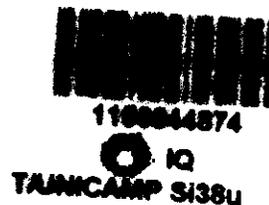


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS



INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**USO DA CALORIMETRIA EM ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DE
PROCESSOS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DE SISTEMAS
LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLI(ÓXIDO DE ETILENO)**

LUIS HENRIQUE MENDES DA SILVA

ORIENTADOR: Prof. Dr. WATSON LOH

CAMPINAS
Janeiro de 2001

i



UNIDADE IQ
 N.º CHAMADA: T/UNICAMP
5138u
 V. Ex
 TOMBO BC/ 44874
 PROC. 16-392107
 C D
 PREC. R\$ 11,00
 DATA 27/06/04
 N.º CPD

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP

CM00158307-5

Si38u

Silva, Luis Henrique Mendes da
 Uso da calorimetria em estudos físico-químicos de processos responsáveis pela formação de sistemas líquidos bifásicos contendo poli(óxido de etileno) / Luis Henrique Mendes da Silva. -- Campinas, SP: [s.n], 2000.

Orientador: Watson Loh.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Sistema aquoso bifásico. 2. Poli(óxido de etileno). 3. Termodinâmica. I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. III. Título.

**À minha Mãe in memoriam,
ao meu Pai e a minha Avó,
que sempre me amaram
e torceram pela
realização de meus ideais.**

**À Carminha,
exemplo vivo de amor,
carinho,
persistência,
solidariedade
e dignidade,**

dedico esta tese

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Watson Loh, pelo seu permanente apoio e encorajamento, que foram fundamentais para manter meu projeto de pesquisa, sem esquecer seus constantes debates e críticas, que foram e são a base para a minha formação científica. E finalmente, pela amizade. Realmente obrigado, Watson!

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini, pelo exemplo de vida que insiste em nos direcionar para o que há de mais humano e essencial no existir, mesmo que às vezes signifique dor.

Ao Prof. Dr. José de Alencar Simoni, pelo companheirismo, simplicidade e profundo conhecimento nas técnicas calorimétricas.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli, pela amizade.

Aos pesquisadores: Prof. Dr. Rahoma Sadeg, Prof. Dr. Ricardo G. da Rosa, Prof(a). Dra. Nádyá P. da Silveira, Prof. Dr. Jairilton Dupont, Prof(a). Dra. Elizabeth Áreas e Prof(a). Dra. Denise Petri com quem tive a oportunidade e a honra de colaborar, mostrando enfaticamente a necessidade de, em ciência, interagirmos.

Aos Colegas de grupo: Rodrigo, Déia, Josias, Mika, Marcos Prado, Marcos Sptizer, Nara, Pilha, Rita, Bruno, Carol, Melissa, Renato, Antônio, Eduardo,... pela magnífica capacidade de criar um ambiente de trabalho alegre e descontraído, além da postura profissional sempre disposta a cooperar, contribuindo para que este trabalho se realizasse.

Aos amigos: Alexandre Araújo, Cleide, Cida, Maria Inês, Alexandre, Gustavo e Rae.

Aos funcionários do Instituto de Química, que contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente à Priscila pela sua grande iniciativa e dedicação.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade concedida.

À Universidade Federal de Viçosa, pelo período de afastamento e pelo constante apoio que possibilitaram que este trabalho fosse realizado a contento.

À Capes/PIDCT pela bolsa, sem a qual a realização deste trabalho seria muito mais dificultosa.

A todas as pessoas que por meu descuido não foram citadas, mas que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, minhas desculpas e principalmente meu sincero agradecimento.

Resumo

Título: USO DA CALORIMETRIA EM ESTUDOS FÍSICO-QUÍMICOS DE PROCESSOS RESPONSÁVEIS PELA FORMAÇÃO DE SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS CONTENDO POLI(ÓXIDO DE ETILENO)

Autor: LUIS HENRIQUE MENDES DA SILVA

Orientador: WATSON LOH

Neste trabalho investigamos a variação da entalpia, a do raio hidrodinâmico e a da tensão superficial de misturas ternárias contendo água, poli(óxido de etileno)(PEO) e dextrana ou eletrólitos (NaCl, Na₂SO₄ ou Li₂SO₄), em processos que direcionavam a solução para a formação de sistemas aquosos bifásicos. Dentre as medidas de entalpia, obtivemos a entalpia de solução dos componentes em água e numa solução aquosa do outro componente, dados com os quais calculamos a entalpia de transferência. Estes resultados demonstraram que em todos os sistemas investigados, a separação de fase ocorreu com o aumento da entalpia do sistema, indicando assim que o processo é dirigido por um aumento entrópico. Evidenciou-se também que este aumento entálpico para o sistema formado com os dois polímeros é bem inferior àquele associado aos sistemas formados com os eletrólitos. Com estes dados pudemos propor um modelo baseado na interação do PEO com os íons, sendo o aumento entrópico atribuído à liberação de moléculas de água de solvatação das espécies envolvidas na interação. Os dados fornecidos pelas medidas de entalpia de diluição e de espalhamento de luz concordaram com o modelo proposto e mostraram que, com o incremento da concentração salina, temos o aumento do raio hidrodinâmico da molécula de PEO e o aumento da interação PEO-PEO. A adição de sal (dextrana) a uma solução de PEO provocou o decréscimo da tensão superficial da solução, sendo este resultado interpretado em termos de um incremento da concentração da macromolécula na superfície devido a um processo de exclusão entre o PEO e os eletrólitos/dextrana.

Paralelamente aos estudos com os sistemas aquosos bifásicos, foi descoberto um sistema em equilíbrio líquido — líquido, formado pela mistura dos componentes PEO, CH₂Cl₂ e n-heptno, sendo demonstrado sua eficiente aplicação a processos de recuperação de catalisadores em catálise homogênea, além de utilizá-lo como base para se gerar sistemas multifásicos.

ABSTRACT

Title: Use of the calorimetry in the physical-chemistry studies of processes leading to formation of the biphasic liquid systems containing poly(ethylene oxide)

Author: LUIS HENRIQUE MENDES DA SILVA

Adviser: WATSON LOH

The evolution of ternary mixtures containing water, polyethylene oxide (PEO) and dextran or electrolytes (NaCl, Na₂SO₄ or Li₂SO₄), toward the formation of aqueous two-phase systems was investigated by calorimetric measurements of the enthalpies of solution for one of the components in water and in an aqueous solution of the other component. These values were then analyzed as enthalpies of transfer from water to aqueous solution of the second component, to probe the energy balance for the solvation of the transferred component between both states. The obtained results confirmed that enthalpic contributions are relevant to biphasic formation in the presence of electrolytes, but much less important in mixtures of the two polymers. In all cases, phase separation was accompanied by an enthalpy increase, indicating that entropy increase is the driving force for aqueous two-phase systems formation. Moreover, based on enthalpy data, it was possible to assign different behaviour to electrolytes capable of inducing aqueous two-phase system formation (lithium and sodium sulfates), and sodium chloride, which does not induce phase separation. A model is proposed to account for the processes leading to phase separation in terms of electrolyte and polymer interaction. Addition of salt or dextran to a PEO solution caused a decrease in the surface tension of the solution, this result was interpreted as an increase in the concentration of macromolecule on the surface due a process of exclusion between the PEO and the electrolytes/dextrana. An expansion of the macromolecule was also observed due to the adsorption of the ions which results in a decrease of the diffusion coefficient and increase in hydrodynamic radius.

We observed that the mixture of CH₂Cl₂, heptane and poly(ethylene oxide) form biphasic liquid systems which result in triphasic and tetraphasic liquid systems upon addition of aqueous salt solutions. The organic biphasic systems have been tested in the catalytic hydrogenation of hex-1-ene using Wilkinson's catalyst and a cationic rhodium complex, both presented high yields and selectivity.

Luis Henrique Mendes da Silva

Nascimento: 15 de junho de 1967

Nacionalidade: brasileira

Sexo: masculino

Naturalidade: Uberaba – MG

Estado Civil: casado

Filiação: Elmiro Mendes da Silva e Maria Esther Motta e Silva

Trabalhos Publicados

- (1) da Silva, L. H. M.; Loh, W. Polymer Induced Multiphase Generation in Water/Organic Solvent Mixtures. Strategies Towards the Design of Triphase and Tetraphasic Liquid Systems, *Chem. Commun.* **1998**, 787.
- (2) Silva, R. C.; Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W. Investigations on the Mechanism of Aqueous Solubility Increase Caused by Some Hydrotropes, *Thermochemica Acta* **1999**, 328, 161.
- (3) da Silva, L. H. M.; Loh, W. Calorimetry Investigation of the Formation of Aqueous Two-Phase Systems in Ternary Mixtures of Water, Poly(ethylene oxide) and Electrolytes (or Dextran), *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 10069.
- (4) Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W., Liquid Biphasic Systems Formed in Ternary Mixtures of Two Organic Solvents and Ethylene Oxide Oligomers or Polymers, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11(4), 375.
- (5) Rosa, R. G.; Martinelli, L.; da Silva, L. H. M.; Loh, Watson; Easy and Efficient Processes for Catalyst Recycling and Product Recovery in Organic Biphasic Systems Tested in the Hydrogenation of Hex-1-ene, *Chem. Commun.* **2000**, 33.

Patente Requerida:

- (1) Processo de reciclo de catalisadores homogêneos em sistemas líquidos bifásicos contendo polímero e solventes orgânicos. PI nº. **5.5891**.

Participação em reuniões científicas.

- (1) da Silva, L. H. M.; Loh, W; A Proposed Model for the Driving Processes Leading to Formation of Aqueous Two-Phase Systems Based on Calorimetric Investigations. 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Halifax, Canada, 2000, .
- (2) da Silva, L. H. M.; Loh, W; Calorimetric and Surface Tension Investigations on Biphasic Formation in Poly(Ethylene Oxide) Aqueous Solutions., 15Th International

Conference On Chemical Thermodynamics. Porto, Portugal, 1998.

- (3) da Silva, L. H. M.; Loh, W; Enthalpic and Entropic Contributions to Biphasic Formation In Poly(Ethyleneoxide) Aqueous Solutions., VIII International Macromolecular Colloquium , Canela, RS, 1998.
- (4) da Silva, L. H. M.; Loh, W; Enthalpy and Surface Tension Changes During Electrolyte-Induced Phase Separation in Aqueous Biphasic Systems, International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics. Campinas, SP, 1998.
- (5) da Silva, L. H. M.; Loh, W; Polymer Induced Multiphase Generation in Water/Organic Solvent Liquid Mixtures, International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Campinas, SP, 1998.
- (6) Silva, R. C.; SILVA, da Silva, L. H. M.; Loh, W.; Estudo Calorimétrico da Interação Polímero (não iônico) e Surfatante (iônico) , 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química , Poços de Caldas, MG 2000.
- (7) da Silva, L. H. M.; Rosa, R. G.; Loh, W.; Aplicação do Sistema Bifásico PEO/CH₂Cl₂/n-heptano na Hidrogenação Catalítica do 1-Hexeno. , 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , Poços de Caldas, MG 1999.
- (8) da Silva, L. H. M.; Spitzer, M.; Loh, W.; Investigação do Mecanismo de Formação do Sistema Bifásico PEO/CH₂Cl₂/n-heptano., 22ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. , Poços de Caldas, MG, 1999 .
- (9) da Silva, L. H. M.; Loh, W.; Estratégias para Obtenção de Sistemas Líquidos Trifásicos e Tetrafásicos. , 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, 1998.
- (10) da Silva, L. H. M.; Cuevas, G. E. C.; LAVALL, R. L.; Caracterização do Papel Plastificante da Molécula de H₂O em Filmes Poliméricos de Amido., XI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química , Lavras, MG, 1997.
- (11) da Silva, L. H. M.; Hase, Y. ; Cuevas, G. E. C.; Efeito dos Diferentes Cátions, K⁺, Rb⁺ e Cs⁺ no Campo de Força do Anion BF₄⁻ na Estrutura de Grupo Espacial P_{nma}= D₁₆^{2H}, X Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Juiz de Fora, MG, 1995.
- (12) Cuevas, G. E. C.; da Silva, L. H. M.; Reavaliação das Aulas Práticas de Química, 18ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, 1995.
- (13) Hase, Y.; da Silva, L. H. M. ; Estudo Espectroscópico Vibracional Infravermelho de Cloreto de Lítio Mono-hidratado, ⁶LicL.H₂O e ⁷Licl.H₂O. 17ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, 1994.
- (14) da Silva, L. H. M.; Hase, Y. ; Estudo Vibracional dos Compostos KBF₄, RbBF₄ e CsBF₄. , 16ª. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu,

MG, 1993.

- (15) da Silva, L. H. M.; Hase, Y. ; Estudo Vibracional do Composto $K[BF_3OH]$., 15^a.
Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, 1992.

Premiações

- (1) The William F. Giaque Memorial Award
The 55th Calorimetry Conference
Halifax, Nova Scotia, Canadá, Agosto de 2000.

Índice

Índice de Abreviaturas	xix
Índice de Figuras	xxi
Índice de Tabelas	xxv
1. Introdução	01
2. Objetivo	09
3. Parte Experimental	09
3.1. Materiais	09
3.2. Procedimentos e Equipamentos	10
3.2.A. Medidas de Entalpia de Solução	10
3.2.B. Medidas de Titulação Turbidimétrica	12
3.2.C. Medidas de Entalpia de Diluição	13
3.2.D. Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz	15
3.2.E. Medidas de Tensão Superficial (γ)	18
4. Resultados e Discussão	20
4.1. Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs)	20
4.1.A. Medidas de Entalpia de Solução	22
4.1.B. Medidas de Entalpia de Diluição	57
4.1.C. Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz	63
4.1.D. Medidas de Tensão Interfacial	74
4.2. Sistemas Orgânicos Líquidos Bifásicos e Sistemas Líquidos Multifásicos	79
5. Conclusão	89
6. Referências Bibliográficas	90
Apêndice A	95
Apêndice B	98

Índice de Abreviaturas

ξ : distância de correlação ou tamanho da malha de uma rede de cadeias poliméricas entrelaçadas

FCTs: funções de correlação temporal

Γ : taxas de relaxação

γ : tensão superficial

χ : parâmetro de interação de Flory-Huggins

μ : potencial químico do solvente

η : viscosidade do solvente

a: atividade do polímero em solução

τ : constante de tempo do calorímetro

ϕ_2 : fração volumétrica do polímero

$\Delta_A^{\circ} \cdot A^{\circ}H$: energia de interação das moléculas (íons) do soluto puro

$\Delta_{A-A}H$: energia de interação das moléculas (íons) do soluto na solução

$\Delta_{A-S}H$: energia de interação das moléculas (íons) com as moléculas do solvente na solução

$\Delta_{S-S}H$: energia de interação das moléculas do solvente

$\Delta_{dil}H$: variação de entalpia associada ao processo de diluição

$\Delta_{exp}H$: variação de entalpia de um experimento de mistura estando os dois componentes em estados físicos quaisquer

$\Delta_{mix}H$: variação da entalpia associada ao processo de mistura

Δ_tH : entalpia de transferência diferencial

$\Delta_{sol}H$: entalpia de solução diferencial

ΔH : variação de entalpia

Γ_L : taxa de relaxação do modo lento

$\Delta_{mix}G$: variação da energia livre associada ao processo de mistura

n_i : quantidade de substância do componente i

Δn : variação da quantidade de substância

δn_B : variação infinitesimal da quantidade de substância do componente B

ΔS : variação de entropia

$\Delta_{tr}G_i$: variação da energia livre associada a um processo de transição isotérmica de fase

do componente “i” do estado líquido para o estado p ou q.

cod: cicloocta-1,5-dieno

dppe: 1,2-bis(difenilfosfina)etano

UCST: upper critical solution temperature

C*: concentração crítica

C: capacidade calorífica do sistema

D_T: coeficiente de difusão translacional

EO: monômero óxido de etileno (-CH₂-CH₂-O-)

G_i^{*}(p): energia livre molar dos composto i puro no estado físico p

G_{sh}: energia livre do sistema homogêneo

G_{sist}: energia livre do sistema

G_{sol}: energia livre da solução

H: entalpia

H_B: entalpia molar parcial do componente B

H_B^{*}(p): Entalpia molar do componente B puro

k: constante de Boltzmann

K: coeficiente característico do sistema (calorímetro + vaso-calorimétrico)

n: grau de polimerização

NAA: ácido 1-naftil-acético]

NAAM: 1-naftil-acetato de metila

PEO: poli (óxido de etileno)

PEON: poli (óxido de etileno) ligado ao NAAM

R: constante dos gases

R_p: distância cauda — cauda da cadeia do polímero

SABs: sistemas aquosos bifásicos

SOBs: sistemas orgânicos bifásicos

T: temperatura expressa na escala Kelvin

G_{sb}= Energia livre do sistema bifásico

Índice de Figuras

Figura	Legenda	Página
1.1	Diagrama de fase expresso em coordenadas triangulares e retangulares	05
1.2	Estrutura química do poli(óxido de etileno)	07
1.3	Estrutura química da dextrana	08
3.1	Conjunto usado para as medidas de entalpia de solução. (A) ampola, (B) Vaso	11
3.2	Gráfico da diferença de temperatura em função do tempo para o processo de dissolução do Na_2SO_4 em água, obtido num calorímetro de solução de precisão, pela técnica de quebra de ampola	12
3.3	Vista superior do calorímetro isotérmico e vaso calorimétrico	14
3.4	Gráfico da potência em função do tempo, obtido em um experimento de titulação. Diluição de uma solução de PEO. Concentração inicial 7,81%, Concentração final 1,34%	15
3.5	Diagrama do Equipamento de Espalhamento Dinâmico de Luz	16
4.1	Entalpia de solução diferencial do Na_2SO_4 em H_2O . (■) Obtido em cada experimento de quebra (○) Obtido a partir da derivação da curva de entalpia de solução integral.	24
4.2	Entalpia de solução diferencial do PEO 3350 em H_2O (○), dextrana em H_2O (▽), e dextrana em uma solução de PEO 7.82% m/m (▼). Mol de monômeros, devido à consideração dos monômeros como espécies participantes das interações. As linhas tracejadas indicam transição para região de duas fases	26
4.3	Gráfico da diferença de temperatura em função do tempo para o processo de dissolução do PEO em água, obtido num calorímetro de solução de precisão, pela técnica de quebra de ampola.	26
4.4	Gráficos de calores de diluição de soluções de PEO 3350 em função da concentração final das soluções de PEO. Figura A concentração inicial igual a 1% m/m e figura B concentração inicial igual 0.1% m/m.	29
4.5	Entalpia de solução diferencial dos PEO(s) em água. 3350 (○), 10000 (●) e 35000 (□). Mol de monômeros	30
4.6	Representação dos regimes diluído e concentrado presente em soluções de polímeros	32
4.7	Entalpia de solução diferencial dos sais em uma solução de PEO 3350 de concentração 7,82% (w/w): (■) Na_2SO_4 , (○) Li_2SO_4 , (◇) NaCl . A linha tracejada indica transição para região de duas fases	36

Figura	Legenda	Página
4.8	Entalpia de transferência diferencial dos sais e da dextrana (mol de monômero), da água para uma solução de PEO 3350 7.82% (m/m): (■) Na ₂ SO ₄ , (o) Li ₂ SO ₄ , (◇) NaCl, (▼) dextrana. As. linhas tracejadas indicam transições para regiões de duas fases.	38
4.9	Representação da interação íon-PEO.	45
4.10	Representação da interação PEO –Eletrólito, onde aparece um maior número de íons interagindo com a macromolécula.	46
4.11	Representação da interação PEO –Eletrólito, onde não pode mais ocorrer a interação. “saturação”.	47
4.12	Representação da interação PEO –Eletrólito. “ion depletion”.	47
4.13	Diagrama de fase do sistema ternário H ₂ O, Na ₂ SO ₄ e PEO 3350. Concentração de Na ₂ SO ₄ em mol kg ⁻¹ e de PEO em porcentagem m/m.	50
4.14	Entalpia de transferência diferencial dos sais, da água para uma solução de PEO 35.000 7.82% (m/m): (■) Na ₂ SO ₄ , (o) Li ₂ SO ₄ , (◇) NaCl. As. Linhas tracejadas indicam transições para regiões de duas fases.	53
4.15	Entalpia de transferência diferencial do PEO 3350 em diferentes soluções de sal e dextrana: (■) Na ₂ SO ₄ (0.72 mol kg ⁻¹), (o) Li ₂ SO ₄ (1.19 mol kg ⁻¹), (◇)NaCl (1.75 mol kg ⁻¹), (▼) dextrana(0.15 mol kg ⁻¹). Mol de monômeros. As linhas tracejadas indicam transições para regiões de duas fases.	55
4.16	Entalpia de diluição de soluções de PEO 3350 em duas concentrações diferentes, 7,82% m/m (símbolos cheios) e 3,91% m/m (símbolos vazios). O Diluente foram soluções dos sais em diferentes concentrações (Abscissa): (■, □) Na ₂ SO ₄ , (o, ●) Li ₂ SO ₄ (◆, ◇) NaCl.	58
4.17	Funções de correlação temporal de soluções de PEO 3350 7,82% m/m, contendo NaCl em diferentes concentrações: (■) 0.26 mol kg ⁻¹ , (●) 0,52 mol kg ⁻¹ , (▲) 0,78 mol kg ⁻¹ (▼) 1,04 mol kg ⁻¹ (◆) 1,30 mol kg ⁻¹ , (+) 1,56 mol kg ⁻¹	63
4.18	Funções de correlação temporal de soluções de PEO 3350 7,82% m/m, contendo Na ₂ SO ₄ em diferentes concentrações: (■) 0.09 mol kg ⁻¹ , (●) 0,18 mol kg ⁻¹ , (▲) 0,27 mol kg ⁻¹ (▼) 0,36 mol kg ⁻¹ (◆) 0,45 mol kg ⁻¹ , (+) 0,54 mol kg ⁻¹	64
4.19	Funções de correlação temporal de soluções de PEO 3350 7,82% m/m, contendo Li ₂ SO ₄ em diferentes concentrações: (■) 0.16 mol kg ⁻¹ , (●) 0,32 mol kg ⁻¹ , (▲) 0,47 mol kg ⁻¹ (▼) 0,63 mol kg ⁻¹ (◆) 0,78 mol kg ⁻¹ , (+) 0,94 mol kg ⁻¹	64
4.20	Coefficiente de difusão de macromoléculas de PEO 3350 em soluções salinas de diferentes concentrações. (■) Na ₂ SO ₄ , (o) Li ₂ SO ₄	70

Figura	Legenda	Página
4.21	Viscosidade de soluções de eletrólitos: (■) Na ₂ SO ₄ , (o) Li ₂ SO ₄	71
4.22	Raio hidrodinâmico das moléculas de PEO em função da concentração dos sais. (■) Na ₂ SO ₄ , (o) Li ₂ SO ₄	72
4.23	Redução da tensão superficial de uma solução de PEO 3350 em função da concentração do eletrólito.): (■) Na ₂ SO ₄ , (o) Li ₂ SO ₄ , (◇) NaCl, (▼) dextrana	75
4.24	Diagrama de fase do sistema ternário PEO, CH ₂ Cl ₂ , n-heptano. A fração do polímero é expressa em termos de unidades monoméricas. A região do diagrama onde o sistema encontra-se bifásico é a área contendo os pontos A e B.	80
4.25	Sistema bifásico, induzido por um brusco abaixamento de temperatura (N ₂ líquido) e formado por PEO, CH ₂ Cl ₂ e n-heptano. Fase inferior formada por CH ₂ Cl ₂ +PEO+catalisador e fase superior formada por n-heptano+CH ₂ Cl ₂ +produto	84
4.26	(A) Sistema bifásico contendo PEO, CH ₂ Cl ₂ e n-heptano, (B) Sistema trifásico contendo PEO, CH ₂ Cl ₂ , n-heptano e H ₂ O, (C) Sistema trifásico contendo PEO, CH ₂ Cl ₂ , n-heptano, H ₂ O e Na ₂ SO ₄ , (D) Sistema tetrafásico contendo PEO, CH ₂ Cl ₂ , n-heptano, H ₂ O e Na ₂ SO ₄ . As cores das fases deve-se ao emprego dos corantes vermelho de graxa (vermelho em fases orgânicas e amarelo em fase aquosa) e azul de metileno (azul em fase aquosa)	86

Índice de Tabelas

Tabela	Legenda	Página
1.1	Exemplos de alguns componentes que formam sistemas aquosos bifásicos	03
3.1	Polímeros utilizados no estudo e suas massas molares nominais.	09
4.1	Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação $\Gamma(\text{s}^{-1})$ de PEO para diferentes sais	68
4.2	Coefficientes de difusão para PEO em água e em solução de NaCl	69

1. INTRODUÇÃO

Processos de transição de fase, geralmente promovendo o aparecimento de duas fases líquidas em equilíbrio, são freqüentemente observados em sistemas contendo polímeros, e ocorrem em diversas condições. São verificados em soluções binárias aquosas ou não aquosas, dentro de uma certa faixa de temperatura, ou em misturas ternárias de dois solventes distintos e um polímero, e até mesmo em misturas de dois ou mais polímeros sem a presença de qualquer solvente. Estas transições desempenham um papel fundamental em inúmeras etapas de processos tecnológicos importantes, dentre os quais podemos citar: obtenção de blendas e membranas seletivas, processos catalíticos, fracionamento de polímeros e extração/partição de solutos específicos (1). Além disso, os estudos desses processos fornecem nos parâmetros físico-químicos que nos esclarecem sobre as forças motrizes responsáveis por tais fenômenos (2).

Os sistemas aquosos bifásicos (SABs) e os sistemas orgânicos bifásicos (SOBs) enquadram-se nesta categoria de equilíbrio líquido — líquido e são o tema central deste trabalho. Quando misturamos soluções aquosas de polímeros quimicamente diferentes, como por exemplo poli(óxido de etileno)-PEO e dextrana, ou uma solução de eletrólito e uma de polímero, como no caso Na_2SO_4 e PEO, estando esta mistura em alguns estados termodinâmicos específicos, observamos a formação espontânea de um sistema bifásico aquoso, em que cada uma das fases está enriquecida em um dos componentes. Ocorre também que a adição de poli(óxido de etileno) a misturas de alguns solventes orgânicos miscíveis, como por exemplo diclorometano e n-heptano, produz um sistema orgânico bifásico (SOBs), com uma segregação entre o polímero e n-heptano. Os SOBs descritos

nesta tese foram obtidos apenas em 1998 (durante o desenvolvimento deste trabalho), ao passo que os SABs já são conhecidos há pelo menos um século.

Em 1896, Beijerinck (3,4) observou que ao se misturarem soluções aquosas de gelatina e agar ou gelatina e amido solúvel, numa dada faixa de temperatura e concentração, era obtida uma mistura turva e que ao ficar em repouso, se separava em duas fases líquidas. A fase mais densa era enriquecida em agar (ou amido) e na fase de cima predominava a gelatina. Mais tarde, Ostwald e Hertel (5,6) estudaram estes sistemas e verificaram que amidos de diferentes fontes produziam diferentes diagramas de fase.

No final da década de 40, Dobry e Boyer-Kawenoki (7,8), em estudos sistemáticos sobre a miscibilidade de um grande número de diferentes pares de polímeros, em solventes orgânicos ou em soluções aquosas, constataram que dos 35 pares de polímeros estudados apenas quatro não produziram a formação das duas fases. Os autores concluíram que a incompatibilidade entre polímeros era um fenômeno geral. Porém só foi despertado um grande interesse da comunidade científica a partir dos trabalhos de Per-Åke Albertsson (9), nos meados da década de 50, demonstrando a aplicação destes sistemas à eficiente partição/purificação de materiais biológicos, desde proteínas até células. Como o solvente é a água em ambas as fases e está presente em grande quantidade (90 a 98% m/m), estes sistemas fornecem um excelente ambiente para as biomoléculas, evitando assim que elas percam suas atividades biológicas. Centenas de trabalhos foram produzidos enfocando, em sua quase totalidade, além da descoberta e/ou aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos à separação de solutos específicos, ainda a influência que tinha sobre estes processos de partição a variação de propriedades físico-químicas, tais como: composição das fases, temperatura, pH, viscosidade, massa molar do polímero e natureza do eletrólito. Naturalmente, todas as variáveis citadas acima são interdependentes, e a variação em uma

delas implica necessariamente na modificação das demais. Por exemplo, a variação da temperatura necessariamente altera a composição das fases. Existem, compiladas em excelentes livros (10,11), inúmeras informações e relações bem estabelecidas entre estas variáveis e a extração e/ou equilíbrio líquido-líquido presentes no SABs.

Atualmente, a aplicação dos sistemas aquosos bifásicos para a extração não apenas de bio-partículas, mas também de moléculas menores e até de metais pesados (12), é reconhecidamente uma técnica eficiente de separação/extração. Entretanto o mecanismo que governa a formação e a partição de solutos nos SABs ainda é desconhecido, o que faz com que a obtenção de um sistema aquoso bifásico otimizado para a extração de um determinado soluto esteja ainda restrita a uma abordagem de tentativa e erro. Existem alguns aspectos que dificultam a obtenção de um modelo geral para a formação dos sistemas aquosos bifásicos. Um deles é a grande quantidade e diferença (em natureza química) entre os possíveis solutos que são capazes de gerar os SABs. A tabela 1 mostra apenas alguns exemplos.

Tabela 1.1. Exemplos de alguns componentes que formam sistemas aquosos bifásicos.

