



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS**

**Instituto de Química
Departamento de Físico-Química**

Dissertação de Mestrado

**MECANISMOS DE AUMENTO DA SOLUBILIDADE
AQUOSA DE COPOLÍMEROS-BLOCO POR EFEITO
DE HIDRÓTROPOS**

Aluno: Rodrigo Cardoso da Silva

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Campinas

Agosto de 1998

UNIDADE ICQ
 N.º CHAMADA: T/ UNICAMP
Si38m
 V. Ex.
 TOMBO BC/ 44867
 PROC. 16-392/04
 C D
 PREC. RS 11,00
 DATA 21/06/07
 N.º CPD

CM00158306-7

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
 UNICAMP**

Si38m Silva, Rodrigo Cardoso da
 Mecanismos de aumento da solubilidade aquosa de copolímeros-
 bloco por efeito de hidrótropos / Rodrigo Cardoso da Silva.-
 Campinas: SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Watson Loh.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Química.

1. Calorimetria. 2. Polímero. 3. Surfatante. I. Loh, Watson.
- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.
- III. Título.

“Todo mundo que sobrevive na adversidade tem algo de inteligente. Uma das definições de inteligência é a capacidade de resolver problemas na vida cotidiana.”

Marsyl Bulkool Mettram

À minha família

Nelson, Rai, André, Dani e Pati.

e especialmente

à minha esposa, Paula, e meu filho, Felipe.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Watson pela orientação e apoio em momentos difíceis.

Aos Prof. Edvaldo e Marcelo.

Aos meus amigos do laboratório: Mika, Josias, Vascão, Luis, Marcos, Daniele, Nara, Fábio, Uíram e Roberto.

Aos meus amigos da ex-J11: Serra, Dênio, Jacó, Pep's, Gozzo, Donizeti, Alvimar.

Ao Prof. José Alencar Simoni, pelo o que me ensinou sobre o funcionamento do microcalorímetro.

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS:

Nome: Rodrigo Cardoso da Silva.

Nacionalidade: brasileira.

Data de nascimento: 12 de março de 1970, São Paulo.

RG: 16.507.019-5

CPF: 165770478-55

Endereço: Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - CEP: 13083-970 - Campinas - SP.

e-mail: rodrigoc@iqm.unicamp.br

FORMAÇÃO:

1º Grau

EEPSG “Ennio Voss”

São Paulo-SP

Conclusão: 1984

2º Grau

SENAI “Armando de Arruda Pereira”

São Caetano-SP

Curso: Técnico em Cerâmica

Conclusão: 1988

Superior

Universidade Estadual de Campinas

Curso: Bacharelado em Química Tecnológica

Conclusão: 1995

ATIVIDADES PROFISSIONAIS

Thomson Componentes Eletrônicos do Brasil

Período: janeiro a dezembro de 1988

Ocupação: Estagiário técnico em Cerâmica

Área de Atuação: Laboratório de desenvolvimentos Cerâmicos

Thomson Componentes Eletrônicos do Brasil

Período: janeiro a julho de 1989

Ocupação: Técnico em Cerâmica

Área de Atuação: Produção de discos de cerâmica para capacitores

Curso Profitec - preparatório para colégios técnicos

São Bernardo-SP

Período: agosto de 1989 a dezembro de 1990

Ocupação: professor

Disciplinas: Química e Álgebra

ATIVIDADES CIENTÍFICAS

1 - Iniciação Científica

- Novembro de 1992 a julho de 1994, trabalho desenvolvido com o Prof. Dr. Gilson H. M. Dias, com suporte financeiro de 1 bolsa concedida pelo CNPq.

- Novembro de 1994 a dezembro de 1995, trabalho desenvolvido com o Prof. Dr. Watson Loh, com suporte financeiro de 1 bolsa concedida pelo SAE/UNICAMP.

2 - Mestrado

- Início: março de 1996, trabalho desenvolvido com o Prof. Dr. Watson Loh, com suporte financeiro concedido pelo CNPq.

3- Apresentação de trabalhos em Congressos

Silva, R. C. da, Ferreira, A. D. Q., Dias, G. H. M. , "*Síntese e Caracterização de Derivados Ditiolenos Platina (II)*", 16º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1993.

Silva, R.C. da, Dias, G. H. M., "*Derivados Ditiolenos Platina (II)*", 17º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, maio de 1994.

Silva, R. C. da, Loh, W., "*Efeito de aditivos sobre soluções aquosas de copolímeros bloco PEO/PPO e seus pontos de turvação*", 18º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, MG, agosto 1995.

Silva, R. C. da, Loh, W., "*Efeito de aditivos sobre a solubilidade aquosa de copolímero bloco PEO/PPO*", 3º Congresso Interno de Iniciação Científica - UNICAMP, 1995.

Silva, R.C. da, Loh, W., "*Efeito de aditivos sobre soluções aquosas de copolímeros-bloco PEO-PPO II. Pontos de turvação e microcalorimetria*", 19º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1996.

Silva, R. C. da, Loh, W., "Calorimetric investigation of additive effects on the cloud point of aqueous solutions of EO/PO/EO block copolymers, 51st Calorimetry Conference, Vancouver, Canadá, agosto de 1996.

Silva, R. C. da, Menezes, L. A. de, Pereira, A. M. A. , Loh, W., "*Efeitos 'salting in' e 'salting out' em soluções aquosas de copolímeros-bloco EO-PO-EO*", 36º Congresso Brasileiro de Química, São Paulo, SP, setembro 1996

Silva, R.C. da, Lopes, J. R., Loh, W., "Solution behaviour of aqueous EO-PO-EO block copolymers. Aggregation and phase separation". 7º Internaional Macromolecular Colloquium, Gramado, RS, outubro 1996.

Silva, R.C. da, Loh, W., "Termodinâmica de soluções aquosas de copolímeros e de uma série homóloga de compostos aromáticos na presença de aditivos", 20º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1997.

Silva, R. C. da, Spitzer, M., Loh, W., "Investigations on the Mechanism of Aqueous Solubility Increase by the Presence of Some Hydrotropes", International Symposium on Calorimetric and Chemical Thermodynamics, Campinas, SP, abril 1998.

Silva, R. C. da, Spitzer, M., Loh, W., "Investigação sobre o mecanismo de ação de hidrótropos em soluções aquosas", 21º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, maio de 1998.

4 - Auxiliar Didático:

Março a Julho de 1998, matéria: QF-431 com o Prof. Dr. Francisco B. T. Pessine.

5 - Artigos

Silva, R. C. da, Loh, W., "Effect of Additives on the Cloud Points of Aqueous Solutions of Ethylene-Propylene-Ethylene Block Copolymers", *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, **202**, 385.

Silva, R. C. da, Spitzer, M., Silva, L. H. M. da, Loh, W., "Investigations on the Mechanism of Aqueous Solubility Increase Caused by some Hydrotropes", *Thermochimica Acta.*, submetido.

ÍNDICE

ABSTRACT.....	i
RESUMO.....	ii
INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVOS.....	8
1. EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE OS PONTOS DE TURVAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE COPOLÍMEROS-BLOCO ÓXIDO DE ETILENO-ÓXIDO DE PROPILENO-ÓXIDO DE ETILENO	
Introdução.....	9
Experimental.....	10
Resultados e Discussão.....	12
Conclusão.....	28
Referências.....	29
2. ESTUDO CALORIMÉTRICO SOBRE AS INTERAÇÕES ENTRE HIDRÓTROPOS E COPOLÍMEROS-BLOCO	
Introdução.....	32
Experimental.....	33
Resultados e Discussão.....	36
Conclusão.....	46
Referências.....	47

3. INVESTIGAÇÕES SOBRE O MECANISMO DE AUMENTO DA SOLUBILIDADE AQUOSA CAUSADO POR ALGUNS HIDRÓTROPOS

Introdução.....	48
Experimental.....	49
Resultados e Discussão.....	50
Conclusão.....	60
Referências.....	61
CONCLUSÃO.....	62

ABSTRACT

A better understanding of the mechanism leading to increase in aqueous solubility of block copolymers promoted by hydrotropes (additives), is very important in terms of the applicability of these polymers.

This project was divided in three parts:

- Study on the aqueous solubility of the copolymers as function of temperature, in pure solutions and in the presence of hydrotropes. Solubility changes were followed by determining the solution cloud points, allowing the proposition of a sequence of efficacy for the additives studied.

Calorimetric measurements allowed the determination of enthalpies of transfer ($\Delta_t H$) for copolymers from water to additive solutions.

These additives solutions ere investigated by using a series of techniques: determination of cloud points, surface tension measurements, following their effect on the solubility of methyl yellow and their enthalpies of dilution ($\Delta_{dil} H$).

The obtained results suggest htat hydrophobic self-association is an important step in their mechanism of action causing copolymer solubility increase.

RESUMO

Uma melhor compreensão sobre os mecanismos envolvidos no aumento de solubilidade em água para os copolímeros bloco, promovidos através dos hidrótropos (aditivos), é de fundamental importância em termos de aplicabilidade destes polímeros, tanto acadêmica quanto industrialmente.

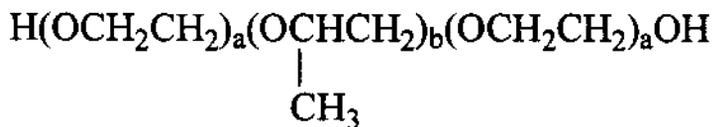
A fim de uma melhor organização dos resultados e suas respectivas análises, este projeto foi dividido em três partes:

- Estudo sobre a solubilidade em água dos copolímeros em função da temperatura, para soluções puras e na presença de hidrótropos. A variação de solubilidade pode ser verificada através da turvação das soluções, podendo-se, inclusive, organizar os hidrótropos de acordo com seus efeitos sobre a temperatura de turvação da solução.

- Análises calorimétricas, podendo-se verificar a variação de energia entálpica em sistemas formados por copolímeros em solução aquosa e em presença de hidrótropos, ou seja, a energia necessária para que um mol de aditivo seja transferido de uma solução para outra sem este aditivo (entalpia de transferência, $\Delta_t H$).

- Estudo sobre os aditivos utilizados, analisando a influência das técnicas de análise e dos solutos sobre a ordem de eficiência atribuída para a estes aditivos. Este estudo pode ser realizado através de análises de temperaturas de turvação, tensão superficial, solubilidade dos hidrótropos em amarelo de metila e calorimetria (entalpia de diluição dos hidrótropos, $\Delta_{dil} H$).

Através deste trabalho pode-se indicar a ocorrência de auto-associação dos hidrótropos como parte importante do mecanismo que leva a um aumento de solubilidade em água dos copolímeros.



a = número de monômeros EO

b = número de monômeros PO

Figura 1: Estrutura de um copolímero-bloco $(\text{EO})_a-(\text{PO})_b-(\text{EO})_a$

Dentre as suas diversas aplicações industriais se destacam: formulações farmacêuticas, cosméticos, detergentes, emulsificantes, anti-espumantes, dispersantes em defensivos agrícolas, entre outros ^{3, 4}. Esta variedade de aplicações vem da diferença de solubilidade entre os grupos polioxietileno (PEO), hidrofílico, e polioxipropileno (PPO), hidrofóbico ⁵, proporcionando características surfatantes aos copolímeros; e da possibilidade de se obter polímeros com diferentes proporções EO/PO. As propriedades físico-químicas de soluções, aquosas ou não, destes copolímeros foram revisadas recentemente ^{6, 7}. Existe uma ampla variedade de estudos a respeito do comportamento de soluções de copolímeros, relacionando as composições dos polímeros, diferentes solventes, aditivos, entre outros. Inclusive, os métodos utilizados para os estudos são muito variados, destacando: medidas de temperatura de turvação, calorimetria, tensão superficial, solubilidade do corante amarelo de metila e espalhamento de luz.

Uma característica interessante do comportamento destas soluções é a diminuição da solubilidade aquosa em função do aumento de temperatura, devido ao decréscimo da intensidade das interações dos grupos EO e PO com a água, causando formação e crescimento de micelas, aparecimento de mesofases ¹, e posteriormente, em alguns casos, separação de fases (turbamento da solução), ^{8, 9, 10} (Figura 2). A temperatura em que ocorre o aparecimento desta turvação é denominada ponto de turvação (“cloud point”).

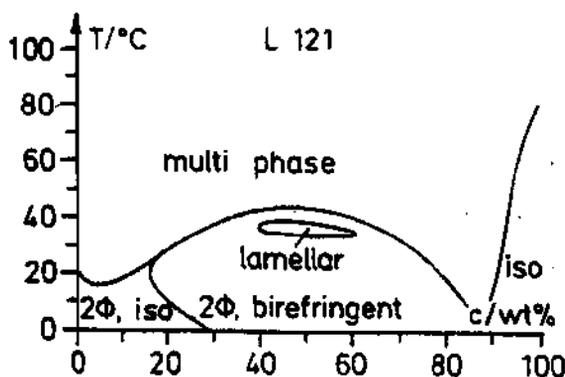


Figura 2: Exemplo de um diagrama fase para um copolímero EO-POEO (L121) ¹¹

Para soluções aquosas contendo polioxietileno, o comportamento de diminuição de sua solubilidade em água foi atribuído ¹² ao favorecimento de uma conformação menos polar das moléculas de polímero em altas temperaturas. Soluções de polioxietileno apresentam temperaturas de turvação acima de 100°C ¹³. Uma solução de polioxipropileno de 1000 g mol⁻¹, por exemplo, começa a separar fase em 35°C ¹⁴. O ponto de turvação de soluções de copolímeros depende fortemente da composição do copolímero, principalmente da relação aEO/bPO, com altos valores para aqueles que contém grandes quantidades de unidades EO. Tipicamente, copolímeros com mais do que 70% de EO apresentam pontos de turvação acima de 100°C ⁴ (curvas do tipo UCST para óxido de polietileno, PEO).

