb^{2+}:surfactante$ . Além disso, a existência de um apreciável carácter covalente nas ligações entre o chumbo e os carboxilatos [392], permite confirmar uma ligação mais forte do que com o cálcio, cuja ligação será predominantemente iónica.



# 9.

## Conclusões gerais

As interações, em solução aquosa, entre diferentes íons metálicos ( $M^{z+}$ ) e surfactantes aniónicos (S) foram investigadas utilizando diversas técnicas experimentais. Neste sentido foram utilizados os seguintes íons metálicos: alumínio ( $Al^{3+}$ ), crómio ( $Cr^{3+}$ ), gadolínio ( $Gd^{3+}$ ), lantânio ( $La^{3+}$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ) e chumbo ( $Pb^{2+}$ ); e os surfactantes aniónicos: dodecil sulfato de sódio (SDS), octanoato de sódio ( $C_7COONa$ ), decanoato de sódio ( $C_9COONa$ ) e dodecanoato de sódio ( $C_{11}COONa$ ). A interação em solução aquosa destes íons metálicos e destes surfactantes (S) origina a formação de complexos do tipo  $M(S)_z$ , podendo provocar a sua precipitação em solução. Dentro das condições experimentais utilizadas, esta complexação é directamente influenciada pelas propriedades do íon metálico, tais como a valência, densidade de carga e hidratação; e pela hidrofobicidade e grupo iónico do surfactante.

Especificamente, a presença de íons metálicos trivalentes ( $M^{3+}$ ) induz a formação de agregados com o SDS, a concentrações de surfactante significativamente inferiores à concentração micelar crítica (*cmc*). Nesses sistemas, a densidade de carga do catião trivalente regula a concentração de agregação crítica (*cac*) para a formação dos complexos, o que sugere que as forças predominantes, nessa interação, sejam de natureza iónica. Contudo, a baixa velocidade de troca de moléculas de água de hidratação do íon crómio faz com que o sistema  $Cr^{3+}$ :SDS seja fortemente afectado por esta propriedade. A importância da velocidade de troca de moléculas de água de hidratação é, por exemplo, confirmada por um favorecimento da interação entre o  $Cr^{3+}$  e o

surfactante, quando existe um aumento de temperatura. A concentração de interacção máxima (*cim*) entre os iões trivalentes e o dodecil sulfato ( $\text{DS}^-$ ) é superior à esperada por uma simples neutralização de carga, embora tenha sido confirmada uma estequiometria de interacção 1:3 ( $\text{M}^{3+}:\text{DS}^-$ ). A caracterização do próprio precipitado ( $\text{M}(\text{DS})_3$ ) demonstra que esta diferença se verifica devido à organização lamelar dos complexos. Nessa organização lamelar, a distância interplanar depende do raio iónico do ião metálico utilizado na preparação do complexo. A quantidade de água presente nos complexos de  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , é superior aos de  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$ , o que sugere, uma vez mais, a importância da hidratação na interacção  $\text{M}^{3+}:\text{DS}^-$ . A caracterização térmica e espectroscópica dos complexos, confirma a complexação entre os iões metálicos trivalentes e o grupo sulfato do dodecil sulfato.

O facto de a interacção  $\text{M}^{3+}:\text{DS}^-$  resultar na formação de complexos insolúveis, permite diminuir a concentração de iões trivalentes em solução. Seguindo essa variação através da utilização da espectroscopia de massa por plasma acoplado indutivamente, determinou-se uma extracção máxima de iões metálicos trivalentes entre 86.0% ( $\text{Gd}^{3+}$ ) e 90.5% ( $\text{Al}^{3+}$ ); estes valores mostram a eficácia do SDS na remoção dos iões em estudo, das soluções aquosas.

Os complexos  $\text{M}(\text{DS})_3$  formados a concentrações consideravelmente inferiores à concentração micelar crítica (*cmc*) do SDS, são redissolvidos após um excesso de surfactante. Essa redissolução inicia-se a concentrações de SDS inferiores à *cmc*, fazendo com que o processo de micelização do surfactante ocorra na presença destas espécies. Os parâmetros termodinâmicos de micelização do SDS, na presença de iões trivalentes, indicam que a energia de Gibbs de micelização é afectada pela presença de iões trivalentes, embora apresente valores semelhantes aos descritos para soluções aquosas na ausência de iões metálicos trivalentes. Tal como neste último caso, um aumento da temperatura, revela a predominância do factor entálpico na micelização, como consequência de uma compensação entálpica-entrópica. A excepção ocorre na presença dos iões  $\text{La}^{3+}$ , onde a micelização do SDS é controlada entropicamente em toda a gama de temperaturas estudada (20-40 °C).

O ambiente químico dos iões metálicos trivalentes, em solução, é bastante diferente na zona de interacção e após a sua redissolução. Se na zona de interacção ocorre uma diminuição efectiva da concentração de iões metálicos (devido à complexação com o dodecil sulfato e consequente precipitação), já na zona de

redissolução existirá uma mistura de agregados de iões trivalentes/dodecil sulfato de sódio. Tal confirmou-se espectroscopicamente em sistemas contendo, *e.g.*, lantanídeos.

A interacção entre os iões divalentes, cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), e o SDS, assemelha-se bastante à que ocorre com os iões trivalentes, sendo igualmente possível definir uma concentração de agregação crítica para que tal interacção ocorra, e uma concentração de interacção máxima, a qual é atingida para uma razão molar superior à esperada pela simples neutralização de carga. Contudo, existem diferenças no processo de redissolução, entre os sistemas com iões divalentes e trivalentes. No caso dos divalentes a redissolução só se inicia para concentrações superiores à *cmc* do SDS e a total redissolução apenas é atingida para concentrações de surfactante consideravelmente superiores ao caso dos iões trivalentes, para os quais uma concentração de surfactante superior à *cmc* significa a já total redissolução do precipitado.

A utilização de outro tipo de surfactantes, os carboxilatos de sódio ( $\text{C}_n\text{COONa}$ ), origina comportamentos distintos na formação dos complexos M:S. Tal como nos sistemas com SDS, a formação dos complexos de ião metálico:carboxilato resulta, genericamente, na sua precipitação em solução. Essa separação de fases atinge um máximo na região de neutralização de carga, indicando uma estequiometria de interacção na qual um metal se liga a *z* carboxilatos.

Através da determinação da concentração de iões metálicos que permanecem em solução, e considerando a estequiometria acima mencionada, foram propostos modelos para a determinação das constantes de associação de alguns dos complexos em estudo. Os modelos propostos diferem consoante o ião metálico utilizado e a sua carga. Para a maioria dos iões em estudo, o mecanismo de interacção é igual em toda a gama de concentrações de surfactante. Contudo, da análise dos sistemas em que o  $\text{Cr}^{3+}$  interaccua com o dodecil sulfato e o dodecanoato, verifica-se a necessidade de definir regimes distintos de interacção deste ião metálico. No caso particular dos sistemas  $\text{Al}^{3+}:\text{C}_n\text{COONa}$ , demonstrou-se que o ião alumínio interaccua com o carboxilato de uma forma directa, através da troca de moléculas de água da sua esfera de hidratação primária, enquanto que a inércia do  $\text{Cr}^{3+}$ , relativamente a essa troca, faz com que o mecanismo de interacção seja distinto; isto é, na presença de carboxilatos, o crómio hexahidratado sofre hidrólise, sendo que a velocidade de troca das moléculas de água da espécie resultante aumenta consideravelmente, e assim a interacção com o carboxilato é facilitada.