Componente 1	Componente 2
Poli(óxido de etileno)	Dextrana
Poli(óxido de propileno)	Hidroxi-propil Dextrana
Dextrana Sulfato de sódio	Poli(vinil pirrolidona) e NaCl
Poli(óxido de etileno)	Na ₂ SO ₄ , Li ₂ SO ₄ , K ₃ PO ₄ , etc.
Dextrana Carboximetil de sódio	Celulose carboximetil de sódio
Ovoalbumina (pH 6.6)	Caseína

Esta diversidade impõe ao possível modelo a necessidade ou de descrever o comportamento de sistemas formados por misturas de polímeros não iônicos, que são dominados por forças de curto alcance e com variações pequenas de entropia de mistura ou de prever o comportamento de misturas de polieletrólitos — onde forças eletrostáticas desempenham papel relevante — ou até mesmo de lidar com misturas em que ocorre a

combinação de forças de dispersão (curto alcance) com aquelas eletromagnéticas (longo alcance), como por exemplo nas misturas de polímeros não iônicos com sais inorgânicos. Além disto, este modelo deverá elucidar a influência que a variação da temperatura tem sobre o comportamento dos sistemas descritos acima.

Outro aspecto que dificulta a compreensão dos fatores que governam a formação e partição nos SABs é, além da ausência de dados termodinâmicos referentes à variação de entalpia, entropia, volume e capacidade calorífica dos processos de mistura dos componentes que formam os sistemas aquosos bifásicos, também a sua dependência da temperatura. Desde o início, predominou na pesquisa sobre os sistemas aquosos bifásicos a obtenção de dados relacionados principalmente à variação da energia livre do sistema. Os trabalhos concentraram-se na obtenção de diagramas de fase e/ou na medida do coeficiente de partição de um determinado soluto. Ao se obter de um sistema o diagrama de fase, conseguem-se inúmeras informações a seu respeito, sendo todas relacionadas à minimização da energia livre: Com o diagrama de fase, sabemos em qual composição global o sistema se encontra homogêneo ou bifásico, sendo a separação entre estas duas regiões demarcada pela linha binodal; obtém-se também através das linhas de amarração (tie lines) a composição das duas fases em equilíbrio, além, é claro, de se saber em que composição global do sistema as propriedades físico-químicas das duas fases são iguais (ponto crítico, P_c figura 1.1). Estes diagramas podem ser expressos em coordenadas triangulares ou em coordenadas cartesianas (retangulares). É apenas uma questão de escolha. A figura 1.1 exemplifica as duas possibilidades.

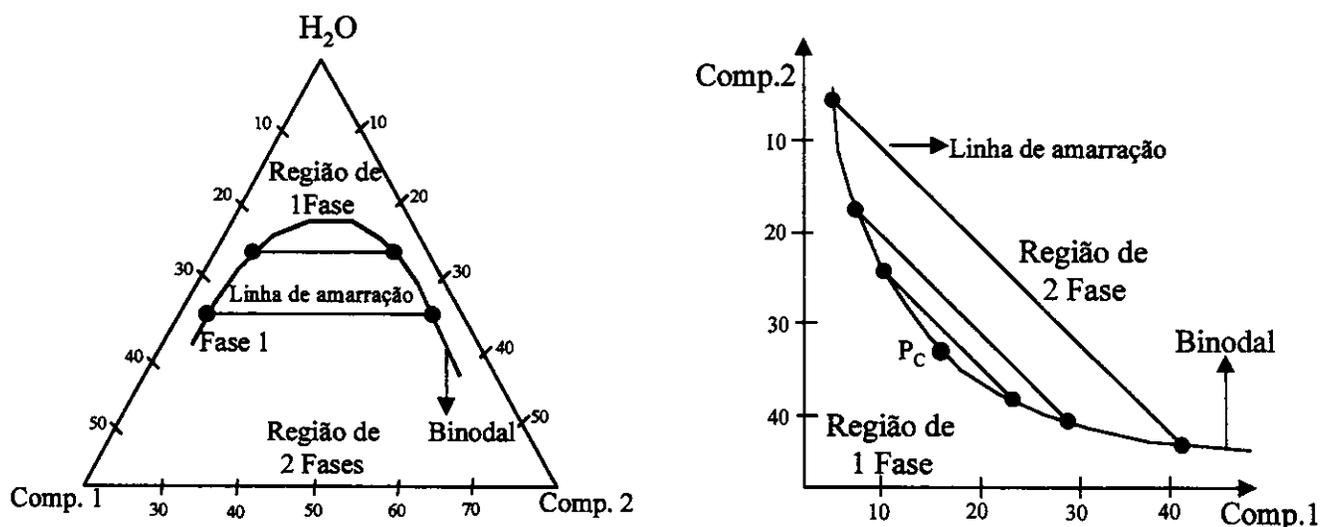


Figura 1.1. Diagramas de fase expresso em coordenadas triangulares e retangulares.

Principalmente duas tendências se estabeleceram quanto à interpretação dos dados de equilíbrio líquido-líquido nos sistemas aquosos bifásicos. Uma delas se esforçou em estabelecer analogias entre os SABs e os sistemas bifásicos formados por água e solventes orgânicos imiscíveis (13). Alternativamente a este ponto de vista, um grande esforço tem sido feito para aplicar princípios presentes na teoria de solução de polímeros à formação dos sistemas aquosos bifásicos (14). As duas abordagens possuem aproximações. Na primeira, as diferenças estruturais e químicas entre moléculas orgânicas e água impõem grandes dificuldades para se estabelecerem analogias entre estes dois sistemas. Já para a segunda abordagem, a dificuldade encontra-se nas interações específicas (orientacionais) presentes nos sistemas aquosos bifásicos. A teoria de solução de polímeros elucidou principalmente o comportamento de sistemas contendo solventes e

polímeros não polares, onde uma distribuição espacial randômica das moléculas estava presente (ausência de interações específicas).

Possivelmente por estas dificuldades, os estudos visando o entendimento dos fatores que provocam a formação dos sistemas aquosos bifásicos são mais recentes (final da década de 80) e em bem menor número, sendo em sua maioria voltados para estudos termodinâmicos de modelamento, e objetivam a reprodução e previsão do comportamento destes sistemas (15-19). Os poucos estudos experimentais com esta finalidade concentram-se na determinação da atividade das espécies formadoras dos sistemas bifásicos aquosos e posterior cálculo da energia livre de Gibbs do sistema. As demais funções termodinâmicas associadas ao sistema são obtidas a partir da derivação da função termodinâmica G_{sist} em função de outras propriedades, tais como temperatura ou pressão. Maurer e colaboradores (20), utilizando medidas isopiésticas ou de espalhamento de luz, determinaram as atividades dos polímeros hidrofílicos PEO e dextrana e também da água, mostrando que estas macromoléculas reduzem a atividade da água (em soluções binárias) muito pouco (2-5%), mesmo em frações mássicas de até 50%. Encontraram também uma independência do segundo coeficiente virial osmótico da macromolécula em relação à massa molecular do polímero, mostrando assim a independência da interação entre as macromoléculas de suas massas molares. Estes mesmos pesquisadores também determinaram entalpias de diluição (21) para soluções de PEO e de dextrana, observando que a energia associada a este processo para soluções de PEO é bem maior do que aquela apresentada para as soluções de dextrana.

Estudando especificamente SABs formados por misturas de PEO com eletrólitos, Ananthapadmanabhan and Goddard (22,23) mostraram que o fenômeno de formação de sistemas bifásicos aquosos nestas misturas é muito similar ao processo conhecido como

turvação, que ocorre em soluções de PEO aquecidas. Os dados apresentados mostraram claramente que a eficiência de diferentes sais em induzir a formação de duas fases com o PEO é bem distinta. Entre os compostos de sódio com ânions monovalentes, somente o hidróxido e o fluoreto são capazes de promover o surgimento de duas fases. Outra interessante tendência observada foi que conservando o mesmo ânion, como por exemplo o sulfato, a efetividade dos cátions seguia a seguinte ordem: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Li}^+$. Os autores argumentaram que esta tendência poderia estar associada a interações específicas entre os íons e o polímero. A partir dos resultados descritos anteriormente, fica evidente que os estudos anteriores estiveram, em sua maioria, enfocados na variação da energia livre de Gibbs do sistema sem, contudo, poderem discriminar como as variações de entalpia ou entropia determinavam seu comportamento. Finalmente, faz-se necessária uma pequena descrição dos polímeros com os quais iremos trabalhar, relatando sucintamente suas estruturas químicas.

Poli(óxido de etileno) é um polímero linear que contém em sua cadeia a unidade monomérica $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)$ e grupos terminais $\text{R} = \text{OH}$ e $\text{R}' = \text{H}$. A estrutura da macromolécula pode ser representada como abaixo:

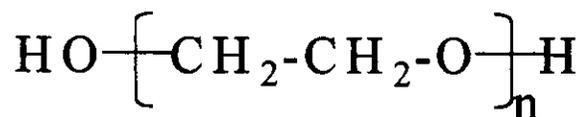


Figura 1.2. Estrutura química do poli(óxido de etileno)

Dextrana é um polímero formado por uma cadeia principal contendo ligações $[\alpha-(1\rightarrow6)\text{-glicosídicas}]$ com algumas ramificações apresentando ligações $[\alpha-(1\rightarrow4)\text{-}]$

glicosídicas] e algumas ligações [α -(1 \rightarrow 6)-glicosídicas]. Oitenta por cento das ramificações são formadas apenas por uma unidade de D-glicose, ao passo que o restante das ramificações são formadas por cadeias longas (figura 1.3).

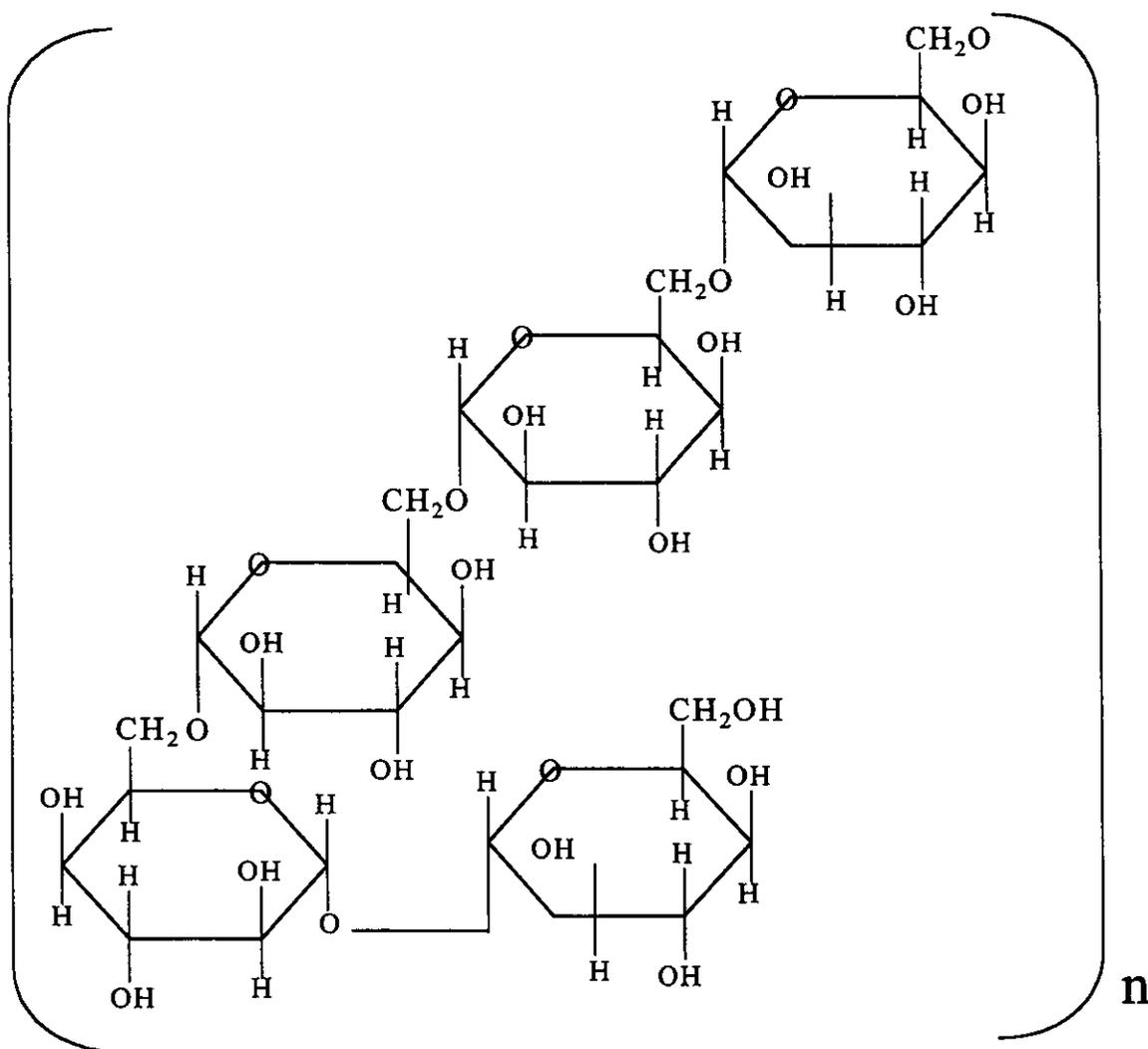


Figura 1.3. Estrutura química da dextrana

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é contribuir para o entendimento dos processos envolvidos na formação dos sistemas aquosos bifásicos, distinguindo sempre que possível os fatores entálpicos dos entrópicos e propor um modelo que descreva em nível molecular a formação dos SABs. A metodologia utilizada foi o acompanhamento da variação de algumas propriedades físico-químicas (entalpia de solução, entalpia de diluição, raio hidrodinâmico e tensão superficial) à medida que o sistema caminhava para a separação de fases.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

Os polímeros utilizados neste estudo são apresentados na tabela 3.1, com informações sobre suas massas molares nominais (fornecidas pelos fabricantes Aldrich e Fluka).

Tabela 3.1. Polímeros utilizados no estudo e suas massas molares nominais.

Polímero	Massa Molar Nominal (g mol^{-1})
Poli(óxido de etileno), PEO	3350 e 35000
dextrana	428000
Poli(óxido de propileno)	1000
Poli(tetrahidrofurano)	1000
Poli(álcool vinílico), hidrolisado 98%	13.000-23.000
Poli(N-vinil-2-pirrolidona), PVP	10.000

Os sais inorgânicos foram Na_2SO_4 (Nuclear), Li_2SO_4 (LABSYNTH) e NaCl (Synth), sendo todos de grau analítico. Tanto os polímeros quanto os sais foram mantidos em dessecador com P_2O_5 por pelo menos 5 dias antes do seu uso.

O diclorometano (p.a, Aldrich) foi tratado por refluxo, sobre CaCl_2 , por 24 horas, e destilado em atmosfera de nitrogênio. O clorofórmio (p.a, Aldrich) foi lavado com água e seco com K_2CO_3 , e refluxado sobre P_2O_5 e CaCl_2 , sendo então destilado. O metanol (p.a, Aldrich) foi refluxado com CaO ativado por 48h, filtrado e destilado sobre Mg/I_2 . O n-heptano (p.a Carlo Erba e Sigma), foi desidratado sobre peneira molecular. Após o tratamento, todos os solventes foram mantidos sobre peneira molecular ativada.

3.2. Procedimentos e Equipamentos

3.2.A. Medidas de Entalpia de Solução

As medidas de entalpia de solução foram realizadas em um calorímetro de solução de precisão, fabricado pela Thermometric AB, modelo 2227, utilizando-se a técnica de quebra de ampola. O procedimento consistia em colocar de 100 a 300 mg de cada material numa ampola de vidro (figura 3.1A), que era lacrada (fundindo o vidro do pescoço da ampola) e posteriormente inserida num vaso de $0,1\text{dm}^3$ (figura 3.1B).

Este vaso era preenchido com H_2O ou com uma solução de um dos componentes (que não era aquele presente na ampola). Este conjunto era inserido num banho termostaticado Thermometric, operando a 298K, com estabilidade de $0,0001^\circ\text{C}$. A ampola era então rotacionada a uma velocidade de 600rpm e a diferença de temperatura deste sistema (ampola+vaso) em relação a 25°C , era acompanhada durante todo o experimento, em função do tempo, fornecendo um gráfico como o da figura 3.2.

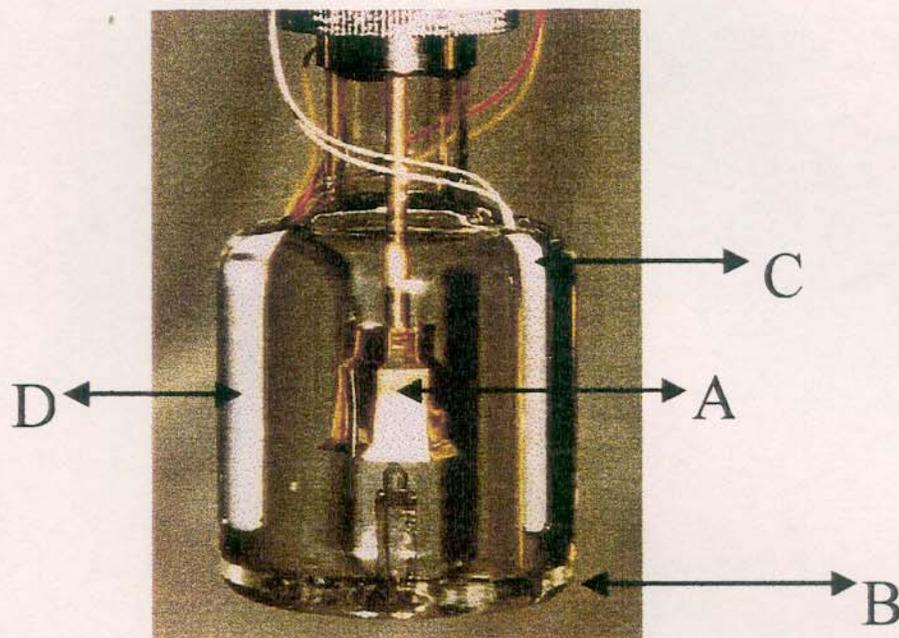


Figura 3.1. Conjunto usado para as medidas de entalpia de solução. (A) ampola, (B) Vaso calorimétrico, (C) Termistor, (D) resistor.

A temperatura do sistema era monitorada por um termistor (figura 3.1C). A partir deste gráfico eram calculados os parâmetros termodinâmicos. A variação de temperatura provocada pelo processo de dissolução era sempre comparada à provocada por um trabalho elétrico fornecido por um resistor (figura 3.1D), como se observa com maiores detalhes no apêndice B. Para a quantidade de substância usada, a energia mínima medida em um experimento foi de 3 J, bem acima da energia obtida pela quebra da ampola vazia (≈ 10 mJ).

A exatidão do equipamento e do procedimento foi confirmada pela medida da entalpia de solução do KCl, estando os valores obtidos com um desvio relativo menor do que 0.8% em relação aos dados da literatura (24). Todos os dados de entalpia diferencial de solução são valores médios de pelo menos duas medidas independentes, com desvio relativo sempre inferior a 1%. A determinação das composições em que os sistemas

ternários se separavam em duas fases foram feitas por titulação turbidimétrica, estando o sistema termostatizado a 25°C.

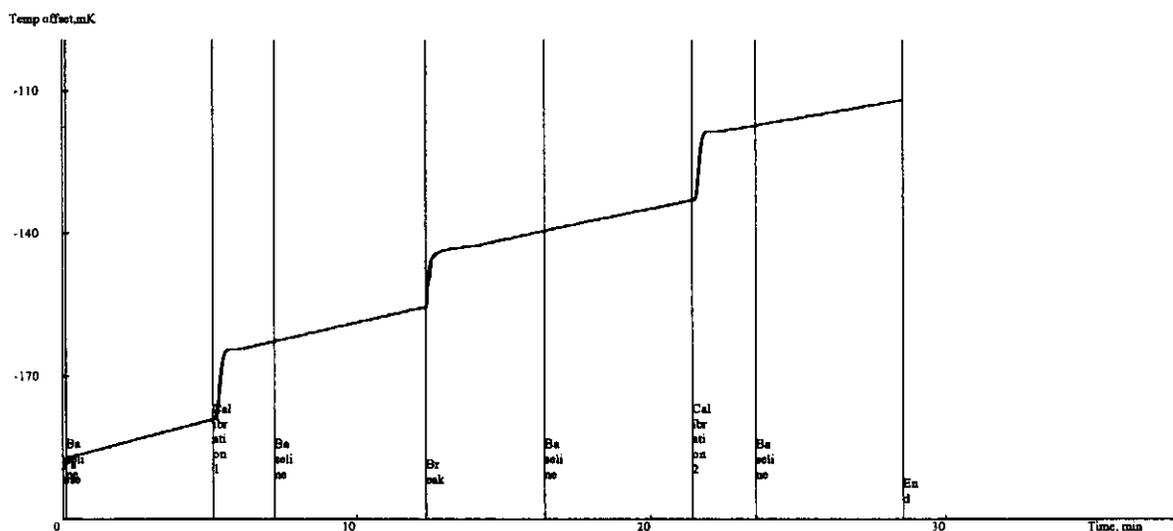


Figura 3.2. Gráfico da diferença de temperatura em função do tempo para o processo de dissolução do Na₂SO₄ em água, obtido num calorímetro de solução de precisão, pela técnica de quebra de ampola. T=25°C.

3.2.B. Medidas de Titulação Turbidimétrica (10)

Eram colocados 5,0 mL de uma solução 25% (m/m) de PEO em um tubo de ensaio de 35 mL e termostatizada a uma temperatura de 25°C. A esta solução eram adicionadas continuamente alíquotas de 40 μL de uma solução 2,0 mol L⁻¹ do sal a ser estudado (Na₂SO₄, Li₂SO₄) até o surgimento de turvação na solução resultante. Este sistema era deixado em repouso (15 a 30 minutos) até o aparecimento de duas fases límpidas. A composição total do sistema na qual havia o surgimento das duas fases era anotada. Ao mesmo sistema, agora existindo em duas fases, era adicionado 1,0 mL de H₂O, o que fazia o sistema tornar-se homogêneo. Mais uma vez a este sistema eram adicionados incrementos de 40 μL até nova

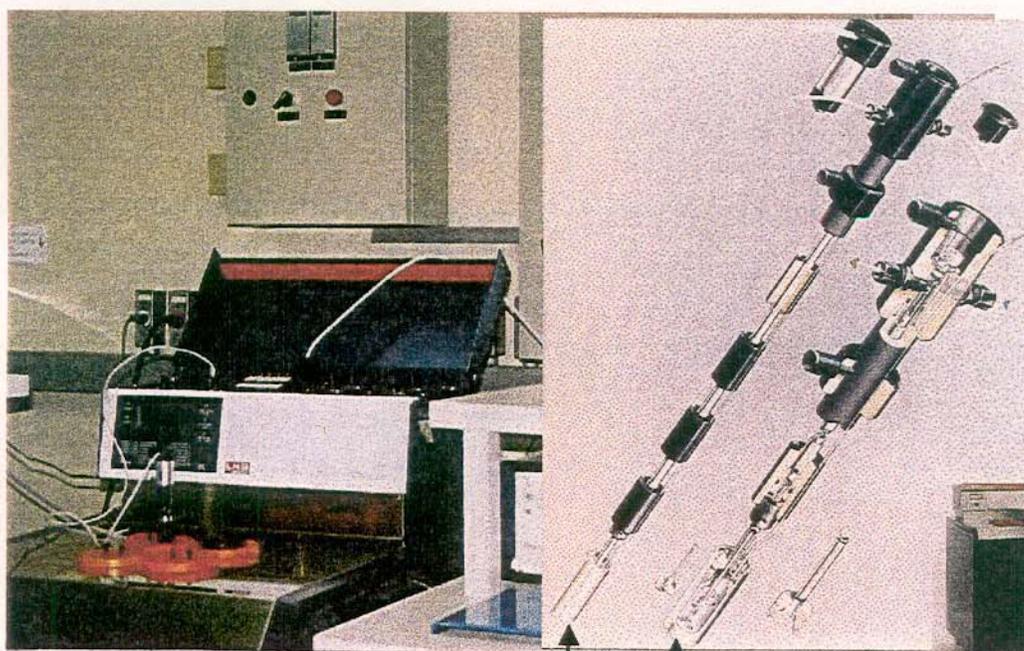
turvação. A composição total era novamente anotada e mais 1,0 mL de H₂O era adicionado para que o sistema retornasse a uma fase. Este procedimento foi repetido até percorrer uma faixa ampla de composição e assim obter o diagrama de fase do sistema. Processo semelhante foi repetido para a dextrana.

3.2.C. Medidas de Entalpia de Diluição

As medidas de entalpia de diluição foram feitas utilizando-se um calorímetro isotérmico, modelo 2277, fabricado pela Thermometric (figura 3.3) e usando-se um vaso calorimétrico de 20 mL feito de aço inoxidável (figura 3.3). Os experimentos de titulação consistiam de adições consecutivas de uma solução concentrada (7,82% ou 3,91% em m/m) de PEO ao vaso calorimétrico que continha inicialmente 18 mL de uma solução 1,34% de PEO. Os resultados são a média de 3 medidas independentes, possuindo um desvio relativo inferior a 0,7%. As alíquotas líquidas eram adicionadas em quantidades de 20 μ L a partir de uma seringa Hamilton “gas-tight” através de uma cânula bem fina (capilar) de aço inoxidável, sendo todo o processo de adição controlado por um motor de passos que era dirigido por um microprocessador. O fluxo de calor liberado/absorvido pelo sistema, durante a adição, era acompanhado pelo registro da voltagem gerada em um conjunto de termopilhas (25). O gráfico obtido é potência \times tempo, e um exemplo é apresentado na figura 3.4.

Os experimentos de titulação consistiam de adições consecutivas de uma solução concentrada (7,82% ou 3,91% em m/m) de PEO ao vaso calorimétrico que continha inicialmente 18 mL de uma solução 1,34% de PEO. Os resultados são a média de 3 medidas

independentes, possuindo um desvio relativo inferior a 0,7%. As alíquotas líquidas eram adicionadas em quantidades de 20 μL a partir de uma seringa Hamilton "gas-tight" através de uma cânula bem fina (capilar) de aço inoxidável, sendo todo o processo de adição controlado por um motor de passos que era dirigido por um microprocessador. O fluxo de calor liberado/absorvido pelo sistema, durante a adição, era acompanhado pelo registro da voltagem gerada em um conjunto de termopilhas (25). O gráfico obtido é potência \times tempo, e um exemplo é apresentado na figura 3.4.



Calorímetro isotérmico

Vaso calorimétrico

Figura 3.3. Vista superior do calorímetro isotérmico e vaso calorimétrico.

A variação da entalpia deste processo de mistura é proporcional à integral $\int_{t_1}^{t_2} \frac{dq}{dt} dt$, calculada utilizando-se um software denominado Digitam. Para obtermos a constante de

proporcionalidade, efetuamos uma calibração elétrica, na qual uma quantidade conhecida de energia elétrica é fornecida ao sistema. O valor desta constante determinada eletricamente pode ser modificado por erros sistemáticos inerentes a este procedimento, pois o padrão de fluxo de calor da calibração elétrica não é semelhante ao obtido pelo processo de mistura. Assim, faz-se necessária a calibração química, que foi realizada neste trabalho através de experimentos de diluição de soluções de sacarose, conforme procedimento encontrado na literatura (26).

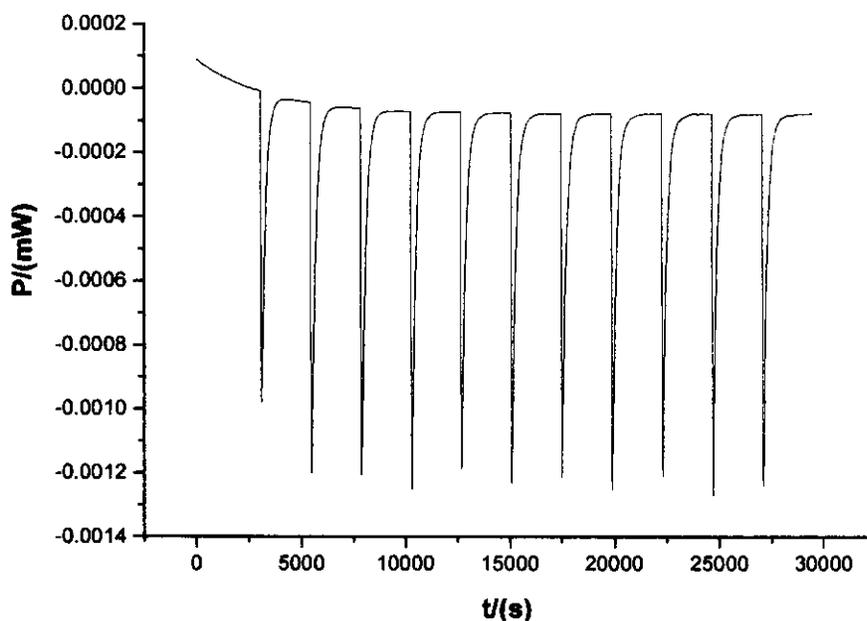


Figura 3.4. Gráfico da potência em função do tempo, obtido em um experimento de titulação. Diluição de uma solução de PEO. Concentração inicial 7,81% m/m, concentração final 1,34% m/m

3.2.D. Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz

As medidas de espalhamento dinâmico de luz foram feitas no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em colaboração com o grupo da professora Nádyá P. da Silveira, utilizando-se um equipamento Brookhaven. A figura 3.5 representa um diagrama deste espectrofotômetro: Os itens são:

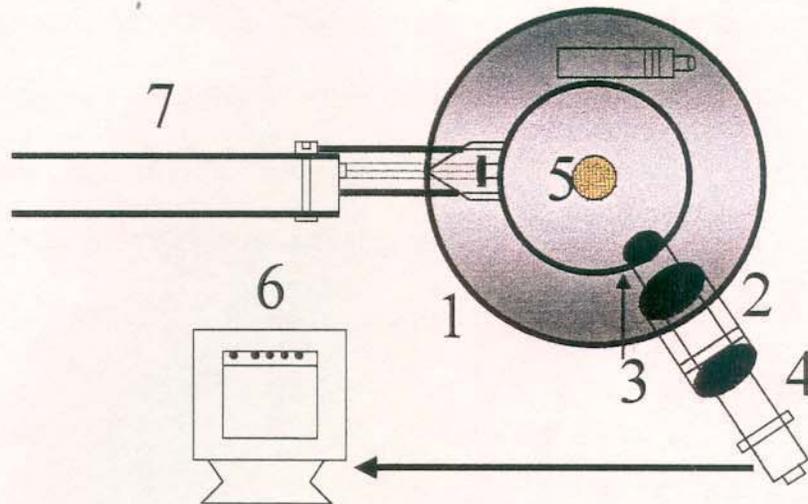


Figura 3.5. Diagrama do Equipamento de Espalhamento Dinâmico de Luz

1-Goniômetro BI-200SM / Brookhaven Instruments Corporation, versão 2.0 de 2,0 metros e montado sobre uma plataforma circular, acoplado a um motor que permite a seleção automática de ângulos.