Este processo de separação de fases não está completamente entendido, sendo que existem três hipóteses que tentam explicá-lo. De acordo com a primeira, água forma estruturas ordenadas ao redor da cadeia de óxido etileno (EO), e com o aumento de temperatura esta estrutura ordenada é quebrada, causando uma contribuição entrópica desfavorável ¹⁵. Pela segunda, a partir da idéia de Hirschfelder *et al*, sistemas contendo grupos EO fazem pontes de hidrogênio com as moléculas de água, que seriam destruídas com o aumento na temperatura. E terceira, a conformação dos grupos EO é mudada com o aumento de temperatura, em baixas temperaturas há uma conformação solúvel em água e com alto momento de dipolo, mas com o aumento de temperatura outras conformações com menor ou mesmo nenhum momento de dipolo e baixa solubilidade são energeticamente favorecidas ^{15, 16}.

Ao se analisar soluções contendo, separadamente, polímeros PEO e PPO, pode-se verificar que estes apresentam comportamento semelhante, sendo que o PEO forma fase turva em temperaturas acima de 100°C ^{15, 17} e o PPO em temperaturas mais baixas ¹⁵, tanto o PEO como o

PPO apresentam diminuição do ponto de turvação em função da concentração e massa molecular do polímero.

Hidrótropos

Uma das estratégias para provocar o aumento do ponto de turvação de surfatantes não iônicos é a utilização de aditivos, normalmente chamados de hidrótropos, agentes caotrópicos ou agentes antihidrofóbicos¹⁸, conhecidos por causarem aumento na solubilidade aquosa. Pandya *et al.*¹⁹ descreveram o efeito de uma variedade de compostos sobre o ponto de turvação de um destes copolímeros (L64), podendo-se identificar casos de efeitos "salting in" e "salting out". O efeito de hidrótropos em soluções aquosas é uma característica conhecida, observada para uma variedade de sistemas como: solubilização de compostos apolares²⁰, estabilidade de proteínas²¹, reatividade de compostos orgânicos⁷, formação de micelas²², interação de solutos com micelas²³, desenvolvimento de formulações farmacêuticas²⁴, aumento de dos pontos de turvação das soluções²⁵, mudanças nas velocidades de reação¹⁹, entre outros.

Compostos muito diferentes têm sido utilizados como hidrótropos, incluindo uréia, cloreto de guanidínio, nicotinamida, haletos de tetraalquilamônio, sulfonatos aromáticos, tiocianato de sódio^{20, 26, 27, 28}, etc. Existem vários estudos teóricos e experimentais visando à explicação destes efeitos, e as propostas dos mecanismos disponíveis podem ser resumidas de acordo com três esquemas. O primeiro assume que os aditivos e o soluto interagem fortemente, de maneira similar à formação de complexos, e este complexo apresentaria uma maior solubilidade aquosa. Esta proposta encontra suporte a partir de simulações de dinâmica molecular²⁹, estudos de cristalografia em complexos sólidos³⁰ e estudos de solubilidade²¹. Uma hipótese oposta assume que os aditivos atuam sobre a estrutura da água, mudando-a, dando origem aos termos "quebradores de estrutura" e, contrariamente, "formadores de estrutura"²³. Uma terceira alternativa envolve a auto-associação dos aditivos para formar agregados que podem atuar como micelas, afetando a solubilidade e propriedades de outros solutos³¹. Esta proposta é apoiada por dados experimentais para soluções de alguns destes hidrótropos, como brometo de tetrabutylamônio³², nicotinamida³³, e alguns sulfonatos aromáticos¹⁵, que se associariam em soluções aquosas. Recentemente, foram realizados experimentos calorimétricos para determinar a entalpia de possíveis complexações de compostos apolares como: benzeno, tolueno,

p-hidroxibenzoatos de alquila e complexos de ferro, com uréia em soluções aquosas³⁴. As entalpias obtidas para as possíveis interações foram pouco significativas para serem atribuídas a para qualquer tipo de interação como: pontes de hidrogênio, van de Waals ou outras na qual pudesse causar tais efeitos. Foi, também, observada uma relação linear entre o aumento de solubilidade e o tamanho do soluto, também notado para a solubilidade na presença de aminoácidos, uréia e cloreto de guanidínio. Tais evidências descartariam a hipótese de formação de complexo, indicando que algum outro tipo de efeito sobre a solução deve ser responsável pelo aumento de solubilidade.

Uma outra proposta foi sugerida por Breslow¹⁸ e assume que estes aditivos atuam como intermediários, concentrando-se ao redor dos solutos hidrofóbicos, mas sem qualquer interação específica com ele. O aumento de solubilidade poderia ser resultado de um decréscimo da energia de Gibbs do sistema, devido a uma interação mais favorável solvente-aditivo, com relação à previa interação soluto-solvente. Sendo que uma ampla quantidade de aditivos atuam como hidrótropos, semelhante diversidade de suas características químicas torna razoável que mais do que um dos mecanismos propostos possam ser atribuídos para a atuação de diferentes aditivos ou para mudanças de uma propriedade específica.

Referências

¹ Hvidt, S., Jorgensen, E. B., *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 12370.

² Carlson, M., Hallén, D., Linse e P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1995, **91**, 2081.

³ Pandaya, K., Bahadur, P., Nagar, T. N. e Bahadur, A., *Colloids Surf.*, 1993, **70**, 219.

⁴ ICI, Surfactants UK, Catálogo, 1992.

⁵ Yu, G., Deng, Y., Dalton, S., Wang, Q. G., Attwood, D., Price, C. e Booth, C., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 2357.

-
- ⁶ Alexandridis, P., Hatton, T. A., *Colloids Surf. A*, 1995, **96**, 1.
- ⁷ Chu, B., *Langmuir*, 1995, **11**, 414.
- ⁸ Hiller, K. G., von Wandruszka, R., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 1436.
- ⁹ Pedbers, M. H. G. M., Nilson, S., Picullel, L. e Lindman, B., *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5508.
- ¹⁰ Gu, T., Gómez, P. A. G., *Colloids Surf.*, 1995, **104**, 307.
- ¹¹ Wanka, G., Hoffmann, H. e Ulbricht, W., *Macromolecules*, 1994, **27**, 4145
- ¹² Karlstrom, G., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4962.
- ¹³ Saeki, S., Kuwahara, N., Nakata, M., and Kaneko, M., *Polymer*, 1976, **17** 685.
- ¹⁴ Schild, H. G., and Tirrel, D.A., *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 4352 ()
- ¹⁵ Kjellander, R. e Florin, E., *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1981, **77**, 2053.
- ¹⁶ Samii, A. A., Karlström, G. e Lindman, B., *Langmuir*, 1991, **7**, 1067.
- ¹⁷ Bailey, F. E. e Koleske, J. V., *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press, New York, 1976, 29.
- ¹⁸ Breslow, R., *Structure and reactivity in aqueous solution - characterization of chemical and biological systems*, (C. H. Craer and D.G. Truhlar, Eds.), ACS, Washington, 1994, 291.
- ¹⁹ Pandya, K., Lad, K., and Bahadur, P., *J. Macromol. Sci., - Pure Appl. Chem.*, 1993, **1**, 1.
- ²⁰ Dempsey, G., and Molyneaux, P., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 971.
- ²¹ Makhatadze, G. I. e Privalov, P., *J. Mol. Biol.*, 1992, **226**, 491.

-
- ²² Armstrong, J., Chowdhry, B., Mitchell, J. C., Beezer, A. E., e Leharne, S., *J. Phys. Chem.*, 1996, **10**, 1738.
- ²³ Ferreira, G.S. S., Perigo, D. M., Politi, M. J., e Schreier, S., *Photochem. Photobiol.*, 1996, **63**, 755.
- ²⁴ Rassol, A. A., Hussain, A. A., e Dittert, L. W., *J. Pharm. Sci.*, 1991, **80**, 387.
- ²⁵ Frieberg, S. E., Chiu, M., *J. Dispersion Sci. Tech.*, 1988-89, **80**, 443.
- ²⁶ Coffman, R. E. and Kildsig, D. O., *J. Pharm. Sci.*, 1996, **85**, 848.
- ²⁷ Malmsten, M. and Lindman, B., *Macromolecules*, 1992, **25**, 5440.
- ²⁸ Silva, R. C. da, Santos, D. A., and Loh, W., *resultados não publicados*.
- ²⁹ Duffy, E. M., Kowalczyck, P. J. and Jorgensen, W. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9271.
- ³⁰ Sijpkens, A. H., Klent, G. J. vand de and Gill, S. C., *Biophys. Chem.*, 1993, **46**, 171.
- ³¹ Balasubramanian, D., Srinivas, V., Gaikar, V. G. and Sharma, M. M., *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3865.
- ³² Kühmel, V. and Kaatze, U., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19747.
- ³³ Charman, W. N., Lai, C. S. C., Craik, D. J., Fimmin, B. C. and Reed, B. L., *Aust. J. Chem.*, 1993, **46**, 377.
- ³⁴ Loh, W., Mitchell, J. C., e Beezer, A. E., *Thermochemica Acta.*, 1995, **255**, 83.

OBJETIVOS

Através deste projeto pretende-se estudar o comportamento de copolímeros-bloco em soluções aquosas, puros e em presença de aditivos (hidrótrópos). Este estudo é feito verificando-se a influência causada pelas suas diferentes estruturas (quantidades de grupos EO e PO) e de acordo com o aditivo utilizado, e posteriormente, analisando-se os possíveis mecanismos envolvidos.

Para que pudessem ser estudados os mecanismos presentes nos processos de aumento de solubilidade dos copolímeros, foram utilizadas como técnicas de análise destas soluções:

- a determinação do ponto de turvação das soluções poliméricas;
- a medida de solubilidade do corante amarelo de metila;
- a medida de tensão superficial de soluções de hidrótrópos e
- a análise calorimétrica sobre as interações polímero-hidrótrópo e diluição das soluções de hidrótrópos.

Com estes estudos pretende-se contribuir para o entendimento dos complexos processos que ocorrem em solução destes copolímeros, e para a compreensão dos mecanismos de alteração da solubilidade aquosa.

Possibilitando um melhor entendimento sobre o comportamento dos polímeros e dos hidrótrópos em soluções aquosas, e um conhecimento adequado sobre as técnicas empregadas.

EFEITO DOS ADITIVOS SOBRE OS PONTOS DE TURVAÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE COPOLÍMEROS-BLOCO ÓXIDO DE ETILENO-ÓXIDO DE PROPILENO-ÓXIDO DE ETILENO

INTRODUÇÃO

Como apresentado anteriormente, o aumento de temperatura em soluções contendo copolímeros-bloco causa uma diminuição na solubilidade dos polímeros, propiciando a formação de agregados. O aumento do tamanho destes agregados torna-os visíveis (turvação da solução) e posteriormente causando separação de fases.

A diminuição da solubilidade em água, apresentada pelos copolímeros-bloco, em função da temperatura pode ser de fundamental importância ao se estudar o comportamento destas soluções, sendo que esta característica pode estar relacionada com a composição dos copolímeros (quantidade de grupos EO e PO) indicando a influência destes monômeros sobre a solução.

Ao utilizarem-se aditivos (hidrótrópos) nas soluções aquosas de copolímeros como agentes capazes de minimizar a influência da temperatura sobre a solubilidade dos copolímeros, pode-se verificar a variação da temperatura de turvação causada por estes aditivos e, deste modo, determinar os possíveis mecanismos envolvidos.

Neste capítulo foi feita uma análise da variação da solubilidade aquosa de copolímeros-bloco e homopolímeros, puros e em presença de aditivos (hidrótrópos), em função da temperatura da solução.

Dentro deste contexto foi realizado:

- classificar uma série de hidrótrópos e surfatantes não-iônicos de acordo com o seu efeito sobre a solubilidade aquosa dos copolímeros.
- avaliar a ação de surfatantes não-iônicos e iônicos sobre a solubilidade dos copolímeros.
- verificar a alteração na solubilidade de misturas binárias de copolímeros com relação aos componentes puro.

- EXPERIMENTAL

A Tabela 1 mostra a composição dos copolímeros PEO-PPO-PEO utilizados neste estudo. Os copolímeros foram fornecidos pela ICI Surfactants, UK. Para os polímeros maiores do que 2000 g mol^{-1} , foram realizadas análises de GPC (Waters), utilizando tolueno e THF como eluentes, a 45°C , mostrando somente uma banda de eluição (Tabela 1). Os polioxipropilenos de massa molecular de 725, 1000 e 2000 g mol^{-1} , foram adquiridos da Aldrich. Os surfatantes não-iônicos Renex 80 e 100, os surfatantes foram caracterizados por espectroscopia de I.V. e RMN e observou-se uma média de 8 e 10 grupos EO para os mesmos ¹, foram fornecidos pela Oxiteno. E os surfatantes iônicos (SDS e DTAB) foram adquiridos pela Aldrich Todos os polímeros foram usados sem tratamento prévio.