A variação do grupo hidrofílico do surfactante provoca uma alteração no processo de interacção com os iões metálicos, indicando diferenças nos mecanismos de interacção. Uma das diferenças mais significativas é o facto da redissolução do precipitado M:S poder ocorrer com um excesso de SDS, enquanto o mesmo não ocorre na presença do  $C_{11}COONa$ . Corroborando estes dados, encontram-se os valores das constantes globais de associação ( $K_o$ ), estimadas para os sistemas com estes dois surfactantes e os iões metálicos  $Al^{3+}$  e  $Cr^{3+}$ , para os quais se determinaram valores superiores de  $K_o$  na presença de dodecanoato, indicando uma maior estabilidade destes complexos, relativamente aos de dodecil sulfato. Certamente o facto de os carboxilatos serem bases de Lewis mais fortes estará relacionado com a maior capacidade de ligação destes aos iões metálicos. Além disso, a maior percentagem de extracção do ião metálico em solução é igualmente superior no caso da utilização do dodecanoato de sódio, onde, por exemplo, a complexação entre este e o  $Al^{3+}$ , permite a recuperação de 98.7% da quantidade inicial de ião metálico em solução.

A análise da formação de carboxilatos de iões metálicos (sabões metálicos), com distintos tamanhos da cadeia alquílica, permite, entre outros factores, avaliar o efeito da hidrofobicidade do surfactante na interacção  $M^{z+}:C_nCOO^-$ . A interacção entre os iões metálicos e o carboxilato de cadeia mais curta ( $C_7COONa$ ) é mais fraca do que no caso dos surfactantes carboxilato de cadeia mais longa: o factor hidrofóbico (maioritariamente envolvendo interacções de van der Waals) desempenha uma importância significativa neste processo de interacção. Além disso, o estudo dos sistemas  $M^{2+}:C_nCOONa$ , demonstra que a hidratação influencia significativamente a existência de interacções, tornando-se este efeito mais pronunciado para as cadeias alquílicas de menor tamanho. O facto de os carboxilatos de chumbo precipitarem preferencialmente na sua forma anidra, ao invés dos carboxilatos de cálcio que se apresentam mais hidratados (e com essa hidratação a depender do tamanho da cadeia alquílica), está directamente relacionado com o facto de a interacção ser significativamente maior no caso dos sistemas  $Pb^{2+}:C_nCOONa$  do que na presença de  $Ca^{2+}$ . Esta maior estabilidade dos carboxilatos de chumbo é também comprovada pelos valores mais elevados para as constantes globais de associação dos sistemas  $Pb^{2+}$ , e pelo apreciável carácter covalente nestas ligações. Contudo, as interacções electrostáticas entre o grupo iónico do surfactante e o ião metálico, têm um papel importante na aproximação das cadeias hidrofóbicas do surfactante, permitindo a formação dos complexos  $M(C_nCOO)_z$ . Assim, a

precipitação de carboxilatos de íões metálicos envolve uma combinação de contribuições como a hidratação do catião, interações hidrofóbicas entre as cadeias do surfactante e a ligação específica ao grupo da cabeça do surfactante.

Os resultados apresentados nesta dissertação contribuem para um maior conhecimento dos factores envolvidos nas interações entre íões metálicos e surfactantes, o que poderá ser significativo em distintas áreas como, por exemplo, o tratamento e recuperação de íões metálicos, detergência, ou a ciência dos materiais.



## Referências

- [1] D.F. Evans, H. Wennerström, *The Colloidal Domain: Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, New York, 1999.
- [2] E. Olkowska, Z. Polkowska, J. Namieśnik, *Chem. Rev.* 111 (2011) 5667.
- [3] T.F. Tadros, *Applied Surfactants: Principles and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [4] J.B. West, *Respiratory Physiology: The Essentials*, 8<sup>th</sup> ed., Wolters Kluwer Health/Lippincott Williams & Wilkins, Baltimore, 2008.
- [5] R. Veldhuizen, K. Nag, S. Orgeig, F. Possmayer, *Biochim. Biophys. Acta-Mol. Basis Dis.* 1408 (1998) 90.
- [6] J.J. Wolken, *J. Theor. Biol.* 3 (1962) 192.
- [7] K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley, Chichester, U.K., 2003.
- [8] *Dicionário da Língua Portuguesa Contemporânea*, Academia das Ciências de Lisboa, Verbo, 2001.
- [9] A. Chatterjee, S.P. Moulik, S.K. Sanyal, B.K. Mishra, P.M. Puri, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12823.
- [10] N. Dubey, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3291.
- [11] G.T. Barnes, I.R. Gentle, *Interfacial Science: An Introduction*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [12] C. Tanford, *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2<sup>nd</sup> ed, Wiley, New York, 1980.
- [13] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3<sup>rd</sup> ed, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006.
- [14] T.M. Schmitt, *Analysis of Surfactants*, 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, New York, 2001.
- [15] Y.X. Yu, J. Zhao, A.E. Bayly, *Chin. J. Chem. Eng.* 16 (2008) 517.
- [16] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, R.F. Pereira, A.C.F. Ribeiro, J. Pereira, V.M.M. Lobo, *Langmuir* 22 (2006) 5625.
- [17] P. Kekicheff, C. Grabiellemadelmont, M. Ollivon, *J. Colloid Interf. Sci.* 131 (1989) 112.
- [18] P. Kekicheff, *J. Colloid Interf. Sci.* 131 (1989) 133.
- [19] C. Vautier-Giongo, B.L. Bales, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5398.
- [20] E. Blanco, A. Gonzalez-Perez, J.M. Ruso, R. Pedrido, G. Prieto, F. Sarmiento, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 247.
- [21] A. Albert, E.P. Serjeant, *The Determination of Ionization Constants: A Laboratory Manual*, 2<sup>nd</sup> ed, Chapman and Hall, Taylor & Francis Group, London, 1971.
- [22] G. Berthon, *Coord. Chem. Rev.* 228 (2002) 319.
- [23] S. Goss, J. Prushko, R. Bogner, *J. Pharm. Sci.* 99 (2010) 4183.