2-Sistema ótico de detecção consistindo de fendas e lentes colimadoras para coletar a luz incidente sobre a amostra e dirigir a luz espalhada ao sistema de detecção.

3-Polarizador de luz

4-Fotomultiplicadora (Tipo PMT: EMI 9863/350b04) ligada a um sistema discriminador e amplificador do sinal.

5-Porta — amostra apropriado para as cubetas óticas, que está centrado em uma cuba ótica contendo decalina.

6-Software para armazenagem e tratamento dos dados de forma apropriada.

7-Laser He-Ne (SP127-35) emitindo luz a 633nm, com uma potência de 15 mW.

O computador possui um processador analógico multicanal, ou correlador, modelo BI9000AT utilizado para a obtenção das funções de correlação temporal. Possui ainda rotinas computacionais capazes de analisar as funções de correlação temporal a partir de alguns modelos analíticos estabelecidos (Software denominado BI-ISD que contém um programa baseado em cumulantes(BI-PCS), um programa para análise exponencial múltipla (NNLS), bem como uma versão simplificada do programa CONTIN (27). Para analisar os dados, o laboratório ainda dispunha da versão completa do CONTIN, devidamente adaptada (28).

A presença de poeira nas amostras a serem estudadas interfere seriamente nas medidas, motivo pelo qual tanto as cubetas quanto as soluções sofreram tratamentos visando a remoção de partículas sólidas. As cubetas foram limpas com o auxílio de uma fonte de acetona (29) que produz esguichos no seu interior por aproximadamente 30 minutos. As soluções foram filtradas diretamente para células de espalhamento através de filtros Millipore (membrana FG (fluoropore), porosidade $0,22\mu$ (13 mm de diâmetro, hidrofóbico). Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente de 25°C .

A técnica de espalhamento dinâmico de luz consiste na medida da distribuição da frequência da luz espalhada por partículas presentes em solução e são expressas por funções de correlações (FCTs). Em sistemas complexos (mais de uma unidade espalhadora) as FCTs são na realidade uma sobreposição de funções exponenciais, fazendo assim com que tenhamos de tratar os dados para se obter os parâmetros desejados, que são o coeficiente de difusão médio e a taxa de relaxação Γ . Uma forma de análise das funções de correlação é a inversão da integral de Laplace. Neste método (amostragem exponencial), tentativas de valores próprios da transformada de Laplace inversa são selecionadas de

acordo com certas aproximações, e então variados para se obter a melhor aproximação para a solução.

3.2.E. Medidas de Tensão Superficial (γ)

As medidas de tensão superficial foram feitas utilizando-se um tensiômetro automático da KSV Instruments, modelo KSV Sigma 701, e empregando-se o método da placa de Wilhelmy. A temperatura do sistema foi controlada através de um banho modelo Thermomix® UB acoplado ao tensiômetro. O valor da tensão superficial da água medida por este equipamento foi de $72,0 \text{ mN m}^{-1}$ que está de acordo com o valor aceito na literatura ($72,13 \text{ mN m}^{-1}$) (30). Os experimentos seguiram a seguinte metodologia: Inicialmente é feita a medida da tensão interfacial de uma solução de PEO 7,82% m/m preparada 24 horas antes. A seguir, a solução é mantida sob agitação e a ela são adicionadas pequenas quantidades de sal/dextrana (0,3 g). Após cada adição aguardou-se trinta minutos para a completa dissolução e iniciou-se novamente a medida de tensão superficial. Nos experimentos em que os eletrólitos foram adicionados, verificou-se inicialmente uma variação sistemática nos valores de γ atribuída à presença de quantidades pequenas de impurezas orgânicas capazes de baixar a tensão superficial. Procedíamos então à limpeza da superfície, que era realizada pela imersão consecutiva da placa na solução e pela sua posterior flambagem para queima das substâncias adsorvidas. Geralmente, após repetir este procedimento de flambagem por 10 vezes, obtinha-se um valor de tensão superficial constante. Entretanto, no caso da adição da dextrana, mesmo depois de repetir mais de 30 vezes o procedimento de limpeza da superfície, não se obtinha um valor constante da tensão. Este comportamento foi atribuído ao fato de a

solução dextrana+PEO ainda não se encontrar em equilíbrio. Os valores de tensão superficial selecionados para serem apresentados neste trabalho foram obtidos da seguinte maneira: à medida que se procedia à limpeza da superfície, a tensão superficial diminuía, e nos intervalos onde começava a ocorrer uma significativa redução nesta variação (10 a 20% das variações iniciais) selecionava-se um valor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises is, the more different kinds of things it relates, and the more extended is its area of applicability. Therefore, the deep impression which classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content concerning which I am convinced that, within the framework of the applicability of its basic concepts, it will never be overthrown.

Albert Einstein

4.1.Sistemas Aquosos Bifásicos (SABs)

Como foi enfatizado na introdução, existe atualmente, além de um grande número de compostos que formam sistemas aquosos bifásicos, ainda novas combinações que estão sendo descobertas e aplicadas a processos de separação, o que nos levou a fazer uma seleção dos sistemas com os quais iríamos trabalhar. A escolha dos polímeros deveu-se ao fato de serem os mais estudados e utilizados nas aplicações dos SABs. Os sais foram

selecionados pelas suas diferentes capacidades de indução à formação dos sistemas aquosos bifásicos, sendo necessária uma menor quantidade de substância de Na_2SO_4 do que Li_2SO_4 para formarem-se duas fases, ao passo que o NaCl é incapaz de induzir o processo de separação de fases. A abordagem escolhida por nós neste estudo baseou-se no conceito de fase.

O que define uma fase são suas variáveis termodinâmicas intensivas. Assim sendo, em um sistema aquoso bifásico existem para cada propriedade intensiva dois valores, um para cada fase. Porém, enquanto o sistema se encontra homogêneo, suas funções termodinâmicas intensivas possuem um único valor, que necessariamente se modifica (para se transformar nos valores presentes em cada fase) à medida que o sistema homogêneo caminha para a formação de duas fases. O princípio deste trabalho é acompanhar a variação de algumas propriedades do sistema — as quais ocorrem à medida que sua composição é alterada — visando o entendimento de processos que possam estar ocorrendo e causando a formação das duas fases. As propriedades escolhidas foram: entalpia; medida como entalpia de solução de todos os componentes formadores dos SABs, com exceção da água; e como entalpia de diluição do PEO em diferentes “solventes” (água, soluções aquosas dos sais e da dextrana), raio hidrodinâmico (calculado a partir do coeficiente de difusão) das moléculas de PEO presentes em soluções aquosas dos sais, estando os eletrólitos em diferentes concentrações e tensão superficial de uma solução de PEO contendo diferentes concentrações de sais ou dextrana. O acompanhamento da variação destas propriedades forneceu dados relevantes para o entendimento dos fatores responsáveis pela formação dos SABs.

4.1.A. Medidas de Entalpia de Solução

A propriedade termodinâmica que reflete as energias de interações entálpicas de um determinado soluto com a sua vizinhança é a entalpia molar parcial deste soluto. Por definição, a entalpia molar parcial de um componente B é a taxa de variação da entalpia do sistema por δn_B , onde δn_B representa uma quantidade de substância infinitamente pequena do componente B adicionada ao sistema, sendo mantidas constantes a temperatura, a pressão e a quantidade de substância dos demais componentes. A concentração do sistema não é alterada, pois a quantidade do componente B adicionada é muito pequena (rigorosamente falando, infinitamente pequena). Matematicamente teríamos:

$$H_B = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{T,P,n_A} \quad (4.1)$$

H é a entalpia da solução e n_B é a quantidade de substância do componente B

Entretanto entalpias molares parciais absolutas, H_B , não podem ser medidas, pois experimentalmente obtemos apenas diferenças de entalpias entre estados termodinâmicos específicos. O que medimos é, por exemplo, a entalpia de solução diferencial de um dado componente, que por sua vez está relacionada com as entalpias molares parciais deste componente em dois estados específicos: quando em solução e no estado puro (ver equação A.11, apêndice A). A entalpia de solução diferencial é a variação de entalpia associada ao processo de dissolução de uma quantidade infinitamente pequena de um soluto sólido, em um solvente, mantendo-se constantes as demais variáveis termodinâmicas intensivas. Na prática não é possível dissolver quantidades infinitamente pequenas de um soluto; assim, precisamos determinar que quantidade de substância de

um determinado componente produz valores diferenciais. Estas quantidades foram obtidas por dois procedimentos (31,32). O primeiro consistia na dissolução de diferentes massas de substância, começando com maiores quantidades (1500 mg) e diminuindo a cada nova quebra, até que o valor obtido da entalpia de solução se aproximasse assintoticamente de um valor constante. Então eram escolhidas as quantidades de substância que produziam estes valores de entalpia de solução constantes. Este procedimento baseia-se na definição formal de entalpia de solução diferencial (que é uma derivada)

$$\Delta_{\text{sol}}H = \lim_{\Delta n \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta n} \quad (4.2)$$

onde $\Delta_{\text{sol}}H$ é a entalpia de solução diferencial e ΔH é a variação de entalpia na dissolução de Δn moles do soluto.

O segundo procedimento era a obtenção da curva de entalpia de solução integral (somando-se os calores de cada experimento de adição) em toda a faixa de concentração estudada, e a sua posterior derivação (método Savitzky-Golay). A curva da derivada era então comparada com a curva obtida experimentalmente (ponto a ponto). A figura 4.1 mostra um típico resultado deste teste. Com os resultados dos testes descritos acima, isto é, equivalência entre os pontos experimentais e aqueles obtidos por derivação, ficou claro que a medida realizada neste estudo é uma propriedade termodinâmica diferencial, e será denominada daqui por diante como entalpia de solução diferencial e representada pelo símbolo $\Delta_{\text{sol}}H$ (B). Como já ressaltado anteriormente, ela é a diferença entre a entalpia molar parcial do componente B em solução e a entalpia molar deste componente puro no

estado sólido, isto é, expressa as diferentes interações do soluto B em solução e quando puro e neste estado físico.

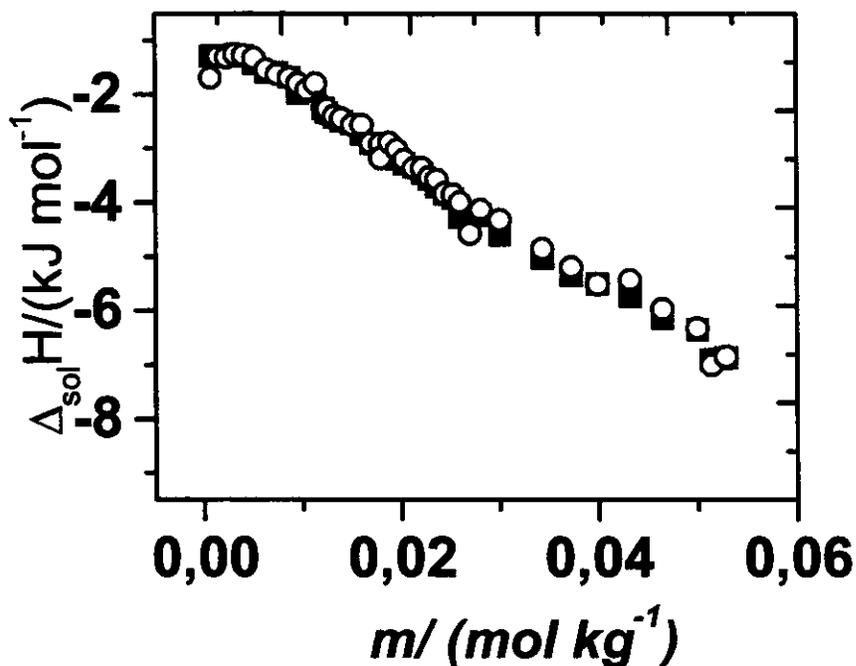


Figura 4.1. Entalpia de solução diferencial do Na_2SO_4 em H_2O . (■) Obtido em cada experimento de quebra (○) Obtido a partir da derivação da curva de entalpia de solução integral.

Uma outra forma de analisar o termo $\Delta_{sol}H$ é imaginarmos que seu valor é o resultado de quatro processos que ocorrem em nível molecular. O primeiro seria a energia necessária para separar as partículas (moléculas ou íons) do soluto (puro) a ser dissolvido, $\Delta_{A-A}^{\circ}H$. O segundo termo estaria associado à energia de abertura de uma cavidade no solvente para que a molécula do soluto pudesse alojar-se, $\Delta_{A-A}H$, enquanto que o terceiro termo, $\Delta_{A-S}H$, estaria relacionado à energia de interação das partículas do soluto com as moléculas do solvente; e finalmente, o quarto termo seria a interação soluto-soluto no interior da solução, $\Delta_{S-S}H$. Os dois primeiros processos ocorrem com absorção de energia da vizinhança, enquanto o terceiro termo se dá sempre com a liberação de energia do

sistema; porém o último termo pode ser endotérmico ou exotérmico. A interação de solutos em uma solução pode liberar ou absorver energia da vizinhança porque não se trata apenas da interação das partículas (moléculas ou íons) isoladas e presentes num meio contínuo de rigidez dielétrica diferente da do vácuo. É na realidade a interação de espécies solvatadas que em suas primeiras camadas de solvatação possuem moléculas do solvente orientadas cuja a aproximação produz variações de energia relacionadas à interação das partículas propriamente ditas, também à interação das moléculas de água de solvatação e ainda a possíveis processos de desidratação causados pela aproximação das moléculas ou íons. Matematicamente ficaria:

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{S}^{\circ}\text{-S}^{\circ}}H + \Delta_{\text{A-A}}H + \Delta_{\text{A-S}}H + \Delta_{\text{S-S}}H \quad (4.3)$$

A figura 4.2 apresenta os valores da entalpia de solução diferencial em função da concentração em mol kg⁻¹ (mol de monômeros) medida para o PEO 3350, para a dextrana em H₂O, e para a dextrana em uma solução de PEO 7,82 % (m/m). A escolha de expressar a concentração em mol de monômeros se deve à consideração de que são os monômeros e as moléculas de água as unidades que interagem.

O processo de dissolução de macromoléculas é geralmente mais lento do que o de dissolução de moléculas menores, um fator que pode prejudicar as medidas calorimétricas, pois podemos considerar o tempo de finalização do experimento (ver apêndice B) inferior ao tempo de dissolução, ou, em outras palavras, estaríamos medindo a diferença de entalpia para um processo ainda inacabado. A figura 4.3 apresenta uma curva normalmente obtida na dissolução de PEO e dextrana.

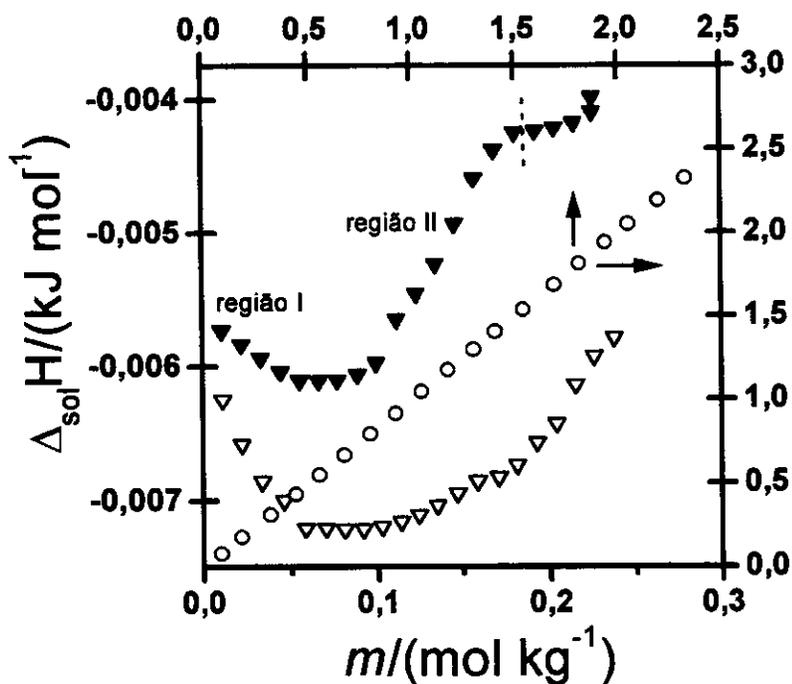


Figura 4.2. Entalpia de solução diferencial do PEO 3350 em H₂O (o), dextrana em H₂O (∇), e dextrana em uma solução de PEO 7.82% m/m (▼). Mol de monômeros, devido à consideração dos monômeros como espécies participantes das interações. As linhas tracejadas indicam transição para região de duas fases.

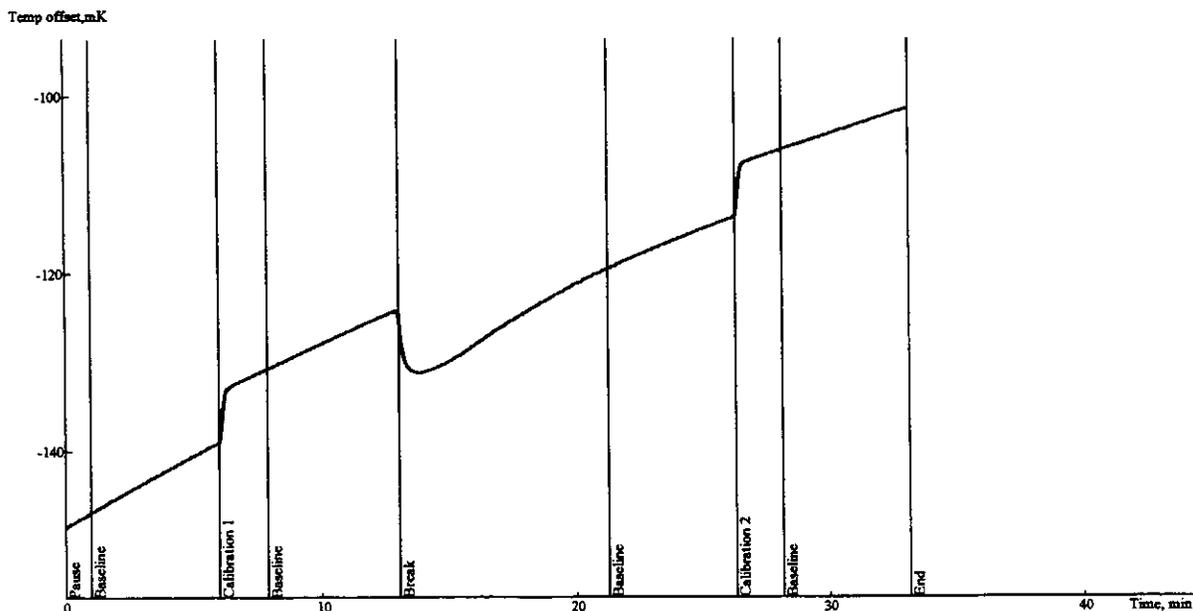


Figura 4.3. Gráfico da diferença de temperatura em função do tempo para o processo de dissolução do PEO em água, obtido num calorímetro de solução de precisão, pela técnica de quebra de ampola. T=25°C

Antes de cada quebra de ampola ou calibração elétrica, o sistema encontra-se trocando energia com a vizinhança numa taxa que permite que a variação de temperatura seja ajustada a uma função exponencial, com desvio padrão sempre igual ou inferior a 5×10^{-6} K. A dissolução provoca uma abrupta variação de temperatura (não ajustável a uma exponencial), e à medida que o tempo transcorre a variação de temperatura se aproxima novamente do comportamento exponencial citado anteriormente. Nosso critério para o fim do processo de dissolução foi o primeiro momento em que a curva de variação da temperatura se ajusta novamente a uma exponencial, com um desvio padrão inferior a 10×10^{-6} K (valor sugerido no manual do equipamento). Para os polímeros (PEO e dextrana) este tempo era em média de 7 minutos. Naturalmente o mesmo critério foi aplicado aos experimentos de dissolução dos sais, sendo porém o tempo necessário para a completa dissolução inferior ou igual a 1 minuto (figura 3.2)

Os valores de $\Delta_{\text{sol}}H$ são dependentes do estado de cristalinidade dos polímeros puros (expresso pelo termo $H_B^*(p)$, apêndice A, equação A.11) (33), e como amostras distintas de polímeros geralmente apresentam diferentes frações cristalinas, torna-se necessário ter cuidado ao se comparar nossos dados com os da literatura. Malcolm e Rowlinson (34) mediram a entalpia de mistura para quatro amostras de PEO variando a massa molar de 300 a 5000 g mol^{-1} , sendo a temperatura dos experimentos igual a 83,3 °C. Os valores de $\Delta_{\text{mix}}H$ (experimentos de mistura em que os componentes se encontram líquidos) apresentados naquele trabalho foram sempre negativos, enquanto nossos valores de entalpia de solução foram sempre endotérmicos. Isto não é contraditório desde que seja lembrado que nos experimentos de solução existe um termo energético positivo, associado à fusão da amostra de polímero. Maron e Filisko (33), subtraindo da entalpia de solução do PEO em diferentes solventes orgânicos (CHCl_3 , CH_2Cl_2) o valor da entalpia de mistura —

este sendo calculado a partir do parâmetro entálpico de interação polímero-solvente (obtido através de experimentos de diluição) — foram capazes de estimar a entalpia de fusão dos polímeros como sendo igual a $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor este suficiente para, quando somado aos valores de entalpia de mistura, fornecerem resultados de entalpia de solução positivos.

Estes mesmos autores, realizando estudos sobre o processo de dissolução de amostras de PEO 6000 g mol^{-1} , numa faixa de concentração semelhante à apresentada neste estudo, obtiveram resultados na mesma ordem de energia obtida por nós (0 a $2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Comparação direta entre os nossos valores e os desse trabalho não é possível devido à dependência da entalpia de solução com a massa molar do polímero (como será mostrado mais tarde pelos nossos resultados), e também, como já comentado anteriormente, do grau de cristalinidade da amostra dissolvida.

É também interessante notar o aumento linear da entalpia de solução diferencial em função da concentração dos monômeros, comportamento manifesto mesmo na faixa de concentração baixa, indicando assim haver interações entre as macromoléculas ainda que estando a solução em regime bem diluído. Objetivando alcançar concentrações em que as macromoléculas não mais interagissem (diluição infinita), realizamos experimentos de diluição de soluções de PEO. Os resultados são apresentados na figura 4.4.

As curvas de diluição (figura 4.4) demonstra claramente que mesmo em solução de concentração igual a $2.52 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ existem interações entre as moléculas de PEO. A tentativa de medir energia de interação nas soluções mais diluídas produziu valores que já se encontravam no limite de detecção do equipamento (1mJ), provocando assim um erro aleatório nos valores experimentais de entalpia de diluição (figura 4.4). Considerando-se que estas interações devam ser predominantemente do tipo dipolo-dipolo e que estas interações são de curto alcance, fica difícil explicar estas variações de energia em

concentrações tão baixas. Uma hipótese possível seria as moléculas de PEO apresentarem uma forte (em termos de número de moléculas orientadas) capacidade de estruturação das moléculas de água ao seu redor formando uma extensa zona de solvatação e gerando assim uma “espécie” em solução, que apresentaria um raio hidrodinâmico bem maior do que o de uma molécula de PEO. Nestes termos, o que estaríamos medindo na verdade seria a energia de interação entre estas estruturas (PEO+H₂O estruturada) que estão presentes em solução. Kjellander e Florin (35), realizando estudos teóricos de soluções aquosas de PEO, interpretaram o fenômeno de separação de fase à medida que a solução é aquecida em termos de um aumento espacial de uma zona de maior estruturação das moléculas de água, levando a um decréscimo na entropia do sistema e conseqüentemente à instabilidade termodinâmica da solução.

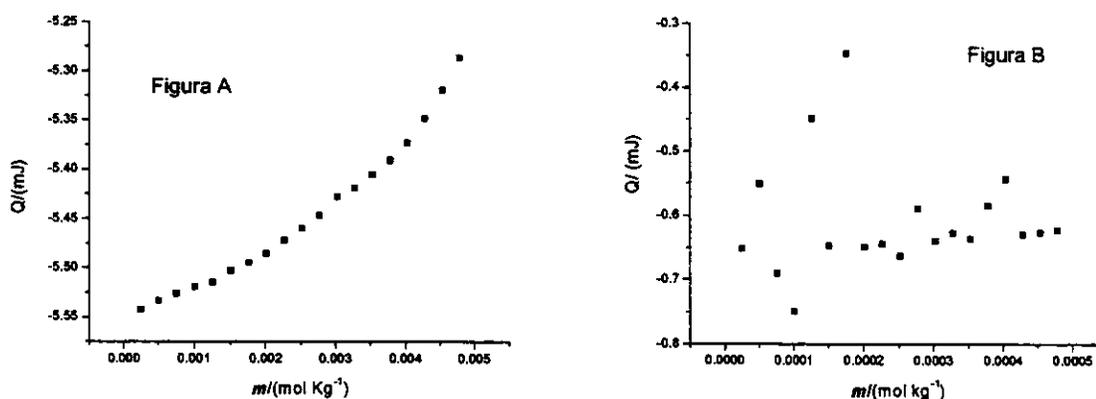


Figura 4.4. Gráficos de calores de diluição de soluções de PEO 3350 em função da concentração final das soluções de PEO. (A) concentração inicial igual a 1% m/m e (B) concentração inicial igual 0.1% m/m.

Na figura 4.5 apresentamos os dados de $\Delta_{sol}H$ para os PEO(s) de massa molar nominal 10.000 g mol⁻¹ e 35.000 g mol⁻¹ (juntamente com os dados do PEO 3350).

Semelhantemente aos resultados do PEO 3350, os valores da entalpia de solução diferencial tornam-se mais positivos à medida que a concentração das macromoléculas aumenta, indicando haver uma interação entálpica desfavorável termodinamicamente.

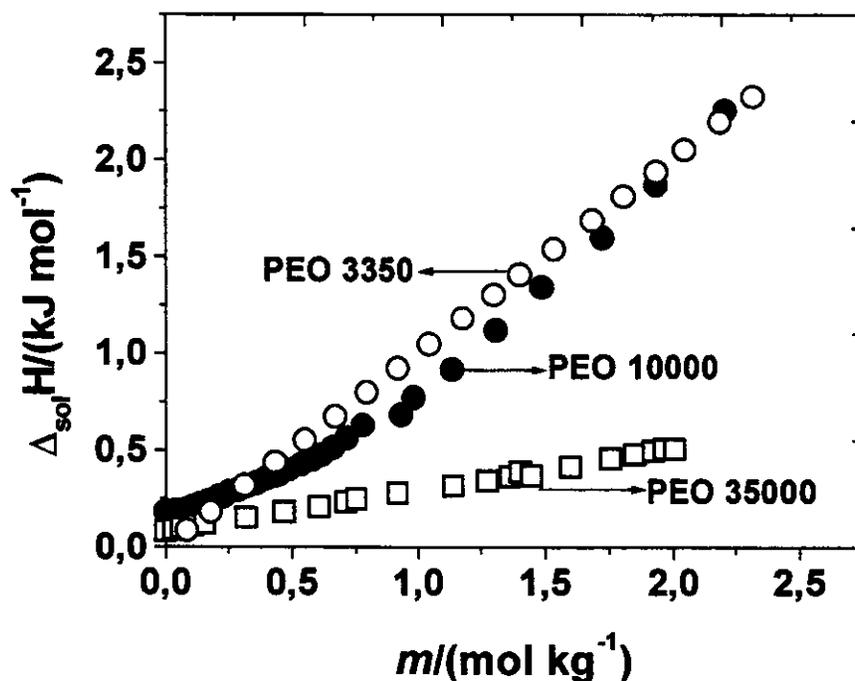


Figura 4.5. Entalpia de solução diferencial dos PEO(s) em água. 3350 (o), 10000 (●) e 35000 (□). Mol de monômeros.