Tabela 1: Composição nominal dos copolímeros estudados ²

	L31	L35	L42	L43	L62	L64	F77	F68	P103	L121	25R2 ⁽ⁱⁱ⁾
M/ g mol^{-1}	1100	1900	1650	1900	2400	2900	6600	8350	4950	4400	3100
M (EO) / g mol^{-1}	110	950	330	570	480	1160	4620	6680	1485	440	620
M (PO) / g mol^{-1}	990	950	1320	1330	1920	1740	1980	1670	3465	3960	2480
n EO ⁽ⁱ⁾	2	22	8	14	10	26	106	152	34	10	14
n PO ⁽ⁱ⁾	17	16	23	23	33	30	34	29	60	68	43
Polidispersidade ⁽ⁱⁱⁱ⁾	----	----	----	----	1,06	1,07	----	----	1,08	1,06	1,04

(i) média numérica das unidades EO e PO

(ii) copolímero-bloco reverso PO-EO-PO

(iii) a polidispersidade dos polímeros foi calculada a partir das massas moleculares M_n e M_w , determinadas experimentalmente através da técnica de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel).

Foram utilizados nicotinamida (NT) adquirida da Fluka e tiocianato de sódio (TC), da Chimie Test. Todos os demais aditivos: uréia (Ur), dimetiluréia (DUr), brometos de tetrapropilamônio (TP) e tetrabutilmônio (TB), p-toluenossulfonato de sódio (TS) e xilenossulfonato de sódio (XS), foram adquiridos da Aldrich. Todos estes compostos apresentam

qualidade p.a., e também foram utilizados como recebidos. A água foi purificada através de um desionizador e filtro (0,45 μ m) Milli-Q Plus.

As soluções de polímeros foram preparadas por pesagem (expressando a sua concentração em porcentagem de massa), 24 h antes do uso, para evitar qualquer efeito de envelhecimento³. A temperatura de turvação foi detectado visualmente, pelo menos em duplicata, e os resultados obtidos apresentam uma reprodutibilidade melhor do que $\pm 0,5$ °C, produzindo resultados em concordância com a norma ASTM 2024-5⁴, que mostra um método inverso à nossa proposta, onde a verificação do ponto de turvação é realizada durante o resfriamento da solução (transição turva-límpida). Estas medidas foram feitas com uma velocidade de aquecimento menor do que 1°C por minuto, permanecendo em agitação contínua, de modo a assegurar que o processo ocorresse em homogeneidade. Alguns experimentos foram realizados num espectrofotômetro de arranjo de diodo, HP 8452, com a mesma velocidade de temperatura, produzindo essencialmente os mesmos resultados do método visual.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

i) turvação de soluções puras de copolímero

Os pontos de turvação para soluções aquosas dos copolímeros, em concentrações de 1 a 10% (m/m), são mostrados nas Figuras 1 e 2. Estes valores estão em concordância com valores descritos pelo fabricante ¹, e com valores existentes na literatura para alguns destes copolímeros ^{5, 6}. A primeira singularidade é a observação de uma fase turva intermediária nas soluções com os polímeros L43 e L62. Estas fases foram analisadas por microscopia óptica com luz polarizada, sem apresentar sinais de birrefringência. Estudos anteriores ⁵ mostraram dificuldades em observar texturas para algumas mesofases de L64. Portanto, não se deve considerar a ausência de fases organizadas, como cristais líquidos, somente pelo fato destas não serem detectadas por microscopia ótica. Nestes casos a separação de fases, ocasionada por uma diminuição da solubilidade dos polímeros, foi investigada somente para o segundo ponto de turvação, considerando como mais representativa de solubilidade dos polímeros, como é mostrado nas seguintes análises.

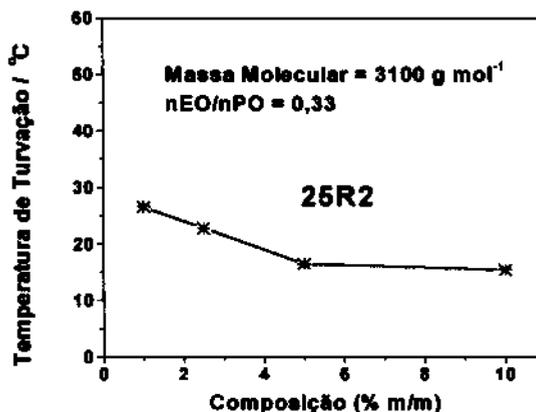
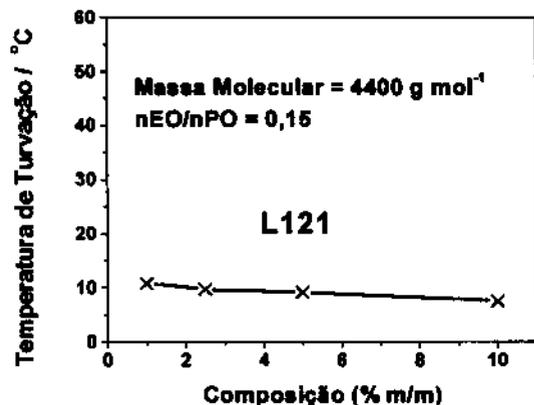
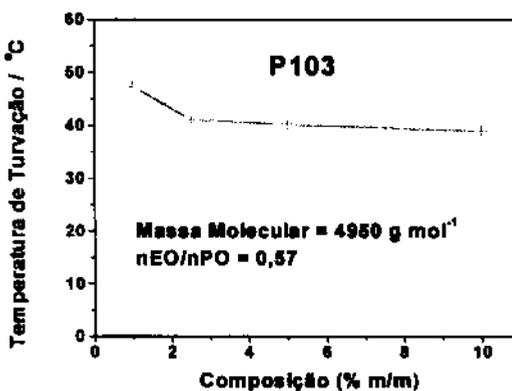
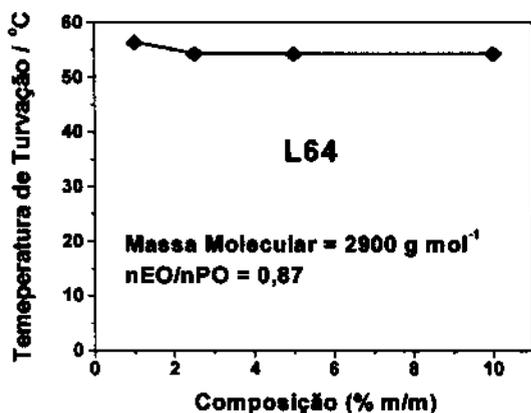
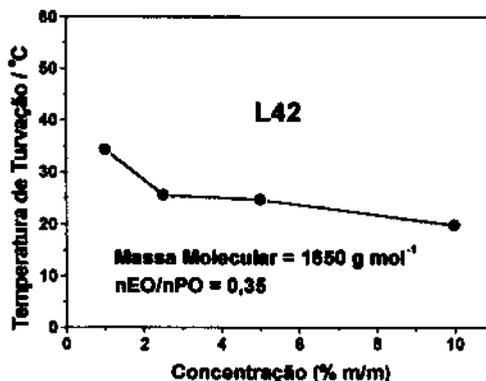
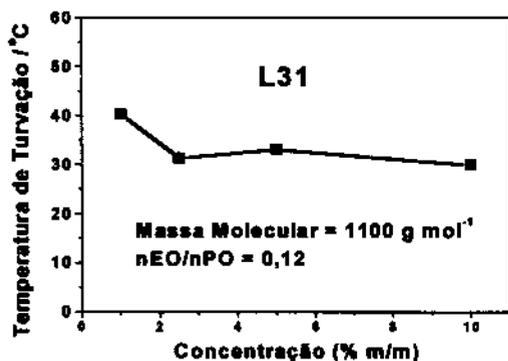


Figura 1: Temperaturas de turvação de soluções aquosas de polimeros

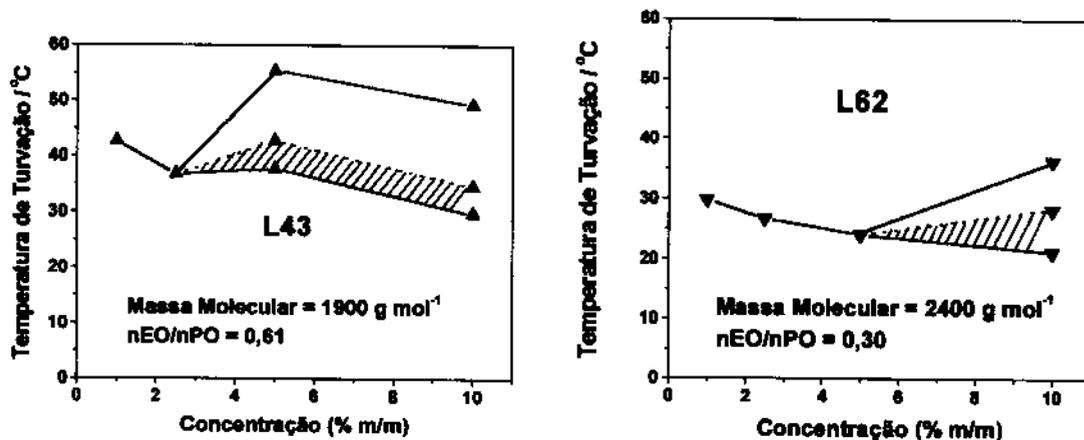


Figura 2: Diagrama de fase para as transições de turvação em soluções de copolímeros. A área hachureada representa a fase intermediária de turbidez.

Outra característica observada nas Figuras 1 e 2 é a pequena dependência dos pontos de turvação com a concentração dos polímeros. Estas figuras mostram uma diminuição do ponto de turvação com a concentração dos polímeros. Em concentrações baixas, a partir de 1 a 2,5% de polímero, estes valores permanecem praticamente constantes em concentrações até de 10% de polímero. As únicas exceções são os polímeros que apresentam duas fases de turbidez (Figura 2), onde ambas regiões apresentam uma dependência mais pronunciada da concentração.

A turvação é atribuída a um aumento do tamanho dos agregados de polímeros, levando, posteriormente, para uma separação em fases ricas em polímeros e em água. Portanto, esta ocorrência reflete o balanço entre interações polímero-polímero e polímero-água. A proposta mais aceita para explicar este fenômeno assume uma mudança conformacional nos segmentos EO em altas temperaturas⁷. Esta conformação menos polar diminuiria a solvatação do polímero, levando à predominância de interações polímero-polímero e, posteriormente, à separação de fase. Um modelo onde o balanço entre estas interações controla o comportamento da solução, implicaria em uma dependência da concentração sobre a tendência de separação de fase, uma vez que uma maior quantidade de polímero facilitaria a ocorrência de contatos polímero-polímero. A relativa independência destas temperaturas com a concentração do polímero sugere que o fenômeno de separação de fase é controlado pela capacidade de solvatação da água, ao invés de através das probabilidades de encontros moleculares. Em outras palavras, em uma certa temperatura, a água torna-se um solvente pobre para o polímero, possivelmente devido à nova, e

menos polar, conformação do polímero, causando a predominância das interações polímero-polímero e o crescimento dos seus agregados e levando à separação de fase.

ii) pontos de turvação de soluções de polímeros e surfatantes com aditivos

Os pontos de turvação das soluções de copolímeros foram determinados em presença de aditivos com concentrações de 0,5 e 1,5 mol dm⁻³. As variações dos pontos de turvação observadas, ΔT , são apresentados nas Tabelas 2 e 3. Em alguns casos, as temperaturas de turvação foram mais altas do que 90°C, impossibilitando sua medida com o equipamento utilizado.

Nenhuma tendência é detectada quando estes dados são analisados em termos de composição do polímero (tamanho das cadeias EO e PO e relação EO/PO) ou de sua massa molecular. Isto pode ser, em parte, atribuído aos diferentes estados da solução que devem corresponder ao começo da turbidez para diferentes soluções de polímeros. A única exceção é o L121, para o qual sempre foram verificadas variações do ponto de turvação muito menores e em algumas vezes negativas, este copolímero apresenta uma variação significativa entre a quantidade de grupos EO (10%) e os grupos PO (90%, vide Tabela 1). Esta composição peculiar poderia influenciar nas temperaturas de turvação da solução, fazendo com que a variação da temperatura de turvação apresente valores negativos, ou seja, a solução de polímero e aditivo começa a turvar em temperaturas inferiores àquelas observadas para as soluções que somente continham polímero e água.