- [24] L. Bertrand, J. Doucet, A. Simionovici, G. Tsoucaris, P. Walter, *Biochim. Biophys. Acta-Gen. Subj.* 1620 (2003) 218.
- [25] R.J.P. Williams, *Struct. Bond.* 50 (1982) 79.
- [26] S.K. Sharma, B. Petrusovski, G. Amy, *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua* 57 (2008) 541.
- [27] F.L. Fu, Q. Wang, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 407.
- [28] A. Kouba, M. Buric, P. Kozak, *Water Air Soil Pollut.* 211 (2010) 5.
- [29] J. Namieśnik, A. Rabajczyk, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 40 (2010) 68.
- [30] S. Soontravanich, J.F. Scamehorn, *J. Surfactants Deterg.* 13 (2010) 13.
- [31] D.A. Atwood, B.C. Yearwood, *J. Organomet. Chem.* 600 (2000) 186.
- [32] R. Chang, B. Cruickshank, *Chemistry*, 8<sup>th</sup> ed, McGraw-Hill, Boston, 2005.
- [33] A.M. Zayed, N. Terry, *Plant Soil* 249 (2003) 139.
- [34] L.S.L.L.K.S. Anna L. Rowbotham, *J. Toxicol. Environ. Health B Crit. Rev.* 3 (2000) 145.
- [35] International Agency for Research on Cancer Staff, *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, World Health Organization, Lyon, 1990.
- [36] National Toxicology Program, *Ninth Report on Carcinogens*, Department of Health and Human Services, U.S.A., 2000.
- [37] R. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751.
- [38] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 84<sup>th</sup> ed, CRC Press, 2003-2004.
- [39] N.E. Dorsey, *The Properties of Ordinary Water Substance*, Reinhold Publishing Corp., New York, 1940.
- [40] A.A. Bakulin, M.S. Pshenichnikov, H.J. Bakker, C. Petersen, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 1821.
- [41] Y. Marcus, *Chem. Rev.* 109 (2009) 1346.
- [42] J.B. Hasted *in* F. Franks, *Water, a Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 1972, p 225.
- [43] J.D. Bernal, R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* 1 (1933) 515
- [44] J.D. Roberts, *Notes on Molecular Orbital Calculations*, W. A. Benjamin, Inc, New York, 1961.
- [45] G.H. Nancollas, *Interactions in Electrolyte Solutions*, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1966.
- [46] F. Franks, *Water: a Matrix of Life*. 2<sup>nd</sup> ed., Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2000.
- [47] J.C. Ahluwalia, *J. Indian Chem. Soc.* 56 (1979) 115.
- [48] H.S. Frank, W.-Y. Wen, *Discuss. Faraday Soc.* 24 (1957) 133.
- [49] H.S. Frank, *Proc. R. Soc. Lond. A* 247 (1958) 481.
- [50] O.Y. Samoilov, *Russ. J. Phys. Chem. A* 30 (1956) 241.
- [51] J.A. Pople, *Proc. R. Soc. Lond. A* 205 (1951) 163.
- [52] H.S. Frank, *Restrictions for an Acceptable Model for Water Structure in* W.A.P. Luck, *Structure of Water and Aqueous Solutions*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
- [53] O. Mishima, H.E. Stanley, *Nature* 392 (1998) 164.
- [54] F. Franks, D.S. Reid *in* F. Franks, *Water - A Comprehensive Treatise*, Plenum Press, New York, 1973; Vol.2, Cap. 5.
- [55] J.C. Ahluwalia, *J. Indian Chem. Soc.* 63 (1986) 627.
- [56] H.S. Frank, M.W. Evans, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 507.
- [57] H.S. Frank, A.S. Quist, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 604.
- [58] D.N. Glew, *J. Phys. Chem.* 66 (1962) 605.
- [59] H.S. Frank, F. Franks, *J. Chem. Phys.* 48 (1968) 4746.

- [60] E. Fiscaro, C. Compari, A. Braibanti, *Biophys. Chem.* 151 (2010) 119.
- [61] V.V. Yaminsky, E.A. Vogler, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 6 (2001) 342.
- [62] B. Widom, P. Bhimalapuram, K. Koga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 3085.
- [63] D. Chandler, *Nature* 437 (2005) 640.
- [64] T. Imai, F. Hirata, *J. Chem. Phys.* 122 (2005).
- [65] Y.L.A. Rezus, H.J. Bakker, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 148301.
- [66] J.S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworths, London, 1959.
- [67] F. Franks, in A.K. Covington, P. Jones, *Hydrogen-Bonded Solvents Systems*, Taylor & Francis, London, 1968, p 31.
- [68] M.E.S. Eusébio, *Volume Molar Aparente e Viscosidade de Soluções Aquosas de Compostos Polares*, Tese de Mestrado, Coimbra, 1987.
- [69] M.J. Tait, A. Suggett, F. Franks, S. Ablett, P.A. Quickenden, *J. Solut. Chem.* 1 (1972) 131.
- [70] F. Hofmeister, *Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmacol.* 24 (1888) 247.
- [71] W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9 (2004) 19.
- [72] R.W. Gurney, *Ionic Processes in Solution*, McGraw-Hill Book Company, Inc, New York, 1953.
- [73] T.G. Kujumzelis, *Z. Phys. A-Hadron. Nucl.* 110 (1938) 742.
- [74] G.W. Stewart, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 869.
- [75] H.S. Frank, A.L. Robinson, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 933.
- [76] O.Y. Samoilov, *Discuss. Faraday Soc.* (1957) 141.
- [77] V.B. Corey, *Phys. Rev.* 64 (1943) 350.
- [78] A.P. Lyubartsev, K. Laasonen, A. Laaksonen, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 3120.
- [79] A.W. Omta, M.F. Kropman, S. Woutersen, H.J. Bakker, *J. Chem. Phys.* 119 (2003) 12457.
- [80] A.W. Omta, M.F. Kropman, S. Woutersen, H.J. Bakker, *Science* 301 (2003) 347.
- [81] C.F. Schwenk, T.S. Hofer, B.M. Rode, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 1509.
- [82] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M.A. Ricci, A.K. Soper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2959.
- [83] G. Jones, M. Dole, *J. Am. Chem. Soc.* 51 (1929) 2950.
- [84] H.D.B. Jenkins, Y. Marcus, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2695.
- [85] J.E. Desnoyers, G. Perron, *J. Solut. Chem.* 1 (1972) 199.
- [86] Y. Marcus, *J. Solut. Chem.* 23 (1994) 831.
- [87] H.S. Frank, M.W. Evans, *J. Chem. Phys.* 13 (1945) 507.
- [88] Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82 (1986) 233.
- [89] M.H. Abraham, J. Liszi, E. Papp, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 78 (1982) 197.
- [90] Y. Marcus, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 1093.
- [91] G.A. Krestov, *J. Struct. Chem.* 3 (1962) 125.
- [92] G.A. Krestov, *J. Struct. Chem.* 3 (1962) 391.
- [93] Y. Marcus, *Biophys. Chem.* 51 (1994) 111.
- [94] M.H. Abraham, Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 82 (1986) 3255.
- [95] Y. Marcus, *Biophys. Chem.* 51 (1994) 111.
- [96] A. Ben-Naim, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 1268.
- [97] Y. Marcus, A. Ben-Naim, *J. Chem. Phys.* 83 (1985) 4744.
- [98] G.A. Krestov, *Thermodynamics of Solvation*, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [99] F. Franks, in F. Franks, *Water: A comprehensive treatise*, Plenum Press, New York, 1973, p 55-56, Vol. 3.
- [100] J.P. Hunt, H. Taube, *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 602.
- [101] M. Eigen, *Pure Appl. Chem.* 6 (1963) 20.
- [102] H.R. Hunt, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 2642.