Importante observar que estes valores decrescem à medida que a massa molar do polímero aumenta. O balanço energético entre a entalpia de fusão mais a energia de abertura de cavidade, que são endotérmicos, e a solvatação das macromoléculas, que é exotérmico, depende pouco da influência da massa molar dos polímeros, visto que a entalpia de solução quando a concentração tende a zero (menor interação entre as macromoléculas) fornece valores próximos para os três polímeros. Entretanto, a diferença

entre os valores de $\Delta_{sol}H$ dos dois polímeros menores (3350 e 10000) e o PEO 35000 começa a acentuar-se à medida que a concentração aumenta, indicando assim uma influência predominante da interação entre as macromoléculas nesta diferença de entalpia de solução.

Para entendermos esta dependência da interação com a massa molar do polímero, precisamos discutir brevemente algumas idéias básicas a respeito de soluções de polímero. Em particular esta discussão irá focar as diferenças entre o regime diluído e o concentrado. Quando a concentração de uma solução de moléculas de polímero se aproxima de zero, existe sempre um grande número de camadas de solventes separando as macromoléculas. Esta descrição também se aplica enquanto a solução estiver em concentrações denominadas diluídas. Entretanto devemos observar que se a massa molar do polímero se torna cada vez maior, o volume ocupado por cada molécula também aumenta, e a faixa de concentração em que teremos as moléculas bem separadas irá tender a concentrações cada vez menores. Assim, se o regime de concentração é diluído ou concentrado, dependerá não somente da concentração do polímero, mas também da sua massa molar. Quando os volumes ocupados por cada macromolécula começam a sobrepor-se, devido ao aumento de concentração, as cadeias poliméricas começam a entrelaçar-se e a solução começa a passar de uma coleção de macromoléculas individuais para uma estrutura tridimensional semelhante a uma rede (figura 4.6).

Existem várias maneiras diferentes de fazer o cálculo da concentração em que a solução se torna concentrada, C^* , mas todas fornecem resultados semelhantes (36). Cabane e Duplessix (37), através de experimentos de espalhamento de luz, obtiveram o raio de giro de moléculas de PEO, dados com os quais conseguiram calcular o valor de C^* para poli(óxido de etileno) de diferentes massas molares. Especificamente para os

polímeros utilizados neste estudo, os resultados foram: 18,0% (m/m) para o PEO 3350 (m/m), 9,0% para o PEO 10000, e 0,8%(m/m) para o PEO 35000. Lembrando que a concentração máxima para todas as soluções de PEO foi de 7,82% (m/m), fica evidente que as soluções contendo PEO(s) 3350 e 10000 estão em regime diluído, enquanto a solução de PEO 35000 está em regime concentrado em praticamente toda a faixa de concentração. Em soluções diluídas, a interação molecular entre as cadeias poliméricas é função de um parâmetro geométrico denominado distância cauda — cauda e representado pela letra R_p (figura 4.6). Mas em soluções concentradas o parâmetro geométrico que melhor expressa as interações moleculares é a distância média entre os monômeros na rede tridimensional formada pelo enlaçamento das cadeias poliméricas, ξ (figura 4.6) (38). A dependência de R_p em relação à variação da concentração é maior do que a de ξ , produzindo uma maior interação entre as macromoléculas quando a solução se encontra em regime diluído.

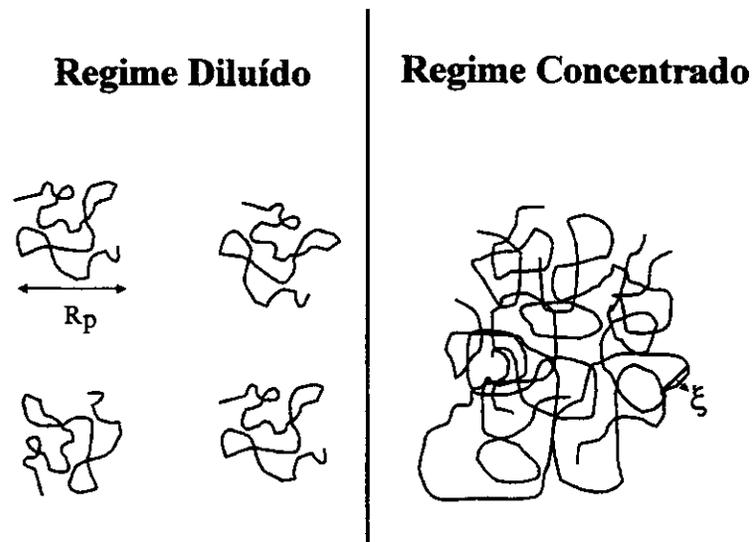


Figura 4.6. Representação dos regimes diluído (PEO 3350 e 10000) e concentrado (35000) presentes em soluções de polímeros.

No caso da dextrana, são escassos os dados de variação de entalpia encontrados na literatura. Para medidas de entalpia de solução diferencial nós não temos conhecimento de relatos; entretanto, experimentos de diluição (21) forneceram valores de variação de entalpia para a dextrana bem inferiores aos do PEO, estando neste aspecto em concordância com os nossos resultados. Podemos entender este menor valor de $\Delta_{sol}H$ da dextrana se considerarmos que todos os processos expressos pela equação 4.3, para a dissolução da dextrana, são em essência termos energéticos associados à quebra e formação de ligações de hidrogênio, seja de grupos OH pertencentes ao monômero da dextrana (d-glicose), seja de grupos OH pertencentes às moléculas de H_2O , sendo assim energeticamente semelhantes.

Diferentemente do PEO, a curva da dextrana apresenta um comportamento não linear. É clara a existência de duas regiões na curva (figura 4.2). Em baixas concentrações a entalpia de solução diferencial fica cada vez mais exotérmica, alcança uma região em que fica aproximadamente constante, para que próximo a $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ ela aumente, permanecendo, entretanto, negativa em toda a faixa de concentração. Argumentos termodinâmicos (39) sugerem que soluções contendo polissacarídeos lineares obtêm a minimização da energia livre via a existência, em equilíbrio, de duas populações de macromoléculas, uma possuindo desordem conformacional (tendendo a uma estrutura de novelo), e a outra conservando uma estrutura bem definida de hélice (maior ordem). Entalpicamente a existência de moléculas na forma de hélice é mais favorável (menor energia), mas as moléculas com maior desordem local fornecem uma maior variação de entropia do sistema. Naturalmente, a fração de moléculas existentes em cada estado é função da temperatura, pressão e composição do sistema. A transição “novelo — hélice” possui um forte caráter cooperativo (40), e geralmente, com o aumento da concentração

polimérica, e conseqüentemente da interação entre as macromoléculas, a forma de hélice é favorecida.

Assim, na faixa de concentração em que a $\Delta_{\text{sol}}H$ fica cada vez mais negativa (região I), temos termos energéticos de interação entre as moléculas de dextrana (que são endotérmico, ver a região II da figura 4.2) e termos que refletem a transição de uma fração de moléculas do estado desordenado para a conformação de hélice (exotérmico). O resultado deste balanço energético é sempre exotérmico. Entretanto, a uma certa composição ($0,1 \text{ mol kg}^{-1}$) a minimização da entalpia obtida com a estruturação de moléculas de dextrana na forma de hélice não consegue compensar a perda de entropia do sistema com esta ordenação. A partir desta concentração existe apenas a interação entre moléculas de dextrana .

Com a presença do poli(óxido de etileno), a curva da entalpia de solução diferencial torna-se menos exotérmica, sendo a inclinação da curva para a região I menor do que a apresentada para a mesma região quando em água pura, indicando assim uma maior interação entre as moléculas de dextrana e/ou uma menor fração de moléculas sendo convertidas para a forma de hélice. Outro fato que demonstra a existência de uma maior interação entre as moléculas de dextrana, quando em presença do PEO, é a maior inclinação da curva na região II quando comparada com a inclinação em H_2O pura. O aumento da entalpia cessa ao ocorrer a separação de fase, o que resulta da segregação mútua entre os dois polímeros quando ocorre a formação do sistema bifásico.

Fica claro, a partir dos resultados apresentados na figura 4.2, que os processos de separação de fase e de dissolução produzem variações de entalpia muito pequenas, demonstrando assim que é o aumento de entropia que os está promovendo. Esta proposição está de acordo com os modelos que se encontram na literatura, como, por

exemplo, aquele baseado no princípio do volume excluído efetivo (41). De acordo com esta teoria, considera-se que qualquer ponto em uma linha binodal de um sistema ternário composto pelos componentes i - j - H_2O pode ser tido como um sistema saturado das espécies “ i ” numa solução aquosa das espécies “ j ”, o mesmo raciocínio aplica-se, só que considerando-se que as espécies “ j ” são o componente saturante numa solução aquosa de “ i ”, e que este estado de saturação pode ser representado por um parâmetro de exclusão volumétrica efetivo (parâmetro este baseado apenas em considerações de estatística geométrica, assim subestimando termos de interação entálpica) que pode ser determinado por ajuste aos pontos experimentais de algumas linhas binodais de sistemas já conhecidos e posteriormente utilizados para reproduzir curvas binodais para outros sistemas.

No caso dos sais inorgânicos, os resultados de entalpia de solução diferencial numa solução de PEO 7,82% (m/m) são apresentados na figura 4.7. A presença de carga elétrica e conseqüentemente de interações eletrostáticas (longo alcance) torna o valor da energia associada ao processo de dissolução dos sais, na presença do PEO, bem superior ao observado para o mesmo processo da dextrana (ver figura 4.2). Além disto, a curva de $\Delta_{sol}H$ dos eletrólitos mostra-se sensível ao processo de separação de fase, ocorrendo, na concentração em que o sistema se separa em duas fases (e detectada em experimentos separados de titulação turbidimétrica) uma nítida mudança de inclinação. Esta variação ocorre porque no momento em que o sistema separa fase, o eletrólito dissolvido passa a sentir um ambiente distinto daquele do sistema homogêneo. No sistema bifásico os íons estão percebendo um ambiente de uma solução de sal mais concentrada, sem praticamente nenhum polímero. Já para o NaCl, que não é capaz de induzir a separação de fase, a curva de entalpia de solução diferencial decresceu monotonicamente.

Para os sulfatos de lítio e sódio a formação das duas fases implicou num aumento da entalpia do sistema, que do ponto de vista termodinâmico seria desfavorável entalpicamente. Novamente, o fenômeno de formação das duas fases para os eletrólitos, semelhante ao da dextrana, é um processo que ocorre com o aumento da entropia do sistema. Mas a barreira entálpica que o sistema deve superar para separar fase é pronunciadamente maior no caso dos SAB(s) induzidos pelos sais.

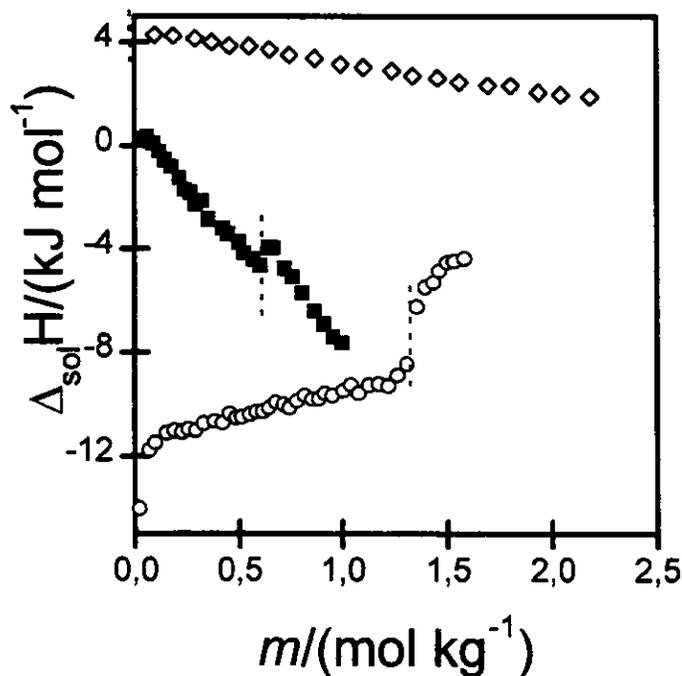


Figura 4.7. Entalpia de solução diferencial dos sais em uma solução de PEO 3350 de concentração 7,82% (m/m): (\blacksquare) Na_2SO_4 , (\circ) Li_2SO_4 , (\diamond) NaCl . A linha tracejada indica transição para região de duas fases. $T=25^\circ\text{C}$

Entretanto, devemos observar que o parâmetro $\Delta_{sol}H$ dos sais e da dextrana numa solução de PEO contém termos de interação dos íons ou monômeros com as moléculas da H_2O , como também com as moléculas do poli(óxido de etileno). Para podermos examinar

as energias devidas principalmente às interações com as moléculas do PEO, devemos subtrair a entalpia de solução diferencial do sal (ou dextrana) na solução de PEO daquela entalpia de solução diferencial do sal/dextrana em H₂O. O resultado desta diferença é denominado entalpia de transferência, $\Delta_t H$. Para esclarecer melhor o significado físico-químico da entalpia de transferência consideremos o seguinte experimento idealizado. Imagine que um mol de um soluto B qualquer esteja dissolvido em uma quantidade muito grande de água (rigorosamente falando, infinita), e que nesta solução aquosa, as moléculas(íons) de B estão interagindo com as moléculas de água. Suponha agora que sejam deslocadas as partículas de B desta solução aquosa para o interior de uma grande quantidade de solução de PEO. A presença de B provocará na solução do PEO o surgimento de novas interações, por exemplo, componente B com água e com as moléculas do PEO. $\Delta_t H$ refletirá a diferença de todos estes termos. Ora, postulando que a interação de B com a água presente na solução de PEO é similar à interação de B na água pura, a entalpia de transferência expressa uma interação entre o PEO e o soluto B. A ênfase dada à expressão “grande quantidade” justifica-se pela necessidade fundamental de que a transferência de B não deve modificar o estado termodinâmico das fases participantes no processo. Este parâmetro é muito utilizado para analisar processos de partição (42,43), pois sua dependência (variação) com a composição das fases e com a temperatura é maior do que a mesma dependência da energia livre de transferência.

As entalpias de transferência diferencial dos sais e da dextrana, a partir da água para uma solução de PEO, em função da concentração do componente transferido, são apresentadas na figura 4.8.

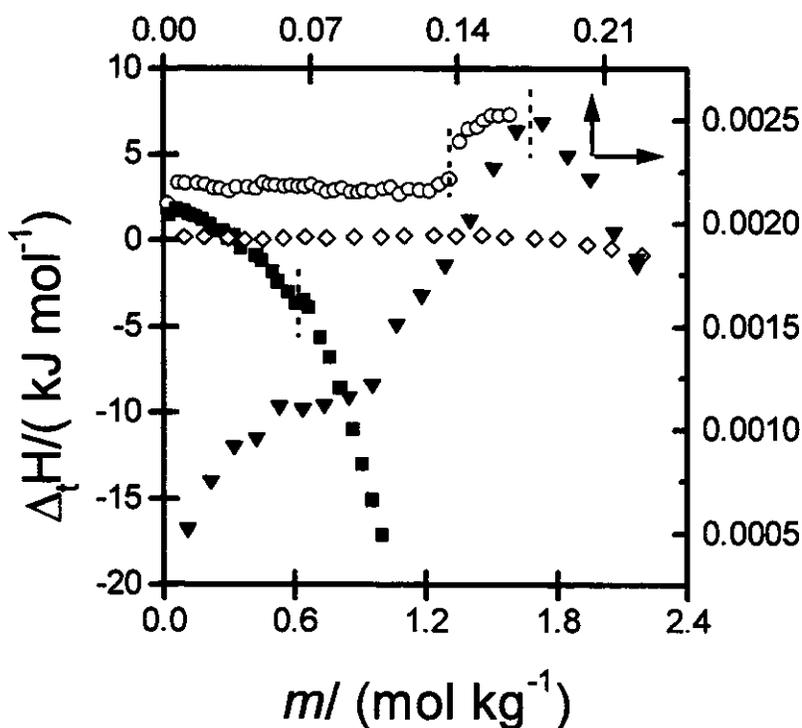


Figura 4.8. Entalpia de transferência diferencial dos sais e da dextrana(mol de monômero), da água para uma solução de PEO 3350 7.82% (m/m): (■) Na_2SO_4 , (○) Li_2SO_4 , (◇) NaCl , (▼) dextrana. As linhas tracejadas indicam transições para regiões de duas fases.

A partir da figura 4.8 fica evidente que existe uma diferença entre os eletrólitos capazes de induzir a separação de fase, Li_2SO_4 e Na_2SO_4 , e o NaCl , que não possui esta capacidade. Os sais de sulfato apresentaram em toda a faixa de concentração uma entalpia de transferência diferente de zero, ao passo que o NaCl apresentou valores de $\Delta_t H$ muito pequenos ($0,2 \text{ kJ mol}^{-1}$). Assim, a dissolução de cloreto de sódio em água ou em uma solução de PEO resulta praticamente nos mesmos tipos de interações entálpicas, apontando para o fato de que os íons Na^+ e Cl^- possuem a mesma estrutura de solvatação nestes dois sistemas. Evidentemente existem diferenças entre uma solução aquosa de PEO e água pura em relação a inúmeras propriedades termodinâmicas (densidade, volume

molar, etc). Mas o que os resultados da $\Delta_t H$ do cloreto de sódio elucidam é que existem micro-regiões em uma solução aquosa de PEO que reproduzem os ambientes presentes em água pura. Estas micro-regiões devem estar localizadas distante da superfície das moléculas de PEO, visto que nas proximidades destas macromoléculas devem existir moléculas de água, energética e estruturalmente distintas daquelas presentes em água pura. Assim, podemos propor que o NaCl pouco interage com o PEO.

No caso do sal de lítio, o $\Delta_t H$ é positivo e constante até a separação de fase ocorrer, ficando o seu valor próximo a 3 kJ mol^{-1} antes da separação, e subindo abruptamente para 7 kJ mol^{-1} após a formação das duas fases. Para o Na_2SO_4 , este parâmetro termodinâmico de transferência começa com um valor positivo; e à medida que a concentração aumenta, ele se torna cada vez menor, até que, em concentrações superiores a $0,3 \text{ mol kg}^{-1}$, ele se torna negativo. Os comportamentos descritos acima para os dois sais possuem diferenças fundamentais. Como eles possuem o mesmo ânion, este fato pode ser atribuído a princípio a dois fatores: interações do polímero com os diferentes cátions, Li^+ e Na^+ , e uma possível modificação da interação cátion-ânion devido à presença do polímero. A interação de cátions com o PEO é reconhecida na literatura. O metanol anidro é um não-solvente a 25°C para poli(óxido de etileno) de massa molar alta (acima de 100000). Entretanto, a adição de uma pequena quantidade de KI (0,5%) torna o metanol um bom solvente para este polímero (44). A causa deste aumento de solubilidade ainda é uma questão em aberto, mas que pode estar relacionada a uma interação íon-PEO. Liu (45), utilizando RMN, confirmou a interação do iodeto de potássio com o PEO, em metanol, e conjuntamente com outros autores (46,47) sugeriu haver semelhança entre esta interação e a formação de complexo cátion e éter-coroa. Florin (48), realizando medidas de taxa de relaxação em RMN para os complexos com lítio-7, sódio-23 e césio-133 em água, confirmou a analogia entre o

complexo de cátion com o PEO e com éteres-coroa, enfatizando entretanto que o primeiro era mais fraco. Todos estes trabalhos enfocaram uma caracterização do complexo formado, sem contudo obterem um modelo quantitativo desta interação.

Em um estudo mais sistemático, Ono e co-autores (49) obtiveram um modelo quantitativo desta interação. Eles observaram um decréscimo na condutância equivalente aparente de soluções contendo sal, PEO e metanol, mantendo a concentração do sal constante e aumentando a do PEO, sendo este resultado atribuído a interações entre os cátions e o polímero, visto que este decréscimo na condutividade era bastante dependente da natureza do cátion, enquanto que para sais com o mesmo cátion e com diferentes ânions o decréscimo era praticamente igual. Com estes dados os autores calcularam a constante de ligação aparente, fazendo para isto algumas considerações. Entre as hipóteses levantadas podemos destacar: ao longo da cadeia do PEO os íons interagem com sítios específicos distribuídos a cada grupo de "X" unidades EO; para uma dada concentração de sal, a constante de ligação é praticamente invariável e independente da fração de sítios ocupados, e, finalmente, o potencial eletrostático que aparece na superfície da macromolécula não exerce um grande efeito sobre a mobilidade dos íons. Eles não apenas conseguiram um excelente ajuste da curva experimental com o modelo como também a obtenção de parâmetros que indicaram a seguinte ordem de interação dos cátions com o polímero: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Rb}^+$. Estes autores continuaram os trabalhos (50, 51, 52) utilizando outras técnicas cujos resultados reforçaram este aspecto da interação dos cátions com a macromolécula. Porém, eles concluíram que tal interação envolvia tão somente o cátion e o PEO, sem levar em consideração o papel desempenhado pelos ânions. Estudos utilizando técnica de supressão de fluorescência (53), usando como supressores os ânions SCN^- e I^- , acompanharam a supressão da emissão do composto [1-

naftil-acetato de metila (NAAM)] e do composto [ácido 1-naftil-acético (NAA)] ligado à cadeia do PEO (PEON), ambos dissolvidos em metanol. Os sais NaI, KI, NaSCN e KSCN, produziram gráficos de Stern-Volmer lineares para a supressão do NAAM em metanol, mas os mesmos sais provocaram uma curva não linear para o gráfico de Stern-Volmer, para a supressão do composto PEON. Além disto, o valor de $\frac{I^0}{I}$ para estes sais foram consideravelmente maiores do que quando se empregaram os sais LiI e LiSCN. A maior eficiência na supressão dos sais de sódio e potássio, quando comparados aos sais de lítio, não se deve à presença do cátion porque nem NaCl nem KCl modificam a fluorescência da sonda, o que necessariamente reflete um aumento na concentração local do ânion nas vizinhanças do cromóforo fluorescente. Este aumento na concentração local do ânion deve ser promovido pela adsorção dos cátions ao longo da cadeia do PEON. Neste mesmo trabalho, dados de ultrafiltração confirmaram o mesmo modelo proposto a partir dos resultados da fluorescência.

Todos os estudos anteriores desenvolveram-se em metanol. Entretanto, sendo reconhecida na literatura em geral a importância do papel desempenhado pelo solvente nas interações em solução, se faz necessário pesquisar o efeito da troca de metanol por água. Estudos posteriores em soluções aquosas (54), destes mesmos autores, utilizando técnicas de ultrafiltração e eletrodo de íon seletivo (K^+ e Cl^-), forneceram resultados que demonstram que a concentração de K^+ e Cl^- livres em solução diminui com a presença do PEO, e que este decréscimo era maior para o cátion do que para o ânion. Confirma-se assim que qualquer interação entre o eletrólito e o PEO envolve tanto o cátion quanto o ânion.

Esta interação de cátions e o poli(óxido de etileno) se deve provavelmente à presença, ao longo da cadeia do polímero, de oxigênios portadores de pares de elétrons

livres, oferecendo assim sítios de coordenação para espécies receptoras de elétrons . Para que ocorra a interação dos íons com as unidades EO deverá haver primeiramente a retirada das moléculas de H₂O da camada de solvatação tanto das espécies carregadas quanto dos monômeros, sendo que estas etapas do processo ocorrerão apenas se houver absorção de energia por parte do sistema. Por outro lado, a aproximação das espécies desidratadas ocorrerá com a liberação de energia (interação atrativa/minimização da energia do sistema). Sendo assim, a ocorrência de uma entalpia de transferência diferencial positiva (parâmetro de interação íon/EO) indica a predominância energética do passo de desidratação. Esta poderia ser a explicação para o maior valor do $\Delta_t H$ do Li₂SO₄, pois, sendo a interação do cátion com as moléculas de H₂O predominantemente do tipo íon-dipolo(energia inversamente proporcional ao raio do íon na rede cristalina), o menor raio do íon Li⁺, quando comparado ao raio do Na⁺, levaria o primeiro a ter uma maior energia de hidratação. Outra possibilidade para o maior valor de $\Delta_t H$ do sulfato de lítio seria uma maior fração de íons Li⁺ interagindo com o PEO do que íons Na⁺, hipótese esta que estaria contrária aos resultados de Quina e colaboradores (54), que obtiveram uma maior interação do sódio em relação ao lítio. Porém, como eles estudaram sais contendo o ânion cloreto, possivelmente esta interação seja influenciada pelo ânion, o que justificaria a inversão de intensidade de interação, visto que o presente estudo se refere a sais de sulfato. Para determinarmos o que de fato está acontecendo, precisaremos obter a isoterma de interação de cada íon ao longo da cadeia polimérica. O valor constante da entalpia de transferência diferencial associada ao sal de lítio pode ser explicado se considerarmos que quando um soluto interage com uma macromolécula, esta interação pode ser acompanhada ou não de uma modificação estrutural da cadeia polimérica. Caso ocorra a mudança conformacional ainda poderemos ter dois tipos de processos: em um esta mudança provoca um aumento

da intensidade de interação (efeito cooperativo); e em outro, provoca sua diminuição (interação não cooperativa). Nos dois casos a energia envolvida no processo tem uma forte dependência da concentração do ligante. Provavelmente a interação do cátion Li^+ com a macromolécula ocorra com pouca modificação conformacional, e conseqüentemente, sem que a energia de transferência dependa da concentração.

Já a $\Delta_t H$ do Na_2SO_4 apresenta uma forte dependência da concentração do sal, indicando assim haver uma modificação conformacional da cadeia do polímero devida à interação com o eletrólito e/ou um aumento da interação entre o cátion sódio e o ânion sulfato, devido a um aumento na concentração local destes íons próximo à cadeia do polímero. Este último efeito (aumento da interação $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{-2}$) sempre libera energia, como atestam os resultados de entalpia de solução e entalpia de diluição deste sal em H_2O pura, que demonstram ser sempre exotérmica a interação entre o cátion e o ânion (até mesmo em concentrações em que temos formação de par iônico). Porém a mudança conformacional do polímero pode aumentar ou diminuir a energia do sistema. Cálculos de mecânica e dinâmica molecular (55) sugerem que moléculas de PEO mais lineares possuem entalpias superiores àquelas enoveladas. Desta forma, caso a interação dos íons resultem num enovelamento da molécula, o efeito será exotérmico; caso contrário, ocorrerá absorção de energia por parte do sistema. O fato é que a resultante é sempre exotérmica. Esta mudança na conformação do PEO deve estar, devido à interação com o sulfato de sódio, relacionada ao raio hidratado destes íons e/ou à intensidade de interação dos mesmos com as moléculas do polímero.

Estes resultados de entalpia de transferência também demonstram que a interação do sulfato de lítio com o poli(óxido de etileno) é promovida tão somente pelo aumento da entropia do sistema, visto ser, sob o ponto de vista termodinâmico, desfavorável

entalpicamente em toda a faixa de concentração investigada. Porém a interação do Na_2SO_4 com a macromolécula é favorecida também por, além de um aumento na entropia, uma diminuição na entalpia do sistema (após a concentração de $0,3 \text{ mol kg}^{-1}$). É interessante destacar que é comum que a coordenação de cátions com éteres-coroa seja entropicamente favorecida, e que entalpias de coordenação positivas sejam mais freqüentes em sais de lítio do que de sódio ou potássio (56, 57). O aumento de entropia como força motriz de processos de interação entre solutos, em meio aquoso, tem sido geralmente atribuído à liberação das moléculas de água de solvatação, aumentando assim o grau de liberdade translacional das mesmas e conseqüentemente a entropia do sistema. Este princípio tem sido geralmente denominado na literatura como efeito hidrofóbico (58).

Em 1959 Kauzmann (59) introduziu o conceito de interação hidrofóbica, uma força atrativa entre moléculas apolares em solução aquosa induzida pelo solvente. Ele sugeriu que a interação atrativa entre solutos apolares se devia à tendência de as moléculas de água de solvatação perderem sua estrutura ordenada e serem liberadas para a solução, provocando assim um aumento da entropia. Mais tarde esta idéia recebeu muita atenção, particularmente na área de físico-química de proteínas. Mas de uma forma geral o efeito hidrofóbico desempenha um papel central em muitos fenômenos químicos que ocorrem em solução aquosa: a estabilidade de membranas biológicas, o reconhecimento molecular, a agregação de surfatantes, etc.

Sendo assim, a partir destes dados de entalpia de transferência, podemos construir um modelo qualitativo das etapas do processo de formação dos sistemas aquosos bifásico. Quando adicionamos sulfato de lítio a uma solução aquosa de PEO, ocorre a interação entre o cátion e a macromolécula, liberando-se assim algumas moléculas de água que estavam solvatando os íons e as unidades EO, e aumentando a entropia do sistema, o que

contribui para mantê-lo homogêneo (figura 4.9). Com a interação cátion-PEO, aparece ao longo da cadeia uma densidade de carga positiva que atrai eletrostaticamente os ânions.

O processo de interação continua à proporção que mais eletrólito é adicionado (figura 4.10). Neste ponto vale a pena ressaltar a idéia de que a entropia de uma mistura de PEO e eletrólito, em que as moléculas e os íons estão interagindo, possui uma maior entropia do que se na mesma solução não houvesse esta interação.