Entretanto, quando os aumentos dos pontos de turvação são examinados com relação aos aditivos, obtém-se uma ordem geral de efetividade:

uréia, dimetiluréia, brometo de tetrapropilamônio < nicotinamida < tiocianato de sódio < p-toluenossulfonato de sódio < xilenossulfonato de sódio < brometo de tetrabutílamônio

Tabela 2: Pontos de turvação em água, T_c , e variações dos pontos de turvação, ΔT , para soluções de copolímero (5%) em solução de aditivo com $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Pol.	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$							
		Ur	DUr	NC	TC	TP	TB	TS	XS
L31	33,0	0,9	3,5	8,5	3,8	0,8	6,4	5,6	8,6
L42	24,6	1,6	-1,6	9,2	14/24,8 ^(a)	-0,6	7,1/38,1 ^(a)	5,3	12,0
L43	55,0	-5,2	2,0	6,8	8,0	3,7	35,0	26,6	15,1
L62	24,1	0,7	1,6	7,7	5,2/23,4 ^(a)	-1,1	3,6/39,3 ^(a)	4,8/35,2 ^(a)	46,1
L64	54,4	0	3,7	10,3	5,9	7,4	35,6	27,2	35,6
P103	40,3	4,2	3,2	6,0	3,0	10,6	21,1	21,1	26,4
L121	24,5	1,5	1,2	8,9	8,4/25,8 ^(a)	-0,3	6,6/38,7 ^(a)	6,6/38,9 ^(a)	>-21,5/52,0
25R2	16,5	3,2	5,2	8,2	7,7	3,4	4,2	3,7	>-13,5

(a) estas soluções apresentaram duas regiões de turvação, a segunda leva à separação de fase

(vide texto)

Tabela 3: Pontos de turvação em água, T_c , e variações dos pontos de turvação, ΔT , para soluções de copolímeros (5%) em soluções de aditivo com $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Pol.	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$							
		Ur	DUr	NC	TC	TP	TB	TS	XS
L31	33,0	2,1	9,4	23,0	9,3	-13,0	57,0	28,9	57,0
L42	24,6	-0,9	12,8	24,2	31,8	-14,6	65,4	65,4	65,4
L43	55,0	0,1	14,3	13,4	29,5	13,1	35,0	35,0	35,0
L62	24,1	1,7	7,7	19,4/33,9 ^(a)	15,5	-22,1	65,9	65,9	65,9
L64	54,4	7,0	20,5	27,3	7,4	20,5	35,6	35,6	35,6
P103	40,3	12,5	12,1	24,1	7,8	16,4	49,7	49,7	49,7
L121	24,5	-0,8	> -7,2	24,2	31,9	-13,3	65,5	65,5	65,5
25R2	16,5	5,6	11,2	21,5	13,5	-7,6	37,5	21,6	39,6

(a) estas soluções apresentaram duas regiões de turvação, a segunda levou à separação de fase (vide texto).

Para verificar a influência dos grupos EO e PO sobre os resultados obtidos, foram determinados os pontos de turvação para soluções de polioxipropileno e de dois surfatantes não iônicos etoxilados (Renex) na presença dos mesmos aditivos, como mostra a Tabela 4. É possível verificar a partir destes resultados que os efeitos nas soluções de Renex 80 e 100 são muito similares aos obtidos com os copolímeros-bloco. Em contrapartida, aumentos pouco significativos foram observados para as soluções de PPO. Além disso, xilenossulfonato, um dos aditivos mais efetivos para as soluções de copolímeros, causou uma grande diminuição da solubilidade com o PPO. Penders *et al.* estudaram os efeitos do tiocianato na turvação de alguns copolímeros e soluções de PPO⁸. Embora eles tenham verificado um aumento de 15 graus no ponto de turvação de uma solução de PPO 20% em presença de 1 mol dm^{-3} de NaSCN, estes valores são muito menores do que as variações observadas com soluções de polímeros. O comportamento observado para o L121 (Tabela 2 e 3) parece-se com aqueles mostrados pelas soluções de PPO. Esta similaridade é explicada pela grande quantidade de PO neste polímero,

que é composto por uma cadeia PO de 4000 g mol^{-1} e duas pequenas cadeias de EO de 220 g mol^{-1} . Portanto, o comportamento desta solução é fortemente dominado pelo grupo hidrofóbico.

Estes resultados indicam que os efeitos dos aditivos estão fortemente relacionados com a solvatação (hidratação) das cadeias EO. Em temperaturas onde ocorre a turvação, as partes mais hidrofóbicas, unidades PO, possuem somente contatos restritos com a água. Isto é, semelhante ao comportamento causado pela formação de agregados de polímeros (micelas e mesofases)^{9, 10} onde a cadeia PO é cercada por uma coroa de EO, que é fortemente solvatada, sendo responsável pela manutenção do polímero em solução.

Tabela 4: Ponto de turvação em água, T_c , e variações dos pontos de turvação, ΔT , para PPO (1,0%), Renex 80 (1,0%) e 100 (1,0%), em soluções de aditivos com $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Surfatante / Polímero	$\Delta T / ^\circ\text{C}$								
	$T_c / ^\circ\text{C}$	Ur	DUr	NC	TC	TP	TB	TS	XS
RENEX 80	7.3	7.9	12.7	31.9	28.6	29.4	82.7	82.7	82.7
RENEX100	58.9	1.1	-0.9	13.7	14.0	17.1	31.1	31.1	31.1
PPO 725	39.0	-6.4	1.5	11.4	2.6	4.5	13.9	1.0	> - 36.0 ^(a)
PPO 1000	24.9	1.7	4.1	8.6	5.6	2.1	2.1	7.2	> - 21.9 ^(a)
PPO 2000	12.9	2.6	3.5	8.8	5.5	2.4	4.1	6.6	> - 9.9 ^(a)

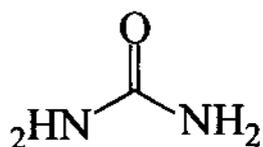
(a) estas soluções apresentaram turbidez contínua entre 3 e 90°C .

Os diferentes graus de eficiência dos aditivos decorrem principalmente de suas respectivas solubilidades em água, volumes moleculares e estrutura química (Figura 3). Devido à semelhança de algumas estruturas pode-se separar estes compostos em famílias: uréia, dimetiluréia e nicotinamida; p-toluenossulfonato de sódio e xilenossulfonato de sódio; brometo de tetrapropilamônio e brometo de tetrabutilamônio, e o tiocianato de sódio separadamente. A análise de efetividade destes compostos pode ser feita entre os membros destas famílias ou comparando as famílias entre si.

Existe uma relação entre a eficiência de um aditivo e seu volume molecular, mas não de forma linear, isto é, a diferença entre os volumes moleculares dos aditivos de uma mesma família

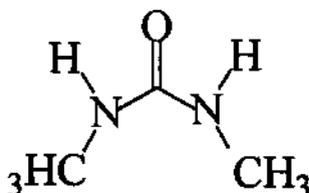
não acompanha com a mesma intensidade as variações causadas na solubilidade dos copolímeros (Figura 3).

A diferença do aumento de solubilidade causado por brometo de tetrapropilamônio e o brometo de tetrabutilamônio é considerável. No entanto, o tetrabutilamônio apresenta apenas quatro átomos de carbono a mais do que o seu homólogo, indicando que esta considerável diferença de efeito sobre a solubilidade (tetrapropilamônio e tetrabutilamônio) é devida à estrutura dos aditivos, ou seja, o aumento na parte hidrofóbica da molécula podendo-se dizer que acordo com estudos realizados com absorção de ultra-som para uma série homóloga de brometo de tetraalquilamônios ¹¹, onde verificou-se diferenças de absorção em função do tamanho da parte hidrofóbica.

**uréia**

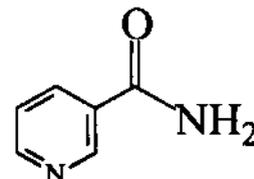
$V = 55 \text{ \AA}^3$

$M = 60,06 \text{ g mol}^{-1}$

**dimetiluréia**

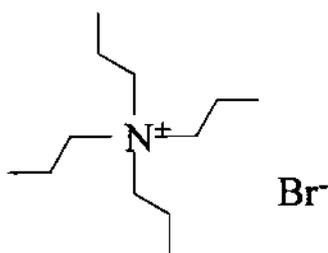
$V = 90 \text{ \AA}^3$

$M = 88,11 \text{ g mol}^{-1}$

**nicotinamida**

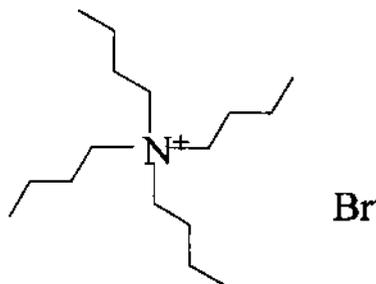
$V = 107 \text{ \AA}^3$

$M = 122,13 \text{ g mol}^{-1}$

**brometo de Tetrapropilamônio**

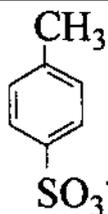
$V = 232 \text{ \AA}^3 \text{ (cátion)}$

$M = 266,27 \text{ g mol}^{-1}$

**brometo de Tetrabutilamônio**

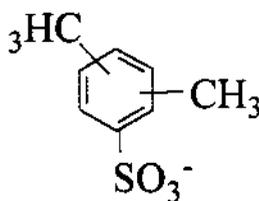
$V = 300 \text{ \AA}^3 \text{ (cátion)}$

$M = 322,38 \text{ g mol}^{-1}$

Na⁺**p-toluenossulfonato de sódio**

$$V = 140 \text{ \AA}^3 \text{ (ânion)}$$

$$M = 194,19 \text{ g mol}^{-1}$$

Na⁺**xilenossulfonato de sódio**

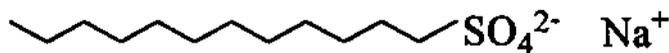
$$V = 157 \text{ \AA}^3 \text{ (ânion)}$$

$$M = 208,21 \text{ g mol}^{-1}$$

**tiocianato de sódio**

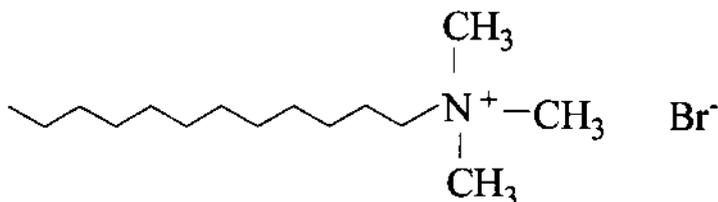
$$V = 40 \text{ \AA}^3 \text{ (ânion)}$$

$$M = 81,07 \text{ g mol}^{-1}$$

Na⁺**dodecilsulfato de sódio (SDS)**

$$V = 268 \text{ \AA}^3 \text{ (ânion)}$$

$$M = 288,38 \text{ g mol}^{-1}$$

Br⁻**brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)**

$$V = 282 \text{ \AA}^3 \text{ (cátion)}$$

$$M = 308,35 \text{ g mol}^{-1}$$

Figure 3: Estrutura e volume molecular dos aditivos (através do método de contribuições atômicas ¹²)

Com relação ao comportamento dos aditivos de natureza iônica, algumas tendências estão estabelecidas com respeito a seus efeitos nos pontos de turvação de soluções de surfatantes. Em geral, cátions como: sódio, potássio, amônio, e ânions como sulfato, cloreto, brometo, fosfato, atuam para diminuir as temperaturas de turvação das soluções¹³. Cátions como, magnésio e alumínio podem aumentar a solubilidade dos surfatantes não iônicos^{3, 11}, possivelmente formando complexos através de uma coordenação com as unidades de oxietileno. No caso de alguns ânions como ClO_4^- , SCN^- e BF_4^- , estes aumentam o ponto de turvação, tendo seus efeitos sido atribuídos à quebra da estrutura da água^{11, 14, 15} ou por acumularem-se ao redor das moléculas de polímeros¹⁶, ocasionando um aumento de solubilidade. Os ânions orgânicos p-toluenossulfonato e xilenossulfonato são bem conhecidos devido às suas propriedades de aumento de solubilidade aquosa. Existem evidências de que estes compostos formam agregados contendo regiões apolares. Medidas de tensão superficial¹⁷ em soluções aquosas de ambos compostos mostraram uma quebra em $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$, mesma região em que se observa um repentino aumento para seus efeitos de solubilidades. Efeitos similares foram propostos para nicotinamida e para os brometos de tetraalquilamônio. Para nicotinamida¹⁸, estudos de osmometria de pressão de vapor e espalhamento de luz revelaram sua auto-associação, com um número de agregação médio de 4. Estudos de relaxação ultrassônica em soluções aquosas de uma série homóloga de haletos de tetraalquilamônio¹¹, mostraram uma tendência para auto-associação, que aumentou em função do tamanho da cadeia alquílica. Para homólogos com maior cadeia alquílica (5 carbonos)¹⁹, a ocorrência de separação de fase líquido-líquido reforça esta hipótese de associação.

Uréia e compostos similares são bem conhecidos pelas suas capacidades de aumento da solubilidade em água e desnaturação de proteínas, ambos processos atribuídos à inserção de uréia na estrutura da água¹³. Propriedades semelhantes foram atribuídas à formação de complexos entre uréia e solutos²⁰, embora evidências de experimentos calorimétricos refutem esta hipótese²¹. Considerando os atuais resultados, é muito pouco provável que a formação de complexos poderiam ser responsáveis pelos aumentos de solubilidade causados pelos aditivos, sendo que estes hidrótropos apresentam diferentes propriedades químicas, incluindo ânions, cátions e moléculas orgânicas neutras. Uma alternativa, proposta por Breslow²² é que os aditivos poderiam se acomodar na solução para atuar como uma ponte entre a água e o soluto. Tal proposta concorda com estudos realizados por Malmsten e Lindman com relação ao efeito de

tiocianato sobre a solubilidade dos polímeros¹⁶. Uma outra proposta²³ explica a variação da solubilidade dos solutos causada através de ânions, como tiocianato de sódio (série de Hofmeister), como sendo devido a fenômenos interfaciais, havendo adsorção ou desorção na interface água-soluto, e desse modo, produzindo um aumento na energia livre do soluto, modificando o equilíbrio de fase.

Ao analisar os dados experimentais em conjunto com a discussão da literatura, acima, dois mecanismos de ação destes aditivos podem ser propostos. Para os brometos de tetraalquilamônio, p-toluenossulfonato, xilenossulfonato e, possivelmente, nicotinamida, pode estar ocorrendo algum tipo de auto-associação. Estes agregados deveriam se acomodar ao redor das unidades EO, de modo a prevenir sua desidratação em altas temperaturas, ou alternativamente, afetar de algum modo a interação EO-água, aumentando a capacidade de solvatação. As diferentes efetividades dos aditivos podem ser devido a suas diferentes tendências de agregação, principalmente para o tetrapropilamônio, que causa uma pequena variação de temperatura de turvação. Para este aditivo diminuições nas variações de temperaturas foram observadas em altas concentrações (1,5 mol dm⁻³), para os copolímeros com pequena quantidade de EO (Tabelas 2 e 3). Os aditivos para os quais foi proposta a auto-associação apresentam, geralmente, uma considerável eficiência no aumento dos pontos de turvação das soluções. Uma menor eficiência da nicotinamida pode sugerir também a ausência de associação ou que agregados de pequeno tamanho reduzem sua influência na solubilidade do polímero.