- [103] T.J. Swift, R.E. Connick, *J. Chem. Phys.* 37 (1962) 307.
- [104] A.E. Merbach, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1479.
- [105] L. Helm, A.E. Merbach, D.H. Powell, in W.B. Holzapfel, N.S. Isaacs, *High Pressure Techniques in Chemistry and Physics: A Practical Approach*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- [106] A.F. Williams, C. Floriani, A.E. Merbach, *Perspectives in coordination chemistry*. VCH, Weinheim, 1992.
- [107] J.A. McCleverty, T.J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, Elsevier, Oxford, 2003.
- [108] S.F. Lincoln, A.E. Merbach, in A.G. Sykes, *Advances in Inorganic Chemistry*, Academic Press, 1995, p 1.
- [109] J.E. Enderby, *Chem. Soc. Rev.* 24 (1995) 159.
- [110] D.T. Richens, *The Chemistry of Aqua Ions: Synthesis, Structure, and Reactivity : A Tour Through the Periodic Table of the Elements*, Wiley, Chichester, 1997.
- [111] L. Helm, A.E. Merbach, *Coord. Chem. Rev.* 187 (1999) 151.
- [112] L. Helm, A.E. Merbach, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1923.
- [113] S.F. Lincoln, *Helv. Chim. Acta* 88 (2005) 523.
- [114] J. Burgess, *Ions in Solution: Basic Principles of Chemical Interactions*, Horwood, Chichester, 1999.
- [115] H. Ohtaki, T. Radnai, *Chem. Rev.* 93 (1993) 1157.
- [116] E.R. Nightingale, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1381.
- [117] K.L. Nash, M.P. Jensen, in K.A. Gschneider Jr., L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Elsevier Science Publ. B V, Amsterdam, 2000, p 335.
- [118] J.D. Smith, R.J. Saykally, P.L. Geissler, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 13847.
- [119] L.-Å. Näslund, D.C. Edwards, P. Wernet, U. Bergmann, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, S. Myneni, A. Nilsson, *J. Phys. Chem. A* 109 (2005) 5995.
- [120] C. Beuchat, D. Hagberg, R. Spezia, L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 15590.
- [121] I. Persson, *Pure Appl. Chem.* 82 (2010) 1901.
- [122] F. Hallberg, I. Furo, P. Stilbs, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13900.
- [123] A. Cusanelli, U. Frey, D.T. Richens, A.E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 5265.
- [124] P. Caravan, E. Toth, A. Rockenbauer, A.E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10403.
- [125] G. Moreau, L. Helm, J. Purans, A.E. Merbach, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 3034.
- [126] S.T. Spees Jr., J.R. Perumareddi, A.W. Adamson, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1822.
- [127] A.L. Companion, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 739.
- [128] F.K. Meyer, K.E. Newman, A.E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5588.
- [129] T. Radnai, *J. Mol. Liq.* 65-66 (1995) 229.
- [130] S.F. Lincoln, D.T. Richens, A.G. Sykes, in B. Lever, *Comprehensive Coordination Chemistry II: From Biology to Nanotechnology*, Elsevier, Oxford, 2003.
- [131] P. Smirnov, H. Wakita, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4802.
- [132] A. Pasquarello, I. Petri, P.S. Salmon, O. Parisel, R. Car, E. Toth, D.H. Powell, H.E. Fischer, L. Helm, A.E. Merbach, *Science* 291 (2001) 856.
- [133] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, A.E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 3790.
- [134] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, A.E. Merbach, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 13078.
- [135] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, A.E. Merbach, *Chem.-Eur. J.* 2 (1996) 285.
- [136] C.H. Langford, H.B. Gray, *Ligand Substitution Processes*, W.A. Benjamin Inc, New York, 1965.
- [137] A.E. Merbach, *Pure Appl. Chem.* 59 (1987) 161.
- [138] T.W. Swaddle, D.R. Stranks, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2783.

- [139] R. van Eldik, F.G. Klärner, *High-Pressure Chemistry: Synthetic, Mechanistic, and Supercritical Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [140] J. Burgess, *Metal Ions in Solution*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, 1978.
- [141] S. Díaz-Moreno, S. Ramos, D.T. Bowron, *J. Phys. Chem. A* 115 (2011) 6575.
- [142] R. Akesson, L.G.M. Pettersson, M. Sandstroem, P.E.M. Siegbahn, U. Wahlgren, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 3765.
- [143] E. Bruecher, G. Laurenczy, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 338.
- [144] E. Högfeldt, *Coordination Chemistry in Solution*, Swedish Natural Science Research Council, Lund, 1972.
- [145] L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Chemical Society Special Publications 17, London, 1964.
- [146] L.G. Sillén, A.E. Martell, *Stability Constants of Metal-ion Complexes*, Chemical Society Special Publications 25, London, 1971.
- [147] F.J.C. Rossotti, H.S. Rossotti, *The Determination of Stability Constants*, McGraw-Hill, New York, 1961.
- [148] C.F. Baes, R.E. Mesmer, *The Hydrolysis of Cations*, Wiley, New York, 1976.
- [149] U. von Meyenburg, O. Široký, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1099.
- [150] L.N. Usherenko, N.A. Skorik, *Russ. J. Inorg. Chem.* 17 (1972).
- [151] T. Amaya, H. Kakihana, M. Maeda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1720.
- [152] C. Schenk, H. Stieger, H. Kelm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 391 (1972) 1.
- [153] U.K. Frolova, V.N. Kumok, V.V. Serebrennikov, *Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. SSSR* 9 (1966) 176.
- [154] R. Guillaumont, B. Desire, M. Galin, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 8 (1971) 189.
- [155] N.D. Ngo, K.A. Burkov, *Russ. J. Inorg. Chem.* 19 (1974) 680.
- [156] R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533.
- [157] G.A. Olah, S. Kobayashi, M. Tashiro, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 7448.
- [158] J.F. Deters, P.A. McCusker, R.C. Pilger, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 4583.
- [159] R.F. Childs, D.L. Mulholland, A. Nixon, *Can. J. Chem.* 60 (1982) 801.
- [160] P. Laszlo, M. Teston, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 8750.
- [161] Y.R. Luo, S.W. Benson, *Inorg. Chem.* 30 (1991) 1676.
- [162] S. Kobayashi, T. Busujima, S. Nagayama, *Chem.-Eur. J.* 6 (2000) 3491.
- [163] D.S. Honig, K. Kustin, J.F. Martin, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1895.
- [164] P. Nayak, *Environ. Res.* 89 (2002) 101.
- [165] M. Hebrant, *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009) 2186.
- [166] S.P. McGrath, S. Smith, *in* B.J. Alloway, *Heavy Metals in Soils*, Wiley, New York, 1990, p 125.
- [167] S.D. Kim, K.S. Park, M.B. Gu, *J. Hazard. Mater.* 93 (2002) 155.
- [168] G. Dönmez, Z. Aksu, *Process Biochem.* 38 (2002) 751.
- [169] V. Gómez, M.P. Callao, *Trends Anal. Chem.* 25 (2006) 1006.
- [170] T. Wang, Z. Li, *J. Hazard. Mater.* 112 (2004) 63.
- [171] M. Anbia, N. Mohammadi, *J. Porous Mat.* 18 (2011) 13.
- [172] J. Emsley, *The Elements*, 2<sup>nd</sup> ed., Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [173] G.W. Neilson, J.E. Enderby, *Adv. Inorg. Chem.* 34 (1989) 195.
- [174] P. Lindqvist-Reis, A. Munoz-Paez, S. Diaz-Moreno, S. Pattanaik, I. Persson, M. Sandstrom, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 6675.
- [175] E.V. Vinogradov, P.R. Smirnov, V.N. Trostin, *Russ. Chem. Bull.* 52 (2003) 1253.
- [176] Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 83 (1987) 339.
- [177] Y. Marcus, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 87 (1991) 2995.
- [178] Y. Li, B. Yan, *Microporous Mesoporous Mat.* 128 (2010) 62.