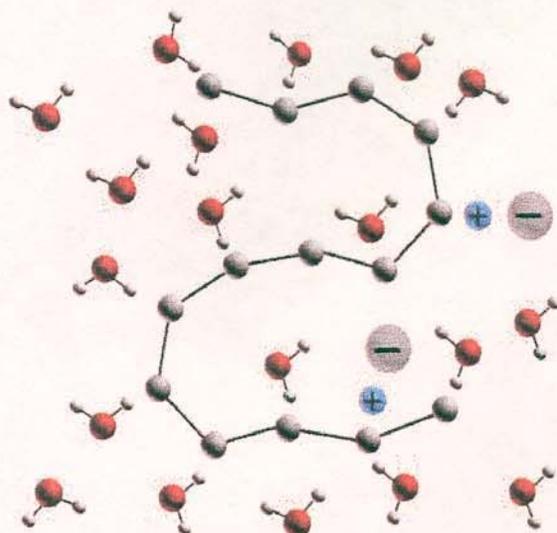


Figura 4.9. Representação da interação íon-PEO.

É bem verdade que com a interação se perde a liberdade translacional dos íons, mas por outro lado, libera-se uma maior quantidade de moléculas de água que estavam participando da solvatação dos íons e das unidades EO. A resultante do processo é o aumento da entropia do sistema. Esta interação não pode ocorrer indefinidamente, pois haverá uma densidade máxima de cargas elétricas ao longo da cadeia, a partir da qual,

caso aumentada, provocaria o aparecimento de forças repulsivas de curto alcance (aproximação de cargas de mesmo sinal ou mudanças conformacionais) que desestabilizaria o sistema. Este ponto poderia ser caracterizado por uma saturação, não sendo necessariamente uma saturação física (espacial), mas preferencialmente energética (aumenta-se em muito a energia do micro-sistema PEO-íons).

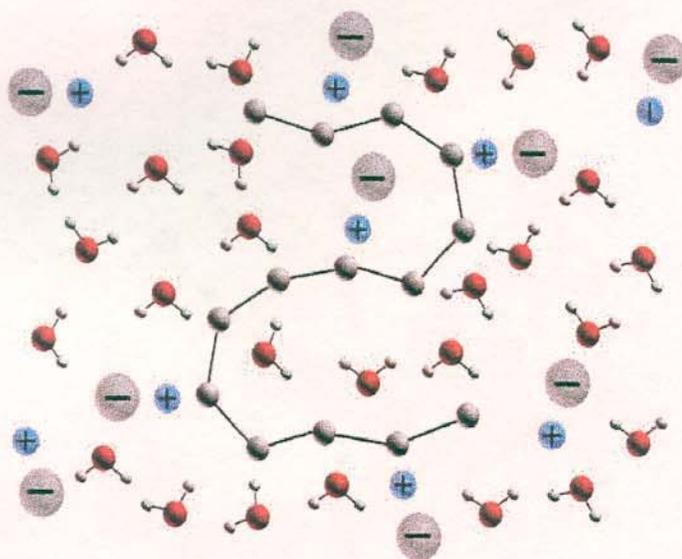


Figura 4.10. Representação da interação PEO –Eletrólito, onde aparece um maior número de íons interagindo com a macromolécula

A figura 4.11 tenta expressar essa idéia. Nela busca-se evidenciar a existência de sítios espacialmente livres, mas energeticamente impedidos de serem ocupados. É interessante destacar a intenção da figura em mostrar que a concentração (número) dos íons próximos à cadeia da macromolécula é maior do que a concentração na região distante dela.

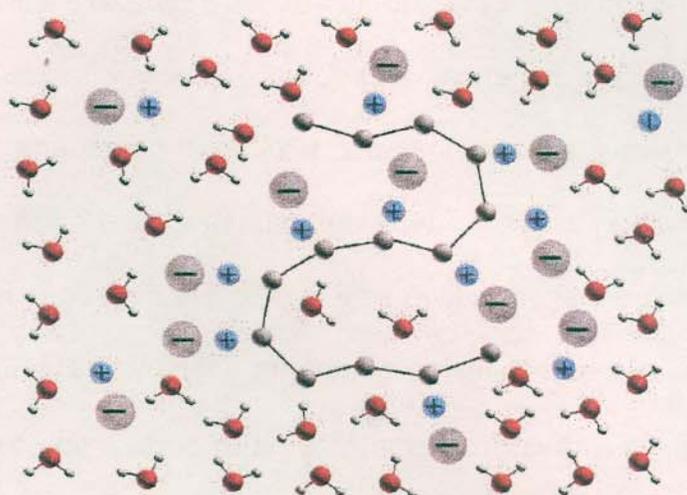


Figura 4.11. Representação da interação PEO –Eletrólito, onde não pode mais ocorrer a interação, “saturação”.

Neste ponto de saturação não pode ocorrer mais a interação, e a adição de mais eletrólito obriga a que os íons se concentrem em regiões distantes da cadeia do polímero, reagrupando moléculas de água ao seu redor e conseqüentemente diminuindo o ganho entrópico (figura 4.12).

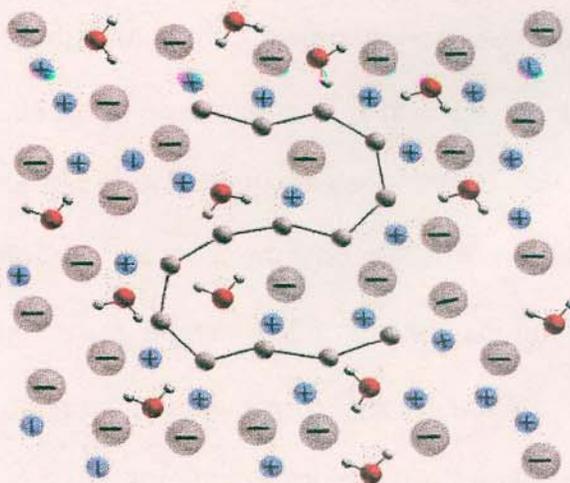


Figura 4.12. Representação da interação PEO –Eletrólito. “ ion depletion ”

Este fenômeno já foi proposto na literatura para explicar o fenômeno de “salting out” e foi denominado “ion depletion” (60). Com a impossibilidade de aumento da entropia, o sistema não consegue ao mesmo tempo manter-se homogêneo e minimizar a energia livre. Esta é uma situação de instabilidade termodinâmica, de sorte que o sistema procurará um novo estado em que a energia livre seja menor. Ele consegue isto através da formação das duas fases. Neste estado bifásico o sistema concentra o polímero numa fase e o sal na outra, conseguindo com isto um aumento na interação polímero — polímero e sal — sal. Além disto, pode haver um aumento entrópico, pois com o aumento da concentração do sal em uma das fases ocorre a formação de par iônico e conseqüentemente a liberação de moléculas de água de solvatação; ora, com o aumento da concentração do polímero na outra fase ocorre um aumento de zonas de contato, forçando a que moléculas pertencentes à esfera de hidratação destas regiões sejam liberadas e retornem para regiões na solução, livres da influência do polímero.

Para o sal Na_2SO_4 o mesmo mecanismo é proposto, mas, ficando a entalpia de transferência cada vez mais negativa com o aumento da concentração do sal, uma nova etapa pode estar acontecendo. A entalpia de solução, bem como a entalpia de diluição deste sal em H_2O pura, demonstram que a interação entre o cátion e o ânion (até mesmo em concentrações em que temos formação de par iônico) é sempre exotérmica. Assim, estes valores negativos da $\Delta_t H$ refletem uma maior interação entre o Na^+ e o SO_4^{-2} na presença do PEO do que em H_2O , possivelmente devido ao aumento na concentração local do íons, como já sugerido pelas investigações citadas anteriormente (54). Reforçando o comentário, a entalpia de transferência continua negativa mesmo após a separação de fase, existindo assim contribuições entálpica e entrópica, favoráveis ao processo.

Esta contribuição entálpica para a separação de fase induzida pelo Na_2SO_4 , certamente é uma das causas para a maior eficiência que este sal apresenta na indução da separação de fase, quando comparado ao sulfato de lítio. Na composição em que ocorre a separação de fase promovida pelos sais Li_2SO_4 e Na_2SO_4 , a razão cátion/EO é 1,5 e 0,7, respectivamente. Entretanto devemos lembrar que esta proporção foi calculada considerando-se a concentração total dos cátions; e como apenas uma fração desta quantidade efetivamente interage com o polímero (dependente da constante de interação sal — polímero) teremos assim uma razão menor.

E finalmente, para completar a aplicação do modelo aos resultados experimentais, faz-se necessário explicar o comportamento das curvas binodais para estes sistemas sal — PEO. Um exemplo geral de um diagrama de fase, obtido por titulação turbidimétrica para o sistema ternário PEO, Na_2SO_4 e H_2O é apresentado na figura 4.13. Estes resultados mostram que quanto menor for a concentração de um dos componentes, maior será a concentração necessária do outro, para que ocorra a formação dos SABs.

Esta aparente discrepância entre os resultados e o modelo pode ser entendida levando-se em consideração a forte dependência que tem a constante de interação sal — PEO com a concentração dos constituintes. Sartori e colaboradores (54) observaram que esta constante aumenta à medida que a razão $[\text{sal}]/[\text{polímero}]$ aumenta, e que esta variação era de uma tal magnitude, que não podia ser atribuída a um possível desvio da solução em relação a um comportamento de uma solução idealmente diluída. Conseqüentemente, em concentração polimérica alta, tem-se uma constante de interação menor, sendo que apenas uma pequena fração do sal é ligada ao polímero deixando em solução uma quantidade de eletrólito suficiente para causar a separação de fase.

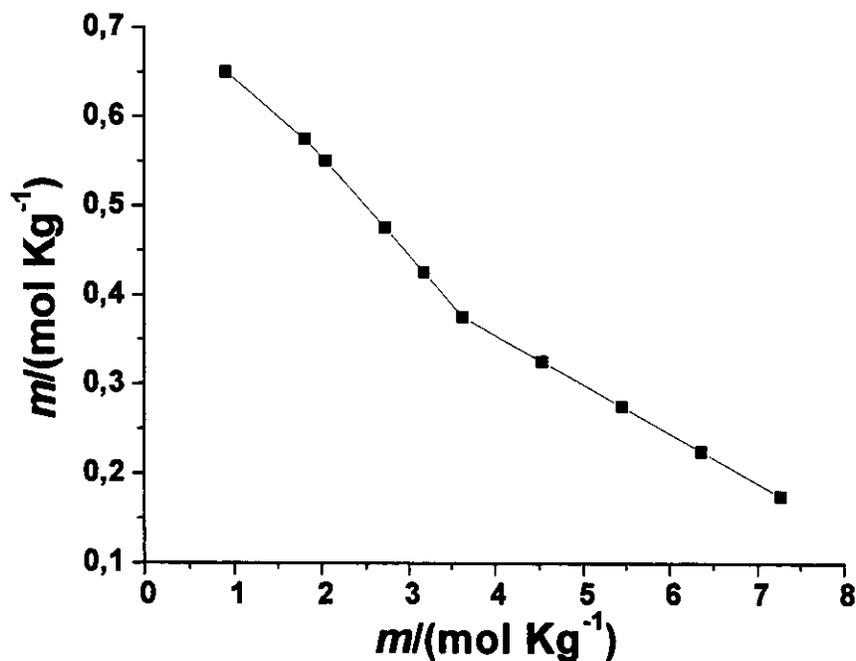


Figura 4.13. Diagrama de fase do sistema ternário H_2O , Na_2SO_4 e PEO 3350. Concentração de Na_2SO_4 e de PEO em $mol\ kg^{-1}$. $T = 25\ ^\circ C$

Em concentração de polímero baixa e com o aumento da quantidade do sal adicionado, temos um aumento tanto da constante de interação, quanto da fração do sal ligado à macromolécula, fazendo com que mais sal seja necessário para se alcançar na solução a concentração necessária para promover a separação de fase.

Como já destacado anteriormente, para o $NaCl$ os dados de $\Delta_t H$ enfatizam que a mistura deste sal com o PEO, envolve uma insignificante modificação em suas esferas de hidratação. Isto indica que os íons não precisaram interagir com o PEO nem para que houvesse liberação das moléculas de água e conseqüente ganho de entropia, nem para que houvesse um ganho entálpico promovido pela maior interação entre o Na^+ e o Cl^- causado pelo aumento da concentração local ao redor do polímero (formação de par

iónico). Este comportamento pode estar relacionado com a seguinte propriedade dos eletrólitos: caso pudéssemos dissolver um mol de qualquer eletrólito e não houvesse a interação dos íons com as moléculas de água (solvatação), a variação de entropia seria positiva e sempre maior do que o ΔS associado com a formação de uma solução verdadeira, onde ocorre a solvatação. Isto ocorre porque, ao ocorrer a hidratação de um íon, as moléculas de água influenciadas pelo campo eletromagnético do íon passam a movimentar-se conjuntamente com esta partícula carregada, perdendo sua liberdade translacional. É para superar esta perda de entropia da água, denominada entropia de solvatação, que os íons interagem com a molécula de PEO. Desta forma, o fato de o NaCl não precisar alterar (relativamente a água pura) sua camada de solvatação quando dissolvido em uma solução de poli(óxido de etileno) pode estar relacionado ao baixo número de solvatação primária (61) (quantidade de moléculas de água que perderiam sua liberdade translacional devido à interação com o ânion) do ânion cloreto, cujo valor está na faixa de 0-1 (dependendo do método de medida). Assim, quando os ânions Cl^- são dissolvidos em solução, o decréscimo na entropia devido apenas a solvatação não é suficiente para promover a interação entre o eletrólito e o polímero.

A atribuição da variação da entropia do sistema à liberação das moléculas de H_2O pode ser o fator predominante (visto ser a água o componente majoritariamente presente nos SABs), mas com certeza não é o único. Com a interação dos íons com o PEO poderá haver uma modificação na conformação do polímero, o que necessariamente refletirá numa variação entrópica do sistema (podemos a princípio pensar na variação da entropia combinatorial). Objetivando verificar a contribuição do polímero à variação da entropia do sistema, realizamos medidas da $\Delta_r H$ dos sais, a partir da água para soluções de PEO 35000. Os resultados são apresentados na figura 4.14.

Podemos observar que o perfil das curvas da figura 4.14 é semelhante àquele das curvas da $\Delta_t H$ dos sais, da água para a solução de PEO 3350 mostradas na figura 4.8. Porém os valores são diferentes. Para o sulfato de lítio a energia associada à transferência para uma solução de PEO 35000 é aproximadamente 1/3 ($1,02 \text{ kJ mol}^{-1}$) daquela obtida para a transferência para uma solução de PEO 3350 ($3,22 \text{ kJ mol}^{-1}$). Considerando-se que nos dois sistemas de PEO estudados (35000 e 3350) existe o mesmo número global de unidades capazes de participar da interação (íons e unidades EO), esta diferença em energia é necessariamente resultante de uma menor fração dos íons que interagem com a macromolécula de massa molar igual a 35000. Podemos entender esta menor constante de interação do sistema Li-PEO 35000, lembrando que esta interação é entropicamente governada (entalpia de interação positiva), e que a variação da entropia (causada pela liberação de H_2O de solvatação e/ou modificações conformacionais do PEO) do sistema contendo o polímero de massa molar igual a 35000 é menor, visto ser menor o número de possíveis de configurações distintas na solução de PEO 35000 do que na solução de PEO 3350. Os resultados da medida de entalpia de transferência do Na_2SO_4 vêm colaborar com o ponto de vista de que a dependência da constante de interação em relação à massa molar do polímero pode ser atribuída também, em parte pelo menos, a uma variação entrópica causada pela mudança conformacional do polímero. A razão das entalpias de transferência do sulfato de sódio para soluções de PEO 35000 e 3350 é igual a 0,38 para toda a faixa de concentração estudada, sendo esta relação muito próxima à verificada para o Li_2SO_4 (0,32). Novamente para o NaCl , sua entalpia de transferência sugere o mesmo estado de solvatação dos íons tanto em solução do PEO 35000 quanto em água. A separação de fase no sistema contendo PEO 35000 ocorre em menores concentrações dos

sais Li_2SO_4 e Na_2SO_4 , quando comparadas às concentrações necessárias ao sistema de PEO 3350.

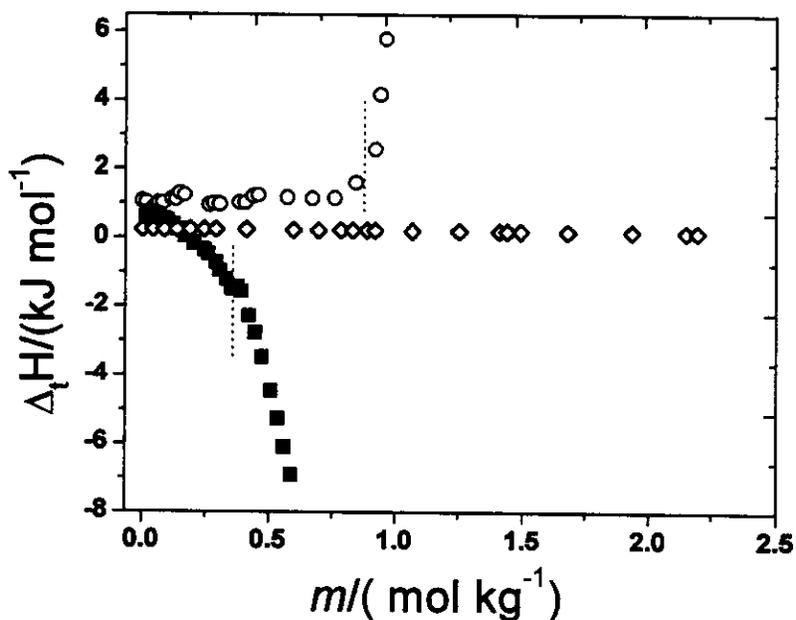


Figura 4.14. Entalpia de transferência diferencial dos sais, da água para uma solução de PEO 35.000 7.82% (m/m): (■) Na_2SO_4 , (○) Li_2SO_4 , (◇) NaCl . As linhas tracejadas indicam transições para regiões de duas fases.

Este fato está de acordo com a menor fração íons que interagem com o PEO 35000, fazendo assim com que a concentração de íons livres na solução necessária para o sistema separar-se em duas fases seja alcançada primeiramente. Existe também a contribuição da massa molar do polímero para o fenômeno de separação de fase. Polímeros de massa molar maior, ao se misturarem com o solvente, contribuem menos do que polímeros de massa molar menor, para o aumento da entropia do sistema.

Ao medir-se a entalpia de transferência dos sais e da dextrana, a partir da água para a solução de PEO utilizaram-se estes solutos como sondas moleculares de estudo do estado termodinâmico das soluções contendo uma concentração de polímero fixa e modificou-se a concentração dos solutos. Mas alguns processos que levariam o sistema a separar fases poderiam manifestar-se mediante a variação da concentração do PEO (processos dirigidos por forças de curto alcance e dependentes da concentração do PEO), mantendo agora constante a concentração dos outros componentes. Para realizarem-se estes estudos, mediu-se a entalpia de transferência diferencial do PEO 3350, a partir da água para a solução dos outros componentes (sal e dextrana). A figura 4.15 mostra estes resultados.

Todos os valores são positivos e significativamente menores do que aqueles obtidos para a entalpia de transferência dos eletrólitos (figura 4.8). Levando em consideração que estes valores diferenciais refletem principalmente efeitos de solvatação do componente transferido, este aumento de entalpia na presença da dextrana ou do eletrólito é atribuído ao aumento das interações EO-EO, visto que a energia de interação PEO-dextrana é bem inferior a estes valores (figura 4.2), e que o processo de hidratação do PEO é exotérmico. À semelhança dos resultados obtidos para os sais/dextrana, a separação de fase ocorre com um aumento na entalpia do sistema, sendo os valores associados para a transferência do PEO para a solução de NaCl bem inferiores àqueles da transferência para as soluções de sulfato de lítio e sulfato de sódio. A partir destes resultados de entalpia de transferência, fica evidente que a presença dos sais sulfato de sódio e sulfato de lítio aumenta a interação EO-EO, quando comparada às interações do polímero dissolvido em água pura. A concentração de cargas ao longo da cadeia do polímero, devido a sua interação com o

cátion e com o ânion, adiciona um termo eletrostático repulsivo quando da aproximação das macromoléculas.

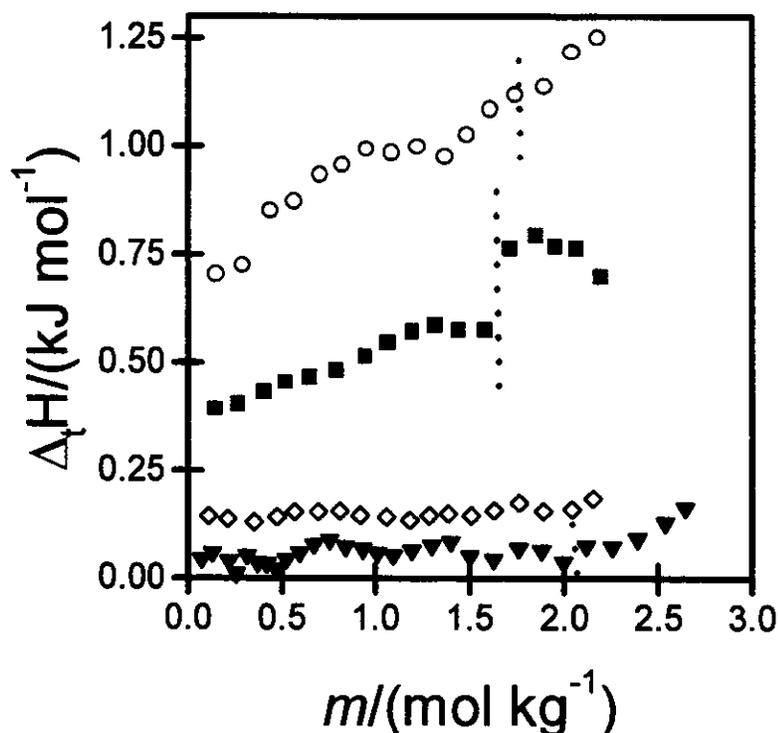


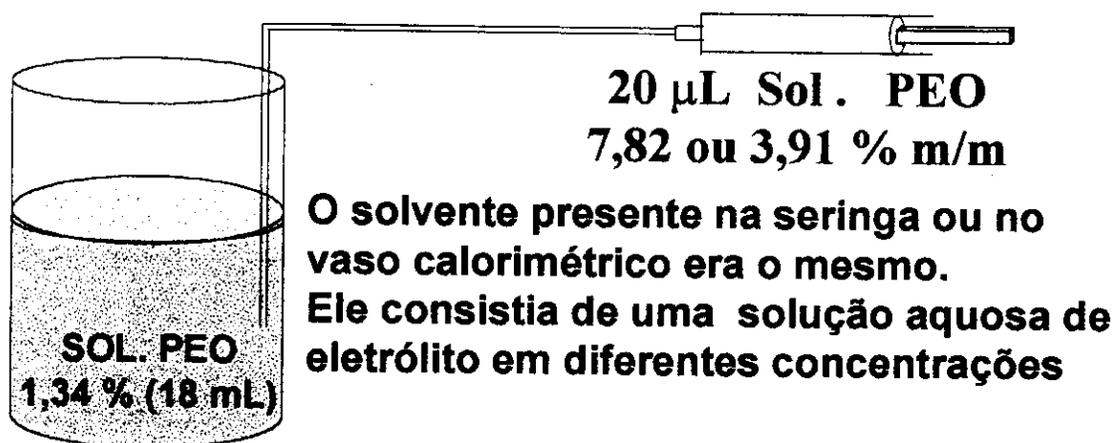
Figura 4.15. Entalpia de transferência diferencial do PEO 3350 em diferentes soluções de sal e dextrana: (\blacksquare) Na₂SO₄(0.72 mol kg⁻¹), (\circ) Li₂SO₄(1.19 mol kg⁻¹), (\diamond) NaCl(1.75 mol kg⁻¹), (\blacktriangledown) dextrana(0.15 mol kg⁻¹). Mol de monômeros. As linhas tracejadas indicam transições para regiões de duas fases, verificada visualmente.

Em conclusão, estes resultados revelaram que os processos de formação de todos os sistemas aquosos bifásicos investigados são endotérmicos, e que a absorção de energia foi bem inferior para os sistemas contendo polímero àqueles formados pelos eletrólitos. Conseqüentemente estes processos são entropicamente dirigidos. O estudo do parâmetro termodinâmico denominado entalpia de transferência diferencial permitiu a identificação de interações específicas entre o PEO e os eletrólitos que são capazes de induzir a separação

de fase (Li_2SO_4 e Na_2SO_4), ao passo que para o NaCl (incapaz de induzir), tal interação não foi observada. Além disto, foi atribuído como uma das causas da maior eficiência em induzir a separação de fase apresentada pelo sulfato de sódio o fato de que sua interação com o PEO é exotérmica a partir de uma dada concentração. Isto possibilita ao sistema caminhar para a separação de fase, aumentando a entropia e diminuindo a entalpia. Estes resultados culminaram na proposição de um modelo onde a interação específica entre os íons e o PEO tem como conseqüência o aumento da entropia do sistema, via a liberação das moléculas de água de solvatação, resultando na minimização da energia livre do sistema e conseqüentemente na manutenção do mesmo homogêneo. Com a impossibilidade de haver novas interações, devido à saturação da macromolécula, o eletrólito passa a concentrar-se na solução, diminuindo assim a entropia do sistema até alcançar uma determinada concentração onde a entalpia e entropia do sistema são de tal ordem que o torna desestabilizado frente ao sistema bifásico em que os componentes sal e polímero se encontrariam separados. Neste momento ocorre a formação dos SABs.

4.1.B. Medidas de Entalpia de Diluição

Nos experimentos de entalpia de transferência do PEO 3350 a partir da água para as soluções de sais ou dextrana (figura 4.15), foi possível verificar o efeito de uma dada concentração do sal/dextrana sobre a interação do PEO com os íons/moléculas e também sobre a interação PEO-PEO, isto é, o termo $\Delta_t H$ contém a energia associada a estes dois processos que ocorrem à medida que aumentamos a concentração do polímero. Porém desejávamos estudar o efeito da variação da concentração salina sobre as interações PEO-PEO e verificarmos quanto estas interações contribuem para a formação dos SABs. Com esta finalidade, efetuamos medidas de entalpia de diluição de soluções de PEO a partir de duas concentrações iniciais diferentes, 7,82% e 3,91% (m/m), conforme mostrado no esquema 4.1, e utilizando como “solvente” soluções aquosas dos sais em concentrações distintas.



Esquema 4.1. Descrição dos experimentos das medidas de entalpia de diluição

Os resultados são apresentados na figura 4.16. Estes valores representam a diferença de entalpia entre soluções de concentração inicial igual a 7,82 ou 3,91% em massa e uma solução de concentração final igual a 1,34%.

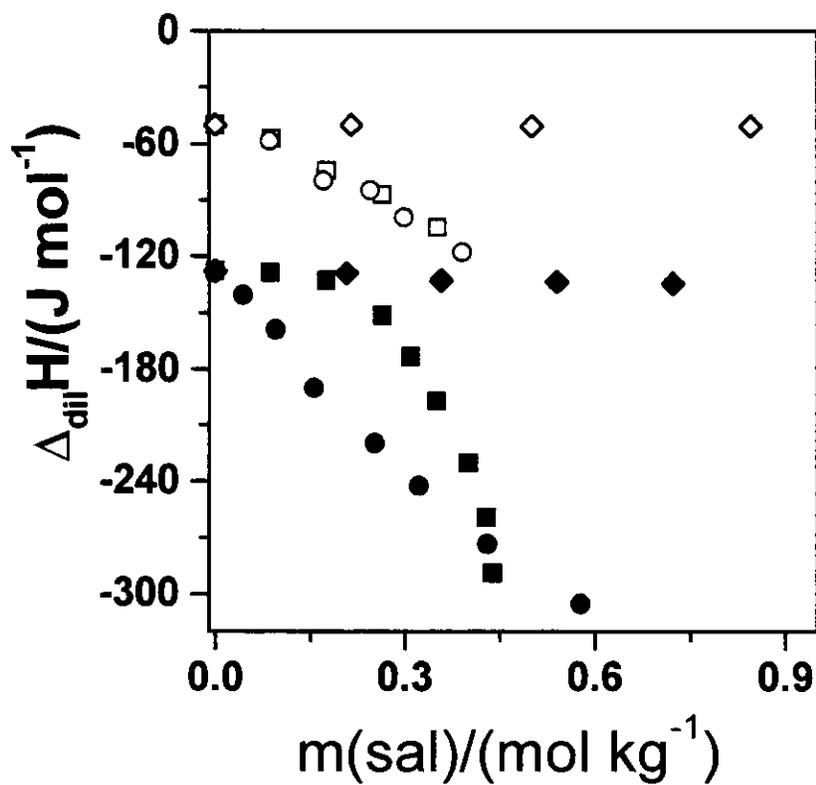


Figura 4.16. Entalpia de diluição de soluções de PEO 3350 em duas concentrações diferentes, 7,82% m/m (símbolos cheios) e 3,91% m/m (símbolos vazios). O Diluente foram soluções dos sais em diferentes concentrações(Abscissa): (■, □) Na₂SO₄, (○, ●) Li₂SO₄ (◆, ◇) NaCl.

A energia liberada ou absorvida durante um experimento de diluição está associada ao balanço entre interações formadas e desfeitas à medida que as moléculas têm suas distâncias médias e/ou orientações modificadas com o processo. Em nossos experimentos a composição do sistema, em termos dos componentes água e sal, era sempre mantida

constante, variando apenas a concentração das moléculas de PEO. Assim, a figura 4.16 mostra que tanto em água pura quanto em soluções contendo diferentes concentrações de sais, a entalpia de diluição foi sempre exotérmica. Em água pura $\Delta_{dil}H$ para a solução de 7,82% foi praticamente o dobro da entalpia de diluição para a solução de 3,91%. Este resultado pode ser explicado considerando-se que em soluções de maior concentração (a solução ainda continua no regime classificado anteriormente como regime diluído, fig.4.6) o entrelaçamento entre as cadeias constitui um importante fator, sendo então muitos os contatos segmento — segmento. Com a diluição, cadeias são separadas e ocorre um aumento no número de contatos segmento — solvente, que são mais favoráveis entalpicamente liberando assim energia (processo exotérmico) (62). Podemos concluir que a aproximação das macromoléculas (aumento da concentração) é desfavorável entalpicamente. Esta energia depende expressivamente da concentração e da natureza do eletrólito.