Uréia e tiocianato não devem apresentar agregação, mas os aditivos podem, ainda, se concentrar ao redor das moléculas de polímero (provavelmente, para as cadeias de EO), tornando a água um melhor solvente para o polímero. Isto é confirmado por resultados preliminares de calorimetria (Capítulo 2), que mostram entalpias pouco significativas para possíveis interações entre estes copolímeros e uréia, tiocianato, p-toluenossulfonato e xilenossulfonato, descartando qualquer formação de complexo.

Outra classe de aditivos utilizada foram os surfatantes: iônicos (dodecilsulfato de sódio (SDS) e brometo de dodeciltrimetilamônio (DTAB)) e não-iônico nonilfenoldecaetoxilado (Renex 100).

Ao adicionar surfatantes iônicos em soluções contendo copolímeros há formação de agregados dos surfatantes, em menores concentrações de agregação críticas (cac) do que suas

concentrações micelares críticas (cmc). Em seguida os polímeros interagem com os agregados de surfatantes formando agregados mistos polímero-surfatante, estes novos agregados possuem cargas, e devido a isso, apresentam interações inter e intrapartícula, influenciando na solubilidade do copolímero e aumentando a sua temperatura de turvação^{24,25}. Analisando este aumento de solubilidade (Figura 4) pode-se verificar que estes surfatantes são consideravelmente mais eficientes do que os demais aditivos, apresentando grandes variações de temperatura de turvação em pequenas concentrações.

Os surfatantes utilizados apresentam o mesmo número de carbonos (C₁₂), diferenciando-se apenas pela parte apolar. Entretanto, para polímeros neutros mais hidrofóbicos do que o PEO pode haver interações com surfatantes catiônicos²⁴.

Os surfatantes aniônicos (por exemplo, SDS) interagem fortemente com polímeros não-iônicos com características hidrofílicas (PEO, por exemplo), mas surfatantes catiônicos apresentam fracas interações com estes mesmos polímeros hidrofílicos, sendo comprovado através de estudos calorimétricos²⁶. Esta diferença pode ser explicada devido ao volume do grupo cabeça polar que dificulta a penetração do polímero na micela de surfatante²⁴.

A interação do surfatante sobre o soluto é influenciado pelo balanço hidrofílico-lipofílico²⁷, isto é, a própria solubilidade dos polímeros. A ordem de solubilidade para os copolímeros envolvidos nesta análise é a seguinte:

$$L121 < P103 < L43 < L64 \quad \text{estimada pela suas temperaturas de turvação}$$

As soluções contendo SDS apresentaram (com exceção do L121) aumentos bastante significativos da temperatura de turvação, ficando fora do limite de detecção (acima de 90°C), assumindo hipóteses da literatura²⁸, pode-se indicar a presença de fortes interações polímero-surfatante, possivelmente complexos. Mas as soluções contendo DTAB não apresentaram aumentos tão grandes da temperatura de turvação, ou seja, não há indícios de interações tão fortes quanto as observadas para as soluções contendo SDS, nestas mesmas concentrações.

Através da Tabela 5 pode-se verificar que o SDS é menos solúvel em água do que o DTAB, ou seja, o SDS pode formar micelas em concentrações menores do que o DTAB.

Portanto, o SDS pode formar interações com copolímeros em menores concentrações do que o DTAB, e aliado ao fato de existir diferenças nas suas estruturas (Figura 3), onde há um favorecimento para formação de interações com as partes hidrofóbicas dos copolímeros.

Além de atuar sobre o comportamento de soluções, os surfatantes iônicos podem influir no processo de agregação de copolímeros, aumentando suas temperatura de gelificação, através da complexação do surfatante nas moléculas poliméricas. Entretanto, com o aumento da concentração de surfatante, pode haver destruição da fase gel, devido à destruição de micelas de polímeros através da absorção de surfatantes^{29 30}.

Tabela 5: Concentração Micelar Crítica (cmc) dos surfatantes^{31, 32}

Surfatante	Cmc / mol dm ⁻³
SDS	8,1 x 10 ⁻³
DTAB	1,6 x 10 ⁻²

Surfatantes não-iônicos (Renex-100) apresentaram um efeito ainda menor do que os surfatantes catiônicos e aniônicos, podendo ser desprezados ao se comparar com estes dois.

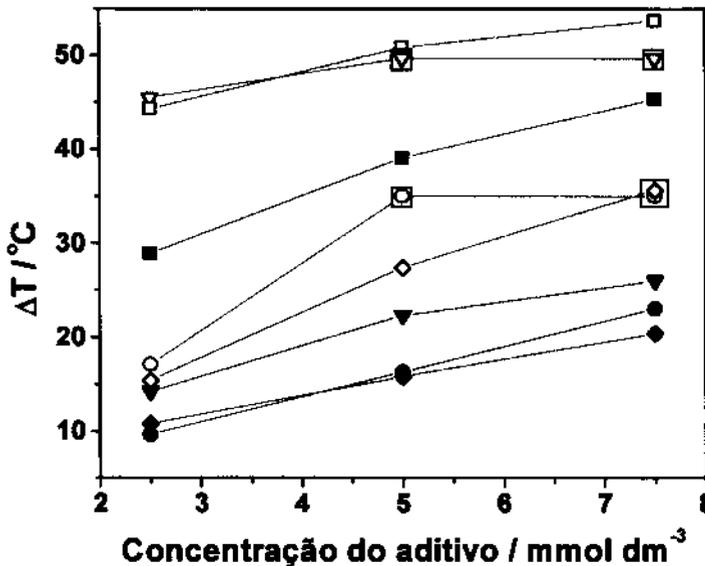


Figura 4: Influência do SDS e DTAB sobre o ponto de turvação dos copolímeros: ● L43 DTAB, ○ L43 SDS, ◆ L64 DTAB, ◇ L64 SDS, ▼ P103 DTAB, ▽ P103 SDS, ■ L121 DTAB, □ L121 SDS e □ para as temperaturas acima do limite de detecção

Soluções poliméricas contendo surfatantes não-iônicos, apresentam baixas variações das temperaturas de turvação, em comparação aos surfatantes iônicos, podendo ser devido ao fato destes surfatantes formarem interações fracas com copolímeros²⁷.

O surfatante não-iônico, Renex 100, apresentou diferentes comportamentos de acordo com o copolímero utilizado. Para os copolímeros L31 e L121 verificou-se que a mistura Renex-polímero apresentou uma solubilidade intermediária em relação aos componentes originais, mas para os polímeros L43, L64 e P103 as misturas com o RENEX 100 são mais solúveis do que os componentes puros.

A diferença de comportamento destas soluções pode ser explicada em função das diferentes composições dos polímeros, tanto o L31 como o L121 apresentam uma pequena quantidade de grupos EO (10%), os agregados ficaram com características mais hidrofóbicas, deixando a sua solubilidade intermediária em relação aos componentes originais. Os outros polímeros apresentaram maiores quantidades de EO (30 a 40%), deixando os agregados com características hidrofílicas mais acentuadas, e deste modo, acentuando o efeito do Renex e, talvez, de interação entre eles.

Tabela 6: Pontos de turvação (T_c) para misturas de soluções de copolímeros (5% em massa) e surfatantes não-iônicos, RENEX 100, (5% em massa).

Surf. / Polímero	T_c Surf. puro / °C	T_c Polímero puro / °C	T_c Mistura / °C
R100 / L31	58,9	33,0	44,6
R100 / L43	58,9	55	59,4
R100 / L64	58,9	54,4	62,9
R100 / P103	58,9	40	69,7
R100 / L121	58,9	24,5	50,9

iii) turvação de misturas de copolímeros

Os pontos de turvação de misturas binárias de copolímeros foram também determinados, e são mostrados na Tabela 7. O polímero F68 é muito solúvel em água, apresentando uma

temperatura de turvação superior a 100°C ⁶. Estes resultados mostram que os pontos de turvação de misturas encontram-se entre os valores para de soluções dos polímeros puros. As únicas exceções são as misturas de L31 e L43, onde o ponto de turvação da mistura é um pouco menor do que o do L31, e a mistura L31 e L62, que apresenta pontos de turvação ligeiramente mais altos do que seus componentes, as diferenças, entretanto, são muito pequenas.

Misturas binárias destes copolímeros foram recentemente estudadas com relação à sua micelização e a seus diagramas de fase. Gaisford *et al*³³, observaram que copolímeros com tamanho de cadeias PO similares agregam cooperativamente, mas misturas com diferentes blocos PO mostraram a ocorrência de agregações independentes. Zhou e colaboradores³⁴ investigaram o comportamento de auto-associação para uma mistura de P105 e L64. Eles observaram mudanças nas características de empacotamento de algumas mesofases e, especificamente para o caso de micelização, eles verificaram a ocorrência de temperaturas micelares críticas independentes. Isto foi interpretado em termos de uma participação independente nas micelas, à medida que cada temperatura crítica micelar é aproximada.

Os dados mostrados na Tabela 5 para os pontos de turvação das misturas não permitem quaisquer discriminações entre diferentes comportamentos com relação à composição dos componentes de cada mistura, mas provam que as interações ocorrem, de maneira que o polímero mais solúvel aumenta a solubilidade do outro. Este efeito pode ser uma consequência da formação de agregados mistos de polímeros, os quais são mais solúveis do que os copolímeros puros menos solúveis.

Tabela 7: Pontos de turvação(T_c) para misturas de soluções de copolímeros (5% em cada polímero).

Polímero	T_c polímero puro / °C	T_c mistura / °C
L43 / L31	55,0 / 33,0	29,9
L43 / L62	55,0 / 24,1	42,6
L43 / L64	55,0 / 54,4	55,6
L62 / L31	24,1 / 33,0	37,2
L62 / L64	24,1 / 54,4	44,5
F68 / L43	> 100 / 55,0	81,3
F68 / L62	> 100 / 24,1	58,8
F68 / L64	> 100 / 54,4	78,9
F68 / P103	> 100 / 40,3	86,8

CONCLUSÃO

Soluções destes copolímeros apresentaram pouca variação da temperatura de turvação em função do aumento de sua concentração, com exceção daqueles que apresentaram fases turvas intermediárias.

A partir das medidas de temperatura de turvação pode-se verificar a existência de uma ordem de eficiência para os aditivos, estando relacionada com o volume molecular e estrutura dos aditivos:

uréia, dimetiluréia, brometo de tetrapropilamônio < nicotinamida < tiocianato < p-toluenossulfonato < xilenossulfonato < brometo de tetrabutylamônio

Os surfatantes SDS e DTAB, utilizados como aditivos, mostraram-se consideravelmente mais eficientes do que os demais aditivos, mostrando indícios de formação de complexos com os polímeros (aumentos bruscos de temperatura de turvação). Já a mistura de copolímero-bloco com Renex 100 apresentou pequenos aumentos na temperatura de turvação dos polímeros com maior quantidade de grupos EO e diminuição para os polímeros com pouca quantidade de EO.

A partir destes resultados pode-se considerar pouco provável a formação de complexos como responsável pelos aumentos de solubilidade dos polímeros, devido às diferentes estruturas presentes nos aditivos (compostos neutros, aniônicos e catiônicos).

As misturas binárias formadas pelos copolímeros indicam a presença de interações entre os polímeros, de modo que o componente mais solúvel aumenta a solubilidade do outro, formando agregados mistos de polímeros.

REFERÊNCIAS

- ¹ Galembeck, E., Tese de mestrado, Instituto de Biologia, Universidade Estadual de Campinas, 1996.
- ² ICI Surfactants, Catálogo da ICI, UK, 1992.
- ³ Irwin, J.J., Beezer, A. E., Mitchell, J. C., Buckton, G., Chowdhry, B. Z., England, D., e Crowther, N. J., *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 2034.
- ⁴ ASTM D2024-5, 1986, 299.
- ⁵ Pandya, K., Lad, K., e Bahadur, P., *J. Macromol. Sci., - Pure Appl. Chem.*, 1993, **1**, 1.
- ⁶ Zhang, K., e Carlsson, M., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 505.
- ⁷ Karlström, G., *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 4962.
- ⁸ Penders, M. H. G. M., Nilson, S., Picullel, L., e Lindman, B., *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 5508.
- ⁹ Chu, B., *Langmuir*, 1995, **11**, 414.
- ¹⁰ Alexandridis, P., e Hantton, T. A., *Colloids Surf. A*, 1995, **96**, 1
- ¹¹ Kühnel, V., Kaatze, U., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19747.
- ¹² Edward, J. T., *J. Chem. Educ.*, 1970, **47**, 261.
- ¹³ Schott, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 1995, **173**, 265.
- ¹⁴ Shott, H., *J. Colloid Interface Sci.*, 1997, **189**, 117.
- ¹⁵ Ferreira, G. S. S., Perigo, D. M., Politi, M. J., e Schreier, S., *Photochem. Photobiol.*, 1996,

63, 755.