- [179] L.N. Krasnoperov, S.A.E. Marras, M. Kozlov, L. Wirpsza, A. Mustaev, *Bioconjugate Chem.* 21 (2010) 319.
- [180] G. Muller, *Dalton Trans.* (2009) 9692.
- [181] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 109 (2009) 4283.
- [182] S. Petoud, S.M. Cohen, J.C.G. Bunzli, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13324.
- [183] S. Petoud, G. Muller, E.G. Moore, J.D. Xu, J. Sokolnicki, J.P. Riehl, U.N. Le, S.M. Cohen, K.N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 77.
- [184] D. Costa, M.L. Ramos, H.D. Burrows, M.J. Tapia, M.D. Miguel, *Chem. Phys.* 352 (2008) 241.
- [185] M.D. Miguel, H.D. Burrows, S.J. Formosinho, B. Lindman, *J. Mol. Struct.* 563 (2001) 89.
- [186] M. Almgren, *Adv. Colloid Interface Sci.* 41 (1992) 9.
- [187] N.J. Turro, X.G. Lei, I.R. Gould, M.B. Zimmt, *Chem. Phys. Lett.* 120 (1985) 397.
- [188] N.J. Turro, K.S. Arora, *Macromolecules* 19 (1986) 42.
- [189] E.F. Marques, H.D. Burrows, M.D. Miguel, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 94 (1998) 1729.
- [190] K. Binnemans, L. Jongen, C. Gorller-Walrand, W. D'Olieslager, D. Hinz, G. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2000) 1429.
- [191] J.C.G. Bunzli, S. Comby, A.S. Chauvin, C.D.B. Vandevyver, *J. Rare Earths* 25 (2007) 257.
- [192] Y.H. Lin, K. Dayananda, C.Y. Chen, G.C. Liu, T.Y. Luo, H.S. Hsu, Y.M. Wang, *Bioorg. Med. Chem.* 19 (2011) 1085.
- [193] D. Kasala, T.S. Lin, C.Y. Chen, G.C. Liu, C.L. Kao, T.L. Cheng, Y.M. Wang, *Dalton Trans.* 40 (2011) 5018.
- [194] A.D. Sherry, P. Caravan, R.E. Lenkinski, *J. Magn. Reson. Imaging* 30 (2009) 1240.
- [195] K. Micskei, D.H. Powell, L. Helm, E. Brucher, A.E. Merbach, *Magn. Reson. Chem.* 31 (1993) 1011.
- [196] D.W. Darnall, E.R. Birnbaum, *Biochemistry* 12 (1973) 3489.
- [197] F. Haghseresht, S. Wang, D.D. Do, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 369.
- [198] R. Mehrotra, K.J. Martin, S. Fishbane, S.M. Sprague, S. Zeig, M. Anger, *Clin. J. Am. Soc. Nephrol.* 3 (2008) 1437.
- [199] *The Encyclopædia Britannica*, Encyclopædia Britannica, Inc, New York, 1911, Vol. XI.
- [200] J.D. Sommerville, L.B. King, *in* 30<sup>th</sup> International Electric Propulsion Conference, Florence, Italy, 2007, p 16.
- [201] C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [202] P. Bäuerlein, C. Antonius, J. Löffler, J. Kümpers, *J. Power Sources* 176 (2008) 547.
- [203] H. Uchida, T. Kuji, *Int. J. Hydrog. Energy* 24 (1999) 871.
- [204] S. Soontravanich, S. Walsh, J.F. Scamehorn, J.H. Harwell, D.A. Sabatini, *J. Surfactants Deterg.* 12 (2009) 145.
- [205] S. Soontravanich, J.F. Scamehorn, *J. Surfactants Deterg.* 13 (2010) 1.
- [206] R. Naseem, S.S. Tahir, *Water Res.* 35 (2001) 3982.
- [207] Y. Uysal, F. Taner, *Int. J. Phytoremediat.* 11 (2009) 591.
- [208] E. Katsou, S. Malamis, K. Haralambous, *Water Environ. Res.* 83 (2011) 298.
- [209] K. Al-Zboon, M.S. Al-Harashsheh, F.B. Hani, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 414.
- [210] E. Keles, A.K. Ozer, S. Yoruk, *Desalination* 253 (2010) 124.
- [211] J.S. Al-Jariri, F. Khalili, *Desalin. Water Treat.* 21 (2010) 308.
- [212] J.U.K. Oubagaranadin, Z.V.P. Murthy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 10627.