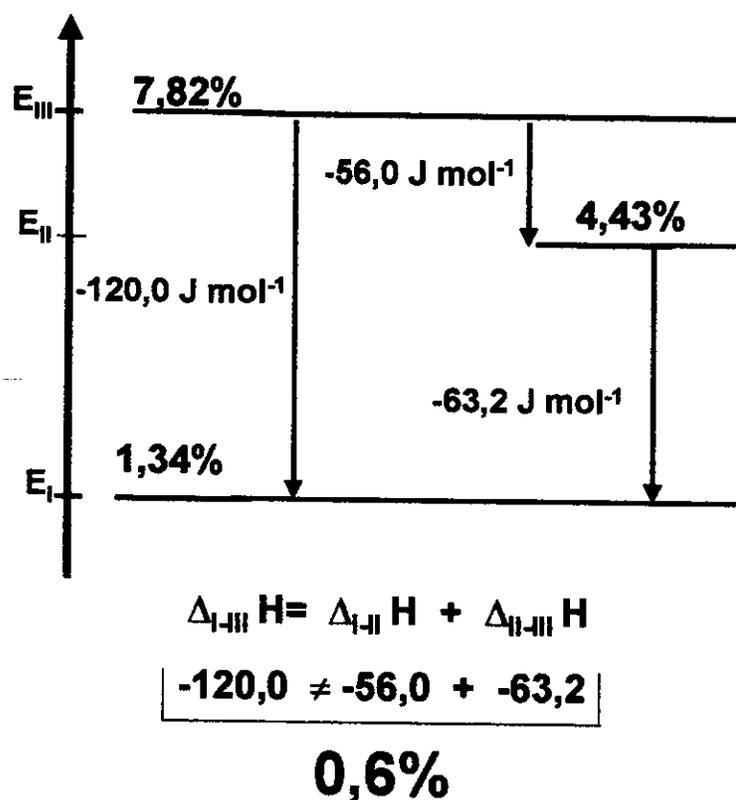
Em soluções de NaCl, a entalpia de diluição é praticamente constante em toda a faixa de concentração do sal estudada (comportamento este independente da concentração inicial da solução de PEO), indicando assim que a presença do cloreto de sódio não altera as interações entre as macromoléculas e/ou as interações entre os segmentos e a água. Já para os sais Na_2SO_4 e Li_2SO_4 , o aumento da sua concentração torna cada vez mais negativo o valor de $\Delta_{dil}H$, o que demonstra que o aumento da concentração destes íons na solução desfavorece ainda mais, entalpicamente, a aproximação das macromoléculas. Neste sentido, o sulfato de lítio tem um maior efeito do que o sulfato de sódio até que por volta de $0,45 \text{ mol kg}^{-1}$ as duas curvas se cruzam. Isto pode ser entendido lembrando o modelo discutido anteriormente (seção 4.1A), o aumento da concentração salina; a interação PEO-cátion torna-se mais intensa, fazendo com que a

densidade de cargas positivas fique cada vez maior ao longo da cadeia da macromolécula. Estas cargas provocam, com a aproximação das cadeias poliméricas, uma repulsão eletrostática, tornando assim entalpicamente desfavorável o contato segmento — segmento.

O fato de a entalpia de diluição (solução de PEO 7,82%) em soluções de Li_2SO_4 ser mais exotérmica do que aquela apresentada pelo processo de diluição em soluções de sulfato de sódio poderia gerar contestação à explicação dada no parágrafo anterior. Sendo a interação do Na_2SO_4 com o PEO mais intensa do que a interação do sulfato de lítio, como discutido na literatura (54) e confirmado pelas medidas de entalpia de solução, o sal de sódio causaria uma maior densidade de cargas positivas ao longo da cadeia polimérica e conseqüentemente geraria uma maior repulsão eletrostática ($\Delta_{\text{dil}}H$ mais exotérmico). Entretanto, como salientado na discussão dos resultados da entalpia de solução, a interação entre os íons Na^+ e SO_4^{2-} é mais intensa na presença do PEO, favorecendo até mesmo a formação de pares iônicos, que teria como conseqüência uma melhor blindagem da carga positiva formada ao longo da cadeia polimérica. Isto reduziria a repulsão eletrostática. Um outro ponto importante para a análise destes resultados de diluição, é considerar novamente a dependência da constante de interação íon-PEO da razão $[\text{sal}]/[\text{PEO}]$. A interação Li^+ -PEO pode ser menor do que a Na^+ -PEO apenas para um determinado intervalo de valores da razão entre as concentrações salinas e poliméricas. Nos experimentos de diluição, a concentração de PEO é sempre variada em uma mesma proporção (7,82%→1,34%), ao passo que a concentração do sal está aumentando. Assim, podemos imaginar que a constante de interação do lítio com o poli(óxido de etileno) é maior do que a apresentada pelo sódio, em soluções com concentrações inferiores a $0,45 \text{ mol kg}^{-1}$, sendo que acima desta concentração a interação do sódio começa a prevalecer.

É interessante destacar a igualdade dos valores de entalpia de diluição para os dois sulfatos observados quando a concentração inicial do polímero é igual a 3,91%. Possivelmente nesta concentração a razão [sal]/[PEO] é alta o suficiente para promover uma saturação dos sítios do polímero quase que independentemente da natureza do cátion em questão.

Uma questão importante em relação a estes experimentos de diluição é, se, durante o intervalo de tempo do experimento (intervalo entre duas adições consecutivas), o sistema alcança ou não o equilíbrio. Para obter a resposta, foi investigado se as entalpias de diluição eram ou não funções de estado. O esquema abaixo descreve a metodologia utilizada e mostra um típico resultado obtido.



Esquema 4.2. Medidas de entalpia de diluição, entre estados termodinâmicos diferentes (diferentes concentrações), para verificar se estas propriedades são funções de estado.

Concluindo, fica claro que o aumento da concentração dos sais capazes de induzir a formação dos SABs (Li_2SO_4 , Na_2SO_4) desfavorece a interação PEO-PEO, ao passo que o NaCl praticamente não altera esta interação. Estes resultados podem ser interpretados considerando-se que a presença de cargas elétricas ao longo da cadeia da macromolécula faz aparecer uma componente de repulsão eletrostática na energia total de interação PEO-PEO. A energia de interação PEO-PEO colabora com a separação de fase, pois devido a esta interação o sistema tem sua entalpia aumentada à medida que crescem as concentrações do PEO e do sal. Assim podemos verificar que os dados de entalpia de diluição associados aos de entalpia de solução colaboram para o modelo que propõe que ao se dissolverem os sais sulfato de sódio e sulfato de lítio numa solução de PEO, ocorre uma interação entre os íons e o polímero, interação esta que busca um aumento da entropia do sistema via a liberação das moléculas de água de solvatação.

4.1.C. Medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz

Informações a respeito de processos ocorrendo em escala molecular, em um dado sistema, podem ser obtidas a partir de dados experimentais sobre coeficiente de difusão e/ou raio hidrodinâmico de uma determinada espécie. Objetivando entender as modificações moleculares que ocorrem com as moléculas de PEO, enquanto o sistema se encaminha para as condições termodinâmicas de formação dos sistemas aquosos bifásicos, acompanhamos as variações do coeficiente de difusão e do raio hidrodinâmico das moléculas de PEO com o aumento da concentração do sal e estabelecemos uma relação destas variações com o modelo proposto anteriormente para os mecanismos de separação de fase. Nas figuras 4.17 a 4.19 temos as funções de correlação temporal (FCTs) para uma solução de PEO 3350, de concentração igual a 7,82% m/m e com diferentes concentrações salinas.

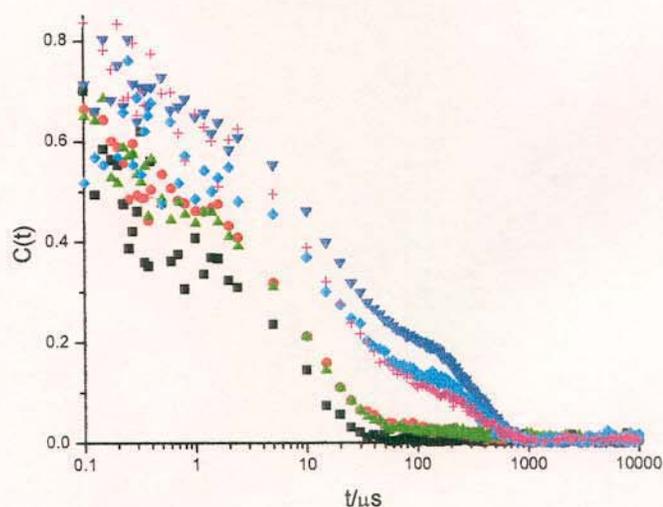


Figura 4.17. Funções de correlação temporal de soluções de PEO 3350 7,82% m/m, contendo NaCl em diferentes concentrações: (■) $0,26 \text{ mol kg}^{-1}$, (●) $0,52 \text{ mol kg}^{-1}$, (▲) $0,78 \text{ mol kg}^{-1}$ (▼) $1,04 \text{ mol kg}^{-1}$ (◆) $1,30 \text{ mol kg}^{-1}$, (+) $1,56 \text{ mol kg}^{-1}$.

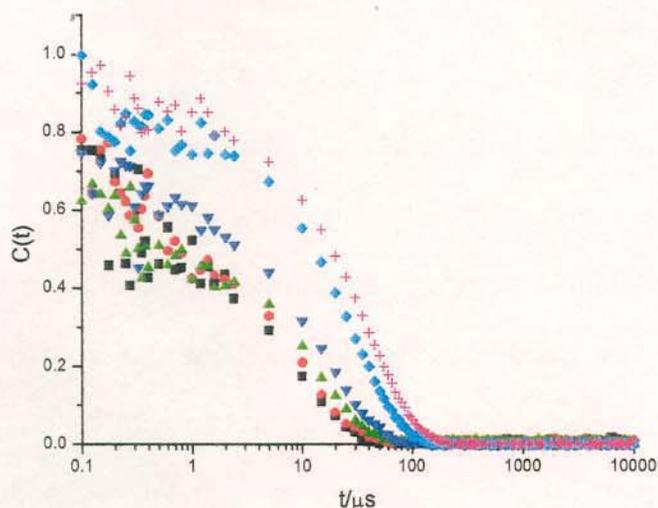


Figura 4.18. Funções de correlação temporal de soluções de PEO 3350 7,82% m/m, contendo Na_2SO_4 em diferentes concentrações: (■) $0,09 \text{ mol kg}^{-1}$, (●) $0,18 \text{ mol kg}^{-1}$, (▲) $0,27 \text{ mol kg}^{-1}$ (▼) $0,36 \text{ mol kg}^{-1}$ (◆) $0,45 \text{ mol kg}^{-1}$, (+) $0,54 \text{ mol kg}^{-1}$.

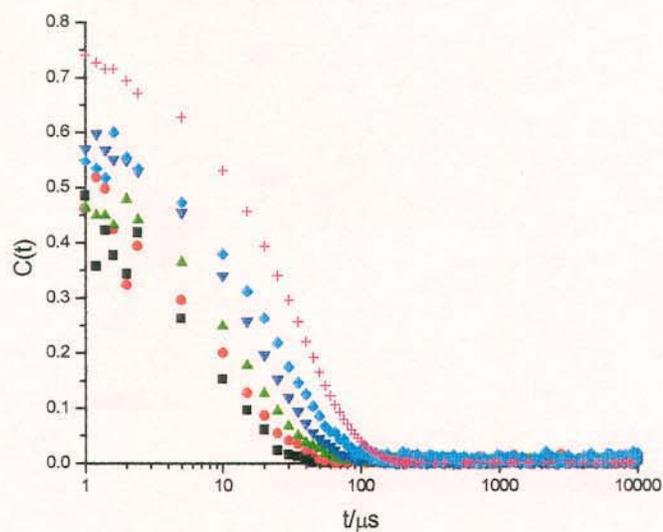


Figura 4.19. Funções de correlação temporal de soluções de PEO 3350 7,82% m/m, contendo Li_2SO_4 em diferentes concentrações: (■) $0,16 \text{ mol kg}^{-1}$, (●) $0,32 \text{ mol kg}^{-1}$, (▲) $0,47 \text{ mol kg}^{-1}$ (▼) $0,63 \text{ mol kg}^{-1}$ (◆) $0,78 \text{ mol kg}^{-1}$, (+) $0,94 \text{ mol kg}^{-1}$.

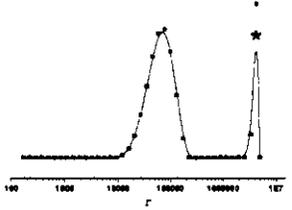
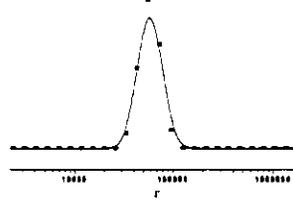
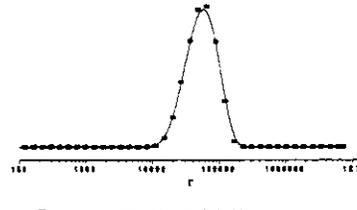
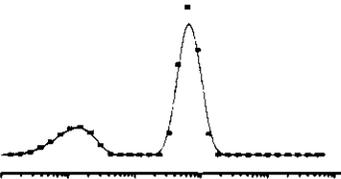
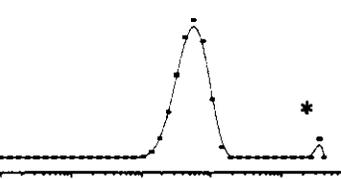
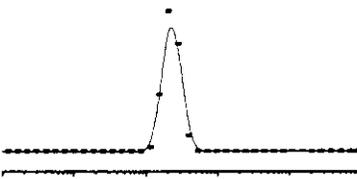
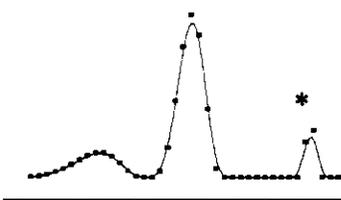
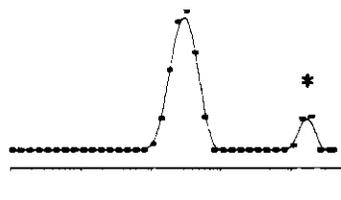
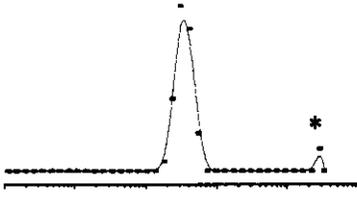
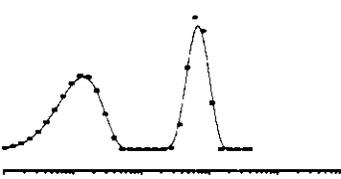
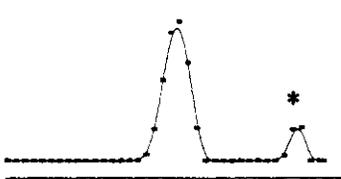
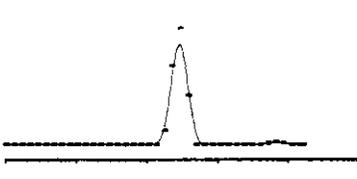
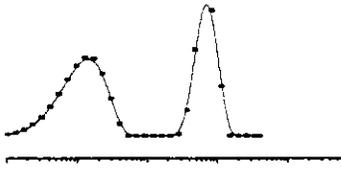
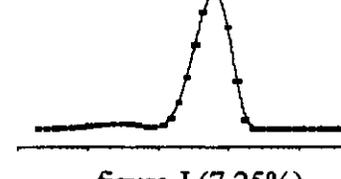
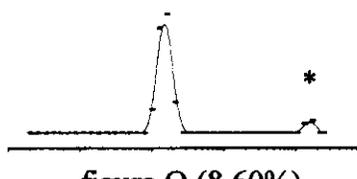
As soluções, contendo diferentes concentrações de NaCl e formadas por água pura (não mostradas), produziram FCTs que correspondem a funções exponenciais com dois decaimentos, enquanto que as soluções de PEO possuindo os sais Li_2SO_4 e Na_2SO_4 apresentaram funções de correlação características de decaimentos exponenciais simples. Por apresentarem decaimentos bi-exponenciais, consideramos que nos sistemas ternários contendo NaCl+PEO+H₂O, assim como no sistema binário PEO+H₂O, existem duas classes de partículas espalhadoras da radiação. Um dos decaimentos (o mais rápido) foi atribuído à difusão das cadeias poliméricas em solução, enquanto que o decaimento mais lento foi relacionado ao movimento difusional de agregados de moléculas de PEO. A existência de agregados em soluções de poli(óxido de etileno) é ainda uma questão que suscita debates na literatura (63). No início da década de 80 houve um interesse crescente a respeito da existência de dois modos de relaxação (um rápido e outro lento), observados em estudo de espalhamento dinâmico de luz de alguns sistemas poliméricos, em especial soluções de poli(óxido de etileno). Estes modos são detectados experimentalmente a partir da impossibilidade de se ajustar as funções de correlação temporal a uma função exponencial simples, sendo sempre observado um pronunciado aumento da variância da taxa de decaimento médio com o aumento da concentração do polímero. Chu e Nose (64) fizeram a primeira descrição detalhada destes diferentes modos e usaram um método de histograma para analisar as FCTs e estabelecer a existência dos dois modos de relaxação no sistema poli(estireno)/trans-decalina. Em um estudo subsequente, eles aproximaram as curvas experimentais com uma soma quadrática de duas exponenciais (65) confirmando novamente a presença dos dois decaimentos. Outros estudos utilizaram o mesmo método de análise, aplicando-os para soluções de poli(estireno) em diversos solventes e investigando o efeito da massa molar, da concentração e da qualidade do solvente, sobre

os modos de relaxação lento e rápido, e procuraram estabelecer relações entre estes efeitos (66,67). Ficou então estabelecida a existência destes dois modos de relaxação, permanecendo entretanto uma grande controvérsia entre os autores sobre a origem deste modo lento. Chu e Nose (65) concluíram que o modo lento, Γ_L , está relacionado ao movimento translacional de cadeias poliméricas que estão entrelaçadas, incluindo também o tempo médio (finito) de desentrelaçamento e quebra da rede tridimensional que numa solução muito diluída corresponderia, naturalmente, à difusão translacional de cadeias poliméricas isoladas. O modo rápido, Γ_R , estaria relacionado a movimentos internos localizados (movimentos rotacionais de sub-grupos). Mathiez e colaboradores (66) atribuíram o aparecimento de Γ_L aos enlaçamentos de cadeias que seriam na verdade transientes e tenderiam a diminuir em número à medida que aumentasse o tempo de preparo da solução. Porém estes autores não conseguiram obter um tempo máximo após o preparo da solução, onde não se observava mais o aparecimento do modo lento. Posteriormente, Brown e colaboradores (68) fizeram medidas de espalhamento dinâmico de luz e RMN, utilizando a técnica de gradiente de campo pulsado, em uma série de frações de poli(óxido etileno) com uma estreita distribuição de massa molar e em soluções aquosas de concentrações semi-diluídas. A comparação dos coeficientes de difusão obtidos a partir da taxa de relaxação do modo lento com o coeficiente de auto-difusão (RMN), mostrou que o primeiro está uma ou duas ordens de grandeza abaixo do parâmetro obtido pelo RMN, mas tem qualitativamente a mesma dependência da concentração e da massa molar do polímero. Em seqüência, Brown (69) estendeu o trabalho anterior a uma maior faixa de concentração e de massa molar, além de estudar a influência da temperatura. Esse autor verificou que com o aumento da concentração o coeficiente de difusão do modo rápido aumentava, enquanto que o parâmetro difusivo do modo lento

diminua. Esse estudo mostrou também que a dependência dos coeficientes de difusão (lento e rápido) com a concentração torna-se maior em módulo à medida que a massa molar aumenta. Verificou também que com o aumento da temperatura os dois processos difusivos tornam-se mais rápidos. O autor concluiu então que a relaxação lenta observada em soluções semidiluídas descreve a relaxação de estruturas entrelaçadas (agregados) em uma escala temporal maior do que a esperada para a separação de cadeias entrelaçadas. Muitas hipóteses foram propostas para explicar a formação destes agregados, desde a presença de impurezas, formação de ligação de hidrogênio (70), até interação hidrofóbica (71, 72). Duval e Sarazin (63) realizaram um estudo sistemático sobre estes agregados e concluíram que a sua existência é muito dependente da história da amostra. Eles verificaram que apenas as amostras de PEO dissolvidas em água aquecida a temperaturas superiores a 60 °C é que apresentavam estes agregados. Entretanto, nossos resultados foram reprodutíveis mesmo quando as amostras de PEO foram dissolvidas em água a diferentes temperaturas (25 e 60 °C). É interessante notar que, de acordo com os nossos resultados, em soluções contendo os sais de sulfato de lítio ou de sódio existe apenas um tipo de partícula espalhadora.

Para determinar-se qual dos componentes presentes no sistema PEO/NaCl ainda existe no sistema PEO/Li⁺ ou PEO/Na⁺ é necessária uma análise mais detalhada das funções de correlação, objetivando a obtenção das taxas de relaxação Γ características de cada processo dinâmico em particular. Neste estudo, os valores de Γ foram obtidos através da análise das funções de correlação temporal pelo método da inversão da integral de Laplace, utilizando o software CONTIN (27). Os resultados deste tratamento são fornecidos em termos de amplitudes de distribuição das taxas de relaxação $\Gamma(\text{s}^{-1})$, e são exemplificados nas figuras A – O da tabela 4.1.

Tabela 4.1. Amplitudes de distribuição das taxas de relaxação Γ (s⁻¹) de PEO para diferentes sais.

NaCl	Na ₂ SO ₄	Li ₂ SO ₄
 <p>figura A (1,50%)</p>	 <p>figura F (1,25%)</p>	 <p>figura K (1,70%)</p>
 <p>figura B (3,00%)</p>	 <p>figura G (2,50%)</p>	 <p>figura L (3,40%)</p>
 <p>figura C (4,50%)</p>	 <p>figura H (3,75%)</p>	 <p>figura M (5,16%)</p>
 <p>figura D (6,00%)</p>	 <p>figura I (5,00%)</p>	 <p>figura N (6,87%)</p>
 <p>figura E (7,50%)</p>	 <p>figura J (7,25%)</p>	 <p>figura O (8,60%)</p>

Os picos que aparecem mais à direita (maiores Γ e marcados com *) não refletem uma nova população de partículas espalhadoras; eles surgem devido à dificuldade de ajustar os primeiros pontos das FCTs a uma exponencial (trata-se de uma limitação do equipamento). O mesmo tratamento foi aplicado a todas as amostras, obtendo-se os valores dos seguintes parâmetros: taxas de relaxação Γ (s^{-1}) e coeficiente de difusão D_T ($cm^2 s^{-1}$). A tabela 4.2 apresenta os coeficientes de difusão para uma solução aquosa de PEO e para soluções contendo o sal NaCl.

Tabela 4.2: Coeficientes de difusão para PEO em água e em solução de NaCl.

PEO 7,82% (m/m) em	$D_1/(cm^2 s^{-1})$	$D_2/(cm^2 s^{-1})$
Solução aquosa	$2,85 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-6}$
Solução NaCl 1,50%	$3,57 \times 10^{-8}$	$2,01 \times 10^{-6}$
Solução NaCl 3,00%	$3,67 \times 10^{-8}$	$1,89 \times 10^{-6}$
Solução NaCl 4,50%	$4,54 \times 10^{-8}$	$1,76 \times 10^{-6}$
Solução NaCl 7,50%	$2,89 \times 10^{-8}$	$1,38 \times 10^{-6}$
Solução NaCl 9,00%	$2,37 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-6}$

Os resultados deixam claro que tanto em uma solução aquosa de PEO 7,82% (m/m) quanto em solução de PEO contendo NaCl, existem duas populações de partículas, com coeficientes de difusão bem distintos. O coeficiente de difusão das partículas cresce à medida que a concentração do NaCl aumenta, passando por um valor máximo e diminuindo a seguir. Também a população da partícula maior é aumentada (em número) à medida que a concentração do cloreto de sódio se torna maior (aumento da área do pico à esquerda nas figuras A a E). Isto nos leva à conclusão de que a presença do eletrólito NaCl favorece a agregação das moléculas de PEO, devendo este efeito estar associado às

modificações deste sal sobre as propriedades termodinâmicas do solvente, visto que os resultados de variação de entalpia sugerem a ausência de interação entre o NaCl e o PEO. É interessante destacar a falta na literatura de estudos relacionando a presença de eletrólitos com o surgimento ou não de agregados em solução de PEO.

Nos resultados das soluções de PEO contendo os sais Li_2SO_4 e Na_2SO_4 (figuras F a O) fica clara a presença de apenas um tamanho de partícula (valor médio dentro de uma distribuição). Os valores dos coeficientes de difusão destas partículas são da mesma ordem de grandeza dos coeficientes de difusão das menores partículas presentes na solução aquosa de PEO e também na solução de PEO contendo NaCl (tabela 4.2). Também, como mostra a figura 4.20, o coeficiente de difusão das moléculas de PEO diminui à medida que aumenta a concentração dos sulfatos. Esta diminuição nos valores de D_T está relacionada com uma expansão da cadeia polimérica, mas também reflete uma variação na viscosidade do meio à medida que adicionamos os eletrólitos.

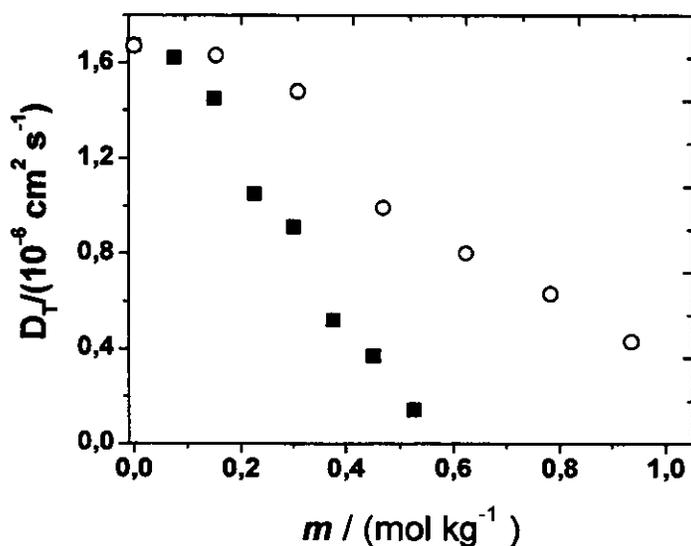


Figura 4.20. Coeficiente de difusão de macromoléculas de PEO 3350 em soluções salinas de diferentes concentrações. (■) Na_2SO_4 , (○) Li_2SO_4 .

Assim, a análise apenas do coeficiente de difusão não é suficiente para obtermos informações a respeito das modificações que estejam ocorrendo com as moléculas de PEO. Como mostra a figura 4.21, ocorre uma modificação significativa na viscosidade do meio à medida que adicionamos sulfato de lítio e sulfato de sódio. Desta forma precisamos calcular o raio hidrodinâmico da molécula que melhor expressa fenômenos relacionados tão somente às macromoléculas. Para este cálculo utilizamos a relação de Stokes-Einstein (73) apresentada na equação 4.4.

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D_T} \quad (4.4)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura expressa na escala Kelvin e η é a viscosidade do solvente.

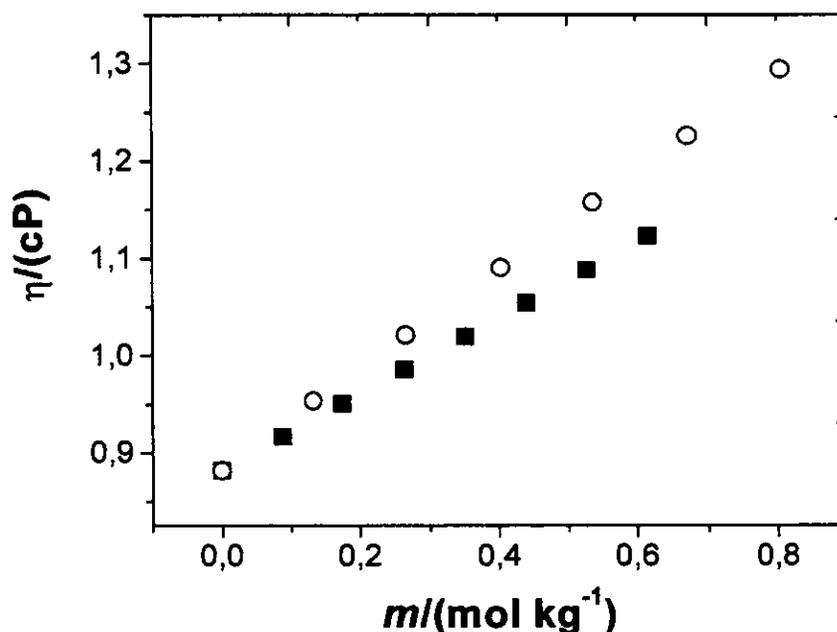


Figura 4.21. Viscosidade de soluções de eletrólitos. (■) Na₂SO₄, (○) Li₂SO₄.