- ¹⁶ Malmsten, M., e Lindman, B., *Macromolecules*, 1992, **25**, 5442.
- ¹⁷ Balasubramanian, D., Srinivas, V., Gaikar, V. G., e Sharma, M. M., *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3865 e Srinivas, V., Rodley, G. A., Ravikumar, K., Robinson, T., Turnbull, M. M., e Balasubramanian, D., *Langmuir*, 1997, **13**, 3235.
- ¹⁸ Coffman, R. E., e Kildsig, D. O., *J. Pharm. Sci.*, 1996 **85**, 848.
- ¹⁹ Wingärtner, H., e Steinle, E., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2407.
- ²⁰ Dempsey, G., e Molyneaux, P. J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1992, **88**, 971.
- ²¹ Loh, W., Mitchell, J. C., e Beezer, A. E., *Thermochim. Acta.*, 1995, **255**, 83.
- ²² Breslow, R., *Structure and reactivity in aqueous solution - characterization of chemical and biological systems*, (C. H. Craer and D.G. Truhlar, Eds.), ACS, Washington, 1994, 291.
- ²³ Kabalov, A., Olsson, U. e Wennerström, H., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6220.
- ²⁴ Lad, K., Bahadur, A., Pandya, K. e Bahadur, P., *Indian. J. Chem.*, 1995, **34A**, 938.
- ²⁵ Almgren, M., van Stan, J., Lindblad, C., Li, P., Stilbs, P. e Bahadur, P., *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5677.
- ²⁶ Olofsson, G. e Wang, G., *Pure & Appl. Chem.*, 1994, **66**, 527.
- ²⁷ Anthony, O., Zana, R., *Langmuir*, 1994, **10**, 4048.
- ²⁸ Galera-Gómez, P. A. e Gu, T., *Langmuir*, 1996, **12**, 2602.

-
- ²⁹ Hecht, E., Mortensen, K., Gradzielski, M. e Hoffmann, H., *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 4866.
- ³⁰ Hecht, H. e Hoffmann, H., *Langmuir*, 1994, **10**, 86.
- ³¹ Filho, E. A. S., Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1988.
- ³² Shinoda, K., Nakagawa, T., Tamamushi, B. I., Isemura, T., *Colloidal Surfactants - some physicochemical properties*, Academic Press, New York, 1963, 54.
- ³³ Gaisford, S., Beezer, A. E., e Mitchell, J. C., *Langmuir*, 1997, **132**, 2606.
- ³⁴ Zhou, D., Alexandridis, P., e Khan, A., *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, **183**, 339.

ESTUDO CALORIMÉTRICO SOBRE AS INTERAÇÕES ENTRE HIDRÓTROPOS E COPOLÍMEROS-BLOCO

INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foi verificado que alguns aditivos, uréia, dimetiluréia, nicotinamida, brometo de tetrapropilamônio, brometo de tetrabutilamônio, p-toluenossulfonato de sódio e xilenossulfonato de sódio aumentam a solubilidade de copolímeros em solução aquosa, analisados através de aumentos nas temperaturas de turvação das soluções.

Uma dos mecanismos propostos para o aumento de solubilidade em água dos copolímeros em soluções contendo aditivos (hidrótropos) é a interação diante destes compostos com o soluto (polímero) formando um complexo. Sendo que para formação destas interações existem energias envolvidas, que podem ser quantificadas através de análises calorimétricas, ao se conhecer a ordem de grandeza das energias envolvidas no processo de interação pode-se discriminar quais tipos de interações estão presentes e em quais casos pode-se descartar a formação destas.

Como principal objetivo, este capítulo pretende estudar a presença de interações polímero-aditivo, determinando os possíveis mecanismos de aumento de solubilidade.

EXPERIMENTAL

Os copolímeros-bloco PEO-PPO-PEO utilizados neste estudo foram: L31, L35, L43, L64, F68 e F77, sendo sua composição listada na Tabela 1, capítulo 1, pag. 10. As concentrações das soluções poliméricas utilizadas variaram em função das diferentes cmc's destes copolímeros (Tabela 1), estando sempre abaixo da cmc, para evitar contribuição de interações polímero-polímero.

Tabela 1: Valores de concentração iniciais para experimentos de calorimetria e cmc dos copolímeros

Polímero	Concentração / mol dm ⁻³	cmc ¹ / mol dm ⁻³
L31 ^(a)	2,72 x 10 ⁻²	----
L35	5,26 x 10 ⁻³	1,3 x 10 ⁻²
L43	1,58 x 10 ⁻²	5,7 x 10 ⁻²
L64	6,90 x 10 ⁻³	8,8 x 10 ⁻³
F77	1,02 x 10 ⁻³	2,2 x 10 ⁻³
F68	9,58 x 10 ⁻⁵	1,4 x 10 ⁻³

(a) O valor da cmc para este polímero não foi obtido

Os aditivos uréia (Aldrich), tiocianato de sódio (Chimie Test), p-toluenossulfonato de sódio (Aldrich), xilenossulfonato de sódio (Aldrich), brometo de tetrapropilamônio (Aldrich) e brometo de tetrabutilamônio (Aldrich) não tiveram qualquer tipo de tratamento prévio, sendo todos de pureza P.A.

A preparação das soluções poliméricas e das soluções contendo aditivos seguiram o mesmo procedimento anterior (Capítulo 1, pag. 11), exceto pelo fato de que a concentração das soluções de aditivos foi mantida em 0,5 mol dm⁻³.

Os experimentos calorimétricos foram realizados num microcalorímetro Thermometric,

modelo 2277, utilizando o módulo isotérmico de titulação. Cada experimento consistia de um conjunto com dez adições de 20 μL de solução (podendo ser de água ou aditivo), a partir de uma seringa para uma ampola contendo de 3 mL, sob agitação (90 rpm).

Com relação ao volume adicionado, foi realizada uma calibração da própria seringa², e foi obtido uma variação média de 1,1% de erro para as adições.

De modo a assegurar o funcionamento adequado do calorímetro, foram realizadas calibrações elétrica e química, bem como avaliadas a exatidão e a reprodutibilidade dos resultados obtidos

Calibração Elétrica

A energia envolvida neste processo de calibração tem o propósito de criar uma referência no aparelho, para transformar o sinal adquirido durante o experimento em potência (W), que posteriormente será transformada em energia (J). Ao se fazer uma calibração de 30 μW , por exemplo, está determinando que aquela quantidade de energia equivale a 30 μW , portanto, durante o experimento as energias envolvidas irão ser comparadas àquela referência de 30 μW e transformadas nos seus devidos valores.

Este processo de calibração é devido a um fluxo de calor (exotérmico) proveniente de uma resistência de valor conhecido (50,0 Ω), por aplicação de uma dada corrente em um intervalo de tempo. Esta calibração deve ser feita nas mesmas condições em que são realizados os experimentos (volume da solução na cela e velocidade do agitador), devido ao fato da energia de calibração difundir de maneira diferente quando a cela contém solução e quando ela está vazia. Experimentalmente foi verificado que este tipo de calibração é extremamente reprodutível, apresentando variações menores do que 1% durante todo o período desta tese.

Calibração Química

Este tipo de calibração verifica o funcionamento do aparelho, isto é, para uma reação onde a energia liberada é previamente conhecida, pode-se verificar se o aparelho está dectando de

maneira correta todas as variações de energia do processo. Através desta calibração pode-se verificar a exatidão do aparelho, e a reprodutibilidade das medidas. Devendo-se realizar uma calibração química regularmente para verificar as condições do aparelho. Neste trabalho ela foi realizada, aproximadamente, duas vezes por ano.

Dentre os vários métodos propostos para se efetuar a calibração química ³, foi empregada a diluição de uma solução de sacarose em água.

Para minimizar quaisquer erros, a sacarose foi previamente tratada, secando-a dentro de um dessecador, na presença de pentóxido de fósforo, P_2O_5 , durante aproximadamente cinco dias. Somente após este tratamento a solução foi preparada com concentração em massa de 25%. A fim de evitar a hidrólise da sacarose, utilizou-se a solução imediatamente após o preparo.

O procedimento utilizado para determinar as variações das entalpias de diluição é semelhante ao utilizado nos experimentos calorimétricos dos polímeros, a escala de potência utilizada seria determinada pela reação em questão, neste caso foi de $30 \mu W$.

Os resultados obtidos para a $\Delta_{dil}H$ (na faixa de concentração final de 0,0072 a 0,066 mol dm^{-3}), foram de $504,11 \pm 9,09 \text{ kJ mol}^{-1}$ estando em concordância com os valores da literatura (500 J mol^{-1}) ³. Pode-se verificar que a técnica possui tanto boa reprodutibilidade (1,8%), quanto exatidão (0,8%).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

i) entalpias de diluição dos copolímeros

As soluções contendo copolímeros apresentavam diferentes valores para cmc, sendo decorrente de suas diferentes composições (quantidades de grupos EO e PO). De acordo com os valores de cmc (Tabela 1) foram calculadas as concentrações dos polímeros para os experimentos de calorimetria (Tabela 1).

Os polímeros contidos em soluções aquosas podem interagir de duas maneiras: soluto-solvente ou soluto-soluto, sendo que a diferença de intensidade destas interações pode determinar a solubilidade do polímero. Caso a auto-associação dos polímeros seja mais forte do que a interação polímero-água, o polímero tenderá a minimizar o contato com a água, enovelando-se e possivelmente formando agregados que poderão levar à separação de fases na solução.

Os experimentos de diluição foram realizados para verificar a existência de interações polímero-polímero. Ao se titular soluções poliméricas (numa faixa de concentração de 0,08% a 3%, Tabela 2) numa ampola, estava-se diluindo a solução inicial em aproximadamente 100 vezes. Caso existisse alguma interação entre as moléculas de polímero deveria-se verificar uma entalpia considerável (devido à quebra destas interações polímero-polímero).

De acordo com o tipo de interação presente, é conhecida uma faixa de valores para os suas variações de entalpia ⁴:

- pontes de hidrogênio: 10 e 40 kJ mol⁻¹,
- interações de van der Waals: aproximadamente 1 kJ mol⁻¹
- interações covalentes: por volta de 500kJ mol⁻¹

Através da Tabela 2 pode-se verificar a faixa de concentração dos copolímeros após sua diluição no calorímetro e suas respectivas entalpias de diluição. Comparando estes valores ⁽⁴⁾ com o que foi observado nestes experimentos calorimétricos, pode-se indicar que não ocorrem interações significativas entre as moléculas de polímero. Somente para o F68 foi observado um valor considerável para a entalpia de diluição (-26,9 kJ mol⁻¹, Tabela 2), indicando a presença de

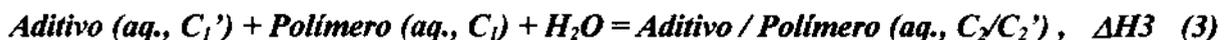
interações polímero-polímero na concentração inicial da seringa (0,08% em massa), portanto, as variações de entalpia referentes ao experimento de diluição deste polímero são decorrentes de sua desagregação quando adicionado em água.

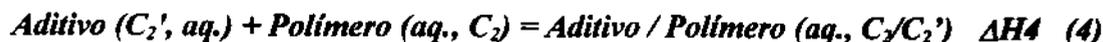
Tabela 2: Concentração inicial na seringa, faixa de concentração final na ampola e entalpias de diluição para as soluções de copolímeros

Polímero	Conc. inicial mol dm ⁻³ / % em massa	Faixa de conc. final / mol dm ⁻³	$\Delta_{\text{dil}}H$ / kJ mol ⁻¹
L31	2,72 x 10 ⁻² / 3,0	1,8 x 10 ⁻⁴ a 1,8 x 10 ⁻³	-1,68
L35	5,26 x 10 ⁻³ / 1,0	3,5 x 10 ⁻⁵ a 3,5 x 10 ⁻⁴	-0,91
L43	1,58 x 10 ⁻² / 3,0	1,1 x 10 ⁻⁴ a 1,1 x 10 ⁻³	-2,23
L64	6,90 x 10 ⁻³ / 2,0	4,6 x 10 ⁻⁵ a 4,6 x 10 ⁻⁴	-2,13
F77	1,02 x 10 ⁻³ / 0,67	6,7 x 10 ⁻⁶ a 6,7 x 10 ⁻⁵	-2,26
F68	9,58 x 10 ⁻⁵ / 0,08	6,3 x 10 ⁻⁷ a 6,3 x 10 ⁻⁶	-26,9

ii) entalpias de transferência

Neste trabalho foram utilizadas análises calorimétricas para determinar quais possíveis mecanismos estariam envolvidos no aumento de solubilidade verificado em soluções de copolímeros. A análise foi constituída utilizando um procedimento contendo três processos: titulação de uma solução de copolímero numa solução de aditivo, titulação de uma solução de copolímero em água e titulação da solução de aditivo em água (vide parte experimental, pág. 33);. Ao analisar estes processos conjuntamente tem-se o ciclo termodinâmico descrito abaixo:





Onde: $C_2 < C_1$ e $C_2' < C_1'$

$$(4) = (3) - [(1) + (2)] \quad (5)$$

A variação de entalpia em função do número mols de soluto adicionado, pode ser determinado através da seguinte equação:

$$\Delta H = Q / n \quad (6)$$

onde: ΔH – variação de entalpia do processo

n - número de moles de soluto (polímero ou aditivo)

Assim como, a quantidade de energia envolvida numa possível interação pode ser calculada através da diferença dos três processos descritos acima (equações 1, 2 e 3).

$$\Delta H = \Delta H_4 = \Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2) \quad (7)$$

A partir da quantidade de energia envolvida pode-se calcular a variação desta energia em função do número de moles do soluto, a variação da entalpia:

O ciclo termodinâmico descrito acima pode ser exemplificado através da Figura 1, onde é mostrado um desenho com resultados experimentais típicos das etapas de diluição do copolímero, diluição do aditivo a titulação do polímero sobre o aditivo e a energia proveniente da interação polímero-aditivo, mostrando os resultados como variações das entalpias integrais de diluição.