- [213] M. Malakootian, A. Almasi, H. Hossaini, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 5 (2008) 217.
- [214] O. Hernandez-Ramirez, S.M. Holmes, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 2751.
- [215] A. Ozer, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 753.
- [216] H.D. Burrows, T.O. Chimamkpan, T. Encarnação, S.M. Fonseca, R.F.P. Pereira, M.L. Ramos, A.J.M. Valente, *J. Surface Sci. Technol.* 26 (2010) 197.
- [217] R.F.P. Pereira, M.J. Tapia, A.J.M. Valente, R.C. Evans, H.D. Burrows, R.A. Carvalho, *J. Colloid Interf. Sci.* 354 (2011) 670.
- [218] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, *J. Mol. Liq.* (2010).
- [219] R.F.P. Pereira, A.J.M. Valente, H.D. Burrows, M.L. Ramos, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, *Acta Chim. Slov.* 56 (2009) 45.
- [220] A.J.M. Valente, H.D. Burrows, S.M.A. Cruz, R.F.P. Pereira, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, *J. Colloid Interf. Sci.* 323 (2008) 141.
- [221] S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33 (1960) 375.
- [222] M. Hato, K. Shinoda, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 378.
- [223] R. Teppner, K. Haage, D. Wantke, H. Motschmann, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11489.
- [224] C.A. Bunton, K. Ohmenzetter, L. Sepulveda, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 2000.
- [225] S.G. Cutler, P. Meares, D.G. Hall, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1 74 (1978) 1758.
- [226] J.F. Rathman, J.F. Scamehorn, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5807.
- [227] I.D. Robb, *J. Colloid Interf. Sci.* 37 (1971) 521.
- [228] J.B. Rosenholm, B. Lindman, *J. Colloid Interf. Sci.* 57 (1976) 362.
- [229] P. Stilbs, B. Lindman, *J. Colloid Interf. Sci.* 46 (1974) 177.
- [230] J. Clifford, B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* 60 (1964) 216.
- [231] A. Hafiane, I. Issid, D. Lemordant, *J. Colloid Interf. Sci.* 142 (1991) 167.
- [232] L.T. Okano, E.O. Alonso, O.L. Waissbluth, F.H. Quina, *Photochem. Photobiol.* 63 (1996) 746.
- [233] D.F. Evans, B.W. Ninham, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 226.
- [234] C.A. Bunton, F. Nome, F.H. Quina, L.S. Romsted, *Accounts Chem. Res.* 24 (1991) 357.
- [235] R.G. Alargova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, G. Broze, A. Mehreteab, *Langmuir* 14 (1998) 4036.
- [236] A. Caragheorghopol, H. Caldaru, M. Vasilescu, A. Khan, D. Angelescu, N. Zilkova, J. Cejka, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 7735.
- [237] M.J. Tapia, H.D. Burrows, M. Azenha, M.D. Miguel, A. Pais, J.M.G. Sarraguca, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 6966.
- [238] F.I. Talens, P. Paton, S. Gaya, *Langmuir* 14 (1998) 5046.
- [239] H.D. Burrows, M.J. Tapia, *Langmuir* 18 (2002) 6706.
- [240] M. Hebrant, C. Provin, J.P. Brunette, C. Tondre, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 181 (2001) 225.
- [241] H. Suzuki, H. Naganawa, S. Tachimori, *Solvent Extr. Ion Exch.* 21 (2003) 527.
- [242] H. Naganawa, H. Suzuki, S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 3247.
- [243] N. Pilpel, *Chem. Rev.* 63 (1963) 221.
- [244] P.A. Winsor, *Chem. Rev.* 68 (1968) 1.
- [245] H.D. Burrows, *in* D.M. Bloor, E. Wyn-Jones, *The Structure, Dynamics and Equilibrium Properties of Colloidal Systems*, Kluwer, Dordrecht, 1990, p 415-425.
- [246] J. Lyklema, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2 (1968) 67.
- [247] A.S. Kertes, H. Gutman, *in* E. Matijevic, *Surface and Colloid Science*, Interscience, New York, 1975, p 8.
- [248] D.E. Clarke, R.S. Lee, I.D. Robb, *Discuss. Faraday Soc.* 61 (1976) 165.

- [249] C.H. Rodriguez, L.H. Lowery, J.F. Scamehorn, J.H. Harwell, *J. Surfactants Deterg.* 4 (2001) 1.
- [250] P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, C.I. Pishmanova, S.D. Kralchevska, N.C. Christov, K.P. Ananthapadmanabhan, A. Lips, *Langmuir* 23 (2007) 3538.
- [251] J. Lucassen, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 1824.
- [252] K.L. Stellner, J.F. Scamehorn, *Langmuir* 5 (1989) 70.
- [253] E. Bou-Maroun, G.J. Goetz-Grandmont, A. Boos, *Sep. Sci. Technol.* 41 (2006) 2933.
- [254] P. Paton-Morales, F. Talens-Alession, *Langmuir* 17 (2001) 6059.
- [255] G.R. Sanderson, *Brit. Polym. J.* 13 (1981) 71.
- [256] G.F. Ghesti, J.L. de Macedo, V.C.I. Parente, J.A. Dias, S.C.L. Dias, *Appl. Catal. A-Gen.* 355 (2009) 139.
- [257] Y.R. Katre, G.K. Joshi, A.K. Singh, *Kinet. Catal.* 50 (2009) 367.
- [258] E.K. Paleologos, A.G. Vlessidis, M.I. Karayannis, N.P. Evmiridis, *Anal. Chim. Acta* 477 (2003) 223.
- [259] G.Z. Liu, C.E. Conn, C.J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 15949.
- [260] G.L. Athens, R.M. Shayib, B.F. Chmelka, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 14 (2009) 281.
- [261] N. Sanson, F. Bouyer, C. Gerardin, M. In, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1463.
- [262] K. Binnemans, L. Jongen, C. Gorller-Walrand, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 4796.
- [263] Z.H. Wu, J. Zhang, R.E. Benfield, Y.F. Ding, D. Grandjean, Z.L. Zhang, X. Ju, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 4569.
- [264] R.W. Corkery, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13 (2008) 288.
- [265] E. Galezowska, A. Gluszynska, B. Juszkowiak, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 678.
- [266] T.B. Kinraide, U. Yermiyahu, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1201.
- [267] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, A. Khoshnood, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 274 (2007) 109.
- [268] S. Kobayashi, T. Wakabayashi, *Tetrahedron Lett.* 39 (1998) 5389.
- [269] G. Li, X.Z. Li, W. Eli, *New J. Chem.* 31 (2007) 348.
- [270] S. Kobayashi, K. Manabe, *in Workshop on Sustainable Chemistry, Int. Union Pure Applied Chemistry, Venice, Italy, 1998*, p 1373.
- [271] N. Duxin, N. Brun, C. Colliex, M.P. Pileni, *Langmuir* 14 (1998) 1984.
- [272] H. Kobayashi, J. Nie, T. Sonoda, *Chem. Lett.* (1995) 307.
- [273] I. Satake, I. Iwamatsu, S. Hosokawa, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 204.
- [274] I. Satake, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36 (1963) 813.
- [275] Y. Moroi, K. Motomura, R. Matuura, *J. Colloid Interf. Sci.* 46 (1974) 111.
- [276] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, F. Nowrouzi, *Chem. Commun.* (2005) 789.
- [277] A. Corma, H. Garcia, *Chem. Rev.* 103 (2003) 4307.
- [278] F.J. Buono, M.L. Feldman, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, New York, 1979.
- [279] G.D. Parfitt, J. Peacock *in E. Matijevic, Surface and Colloid Science*, Plenum, New York, 1978, Vol. 10.
- [280] M.S. Akanni, E.K. Okoh, H.D. Burrows, H.A. Ellis, *Thermochim. Acta* 208 (1992) 1.
- [281] R.G. Bossert, *J. Chem. Educ.* 27 (1950) 5.
- [282] H. Yamada, M. Tanaka, *Adv. Inorg. Chem.* 29 (1985) 143.
- [283] K. Binnemans, C. Gorller-Walrand, *Chem. Rev.* 102 (2002) 2303.
- [284] B. Donnio, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 7 (2002) 371.
- [285] K. Binnemans, *Chem. Rev.* 105 (2005) 4148.
- [286] S.I. Smedley, *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*, Plenum Press, New York, 1980.