O raio hidrodinâmico das moléculas de PEO em função da concentração dos eletrólitos é apresentado na figura 4.22. À medida que a concentração dos eletrólitos

crece, o raio hidrodinâmico aumenta, confirmando assim a hipótese de uma expansão da macromolécula. Esta expansão é semelhante para os dois sulfatos na faixa de concentração mais baixa, mas difere com o aumento da concentração.

Assim, podemos descrever os seguintes aspectos destes sistemas: numa solução aquosa de PEO com concentração 7,82% m/m existem duas populações de partículas; uma delas é constituída de moléculas isoladas, enquanto que a outra é formada por agregados destas mesmas moléculas. Com a adição de NaCl, ainda se continua a ter as duas populações, mas ocorre um aumento relativo de tamanho (em número) das partículas maiores.

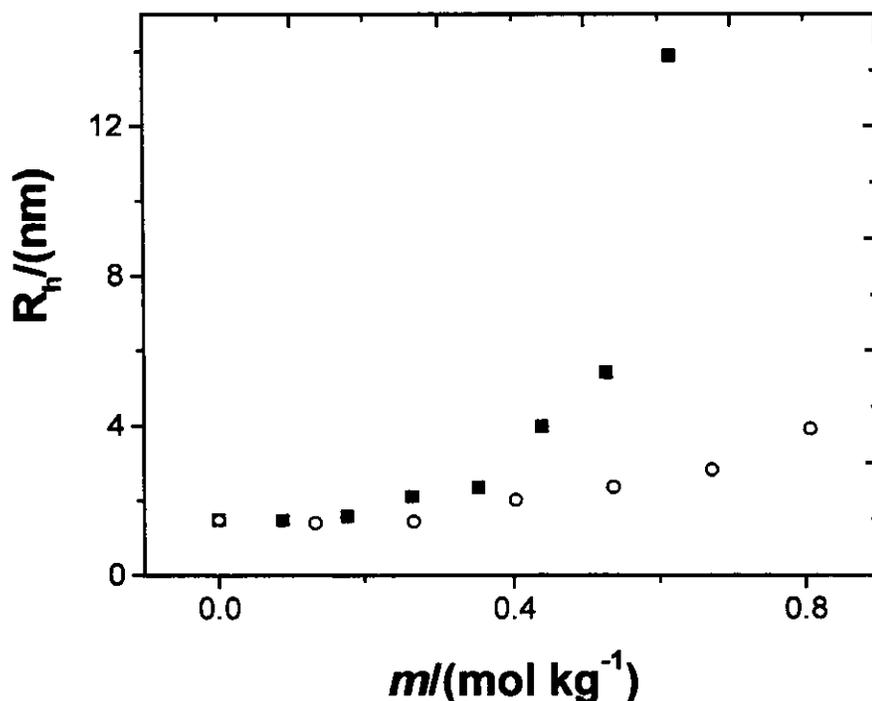


Figura 4.22. Raio hidrodinâmico das moléculas de PEO em função da concentração dos sais. (■) Na_2SO_4 , (○) Li_2SO_4

Entretanto com a presença dos sulfatos de lítio e sódio temos o desaparecimento dos agregados e apenas a presença das macromoléculas isoladas. Este comportamento do

sistema está de acordo com o modelo proposto por nós. Com a formação de um pseudopolication (devido à interação PEO-cátion), ocorre uma forte repulsão eletrostática entre os segmentos EO da macromolécula levando-a a desagregar-se e a expandir. A maior expansão das macromoléculas presentes na solução de Na_2SO_4 vem a colaborar com a observação experimental de uma maior interação sódio-PEO do que lítio-PEO, conforme proposto a partir das medidas calorimétricas.

4.1.D. Medidas de Tensão Interfacial

No processo de formação dos sistemas aquosos bifásicos, a partir da adição de sal ou dextrana a uma solução de PEO de concentração fixa, é possível que esteja presente desde o início da adição um processo de exclusão entre os dois solutos, visto que no sistema bifásico, cada um dos componentes se encontra em uma das fases com a mínima presença do outro. Em caso de confirmação de um processo segregativo na solução, a interface água/ar constitui uma possível região para a concentração de um dos solutos (o mais hidrofóbico), refletindo assim no abaixamento da energia livre de Gibbs superficial. Para verificarmos esta hipótese, resolvemos estudar o efeito da adição de eletrólitos e dextrana sobre a tensão superficial do sistema e interpretá-lo em termos de uma segregação do polímero, da solução em direção a interface água/ar.

A figura 4.23 mostra os resultados da redução da tensão superficial de uma solução de PEO 3350 7,82% m/m em função da concentração dos eletrólitos e da dextrana em solução. A redução da energia livre da superfície é devida à adsorção das moléculas de poli(óxido de etileno) na interface solução-ar. A estrutura (-CH₂CH₂-) é suficientemente hidrofóbica para promover a formação de uma camada adsorvida (74, 75) e/ou de uma monocamada (76-78) na interface água/ar. Os valores apresentados fornecem uma tensão superficial para a solução aquosa de PEO 7,82% igual a 59,4 mN m⁻¹, estando este valor de acordo com os apresentados na literatura para outras massas molares de PEO (79). Kim (79) mostrou que numa curva do abaixamento da tensão superficial em função da concentração do polímero existem separadas por um patamar, duas regiões onde ocorre a redução da tensão superficial. Na primeira região, que ocorre em regime de solução diluída, seus valores de tensão superficial são independentes da massa molar do polímero,

estando de acordo com a previsão do modelo de escalonamento proposto por de Gennes (80).

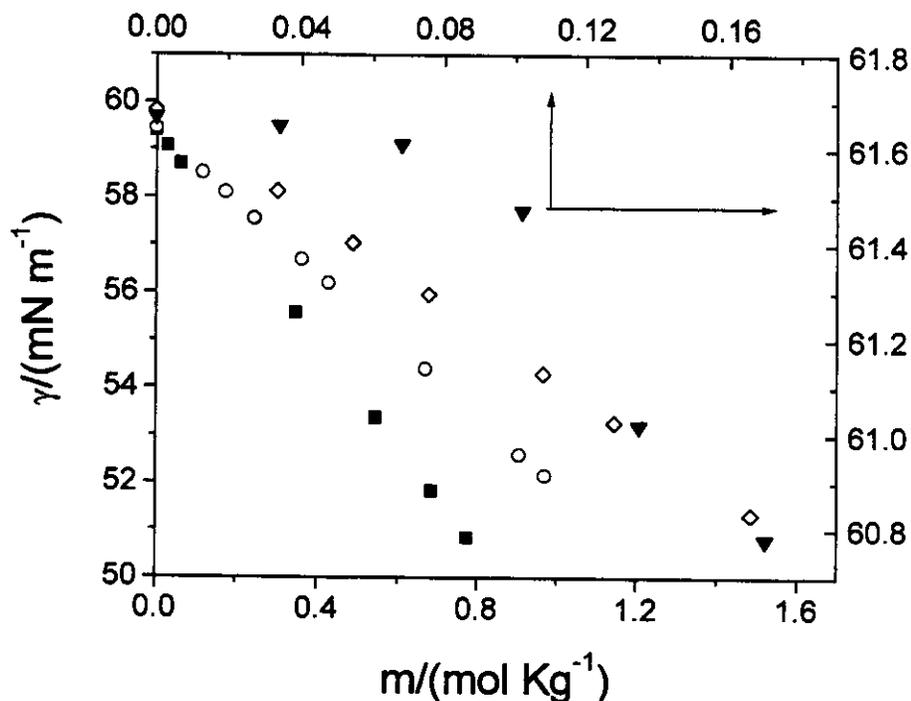


Figura 4.23. Redução da tensão superficial de uma solução de PEO 3350 em função da concentração do eletrólito ou dextrana: (■) Na₂SO₄, (○) Li₂SO₄, (◇) NaCl, (▼) dextrana. T=25 °C

Interessante é verificar que na segunda região (regime de solução concentrada, $C > C^*$), a redução da tensão superficial é fortemente dependente da massa molar do polímero, sendo esta redução inversamente proporcional à massa molar média. Como a solução de PEO 3350 utilizada nestas medidas se encontra em regime diluído, podemos esperar que a redução de γ não sofra influência da partição preferencial para a superfície de PEO(s) de massa molar menor.

Os resultados apresentados na figura 4.23 mostram claramente que a quantidade de substância de PEO adsorvida na superfície da solução aumenta à medida que é

incrementada a concentração dos eletrólitos e da dextrana. Este efeito segue a seguinte ordem : $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{Li}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{dextrana}$. O abaixamento da tensão superficial causado pela adição da dextrana é bem inferior ao causado pelos eletrólitos. Para entendermos este efeito examinaremos a equação fundamental de adsorção, geralmente denominada isoterma de adsorção de Gibbs. Segundo Gibbs, o excesso (em relação à solução) de polímero na superfície, Γ é fornecido pela equação 4.5.

$$\Gamma = \frac{-1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right)_{T, \mu} \quad (4.5)$$

onde R é a constante dos gases, T é a temperatura absoluta, μ é o potencial químico do solvente e “a” é a atividade do polímero em solução. Com base no modelo de Flory-Huggins (81) para soluções de polímero, a atividade de um polímero não iônico é dada pela equação 4.6.

$$\ln a = \ln \phi_2 - (n-1)(1-\phi_2) + \chi n(1-\phi_2)^2 \quad (4.6)$$

onde ϕ_2 é a fração volumétrica do polímero, n é o grau de polimerização e χ é o parâmetro de interação associado à energia livre (inicialmente no modelo proposto por Flory-Huggins, χ estava associado à variação apenas da entalpia). Diferenciando-se a equação 4.6 em relação à fração volumétrica do polímero (79) e substituindo-se a na equação 4.5 obtém-se a equação 4.7, que relaciona a quantidade de polímero adsorvido com propriedades da solução. Para a obtenção da equação 4.7 foi feita a seguinte aproximação: para soluções de baixa concentração $[1+n(1-2\chi)\phi_2] \gg [-\phi_2+2\chi n\phi_2^2]$.

$$\Gamma = -\left(\frac{1}{RT}\right) \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \phi_2}\right)_{T, \mu} \left[\frac{\phi_2}{1+n(1-2\chi)\phi_2} \right] \quad (4.7)$$

Com a equação 4.7 fica evidente que, mantendo-se a concentração do polímero constante, a única forma de modificar a quantidade de polímero adsorvida é a variação de

χ com a adição do eletrólito ou da dextrana. À medida que o parâmetro de interação segmento-solvente aumenta, o valor de $n(1-2\chi)\phi_2$ diminui, tornando assim o denominador da equação 4.7 cada vez menor e conseqüentemente aumentando o valor de Γ . Para um bom solvente o valor de χ é baixo, enquanto que para um mau solvente o valor de χ é alto, sendo o valor divisório desta escala $\chi=1/2$. Desta forma a presença dos sal/dextrana torna a solução salina um pior 'solvente' do que água pura, transferindo assim uma fração do polímero para a superfície. Este processo de transferência pode ser interpretado como uma segregação do polímero da solução para a superfície, devido à presença do sal/dextrana. Importante destacar que esta incompatibilidade entre o PEO e os outros solutos se manifesta desde o início da adição dos componentes, e não apenas ao ocorrer a separação de fase. Entretanto, a contribuição deste processo de segregação para o fenômeno global de formação das duas fases deve ser desprezível, pois a contribuição de propriedades superficiais para o estado termodinâmico do sistema só é importante para sistemas dispersos, onde a presença de uma grande área interfacial fornece uma energia livre de superfície (e conseqüentemente uma variação da mesma) alta o suficiente para influenciar na energia livre total do sistema. Por isto verificou-se que o NaCl contribui quase similarmente ao processo de transferência do polímero da solução para a superfície, mesmo sendo incapaz de induzir o sistema a formação de duas fases. Enquanto isso a dextrana, mesmo sendo efetiva na formação das duas fases, reduziu menos a tensão superficial do que o NaCl. A modificação do parâmetro de interação χ , com a adição de co-solutos naturalmente se reflete em outras propriedades do sistema, como por exemplo o ponto de turvação de soluções aquosas de PEO (23). Estas soluções apresentam um comportamento inverso na relação entre solubilidade e temperatura, visto que o

aquecimento de soluções aquosas de poli(óxido de etileno) diminui a solubilidade do polímero, promovendo assim numa dada temperatura a separação de fase. Os três eletrólitos estudados neste trabalho possuem a propriedade de baixar a temperatura (ponto de turvação) na qual o sistema se separa em duas fases (23). Porém o efeito dos sais sulfato de lítio e sulfato de sódio é mais intenso do que o do cloreto de sódio. Para uma mesma concentração de PEO e sal (PEO 0.5% m/m e sal 0.4 mol L⁻¹) o abaixamento é de 10,2 °C para o NaCl, de 30,2 °C para o Li₂SO₄ e de 54,0 °C para o Na₂SO₄ (82).

4.2. Sistemas Orgânicos Líquidos Bifásicos e Sistemas Líquidos Multifásicos

Como já ressaltado na introdução, sistemas bifásicos induzidos por polímeros têm uma vasta aplicação nas áreas industrial e acadêmica, e por isto novas descobertas e aplicações destes sistemas encontram grande interesse na comunidade científica. Nem sempre a obtenção destes sistemas ocorre intencionalmente. Em 1998, Bruno Newmann (aluno de Iniciação Científica) estava trabalhando em um projeto visando obter uma amostra de PEO contendo um cromóforo específico, e uma das etapas era a purificação deste polímero funcionalizado. Em termos gerais, o processo consistia na dissolução deste composto em diclorometano e a sua precipitação com a adição de n-heptano. Para surpresa, em vez da precipitação, o que se obteve foi a formação de um sistema líquido bifásico. Possivelmente, por o grupo já estar envolvido com a pesquisa dos SABs, foi imediato o interesse por esses novos sistemas bifásicos, objetivando inicialmente estudar o que havia de correlato com o fenômeno que ocorre na formação dos sistemas aquosos bifásicos, além, é claro, de vislumbrar suas possíveis aplicações. Inicialmente foi construindo o diagrama de fase destes sistemas pelo método da titulação turbidimétrica.

O diagrama de fase deste sistema (figura 4.24) revela que a formação das duas fases ocorre, mesmo quando é baixa a concentração de polímero, desde que haja uma adição maior de n-heptano. Sistemas contendo uma maior quantidade de CH_2Cl_2 (fração molar maior que 0,6) resultariam sempre homogêneos. Baseando-nos nas composições onde ocorre a separação de fase (linha binodal) fica evidente que existe uma forte segregação entre o n-heptano e o poli(óxido de etileno), sendo as duas fases ricas em

diclorometano. Este processo de segregação pode ser atribuído a baixa solubilidade (baixa interação) que o PEO apresenta em solventes contendo hidrocarbonetos saturados (83).

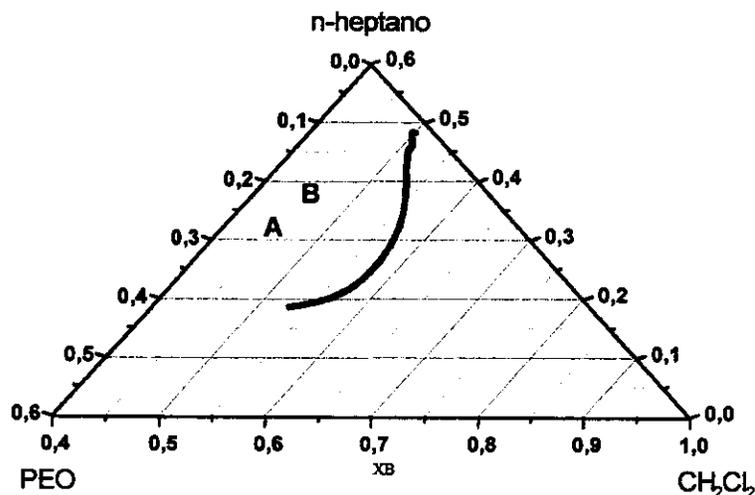


Figura 4.24. Diagrama de fase do sistema ternário PEO, CH_2Cl_2 , n-heptano. A fração do polímero é expressa em termos de unidades monoméricas. A região do diagrama onde o sistema encontra-se bifásico é a área contendo os pontos A e B.

Assim, a formação das duas fases pode ser racionalizada em termos de uma solvatação preferencial (84) do PEO pelo diclorometano, com a conseqüente exclusão das moléculas de PEO solvatadas do contato com o n-heptano. A análise — por cromatografia gasosa e por secagem a peso constante, da composição das duas fases dos sistemas representados pelo ponto A e B (figura 4.24) — confirma esta idéia da exclusão das moléculas PEO da fase rica em n-heptano. As fases superiores dos pontos A e B possuem a composição de 59,7 e 56,3% em n-heptano, 40,3 e 43,7% em CH_2Cl_2 e uma quantidade desprezível de PEO, respectivamente. As fases inferiores contêm 38,2 e 36,1% de CH_2Cl_2 , 61,8 e 63,9% de PEO e uma quantidade de n-heptano não detectável. É observado que a adição de mais polímero leva a uma maior quantidade de diclorometano na fase de baixo, aumentando assim o volume da mesma.

Neste sentido poderíamos estabelecer um paralelo qualitativo entre os dois sistemas (SABs e SOBs): o diclorometano estaria relacionado à água, enquanto que o n-heptano cumpriria o papel do sal/dextrana nos SABs. É importante destacar que na ausência do polímero o n-heptano é miscível com o CH_2Cl_2 em toda a faixa de composição.

Outros polímeros foram testados objetivando verificar a generalidade do fenômeno. Para o poli(N-vinil-2-pirrolidona) PVP, 10000, da Aldrich, foi observada a formação dos sistemas bifásicos orgânicos, mas o volume da fase mais densa (que continha PVP e CH_2Cl_2) apresentou-se bem menor do que aquele da fase contendo PEO e CH_2Cl_2 . Isto sugere que apesar de o PVP interagir com o diclorometano suficientemente para carregar algumas moléculas para a fase de baixo, este número de moléculas é bem inferior ao número associado ao PEO. Já os polímeros poli(óxido de propileno) 1000 da Aldrich, poli(tetrahidrofurano) Teratano1000 da Aldrich ou poli(álcool vinílico) PVA 13000-23000, 98% hidrolizado, da Aldrich, foram incapazes de induzir à formação das duas fases. Para os dois primeiros só observamos a formação de sistemas homogêneos, provavelmente devido à menor polaridade destes polímeros quando comparados ao PEO, o que teria como efeito uma menor interação com o diclorometano e também uma menor segregação do n-heptano. Para o PVA, a adição do n-heptano levou à precipitação do mesmo, possivelmente sendo a causa a sua maior polaridade.

Este sistema apresenta inúmeras possibilidades de aplicação. Seriam excelentes alternativas em relação aos clássicos sistemas água — óleo para processos de partição de alguns solutos, em que seria evitada a grande diferença de polaridade existente entre a água e solventes orgânicos, o que, de uma forma geral, pode causar problemas de solubilidade na extração de alguns compostos. Podemos também imaginar um processo de extração de solventes clorados presentes em misturas contendo solventes menos polares,

sem que haja a necessidade de destilação. Para isto, adicionaríamos PEO a misturas destes solventes até obtermos a formação de um sistema orgânico bifásico, onde os solventes clorados estariam concentrados na fase inferior, sendo posteriormente extraídos.

Mas uma aplicação que se mostrava muito importante era a utilização destes sistemas em processos de catálise homogênea. Recentemente, a aplicação de sistemas líquidos bifásicos tem recebido uma grande atenção na área de catálise homogênea, visando a obtenção de meios alternativos menos poluentes e mais eficientes em termos da separação entre produtos e catalisador. Entre as estratégias mais comumente empregadas, temos o uso: de sistemas água-solvente orgânico, com o catalisador solúvel em água (85), de sistemas bifásicos contendo solventes perfluorados, onde para obter-se a solubilidade do catalisador na fase perfluorada se utilizam ligantes fluorados nestes catalisadores (86), de polímeros funcionalizados termosensíveis que são utilizados em catálise organometálica clássica (87) e de líquidos iônicos como meios reacionais (88). Mas todas as propostas anteriores apresentam dificuldades inerentes a cada técnica, sendo que em alguns casos precisa-se do preparo de catalisadores especiais, muitas vezes de complexa e dispendiosa síntese, e que em outros casos ocorre perda expressiva do catalisador por lixiviação ou até mesmo era o próprio sistema bifásico que se apresentava difícil de se obter e/ou manusear. A simplicidade de se obterem os SOB(s), e sua fácil conversão em homogêneo ou bifásico pela mudança da composição e/ou temperatura levaram-nos a testá-los em aplicações de catálise homogênea.

O teste foi feito em colaboração com o professor Ricardo G. da Rosa-IQ/UFRGS, em um processo catalítico de hidrogenação do hex-1-eno, utilizando o complexo de Wilkinson, $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, e o complexo catiônico $[\text{Rh}(\text{cod})(\text{dppe})]\text{PF}_6$, cod= cicloocta-1,5-dieno, dppe= 1,2-bis(difenilfosfina)etano]. A seleção dos complexos de ródio deveu-se à grande

quantidade de informações disponíveis na literatura a respeito do seu comportamento nos processos catalíticos e à sua baixa solubilidade em solventes apolares; por outro lado, a escolha do processo de hidrogenação e do substrato baseou-se na importância tecnológica desta reação e na pela fácil caracterização e quantificação do produto gerado.

A princípio realizaríamos a reação em um sistema homogêneo, e a seguir induziríamos, através da variação da temperatura e/ou composição, a formação de um sistema orgânico bifásico onde produto e catalisador estariam em fases diferentes. Como exemplo do efeito da variação da temperatura, o sistema de composição em porcentagem em mol, igual a 19,5% de PEO (mol de monômeros), 51,6% de CH_2Cl_2 e 28,9% de n-heptano, encontra-se bifásico a temperaturas inferiores a 9 °C e homogêneo acima desta temperatura. Porém, para este e outros (outras composições) sistemas bifásicos induzidos pelo decréscimo da temperatura, ocorreu uma significativa perda de ródio (aproximadamente 15%), resultando em um processo pouco eficiente de reciclagem do catalisador. Visando resolver este problema de perda do catalisador, realizamos um outro procedimento; no qual o sistema era resfriado com nitrogênio líquido, ocorrendo o congelamento do diclorometano e conseqüente precipitação do polímero que carregava o catalisador, separando-o dos produtos da reação. Esta separação de fase ocorre porque a solução de PEO em diclorometano apresenta um comportamento do tipo "UCST" ("upper critical solution temperature"), isto é, com o decréscimo da temperatura a solubilidade do polímero diminui. Esta temperatura de separação varia entre -80 e -40°C para soluções de composição variando entre 1 e 60%(m/m). Com o aumento da temperatura, o sistema mantinha-se bifásico, por mais de 6 horas, mesmo a temperatura do sistema retornando a 25°C. Obviamente este sistema a 25 °C não se encontra em equilíbrio termodinâmico,

porém, devido a um lento processo (aspecto cinético) de mistura das fases, é perfeitamente possível extrair o produto sem ocorrer a perda do catalisador (figura 4.25).

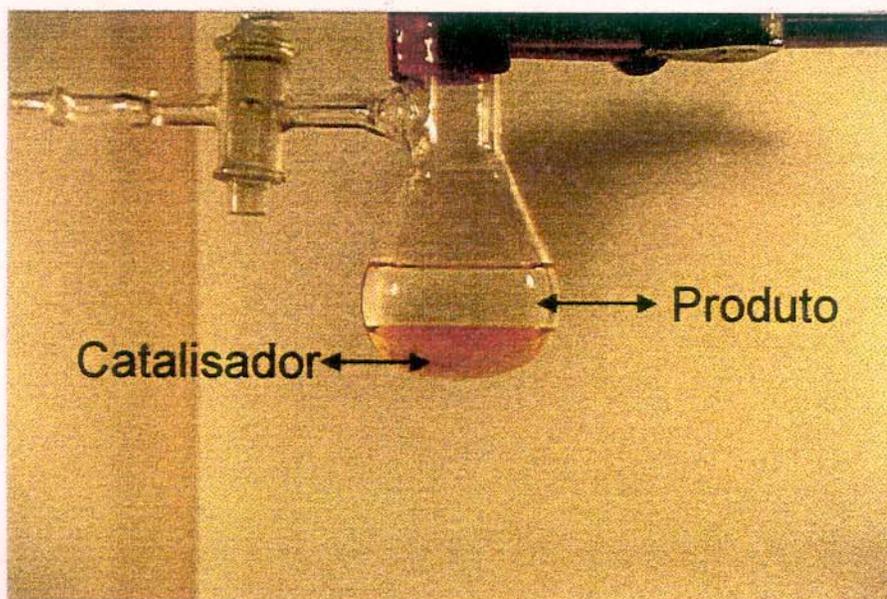


Figura 4.25. Sistema bifásico, induzido por um brusco abaixamento de temperatura (N_2 líquido) e formado por PEO, CH_2Cl_2 e n-heptano. Fase inferior formada por CH_2Cl_2 +PEO+catalisador e fase superior formada por n-heptano+ CH_2Cl_2 +produto.

Este processo de resfriamento brusco foi aplicado para o catalisador de Wilkinson, permitindo a recuperação do produto sem haver perda aparente do catalisador (detectada por espectroscopia no UV) e uma conversão eficiente e seletiva do substrato. Porém para este sistema foi observado um decréscimo na atividade catalítica. Para superar estas dificuldades foi empregado o catalisador de ródio catiônico, $[Rh(cod)(dppe)]PF_6$. Este complexo apresentou baixa atividade catalítica na presença da mistura ternária contendo diclorometano. Por outro lado, como sugerido por outro estudo de hidrogenação catalítica (89), o emprego de metanol como solvente polar aumenta significativamente a sua atividade catalítica. O emprego deste segundo sistema ternário (metanol como solvente polar) associado à indução da separação de fase via o decréscimo da temperatura não foi satisfatório, pois o volume da fase superior era tão pequeno, que impedia uma recuperação

efetiva do produto. Assim sendo, a obtenção de duas fases ocorreu pela adição de n-heptano. Esta reação foi conduzida em um sistema homogêneo, a temperatura ambiente e sob fluxo de H₂. Mantendo a reação por uma hora, o substrato foi completa e seletivamente convertido a n-hexano, sugerindo que a reação de isomerização é mais rápida que a hidrogenação e que os isômeros produzidos são reativos durante o processo catalítico, sendo lenta, mas continuamente convertidos em n-hexano. O produto foi extraído pela adição de n-heptano. Foram utilizadas para isto três extrações com alíquotas de 4,0 mL de n-heptano, obtendo uma recuperação do produto igual a 75%. Neste sistema a perda do catalisador foi determinada por espectroscopia de emissão atômica em plasma, ICP, sendo o resultado muito baixo e igual a 0,083% (em massa) em ródio, demonstrando assim que o sistema possibilita a efetiva recuperação do catalisador. A reação foi efetiva, mesmo sendo realizada no sistema já bifásico.

Interessante também é verificar que estes sistemas servem como bases para obter outros sistemas multifásicos. A adição de uma pequena quantidade de H₂O aos SOBs produz o aparecimento de uma terceira fase (figura 4.26B), formada por água e PEO. Neste sistema trifásico, as moléculas de PEO são particionadas preferencialmente na fase aquosa (77%). Quanto mais água é adicionada, mais polímero é transferido para a fase aquosa. Quando está presente no sistema uma maior quantidade de água (acima de 74%), o sistema torna-se bifásico novamente. Entretanto este novo sistema bifásico é formado pelo equilíbrio de duas novas fases líquidas, uma contendo água e PEO e a outra contendo uma mistura de n-heptano e CH₂Cl₂.

Para evitar este processo de extração do polímero e conseqüente destruição das três fases em equilíbrio, podemos adicionar, em vez de água, uma solução aquosa de Na₂SO₄. Por exemplo, num sistema com composição global igual a 9.5% de PEO (mol de

monômero), 21,7% de CH_2Cl_2 , 16,3% de n-heptano, 0,1% Na_2SO_4 e 51,5% de H_2O coexistem três fases em equilíbrio (figura 4.26C). A fase menos densa contém 58,5% de n-heptano e o restante de CH_2Cl_2 . A fase do meio contém PEO e CH_2Cl_2 , sendo que o primeiro está presente em 43%. A fase mais densa é constituída de uma solução salina contendo uma pequena quantidade de CH_2Cl_2 . Nenhum polímero foi encontrado nesta fase inferior, confirmando assim sua segregação.