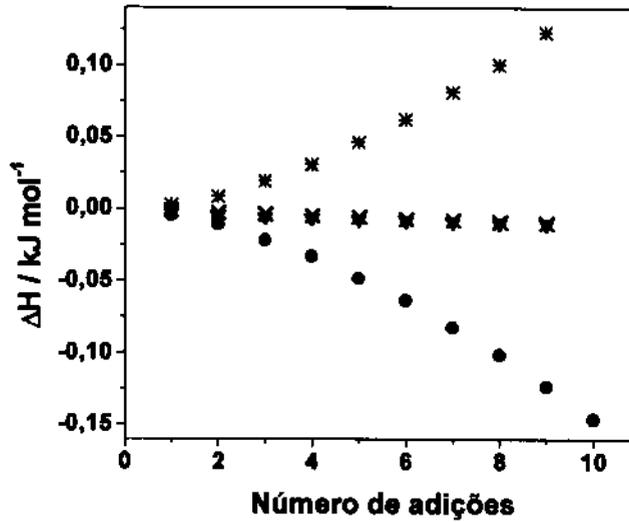


Figura 1: Gráfico esquemático mostrando as titulações de L31 em água*, água em TC ●, L31 em TC ▼ e a energia resultante para a interação de L31 com TC *

A entalpia calculada através do método descrito pelo ciclo termodinâmico pode também ser definida como entalpia de transferência, $\Delta_t H$, (Figura 2), pois refere-se à variação de energia quando um mol de soluto, em solução aquosa, transfere-se para um meio contendo aditivos.

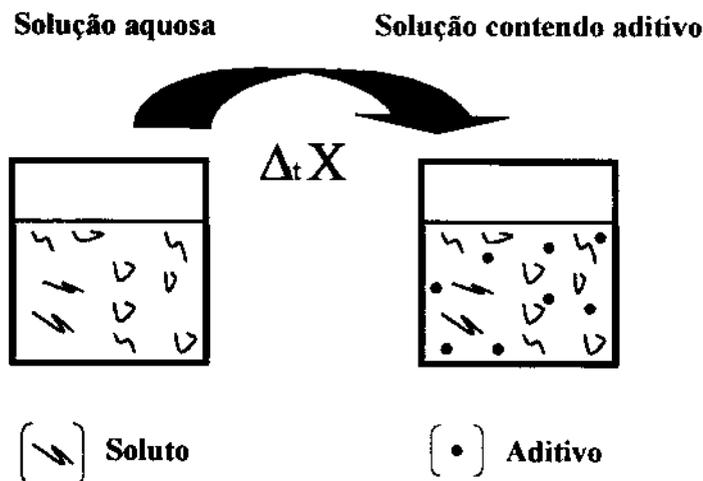


Figura 2: Desenho esquemático da transferência de uma molécula de soluto para uma solução contendo aditivo

Durante os experimentos calorimétricos podem-se determinar dois tipos de parâmetros, variação de entalpia diferencial para o processo (ΔH_{dif}) ou variação de entalpia integral para o processo (ΔH_{int}).

A ΔH_{int} pode ser definida como a energia envolvida no processo de mistura entre soluto e solvente até alcançar uma determinada concentração final da solução. Já a ΔH_{dif} , é a variação da entalpia da solução por mol, durante a adição de soluto ou solvente, propiciando uma variação infinitamente pequena da concentração da solução.

Porém, durante os experimentos, não foram adicionados valores infinitamente menores do que o volume contido na cela (adições de 20 μL em 2mL de solução), acarretando uma variação mensurável da concentração de soluto, devido a isto, as variações pontuais das energias, referentes às adições de soluto, foram denominadas entalpias incrementais (ΔH_{incr}).

Através destas medidas calorimétricas pode-se verificar a ocorrência ou não de possíveis interações polímero-aditivo através de variações de entalpias de transferência ($\Delta_t H$) para uma série de copolímeros-bloco a partir da água para soluções de aditivos de 0,5 mol dm^{-3} , sempre considerando as diferentes composições (quantidades de grupos EO e PO) presentes nos copolímeros. A partir deste raciocínio seria necessário analisar os resultados provenientes dos experimentos calorimétricos de modo a utilizar os parâmetros: número dos meros EO, PO e o número total de meros.

Entre os aditivos utilizados somente o brometo de tetrabutilamônio mostrou valores significativos para variação de entalpia de transferência ($\Delta_t H$), que pudessem indicar alguma formação de interação polímero-aditivo. O seu homólogo, brometo de tetrapropilamônio, apresentou valores consideravelmente menores, este fato descarta qualquer hipótese de formação de complexos entre polímero e esta espécie de aditivo, pois o brometo de tetrapropilamônio seria o composto com a carga menos impedida, e portanto, mais suscetível à formação do complexo, e deste modo, apresentaria entalpias bem maiores do que foi observado.

Os copolímeros F77 e F68 apresentaram as maiores variações de entalpia de transferência (para todos aditivos utilizados), sendo muito maior do que os valores para os demais polímeros.

Tabela 3: Entalpias de transferência dos copolímeros-bloco, $\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$ (expressa por mol de polímero), a partir da água para soluções de aditivos $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Polímero	Ur	TC	TP	TB	TS
L31	4,71	0,68	1,05	-10,89	2,08
L35	3,83	-13,15	-7,75	-167,6	-12,18
L43	2,59	0,34	-3,99	-43,89	---- ^(a)
L64	4,46	-14,99	-0,68	-88,84	---- ^(a)
F77	47,2	-83,2	-108,7	-1543	184,1
F68	453,7	-2343	-2273	-16970	2227

(a) estes valores não foram determinados

Ao analisar os resultados das variações das entalpias de transferência em função do número de grupos EO (oxietileno) presentes nos polímeros (Figura 3 e Tabela 4), constatou-se que nas soluções contendo os copolímeros F77 e F68 apresentaram diferenças menos acentuadas com relação aos demais polímeros, visto que estes dois polímeros apresentavam uma quantidade maior de grupos EO do que os outros (capítulo 1, pág. 10). A variação mostrada em função dos aditivos manteve-se a mesma, ou seja, houve uma grande diferença entre os valores para o brometo de tetrabutilamônio e os demais.

Tabela 4: Entalpias de transferência dos copolímeros-bloco, $\Delta_r H / \text{kJ (mol EO)}^{-1}$, a partir da água para soluções de aditivos $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Polímero	Ur	TC	TP	TB	TS
L31	2,35	0,34	0,52	-5,44	1,04
L35	0,17	-0,59	-0,35	-7,61	-0,55
L43	0,19	0,02	-0,29	-3,14	----
L64	0,17	-0,58	-0,03	-3,42	----
F77	0,45	-0,78	-1,03	-14,5	1,74
F68	2,98	-15,41	-14,95	-111,7	14,65

(a) estes valores não foram determinados

Apesar das quantidades dos grupos PO (oxipropileno) serem muito próximas para alguns

copolímeros (L35, L43 e L64, F77, F68 vide Capítulo 1, Tabela1), os seus respectivos valores para entalpia de transferência calculadas em função da quantidade de grupos PO (Tabela 5) foram consideravelmente diferentes, mostrando que as energias envolvidas nestes processos de transferência não estão relacionadas com a quantidade de grupos PO.

Tabela 5: Entalpias de transferência dos copolímeros-bloco, $\Delta_r H / \text{kJ} (\text{mol PO})^{-1}$, a partir da água para soluções de aditivos $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Polímero	Ur	TC	TP	TB	TS
L31	0,28	0,04	0,06	-0,64	0,12
L35	0,17	-0,60	-0,35	-7,62	-0,55
L43	0,11	0,01	-0,17	-1,91	----
L64	0,15	-0,50	-0,02	-2,96	----
F77	1,39	-2,45	-3,20	-45,4	5,42
F68	15,6	-80,8	-78,4	-585,2	76,8

(a) estes valores não foram determinados

Novamente, a análise das variações das entalpias de transferência com relação à quantidade total de meros nos polímeros (aEO + bPO) mostrou resultados similares aos anteriores, ou seja, baixos valores para os copolímeros, com exceção do F77 e F68, e somente o brometo de tetrabutilamônio mostrou valores significativos.

Tabela 6: Entalpias de transferência dos copolímeros-bloco, $\Delta_r H / \text{kJ} (\text{mol EO} + \text{PO})^{-1}$, a partir da água para soluções de aditivos $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Polímero	Ur	TC	TP	TB	TS
L31	0,25	0,04	0,06	-0,57	0,11
L35	0,09	-0,30	-0,18	-3,81	-0,28
L43	0,07	0,01	-0,11	-1,19	----
L64	0,08	-0,27	-0,01	-1,59	----
F77	0,34	-0,59	-0,78	-11,01	1,32
F68	2,51	-12,94	-12,55	-93,77	12,30

(a) estes valores não foram determinados

Como já foi mencionado anteriormente, existem hipóteses a respeito do mecanismo de ação do aditivo sobre a solubilidade do soluto em meio aquoso: interações envolvendo aditivos e polímeros e alteração da estrutura da água.

As interações existentes entre os polímeros e aditivos podem ser do tipo: dipolo-dipolo, ligações de hidrogênio e formação de complexos (coordenação).

Para que houvesse ligações de hidrogênio e dipolo-dipolo deveriam estar presentes grupos básicos (aceptores de prótons, oxigênio dos polímeros) e grupos ácidos (doadores de prótons, aditivos), mas nem todos aditivos apresentam estes grupos (xilenossulfonato de sódio e p-toluenossulfonato de sódio, por exemplo), ou seja, os compostos que apresentam as maiores variações das temperaturas de turvação não apresentam condições para realizar estas interações. Poderiam existir forças de London (dipolo-induzido), mas seria uma ligação fraca e provavelmente não causaria alterações significativas na solubilidade do polímero.

A formação de complexos polímero-tetrabutilamônio, onde seria formada uma nova estrutura com maior solubilidade em água, é uma hipótese plausível, pois foi observado um elevado aumento na solubilidade dos polímeros em soluções contendo este aditivo (Capítulo 1, pag. 16-18) e valores consideráveis para a ΔH . Esta complexação poderia estar sendo realizada analogamente à ocorrida entre cátions metálicos e PEO⁵. Desse modo, formas homólogas deste aditivo (brometo de tetrapropilamônio, por exemplo) também formariam complexos com os copolímeros com maior intensidade para os menores, onde a carga positiva estaria mais exposta. Mas o baixo efeito sobre o ponto de turvação dos polímeros (Capítulo I, pag. 16-18) e a pequena variação de entalpia observados para o brometo de tetrapropilamônio, deixam claro que pode não haver formação de complexos com este aditivo (compensação dos efeitos de complexação + separação de fase). Portanto, a possível formação de complexos por parte do brometo de tetrabutilamônio pode ser descartada.

Em todas as análises foi observado que a transferência de polímero para solução de aditivos, uréia, tiocianato de sódio, brometo de tetrapropilamônio e p-toluenossulfonato de sódio apresentaram variações de entalpias de transferência insignificantes, indicando que estes compostos não fazem qualquer tipo de interação polímero-aditivo.

O brometo de tetrabutilamônio mostrou consideráveis diferenças para entalpia de transferência de acordo com o copolímero empregado, mas para o F68 foram verificados valores de $\Delta_t H$ muito altos. Este copolímero apresenta uma massa molecular e uma quantidade de grupos EO (Capítulo 1, Tabela 1) muito superiores ao visto pelos demais, podendo ser atribuída à soma destas duas características a principal razão pela qual as entalpias de transferência atingiram estes elevados valores.

Foram realizados estudos ⁶ sobre a variação da solubilidade de p-hidroxibenzoatos de alquila (parabens) em soluções aquosas contendo brometos de tetraalquilamônio (de metil a butil), e foi verificado que soluções contendo brometo de tetrabutilamônio, em concentrações a partir de $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$, apresentavam separação de fases, formando duas fases líquidas. Uma fase de volume maior e menor densidade contendo basicamente paraben, brometo de tetrabutilamônio (majoritário) e água e outra contendo brometo de tetrabutilamônio, água e a maior parte de paraben (Figura 6). Já o brometo de tetrapropilamônio apresentou esta mesma separação de fases, mas apenas a partir da concentração de $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, indicando que ambos apresentavam o mesmo mecanismo sobre a solubilidade do paraben, mas em intensidades diferentes.

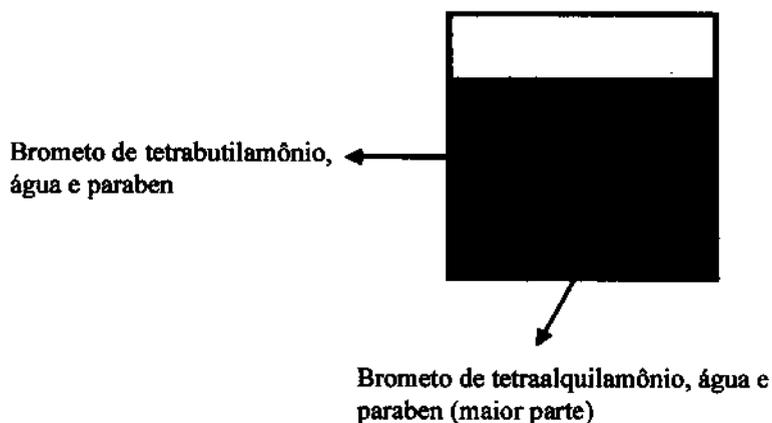


Figura 6: Desenho esquemático mostrando a separação de fases ocorrida em soluções aquosas contendo paraben e brometo de tetraalquilamônio (formando duas fases líquidas).

