

ANDRÉ BOZZO ARGENTON

**Influência do Grau de Etoxilação no Comportamento de
Álcoois Secundários Etoxilados**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em Química
(Físico-Química)*

Orientador: Prof. Dr. Frank H. Quina

São Paulo
2009

André Bozzo Argenton

Influência do Grau de Etoxilação no Comportamento de Álcoois Secundários Etoxilados

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química (Físico-Química).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

À minha esposa, Camila,
a meus pais, Liliana e Ayrton e
a meus irmãos Renata e Ricardo.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Frank Herbert Quina pela orientação, pelo incentivo, pela amizade e principalmente por ter acreditado na realização desse estudo mesmo durante minha ausência do país.

A minha esposa, Camila Branquilha, que me apoiou e incentivou durante esse projeto e principalmente pelo suporte na fase final da elaboração da tese quando a dedicação à conclusão desse trabalho fez-me ausente durante um momento difícil de nossas vidas, em um outro país e em uma situação profissional tão adversa quanto a vivida durante a redação desta tese.

Aos meus pais, pelo apoio e incentivo e sem os quais não seria possível a realização desse trabalho e especialmente ao meu pai que é o responsável por ter despertado em mim a paixão pela Ciência, a paixão pela Química, e por ter mostrado que é a dedicação e o trabalho que nos define e nos realiza.

Aos colegas de laboratório do Instituto de Química pelo apoio e discussões.

A Susan Dallessandro por me apoiar, incentivar e flexibilizar minhas obrigações profissionais com a The Dow Chemical Company e a Victor Hugo Monje e Marcelo Fiszner por me apoiar, incentivar e flexibilizar minhas obrigações profissionais com a Dow Brasil SA.

A Keith Harris e Christopher Tucker pelas discussões durante o projeto, a Alvim Jorge, Marcelo Cantu, Renata Lopes e Rui Cruz e pelo apoio e suporte nos laboratórios da Dow Brasil SA e a Bethany Potucek, Becky Wachovicz e Felipe Donate pelo suporte nos laboratórios da The Dow Chemical Company.

Ao Prof. Dr. Claudio Oller do Nascimento e o *Group for Chemical Systems Engineering*, DEQ-EP-USP, pela colaboração com equipamentos.

RESUMO

Argenton, A.B. **Influência do Grau de Etoxilação no Comportamento de Álcoois Secundários Etoxilados**. 2009. 128 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Físico-Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A solubilização de solutos não iônicos através de um processo de partição entre água e a pseudo-fase micelar de tensoativos não iônicos foi estudada para álcoois secundários etoxilados com grau de etoxilação variando entre 7 e 40. Mostrou-se que o coeficiente de incorporação micelar, K_s , é independente do grau de etoxilação o que corrobora a hipótese de que a partição ocorre entre água e o núcleo hidrocarbônico da micela, que não é alterado pelo aumento do número de grupos de óxido de eteno na cabeça polar do tensoativo.

O uso de relações lineares de energia livre, LSER, para a predição da capacidade de solubilização de álcoois secundários etoxilados forneceu, através de regressão múltipla linear a seguinte LSER como melhor modelo:

$$\log K_s = -0,42 + 1,21E - 1,73S - 0,40A - 1,13B + 3,01V$$

com $R^2 = 0,98$ e valor de teste F de 1390. Nesta equação, V é o volume molar do soluto, A e B são a capacidade do soluto de atuar como doador e acceptor de pontes de hidrogênio, E é a refração molar em excesso e S representa a capacidade do soluto de interagir com o meio de solubilização através de interações do tipo dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido.

Mostrou-se que processos de limpeza aplicados à remoção de sujidades de tecidos e superfícies sólidas não estão correlacionados ao mecanismo de solubilização descrito por um processo de partição. A dependência da redução de tensão interfacial com o grau de etoxilação sugere que a eficiência de limpeza, para superfícies sólidas e para tecidos, está correlacionada de maneira direta, mas não linear, com a capacidade do tensoativo de

concentrar-se na interface “sujidade-solução aquosa de tensoativo” reduzindo assim a tensão interfacial entre os dois meios.

Palavras-chave: tensoativo, LSER, solubilização.

ABSTRACT

Argenton, A.B. **The Influence of Ethoxylation Degree in the Behaviour of Secondary Alcohol Ethoxylates**. 2009. 128 p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The solubilization of non-ionic solutes via partitioning between water and the micellar pseudophase of non-ionic surfactants was evaluated for a series of secondary alcohol ethoxylates with hydrophile length varying from 7 to 40 ethylene oxide units. It was demonstrated that the micellar incorporation constant, K_s , is not dependent on the hydrophile length of the surfactant. The results obtained in this study support the hypothesis that the partitioning between water and the micellar core is not disturbed by the ethylene oxide hydrophilic groups.