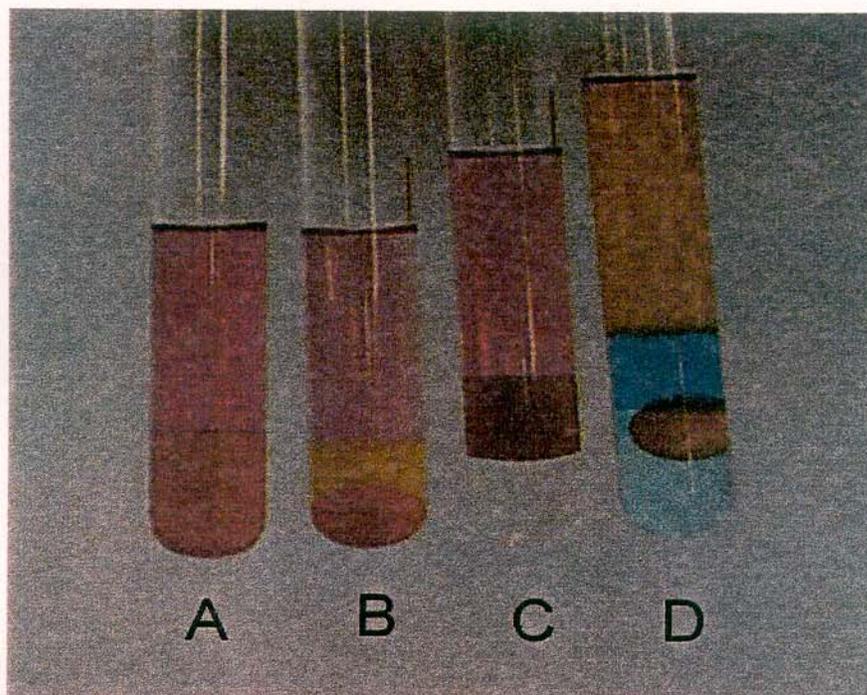


Figura 4.26. (A) Sistema bifásico contendo PEO, CH_2Cl_2 e n-heptano, (B) Sistema trifásico contendo PEO, CH_2Cl_2 , n-heptano e H_2O , (C) Sistema trifásico contendo PEO, CH_2Cl_2 , n-heptano, H_2O e Na_2SO_4 , (D) Sistema tetrafásico contendo PEO, CH_2Cl_2 , n-heptano, H_2O e Na_2SO_4 . As cores das fases devem-se ao emprego dos corantes vermelho de graxa (vermelho em fases orgânicas e amarelo em fase aquosa) e azul de metileno (azul em fase aquosa).

Com a adição de uma quantidade maior de sal é possível obter um sistema com quatro fases em equilíbrio e cuja composição global é 7,1% de PEO, 15,5% CH_2Cl_2 , 10,9% de n-heptano e 66,5% de sulfato de sódio e água (figura 4.26D). A fase de cima deste sistema é composta apenas de n-heptano (50,2%) e CH_2Cl_2 . A fase logo abaixo da menos densa é formada por uma solução aquosa de PEO (66,3% do polímero total). A terceira

fase (esférica) é formada por PEO e CH_2Cl_2 , com uma pequena quantidade de H_2O . A adição de mais sal torna esta fase turva; uma análise utilizando microscopia ótica e a adição de azul de metileno mostrou tratar-se de uma emulsão água — óleo, provavelmente estabilizada pelas moléculas de PEO. A forma esférica desta fase é determinada pela diminuição da razão área/volume e conseqüente minimização da energia livre da interface, que é desfavorável devido ao contato desta fase com a aquosa. Finalmente, a fase de baixo, contém solução aquosa de sulfato de sódio.

M. Spitzer (90), em suas investigações (tese de mestrado em andamento no grupo) tem obtido resultados que possibilitam uma análise mais detalhada dos papéis desempenhados pelo polímero e pelos diferentes solventes polares na formação dos SOB's e estabelecer algumas distinções fundamentais entre os sistemas aquosos bifásicos e os sistemas orgânicos bifásicos. Resumidamente, os resultados obtidos até o momento permitem concluir: para os sistemas orgânicos, o processo de separação de fase é exotérmico enquanto para os SAB's é endotérmico. O efeito da massa molar dos polímeros sobre o equilíbrio líquido-líquido dos sistemas aquosos é bem mais pronunciado do que nos orgânicos, enfatizando que nos últimos o processo é governado mais por fatores entálpicos do que entrópicos. Estes trabalhos continuam visando melhor entendimento sobre as forças motrizes que levam a formação destes sistemas bifásicos orgânicos.

De uma forma conclusiva podemos dizer que um novo sistema bifásico líquido formado por PEO, diclorometano e n-heptano foi descoberto, abrindo novas possibilidades de aplicação e de estudos fundamentais. Alguns exemplos cogitados foram: purificação/participação de alguns solutos, formação de blendas, extração de solventes clorados de misturas com hidrocarbonetos e reciclo de catalisadores em catálise

homogênea, sendo esta última possibilidade testada com resultados importantes, que demonstram inequivocadamente a potencialidade destes sistemas nesta área.

5. CONCLUSÃO

Uma abordagem experimental foi proposta para investigar os processos associados à formação de sistemas aquosos bifásicos, sendo a mesma baseada no acompanhamento da variação de propriedades do sistema durante modificações em suas variáveis termodinâmicas que promovam a formação de duas fases. Para as misturas investigadas neste trabalho ficou evidente que a formação dos SABs ocorre com um aumento de entalpia do sistema sendo este processo de formação de suas fases dirigido por um aumento entrópico. Este aumento entrópico foi atribuído principalmente à liberação de moléculas de água que solvatam os íons e as unidades EO, sem contudo descartar a contribuição entrópica devido à macromolécula.

A escolha das propriedades é fundamental, pois muitas vezes a variação de uma dada propriedade pouco se relaciona com as transições de fase do sistema. Neste sentido a calorimetria revelou-se uma eficiente técnica ao possibilitar medir com exatidão as interações entálpicas que contribuem para a separação de fase. Entretanto, por não ser uma técnica específica, é importante associá-la com outras técnicas que forneçam informações complementares em relação aos processos que estejam ocorrendo.

Para o sistema bifásico orgânico a contribuição entrópica foi menos preponderante, sendo também importante as interações entálpicas. Os SOB foram aplicados a processos catalíticos homogêneos, sendo demonstrado sua eficiência no reciclo do catalisador e na recuperação do produto da reação.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898.
- (2) Klenin, V. J. *Thermodynamics of systems containing flexible-chain polymers*, Elsevier: Amsterdam, 1999.
- (3) Beijerinck, M. W. *Zbl.Bakt.* **1896**, *627*, 698.
- (4) Beijerinck, M. W. *Kolloid-Z.* **1910**, *7*, 16.
- (5) Ostwald, W.; Hertel, R. H. *Kolloid-Z.* **1929**, *47*, 258.
- (6) Ostwald, W.; Hertel, R. H. *Kolloid-Z.* **1929**, *47*, 357.
- (7) Dobry, A; Boyer-Kawenoki, F. *J. Polymer Sci.* **1947**, *2*, 90.
- (8) Dobry, A. *Bull.soc.chim.Belg.* **1948**, *57*, 280.
- (9) Albertsson, P. A. *Partition of Cell Particles and Macromolecules*, 2nd ed., Wiley-Interscience: New York, 1971.
- (10) Walter, H.; Brooks, D.E.; Fisher, D. (Editors) *Partitioning in Aqueous Two Phase Systems: Theory, Methods, Uses, and Applications to Biotechnology*, Academic Press: Orlando FL, 1985.
- (11) Zaslavsky, B.Y. *Aqueous Two Phase Partitioning, Physical Chemistry and Bioanalytical Applications*, Marcel Dekker: New York, 1995.
- (12) Rogers, R. D.; Bond, A. H.; Bauer, C. B.; Zhang, J.; Rein, S. D.; Chomko, R. R.; Roden, D. M. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1995**, *13*, 689.
- (13) Zaslavsky, B. Y. *Ana. Chem., Bioanalytical Applications of Partitioning in Aqueous Polymer Two-Phase Systems* **1992**, *64*, 765
- (14) Jr Cabezas, H. *J. Chromatogr. B* **1996**, *680*, 3.
- (15) Abbott, N. L.; Blankschtein, D.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4334.
- (16) Kang, C. H.; Sandler, S.I. *Macromolecules* **1988**, *21*, 3088.

- (17) Haynes, C. A.; Carson, J.; Blanch, H.W.; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* **1991**, *37*, 1401.
- (18) Brooks, D.E.; Sharp, K. A.; Bamberger, S.; Tamblyn, C.H.; Seaman, G. V. F.; Walter, H. J. *Colloid Interface Sci.* **1984**, *102*, 1.
- (19) Cabezas, H.; Evans, J. D.; Szlag, D.C. *Fluid Phase Equilib.* **1989**, *53*, 453.
- (20) Hasse, H.; Kany, H.P.; Tintinger, R.; Maurer, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3540.
- (21) Großmann, C.; Tintinger, R.; Zhu, J.; Maurer, G. *Fluid Phase Equilib.* **1995**, *106*, 111.
- (22) Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D. *Langmuir* **1987**, *3*, 25.
- (23) Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D. *Colloids Surf.* **1987**, *25*, 393.
- (24) Parker, V.B. *Thermal Properties of Aqueous Uni-univalent Electrolytes*, NSRDS-NBS2, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C. 1965.
- (25) Volpe, P. L. *Química Nova* **1993**, *16*, 49.
- (26) Biggner, L. E.; Wadsö, I. *J. Biochem. Biophys. Meth.* **1991**, *22*, 101.
- (27) Flippen, R. B. *Modern Methods of Polymer Characterization, Photon Correlation Spectroscopy*, John Wiley & Sons Inc: New York, 1991.
- (28) Software adaptado, cedido pelo Grupo de Físico-Química I, da Universidade de Bielefeld, Alemanha.
- (29) Thurmond, C. D. *Journal of Polymer Science* **1951**, *8*, 6.
- (30) Hunter, R. J. *Foundations of Colloid Science*, Oxford: New York, 1995, pg. 233.
- (31) Koga, Y. *Can. J. Chem.* **1998**, *6*, 1187.
- (32) Kresheck, G. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6596.
- (33) Maron, S.H.; Filisko, F. E. *J. Macromol. Sci. B.* **1972**, *6*, 79.
- (34) Malcolm, G.N.; Rowlinson, J. S. *Trans.Faraday Soc.* **1957**, *53*, 921.
- (35) Kjellander, R.; Florin, E. S. *J.Chem. Soc. Faraday Trans..* **1981**, *177*, 2053.
- (36) Cloizeaux, J.; Jannink, R. *Les Polymères en Solution: leur Modélisation et leur*

- Structure*, Les Éditions de Physique: Paris, 1987.
- (37) Cabane, B.; Duplessix, R. *J. Phys.* **1987**, *48*, 651.
- (38) de Gennes, P.G. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press: New York, 1979.
- (39) Brant, D. A.; Preiss, J. (Editor), *Biochemistry of Plants, Vol 3*, Academic Press: New York, 1980, chap. 11.
- (40) Cesàre, A. *Pure Appl. Chem.*, **1995**, *67(4)*, 561.
- (41) Guan, Y.; Lilley, T. H.; Treffry, T. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89*, 4283.
- (42) Beezer, A. E.; Lima, M. C. P.; Fox, G. G.; Arriage, P.; Hunter, W. H.; Smith, B. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 2705.
- (43) Loh, W.; Beezer, A. E.; Mitchell, J. C. *Thermochim. Acta* **1995**, *225*, 83.
- (44) Jr Bailey, F. E.; Lundberg, R. D.; Callard, R. W. *J. Polymer Sci. Part A* **1964**, *2*, 845.
- (45) Liu, K. J. *Macromolecules* **1968**, *1*, 308.
- (46) Pederson, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- (47) Gobel, G. W.; Durst, H. D. *Aldrichim. Acta* **1971**, *9*, 3.
- (48) Florin, E. *Macromolecule* **1985**, *18*, 360.
- (49) Ono, K.; Konami, H.; Murakami, K. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 2665.
- (50) Awano, H.; Ono, K.; Murakami, K. *Chem. Lett.* **1982**, 149.
- (51) Awano, H.; Ono, K.; Murakami, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2525.
- (52) Awano, H.; Ono, K.; Murakami, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2530.
- (53) Quina, F.; Sepulveda, L.; Sartori, R.; Abuin, E.; Pino, C.; Lissi, E. *Macromolecules* **1986**, *19*, 990.
- (54) Sartori, R.; Sepulveda, L.; Quina, F.; Lissi, E.; Abuin, E. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3878.

- (55) Ferreira, B. A.; Santos, H. F.; Bernardes, A. T.; Silva, G. G.; De Almeida, W. B. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *307*, 95.
- (56) Namor, A. F. D.; Cleverley, R. M.; Ormachea, M. L. Z. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2495.
- (57) Izatt, R. M.; Pawlak, K.; Bradshaw, J.S. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2529.
- (58) Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545.
- (59) Kauzmann, W. *Adv. Protein Chem.* **1959**, *14*, 1.
- (60) Florin, E.; Kjellander, R.; Eriksson, J. C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1984**, *80*, 2889
- (61) Bockris, J. O. M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*, Plenum Press: New York, 1977, Vol.1.
- (62) Daoust, H.; St-Cyr, D. *Macromolecules* **1984**, *17*, 596.
- (63) Duval, M.; Sarazin, D. *Polymer* **2000**, *41*, 2711.
- (64) Nose, T.; Chu, B. *Macromolecules* **1979**, *12*, 590.
- (65) Chu, B.; Nose, T. *Macromolecules* **1980**, *13*, 122.
- (66) Mathiez, P.; Mouttet, C.; Weisbuch, G. *Biopolymers* **1981**, *20*, 2381.
- (67) Nishio, I.; Wada, A. *Polym. J.* **1980**, *12*, 145.
- (68) Brown, W.; Johnsen, R. M.; Stilbs, P. *Polym. Bull.* **1983**, *9*, 305.
- (69) Brown, W. *Macromolecules* **1984**, *17*, 66.
- (70) Afifi-Effat, A. M.; Hay, J. N. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **1971**, *9*, 651.
- (71) Polik, W. F.; Buchard, W. *Macromolecules* **1983**, *16*, 978.
- (72) Porsch B.; Sundelö, L. O. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7165.
- (73) Sun, S. F. *Physical Chemistry of Macromolecules, Basic Principles and Issues*, Wiley-Interscience: New York, 1994.
- (74) Glass, J. E. *J. Phys. Chem.* **1968**, *72*, 4459.
- (75) Kawaguchi, M.; Tohayama, M.; Takahashi, A. *Polym. J.* **1980**, *12*, 849.

- (76) Shuler, R. L.; Zisman, W. A. *J Phys. Chem.* **1970**, *74*, 1523.
- (77) Sauer, B. B.; Yu, H.; Yazdanian, M.; Zograf, G.; Kim, M. W. *Macromolecules* **1989**, *22*, 2332.
- (78) Kawaguchi, M.; Tohyama, M.; Takahashi, A. *Langmuir* **1988**, *4*, 411.
- (79) Kim, M. W. *Colloids Surf. A* **1997**, *128*, 145.
- (80) de Gennes, P. G. *C. R. Acad. Sci. Ser. 2* **1991**, *313*, 1117.
- (81) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press: Ithaca, 1953.
- (82) Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kaneko, M. *Polymer* **1976**, *17*, 685.
- (83) Bailey, F.E.Jr.; Koleski, J.V. *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press: New York, 1976; Chapter 5, p.87.
- (84) Khatri, C. A.; Pavlova, Y.; Green, M. M.; Morawetz, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 6991.
- (85) Wachsen, O.; Himmler, K.; Cornils, B. *Catal. Today* **1998**, *42*, 373.
- (86) Horvath, I. T. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 641.
- (87) Bergbreiter, D. E. *Catal. Today* **1998**, *42*, 389.
- (88) Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 177.
- (89) Vineyard, B. D.; Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Bachman, G. L.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946.
- (90) Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 375.
- (91) Mills, I.; Cvitas, T.; Homann, K.; Kallay, N.; Kuchitsu, K. *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*, 2nd ed, Blackwell Science: Oxford, 1993.

Apêndice A

Este apêndice tem por objetivo responder de uma maneira mais formal a algumas questões analisadas de maneira descritiva na discussão como por exemplo as relações de nossas medidas experimentais com a variação da energia livre de Gibbs do sistema e com a entalpia molar parcial de um determinado componente, ou mesmo a existência ou não de efeitos dependentes do estado cristalino dos componentes nas medidas realizadas.

Termodinamicamente o parâmetro que determina se uma mistura de dois ou mais componentes se encontra homogênea ou bifásica, é a energia livre de Gibbs do sistema. Caso a energia livre de Gibbs do sistema homogêneo G_{sh} , for menor do que a energia livre do sistema bifásico, G_{sb} , o sistema continuará homogêneo; caso contrário, o sistema se separará em duas fases. Mas ao aplicarmos a termodinâmica ao processo de formação de solução é usual estudarmos um parâmetro denominado energia livre de Gibbs de mistura, $\Delta_{mix}G$. Por definição, $\Delta_{mix}G$ é a variação da energia livre de Gibbs associada ao processo de mistura de dois ou mais componentes puros e no estado líquido (91).

Considere-se a mistura de n_a moles de uma substância A líquida, com n_b moles de uma substância B também no estado líquido (para formar uma solução líquida). Então,

$$\Delta_{mix}G = G_{sol} - [n_a G_A^*(l) + n_b G_B^*(l)] \quad (A.1)$$

Na equação A.1, G_{sol} é a energia livre de Gibbs da solução e $G_A^*(l)$ e $G_B^*(l)$ são a energia livre de Gibbs molar dos compostos A e B puros e líquidos. Suponha-se agora que as substâncias A e B estejam nos estados físicos p e q, podendo p e q ser sólido, líquido ou gasoso. Esquemáticamente teríamos:



Para este processo a variação da energia livre de Gibbs é dada por

$$\Delta_{\text{exp}}G = G_{\text{sol}} - [n_a G_A^*(p) + n_b G_B^*(q)] \quad (\text{A.2})$$

Na equação A.2, $G_A^*(p)$ e $G_B^*(q)$ são a energia livre de Gibbs molar dos compostos A e B puros nos estados físicos p e q, respectivamente. Agora, se adicionarmos e subtraímos do lado direito da equação A.2 o termo $[n_a G_A^*(l) + n_b G_B^*(l)]$, obtemos:

$$\Delta_{\text{exp}}G = [G_{\text{sol}} - n_a G_A^*(l) - n_b G_B^*(l)] + n_a [G_A^*(l) - G_A^*(p)] + n_b [G_B^*(l) - G_B^*(q)] \quad (\text{A.3})$$

$$\Delta_{\text{exp}}G = \Delta_{\text{mix}}G + n_a \Delta_{\text{trs}}G_A^* + n_b \Delta_{\text{trs}}G_B^* \quad (\text{A.4})$$

O termo $\Delta_{\text{trs}}G_i$ é a variação em G resultante de uma transição isotérmica de fase do componente "i" do estado líquido para o estado p ou q. Entretanto sabemos que o sistema pode alcançar a minimização de ΔG ($\Delta G = \Delta H - T \Delta S$), via a diminuição da entalpia e/ou aumento da entropia e por isto o estudo das funções termodinâmicas ΔH e ΔS é importante para nossa compreensão dos fenômenos que ocorrem no sistema. Facilmente podemos deduzir equações similares à A.4 para as variáveis H e S.

$$\Delta_{\text{exp}}H = \Delta_{\text{mix}}H + n_a \Delta_{\text{trs}}H_A^* + n_b \Delta_{\text{trs}}H_B^* \quad (\text{A.5})$$

$$\Delta_{\text{exp}}S = \Delta_{\text{mix}}S + n_a \Delta_{\text{trs}}S_A^* + n_b \Delta_{\text{trs}}S_B^* \quad (\text{A.6})$$

Neste trabalho acompanhamos o comportamento de $\Delta_{\text{exp}}H$ (mais exatamente a derivada de $\Delta_{\text{exp}}H$) em função da concentração do componente adicionado, mantendo a quantidade de substância dos demais componentes constantes.

$$\Delta_{\text{exp}}H = \Delta_{\text{mix}}H + n_a \Delta_{\text{trs}}H_A^* + n_b \Delta_{\text{trs}}H_B^* \quad (\text{A.7})$$

$$\Delta_{\text{exp}}H = H_{\text{sol}} - [n_a H_A^*(l) + n_b H_B^*(l)] + n_a [H_A^*(l) - H_A^*(p)] + n_b [H_B^*(l) - H_B^*(q)] \quad (\text{A.8})$$

$$\Delta_{\text{exp}}H = H_{\text{sol}} - n_a H_A^*(p) - n_b H_B^*(q) \quad (\text{A.9})$$

Na equação A.9 $\Delta_{\text{exp}}H$ é a entalpia integral do processo e naturalmente sua derivação produz a entalpia diferencial. O resultado é apresentado nas equações A.10 e A.11.

$$\frac{\partial \Delta_{\text{Exp}}H}{\partial n_b} = \frac{\partial H_{\text{Sol}}}{\partial n_b} - \frac{\partial (n_a H_A^*(p))}{\partial n_b} - \frac{\partial (n_b H_B^*(p))}{\partial n_b} \quad (\text{A.10})$$

Lembrando que por definição $\frac{\partial H_{\text{Sol}}}{\partial n_b} = H_B$

$$\frac{\partial \Delta_{\text{Exp}}H}{\partial n_b} = H_B - H_B^* \quad (\text{A.11})$$

onde

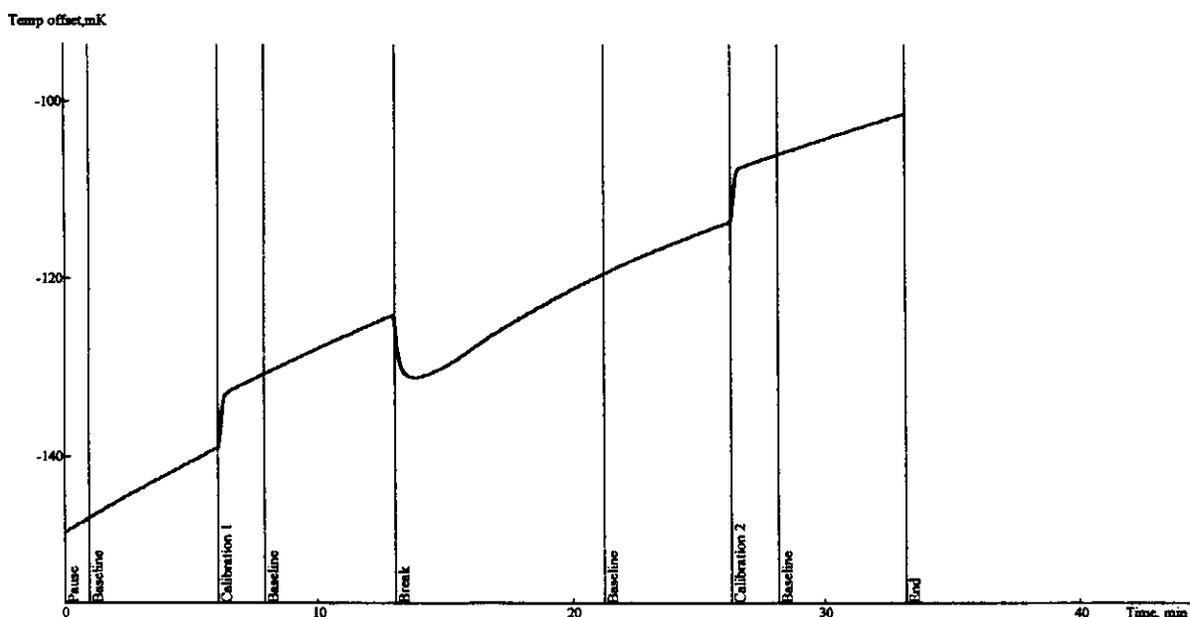
H_B = Entalpia molar parcial do componente B

$\frac{\partial \Delta_{\text{Exp}}H}{\partial n_b}$ = Valor da medida experimental obtida por nós.

$H_B^*(p)$ = Entalpia molar do componente B puro.

Apêndice B. (Método de Cálculo dos Parâmetros Termodinâmicos a Partir da Curva Experimental Obtida Pela Técnica de Calorimetria de Solução)

Os resultados obtidos experimentalmente na técnica de calorimetria de solução consistem em gráficos onde a ordenada, ΔT , é a diferença entre a temperatura do sistema (vaso+ampola+composto) e uma temperatura de referência, que no caso foi igual a 298 K. E a abscissa, t, é o tempo transcorrido durante o experimento. A figura abaixo fornece um exemplo destas curvas.



Para a obtenção dos parâmetros termodinâmicos necessitamos proceder a alguns cálculos a partir das curvas experimentais. Este apêndice descreve os princípios teóricos dos cálculos e os cuidados necessários durante os experimentos para se obterem valores termodinâmicos precisos e exatos.

No início dos experimentos o sistema é resfriado a valores de ΔT iguais a aproximadamente 250 mK e o agitador rotatório é ligado a uma velocidade rotacional igual

a 600 rpm. Este sistema é introduzido no banho termostático e a variação de ΔT é acompanhada em função do tempo.

Durante o experimento, toda a energia (na forma de Calor) gerada (absorvida) no sistema será armazenada no próprio sistema ou será transmitida para a vizinhança. Isto é uma consequência do princípio da conservação da energia. Matematicamente teríamos:

$$\frac{-dQ}{dt} - \frac{dQ_F}{dt} = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_S) \quad (1.B)$$

onde:

$\frac{dQ}{dt}$ = É o fluxo de calor devido ao processo em estudo (dissolução) ou devido à calibração elétrica (W ou J/s). Este parâmetro é negativo para processos exotérmicos.

$\frac{dQ_F}{dt}$ = É a taxa de dissipação de energia (W) causada pela agitação mecânica (Conversão de parte do trabalho mecânico em calor) e pelo funcionamento do termistor (efeito Joule).

$C \frac{dT}{dt}$ = É o fluxo de energia que é acumulado no sistema (W)

$K(T - T_S)$ = É o fluxo de energia trocada entre o sistema e a vizinhança (W).

K = É um coeficiente, característico do sistema (W/K).

T_S = É a temperatura da vizinhança (K).

T = É a temperatura do sistema (K).

C = É a capacidade calorífica do sistema (J/K).

Durante as seções definidas como "baseline" permitimos que haja troca de energia entre o sistema e a vizinhança sem que houvesse nenhum processo ou de solução ou reacional, nem tampouco calibração elétrica. Sendo assim o termo $\frac{dQ}{dt}$ = é igual a zero.

Então, durante esta etapa, a equação 1.B fica:

$$-\frac{dQ_F}{dt} = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_S) \quad (2.B)$$

Imaginemos agora que o sistema fosse deixado trocando energia com a vizinhança por um tempo infinito, $t = \infty$. Nesse instante alcançaríamos um estado meta-estável, onde toda a energia gerada pelo agitador e pelo termistor seria igual à energia trocada entre o sistema e a vizinhança. Neste estado $\frac{dT}{dt} = 0$ e a equação 2.B torna-se

$$-\frac{dQ_F}{dt} = K(T_\infty - T_S) \quad (3.B)$$

onde T_∞ é a temperatura do sistema neste estado meta-estável.

A substituição da equação 3.B pela equação 1.B possibilita-nos eliminar o termo de contribuição energética advinda do agitador e do termistor, o que se mostrará vantajoso no decorrer da demonstração. O resultado desta substituição é:

$$\frac{-dQ}{dt} = C \frac{dT}{dt} + K(T - T_\infty) = C \left(\frac{dT}{dt} + \frac{1}{\tau} (T - T_\infty) \right) \quad (4.B)$$

onde:

$\tau = \frac{C}{K}$ é a constante de tempo do calorímetro, em segundos.

A equação 4.B é válida tanto no momento em que está ocorrendo o processo em estudo quanto quando se está fazendo uma calibração elétrica. Naturalmente, integrando esta equação obteremos os valores desejados, calor de reação (ou de solução) e o calor associado à calibração elétrica.

$$-Q = \int_{t_i}^{t_f} -\frac{dQ}{dt} dt = C \Delta T_{obs} + \int_{t_i}^{t_f} \frac{1}{\tau} (T - T_\infty) dt \quad (5.B)$$

onde:

$$\Delta T_{obs} = T_{final} - T_{inicial}$$

T_{inicial} = temperatura em que se inicia a quebra ou a calibração elétrica (aqui é importante ressaltar que o início de uma etapa de calibração elétrica nunca pode sobrepor a um final de um processo em estudo. Temos que ter o cuidado de escolher um momento para o início da calibração quando tivermos certeza de que o processo em estudo tenha acabado).

T_{final} = temperatura em que termina a quebra ou a calibração elétrica.

Mas para podermos resolver a integral da equação 5.B é necessário primeiro obter os termos τ e T_{∞} . Estes parâmetros são obtidos a partir da análise dos pontos da “baseline” obtidos antes e após a calibração ou o processo de estudo. Para obter uma equação teórica que se ajuste aos pontos experimentais da baseline nós utilizamos a equação 4.B e lembramos que durante esta etapa não ocorre quebra de ampola nem calibração elétrica, o que significa que $-\frac{dQ}{dt} = 0$. A equação que obtemos é:

$$C \frac{dT}{dt} + K(T - T_{\infty}) = 0 \quad (6.B)$$

A resolução da equação diferencial acima nos possibilita encontrar a função matemática que relaciona a variação da temperatura com o tempo.

$$\frac{dT}{(T - T_{\infty})} = -\frac{K}{C} dt \quad (7.B)$$

Com a integração da equação 7B obtemos a função

$$\ln \frac{(T_f - T_{\infty})}{(T_i - T_{\infty})} = -\frac{K}{C} t \quad (8.B)$$

Lembrando que $\tau = \frac{C}{K}$ e substituindo na equação 8.B

$$T_f = T_{\infty} + (T_i - T_{\infty}) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (9.B)$$

onde T_i é a temperatura em que o sistema se encontra ao começarmos a aquisição de pontos para a linha base. É ajustando a equação 9.B aos pontos experimentais da curva (na região de linha base) que obtemos os parâmetros T_∞ , τ , $(T_i - T_\infty)$. Com estes termos calculados, é só substituí-los na equação 5.B e calcularmos Q. Na equação 5.B o termo C (capacidade calorífica) é obtido através de uma calibração elétrica, onde sabemos o valor de Q_{elet} e obtemos C.