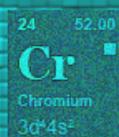
- [287] R.A. Robinson, R.H. Stokes, *Electrolyte Solutions*. 2<sup>nd</sup> ed., Dover Publications, Inc., New York, 2002.
- [288] M. Nilsson, C. Cabaleiro-Lago, A.J.M. Valente, O. Soderman, *Langmuir* 22 (2006) 8663.
- [289] J. Vila, E. Rilo, L. Segade, O. Cabeza, L.M. Varela, *Phys. Rev. E* 71 (2005).
- [290] 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, *J. Mol. Struct.* 703 (2004) 93.
- [291] J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, R. Wachter, *J. Solut. Chem.* 9 (1980) 209.
- [292] M.L.S.S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.
- [293] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw-Hill, New York, 2000.
- [294] R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, M. Valcárcel, H.M. Widmer, *Analytical Chemistry*, Wiley, Weinheim, 2004.
- [295] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3<sup>rd</sup> ed., Springer, New York, 2006.
- [296] G.W. Ewing, *Métodos Instrumentais de Análise Química*, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1988.
- [297] J.A. Iggo, *NMR Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1999.
- [298] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5<sup>th</sup> ed., Thomson Learning, Inc., Crawfordsville, 1998.
- [299] M.E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001.
- [300] P. Turq, J. Barthel, M. Chemla, *Transport, Relaxation and Kinetic Processes in Electrolyte Solutions*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [301] P. Carpena, J. Aguiar, P. Bernaola-Galván, C. Carnero Ruiz, *Langmuir* 18 (2002) 6054.
- [302] J. Bozic, I. Krznaric, N. Kallay, *Colloid Polym. Sci.* 257 (1979) 201.
- [303] A.J. Easteal, A.V.J. Edge, L.A. Woolf, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 2716.
- [304] P.C. Griffiths, J.A. Roe, B.L. Bales, A.R. Pitt, A.M. Howe, *Langmuir* 16 (2000) 8248.
- [305] A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, A.J.M. Valente, E.F.G. Azevedo, M.D. Miguel, H.D. Burrows, *Colloid Polym. Sci.* 283 (2004) 277.
- [306] H.U. Kim, K.H. Lim, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 235 (2004) 121.
- [307] D. Pagliero, G.A. Arguello, H.E. Gsponer, *J. Colloid Interf. Sci.* 215 (1999) 16.
- [308] P.R. Majhi, S.P. Moulik, *Langmuir* 14 (1998) 3986.
- [309] E. Feitosa, M.R.S. Brazolin, R. Naal, M. Del Lama, J.R. Lopes, W. Loh, M. Vasilescu, *J. Colloid Interf. Sci.* 299 (2006) 883.
- [310] S.J. Atherton, C.M.G. Dymond, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6809.
- [311] R. Lumry, S. Rajender, *Biopolymers* 9 (1970) 1125.
- [312] L.J. Chen, S.Y. Lin, C.C. Huang, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4350.
- [313] D.J. Lee, *Colloid Polym. Sci.* 273 (1995) 539.
- [314] Z. Bedo, E. Berecz, I. Lakatos, *Colloid Polym. Sci.* 270 (1992) 799.
- [315] C.C. Ruiz, L. Diaz-Lopez, J. Aguiar, *J. Dispersion Sci. Technol.* 29 (2008) 266.
- [316] M. Vasilescu, D. Angelescu, H. Caldararu, M. Almgren, A. Khan, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 235 (2004) 57.
- [317] P. Somasundaran, K.P. Ananthapadmanabhan, M.S. Celik, *Langmuir* 4 (1988) 1061.
- [318] K. Shinoda, T. Hirai, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1842.
- [319] J. Haase, H. Pfeifer, W. Oehme, J. Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* 150 (1988) 189.
- [320] L. Petrakis, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 4182.
- [321] J. Ashenhurst, G. Wu, S.N. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 2541.

- [322] J.W. Akitt, J.M. Elders, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 81 (1985) 1923.
- [323] H. Hanauer, R. Puchta, T. Clark, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 1112.
- [324] X.D. Yang, Q.Q. Zhang, L.F. Li, R.F. Shen, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1242.
- [325] A.P. Varela, M.D. Miguel, A.L. Macanita, H.D. Burrows, R.S. Becker, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16093.
- [326] T.P. Souza, D. Zanette, A.E. Kawanami, L. Rezende, H.M. Ishiki, A.T. Amaral, H. Chaimovich, A. Agostinho-Neto, I.M. Cuccovia, *J. Colloid Interf. Sci.* 297 (2006) 292.
- [327] A.C.F. Ribeiro, A.J.M. Valente, A. Sobral, V.M.M. Lobo, H.D. Burrows, M.A. Estes, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6450.
- [328] H.A. Ellis, N.A.S. White, R.A. Taylor, P.T. Maragh, *J. Mol. Struct.* 738 (2005) 205.
- [329] L. Jongen, K. Binnemans, *J. Rare Earths* 21 (2003) 101.
- [330] H.A. Ellis, N.A. White, I. Hassan, R. Ahmad, *J. Mol. Struct.* 642 (2002) 71.
- [331] A. Valor, E. Reguera, E. Torres-Garcia, S. Mendoza, F. Sanchez-Sinencio, *Thermochim. Acta* 389 (2002) 133.
- [332] L. Jongen, K. Binnemans, D. Hinz, G. Meyer, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 1727.
- [333] A. Kellenberger, E. Dmitrieva, L. Dunsch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 3411.
- [334] R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1991.
- [335] F.R. Dollish, W.G. Fateley, F.F. Bentley, *Characteristic Raman Frequencies of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [336] V.B. Kartha, L.C. Leitch, H.H. Mantsch, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* 62 (1984) 128.
- [337] R.P. Sperline, *Langmuir* 13 (1997) 3715.
- [338] M. Machida, K. Kawamura, T. Kawano, D. Zhang, K. Ikeue, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3084.
- [339] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1970.
- [340] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York, 1964.
- [341] R. Van Deun, K. Binnemans, *Liq. Cryst.* 28 (2001) 621.
- [342] V. Touchard, C. Graillat, C. Boisson, F. D'Agosto, R. Spitz, *Macromolecules* 37 (2004) 3136.
- [343] M.S. Akanni, H.D. Burrows, H.A. Ellis, I.E. Ozowara, *Thermochim. Acta* 59 (1982) 19.
- [344] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [345] L. Sicard, P.L. Llewellyn, J. Patarin, F. Kolenda, *Microporous Mesoporous Mat.* 44 (2001) 195.
- [346] M.J. Tapia, H.D. Burrows, *Langmuir* 18 (2002) 1872.
- [347] N. De Jong, M. Draye, A. Favre-Reguillon, G. LeBuzit, G. Cote, J. Foos, *J. Colloid Interf. Sci.* 291 (2005) 303.
- [348] P. Mukerjee, K.J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactants Systems*, NBS, Washington, D. C., 1971.
- [349] J.C. Sanchez, A.G. DiPasquale, A.A. Mrse, W.C. Trogler, *Anal. Bioanal. Chem.* 395 (2009) 387.
- [350] A. Figueiras, J.M.G. Sarraguca, R.A. Carvalho, A. Pais, F.J.B. Veiga, *Pharm. Res.* 24 (2007) 377.
- [351] G.H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [352] J.C.G. Bunzli, *Lanthanide Probes in Life*, in G.R. Choppin, J.C. G. Bunzli, *Chemical and Earth Sciences: Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