Linear solvation free energy relationships, LSER, were used to model the ability of the surfactants to solubilize non-ionic compounds. Multiple linear regression analysis provided the following LSER with R^2 of 0.98 and F value of 1390:

$$\log K_s = -0,42 + 1,21E - 1,73S - 0,40A - 1,13B + 3,01V .$$

In this LSER, V is a descriptor of solute molar volume, A and B capture the overall ability of the solute to act as a hydrogen bond donor and acceptor, E is the solute excess molar refraction and S is a descriptor of the ability of the solute to interact via dipole-dipole and dipole-induced dipole interactions with its surroundings.

It was demonstrated that hard and soft surface cleaning efficiencies are not correlated with the solubilization process. It was shown, however, that the change in interfacial tension caused by the change in the hydrophile portion of the surfactants has a direct, but non-linear impact on the cleaning properties of aqueous solutions containing these surfactants.

Keywords: surfactant, LSER, solubilization.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Representação das variações em propriedades físico-químicas de soluções aquosas em função da concentração de tensoativo.	19
Figura 2: Representação na variação de propriedades termodinâmicas em função da temperatura no processo de micelização.	24
Figura 3: Componentes que agem na formação de micelas.	25
Figura 4: Redução de cmc em função do número de carbonos no hidrófobo para: (□) brometos de alquiltrimetil amônio, (●) alquil sulfatos de sódio e (Δ) alquil sulfonatos de sódio.....	26
Figura 5: Estrutura de álcoois secundários etoxilados TERGITOL 15-S onde m+n = 9~11 e x varia entre 7 e 40.....	32
Figura 6: Esquema ilustrativo do processo de transferência de um soluto entre duas fases condensadas (interações entre soluto e solventes não são representadas neste esquema)	39
Figura 7: Esquema ilustrativo do processo de transferência de um soluto de uma fase gasosa a uma fase condensada.	41
Figura 8: Gráfico da tensão superficial em função do logaritmo da concentração de tensoativo.	61
Figura 9: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-7 micelizado para cetonas. (○) 2-octanona; (□) 2-heptanona.	67
Figura 10: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-9 micelizado para cetonas. (○) 2-octanona; (□) 2-heptanona.	67
Figura 11: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-12 micelizado para cetonas. (○) 2-octanona; (□) 2-heptanona.	68
Figura 12: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-15 micelizado para cetonas. (○) 2-octanona; (□) 2-heptanona.	68
Figura 13: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-20.....	69
Figura 14: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-30.....	69
Figura 15: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-40.....	70
Figura 16: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-7.....	71
Figura 17: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-9.....	71
Figura 18: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-12.....	72
Figura 19: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-15.....	72
Figura 20: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-20.....	73

Figura 21: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-30.....	73
Figura 22: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-7.....	74
Figura 23: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-9.....	74
Figura 24: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-12.....	75
Figura 25: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-15.....	75
Figura 26: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-20.....	76
Figura 27: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-30.....	76
Figura 28: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-40.....	77
Figura 29: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-7.....	77
Figura 30: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-9.....	78
Figura 31: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-12.....	78
Figura 32: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-15.....	79
Figura 33: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-20.....	79
Figura 34: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-7 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	80
Figura 35: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-9 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	80
Figura 36: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-12 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	81
Figura 37: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-15 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	81
Figura 38: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-20 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	82
Figura 39: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-30 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	82
Figura 40: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-40 micelizado para álcoois: (○) 1-heptanol; (□) 1-hexanol, (◇) 1-pentanol.....	83
Figura 41: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-7 micelizado para álcoois: (○) n-dodecano; (□) n-undecano.	83
Figura 42: Gráfico de A_o/A_i em função da concentração de TERGITOL 15-S-20 micelizado para álcoois: (○) n-dodecano; (□) n-undecano.	84

Figura 43: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-7 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	86
Figura 44: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-9 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	86
Figura 45: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-12 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	87
Figura 46: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-15 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	87
Figura 47: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-20 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	88
Figura 48: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-30 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	88
Figura 49: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-40 micelizado para: (○) pireno; (□) antraceno.	89
Figura 50: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-9 micelizado para: (○) bifenila; (□) benzofenona.	89
Figura 51: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-12 micelizado para: (○) bifenila; (□) benzofenona.	90
Figura 52: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-15 micelizado para: (○) bifenila; (□) benzofenona.	90
Figura 53: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-20 micelizado para: (○) bifenila; (□) benzofenona.	91
Figura 54: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-30 micelizado para: (○) bifenila; (□) benzofenona.	91
Figura 55: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-40 micelizado para: (○) bifenila.	92
Figura 56: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-7 micelizado para ácido 2-hidroxibenzóico.	92
Figura 57: Gráfico de S_t/S_o em função da concentração de TERGITOL 15-S-20 micelizado para ácido 2-hidroxibenzóico.	93
Figura 58: Curva de calibração típica de trioleína em tetrahidrofurano utilizando-se hexadecanoato de etila como padrão interno ($R^2 = 0,998$).	96

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