- [353] W.D. Horrocks, D.R. Sudnick, *Accounts Chem. Res.* 14 (1981) 384.
- [354] O. Lutz, H. Oehler, *J. Magn. Reson.* 37 (1980) 261.
- [355] T. Yaita, D. Ito, S. Tachimori, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 3886.
- [356] W.D. Horrocks, D.R. Sudnick, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 334.
- [357] A. Beeby, I.M. Clarkson, J. Eastoe, S. Faulkner, B. Warne, *Langmuir* 13 (1997) 5816.
- [358] A.J.M. Valente, C.J.S. Dinis, R.F.P. Pereira, A.C.F. Ribeiro, V.M.M. Lobo, *Port. Electrochim. Acta* 24 (2006) 8.
- [359] F. Chitry, R. Garcia, L. Nicod, J.L. Gass, C. Madic, M. Lemaire, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 240 (1999) 931.
- [360] E. Besson, A. Mehdi, A. Van der Lee, H. Chollet, C. Reye, R. Guillard, R.J.P. Corriu, *Chem.-Eur. J.* 16 (2010) 10226.
- [361] H.D. Burrows, M.J. Tapia, S.M. Fonseca, A.J.M. Valente, V.M.M. Lobo, L.L.G. Justino, S. Qiu, S. Pradhan, U. Scherf, N. Chattopadhyay, M. Knaapila, V.M. Garamus, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 864.
- [362] M. Remko, P.T. Van Duijnen, C.W. von der Lieth, *Theochem-J. Mol. Struct.* 814 (2007) 119.
- [363] R. Narayanan, R.M. Laine, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2097.
- [364] I. Bertini, C. Luchinat, M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 1460.
- [365] A.K. Katz, J.P. Glusker, G.D. Markham, C.W. Bock, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 6342.
- [366] E. Rezabal, J.M. Mercero, X. Lopez, J.M. Ugalde, *J. Inorg. Biochem.* 101 (2007) 1192.
- [367] A. Zapf, R. Beck, G. Platz, H. Hoffmann, *Adv. Colloid Interface Sci.* 100 (2003) 349.
- [368] S. Miyamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 33 (1960) 371.
- [369] D. Beneventi, B. Carré, A. Gandini, *J. Colloid Interf. Sci.* 237 (2001) 142.
- [370] J.T. Yoke, *J. Phys. Chem.* 62 (1958) 753.
- [371] G. Nemethy, H.A. Scheraga, *J. Chem. Phys.* 36 (1962) 3382.
- [372] C.G. Bazuin, D. Guillon, A. Skoulios, A.M. Amorim da Costa, H.D. Burrows, C.F.G.C. Geraldes, J.J.C. Teixeira-Dias, E. Blackmore, G.J.T. Tiddy, *Liq. Cryst.* 3 (1988) 1655.
- [373] R. Jandacek, *Lipids* 26 (1991) 250.
- [374] J.W. Bunting, K.M. Thong, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1654.
- [375] T. Havre, *Colloid Polym. Sci.* 282 (2004) 270.
- [376] C.Y. Tang, Z. Huang, H.C. Allen, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 17068.
- [377] C.Y. Tang, Z. Huang, H.C. Allen, *J. Phys. Chem. B* 115 (2011) 34.
- [378] H. Yan, X.-L. Guo, S.-L. Yuan, C.-B. Liu, *Langmuir* 27 (2011) 5762.
- [379] R.D. Vold, J.D. Grandine, M.J. Vold, *J. Colloid Sci.* 3 (1948) 339.
- [380] S.N. Misra, T.N. Misra, R.C. Mehrotra, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 25 (1963) 195.
- [381] M.S.P. Fernandes, *Estrutura e Propriedades dos Carboxilatos de Cálcio (II)*, Relatório de Estágio de Licenciatura, Coimbra, 2001.
- [382] E.P. Serjeant, B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Pergamon, Oxford, 1979.
- [383] M. Baviere, B. Bazin, R. Aude, *J. Colloid Interf. Sci.* 92 (1983) 580.
- [384] H. Iyota, T. Tomimitsu, M. Aratono, *Colloid Polym. Sci.* 288 (2010) 1313.
- [385] M.J. Plater, B. Silva, T. Gelbrich, M.B. Hursthouse, C.L. Higgitt, D.R. Saunders, *Polyhedron* 22 (2003) 3171.
- [386] K. De Wael, M. De Keersmaecker, M. Dowsett, D. Walker, P. Thomas, A. Adriaens, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 407.
- [387] E. Rocca, C. Rapin, F. Mirambet, *Corrosion Sci.* 46 (2004) 653.
- [388] E. Rocca, J. Steinmetz, *Corrosion Sci.* 43 (2001) 891.
- [389] M. Dowsett, A. Adriaens, B. Schotte, G. Jones, L. Bouchenoire, *Surf. Interface Anal.* 41 (2009) 565.

- [390] C. Higgitt, M. Spring, D. Saunders, National Gallery Technical Bulletin 24 (2003) 75.
- [391] S.L. Young, E. Matijevic, J. Colloid Interf. Sci. 61 (1977) 287.
- [392] F. Lacouture, M. Francois, C. Didierjean, J.P. Rivera, E. Rocca, J. Steinmetz, Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun. 57 (2001) 530.
- [393] S. Sugiyama, Y. Kanda, H. Ishizuka, K.I. Sotowa, J. Colloid Interf. Sci. 320 (2008) 535.
- [394] J.J. Cruywagen, R.F. Vandewater, Talanta 40 (1993) 1091.
- [395] K. Sreenivasarao, F.M. Doyle, Sep. Purif. Technol. 12 (1997) 157.





Provas de Doutoramento, 2011  
Universidade de Coimbra