Os altos valores para as entalpias de transferência em soluções contendo brometo de tetrabutilamônio (Tabela 3) estão em concordância com a proposta de agregação sugerida no estudo com parabens, onde há indícios de auto-associação dos tetrabutilamônios. Estudos

anteriores com homólogos de brometo de tetraalquilamônios mostram as diferenças observadas em sua miscibilidade em água e absorção de ultra-som, indicando a influência do tamanho da cadeia alquílica sobre a sua auto-associação em água ^{7, 8}

Através desta auto-associação para o brometo de tetrabutílamônio seriam formados agregados que podem interagir como copolímero "solvatando-o", deixando-o mais solúvel em água (alta variação do ponto de turvação) e também causando elevados os valores para as entalpias de transferência. Esta "solvatação" poderia ser realizada através de disposição dos agregados em pontos específicos do polímero, provavelmente nas partes hidrofóbicas.

Ao realizar comparações entre os valores para as $\Delta_t H$ (Tabela 3) das soluções poliméricas para soluções contendo aditivos, uréia, tiocianato de sódio, brometo de tetrapropílamônio e p-toluenossulfonato de sódio, com a energia térmica média de uma molécula a temperatura ambiente (aproximadamente $3,4\text{kJ mol}^{-1}$) nota-se que ambas apresentam a mesma ordem de grandeza, ou seja, a interação polímero-aditivo apresenta um valor pequeno o suficiente para ser rompida através de movimentos térmicos ⁹. Portanto, pode-se indicar que estes aditivos não fazem qualquer tipo de interação com os polímeros, e sim, solvatando os polímeros.

Esta solvatação não é devido a fatores entálpicos, por apresentaram valores desprezíveis, então, possivelmente são fatores entrópicos que estão agindo sobre o aditivo. Isto é, o aditivo vai ficar mais concentrado em volta dos polímeros (mas sem fazer qualquer interação física), ficando entre os próprios polímeros e a água, e desse modo, tornando o polímero mais solúvel.

CONCLUSÃO

Através de análises calorimétricas pode-se quantificar a energia envolvida durante o processo de transferência ($\Delta_t H$) dos polímeros para soluções com aditivos uréia, tiocianato de sódio, brometo de tetrapropilamônio e p-toluenossulfonato de sódio. Os baixos valores verificados para a variação da entalpia de transferência ($\Delta_t H$) em relação às possíveis interações, indicam que não há indícios de formação de interações específicas.

Somente para o brometo de tetrabutilamônio foram medidas variações significativas das entalpias de transferência, indicando que algum tipo de interação deveria estar ocorrendo. Em estudos anteriores foi determinado que o tetrabutilamônio apresentava auto-associação em concentrações acima de $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, justamente a concentração utilizada nestes experimentos. Portanto, pode-se propor como sendo estes agregados de tetrabutilamônio como sendo os responsáveis em aumentar a solubilidade dos copolímeros-bloco.

Com relação às outras hipóteses de mecanismos, auto-associação entre hidrótropos e alteração da estrutura da água não puderam ser confirmadas, visto que seriam necessárias outras metodologias de análises para comprová-las, conforme será discutido no próximo capítulo.

REFERÊNCIAS

- ¹ Josias, R. J. e Loh, W., *Langmuir*, 1998, **14**, 750.
- ² Manual do microcalorímetro Thermometric, modelo 2277.
- ³ Briggner, L.-E., Wadsö, I., *J. Biochem. Bioph. Meth.*, 1991, **22**, 101.
- ⁴ Israelachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces - with applications to colloidal and biological systems*, Academic Press, New York, 1989, 98.
- ⁵ Pandya, K., Lad, K. e Bahadur, P., *J. Macromol. Sci. - Pure Appl. Chem.*, 1993, **1**, 1.
- ⁶ Silva, R. C. da, Santos, D. A. e Loh, W., *resultados não publicados*.
- ⁷ Weingärtner, H. e Steinle, E., *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 2407.
- ⁸ Kühnel, V. e Kaatze, U., *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 19747.
- ⁹ Loh, W., Mitchell, J. C. e Beezer, A. E., *Thermochim. Acta.*, 1995, **255**, 83.

INVESTIGAÇÕES SOBRE O MECANISMO DE AUMENTO DA SOLUBILIDADE AQUOSA CAUSADO POR ALGUNS HIDRÓTROPOS

INTRODUÇÃO

A análise de propriedades de soluções aquosas contendo somente hidrótropos pode auxiliar no entendimento sobre seus comportamentos, bem como proporcionar algumas evidências sobre seus mecanismos de aumento de solubilidade de copolímeros.

Neste capítulo foi realizado um estudo sistemático dos efeitos de quatro hidrótropos sobre diferentes propriedades: solubilidade de um corante apolar, pontos de turvação de soluções contendo surfatantes não iônicos, tensão superficial da solução, e comparados estes resultados com as entalpias de diluição dos hidrótropos em água, a fim de determinar presença de mecanismos que possam explicar o comportamento destes hidrótropos em água.

Mais especificamente, estes resultados foram analisados através das suas variações observadas, de acordo com as técnicas utilizadas.

Os experimentos de determinação dos pontos de turvação aqui descritos, solubilidade do amarelo de metila e tensão superficial foram realizados pelo aluno Marcos Spitzer, fazendo parte do seu projeto de iniciação científica.

EXPERIMENTAL

Os surfatantes não iônicos: Brij 30 ($C_{12}EO_4$), Aldrich, p.a.; Renex 80 (nonilfenoletoxilado, $n = 8$ grupos de EO), doado pela Oxiteno, Brasil, e L61 ($EO_2PO_{33}EO_2$), doado pela ICI Surfactants, UK, foram usados como recebidos. Os aditivos: brometos de tetrapropil (TP) e tetrabutilamônio (TB) e p-toluenossulfonato de sódio (TS), comprados da Aldrich, e nicotinamida (NT), Fluka, eram todos de qualidade p.a.. Foram usados sem tratamento prévio, mas colocados em um dessecador em presença de P_2O_5 . A água utilizada foi bidestilada, numa vidraria específica, sobre $KMnO_4$.

As determinações das temperaturas de turvação (pontos de turvação) foram realizadas de acordo com o mesmo método do capítulo 1 (pag. 11).

Suspensões de amarelo de metila em soluções aquosas contendo aditivos foram tratadas com ultra-som, deixadas a $298,1 \pm 0,1$ K, por pelo menos, 24 h e filtradas. Após isto, a solubilidade do corante foi determinada por medidas de absorvância de soluções diluídas, a 440 nm, usando um espectrofotômetro HP 8452.

A tensão superficial das soluções foi determinadas usando um tensiômetro automático Sigma 701, KSV, e o método da placa de Wilhelmy, temperatura controlada ($298,1 \pm 0,1$ K). A inexistência de impurezas que afetam a tensão superficial das soluções foi verificada leituras constantes em função do tempo ¹.

A tensão superficial da água purificada ($\gamma = 72,8$ mN m^{-1} , à 25 °C) está em concordância com os dados da literatura ².

As entalpias de diluição dos aditivos foram determinadas por titulação calorimétrica, de maneira análoga ao procedimento descrito no capítulo 2 (pag 33). As soluções contidas nas seringas apresentavam concentrações: NT (3 mol dm^{-3}), TB (2 mol dm^{-3}), TP (1 mol dm^{-3}) e TS (2 mol dm^{-3}).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

i) medidas de pontos de turvação

As variações dos pontos de turvação para as soluções aquosas (1% em massa) de Brij, Renex 80 e L61 são mostradas, respectivamente, nas Fig. 1, 2 e 3. Cada solução de surfatante apresentou diferentes tendências de eficiência dos aditivos:

Brij 30: $TS > TB > TP, NT$

Renex 80: $TS, TB > NT, TP$

L61: $NT > TS, TB > TP$

Diferentes eficiências para aditivos foram, também, verificadas no capítulo 1 (pag. 16-18) com uma série de copolímeros-bloco, podendo ser atribuídas a diferentes estados de agregação de cada surfatante nas suas temperaturas de turvação. Estes resultados também mostram que estes aditivos não são tão eficientes com relação ao aumento de solubilidade para os óxidos de polipropilenos mais hidrofóbicos, portanto, seus efeitos deveriam estar relacionados com a hidratação dos grupos óxido de etileno.

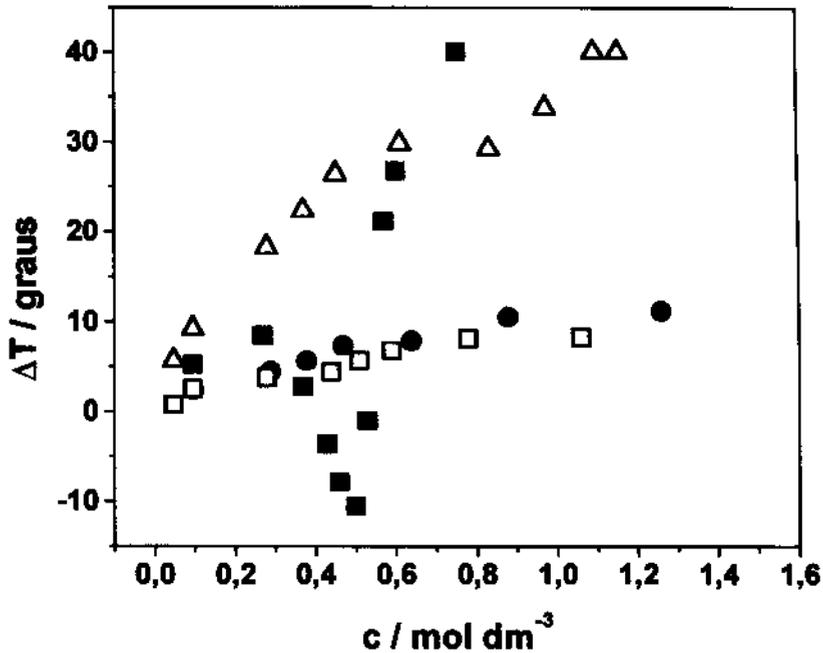


Figura 1: Temperaturas de turvação de soluções contendo Brij 30 (1,0%) e ● NT, □ TP, ■ TB e △ TS.

Com o aumento da concentração dos aditivos são observadas aumentos das variações dos pontos de turvação, mas em alguns casos (Fig. 2), os efeitos apresentam valores consideráveis, mesmo em baixas concentrações (menores do que $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Estas variações para as soluções de L61 e Renex 80 são contínuas e não mostram evidência de agregação crítica dos aditivos. Para as soluções de Brij 30 com TS e TB, ocorrem pontos de inflexão em determinadas concentrações (entre $0,3$ e $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ para o TB e entre $0,4$ e $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ para o TS). Contudo, a característica singular deste comportamento, sendo somente observado para as soluções de Brij 30, sugere que não seja um fenômeno geral das soluções de aditivos.

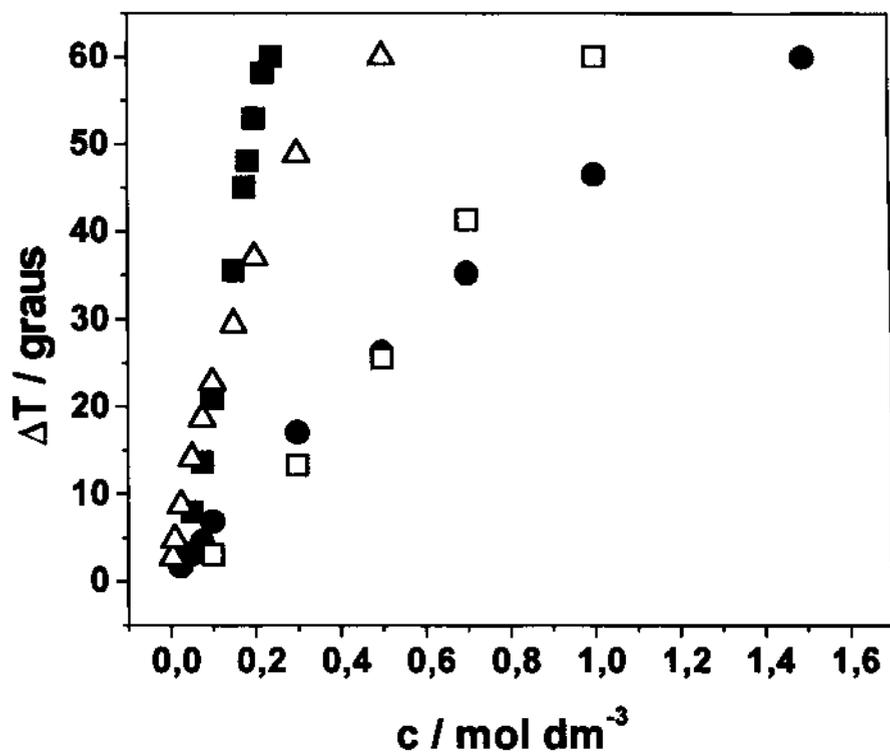


Figura 2: Temperaturas de turvação de soluções contendo Renex 80 (1,0%) e ● NT, □ TP, ■ TB e ΔTS .

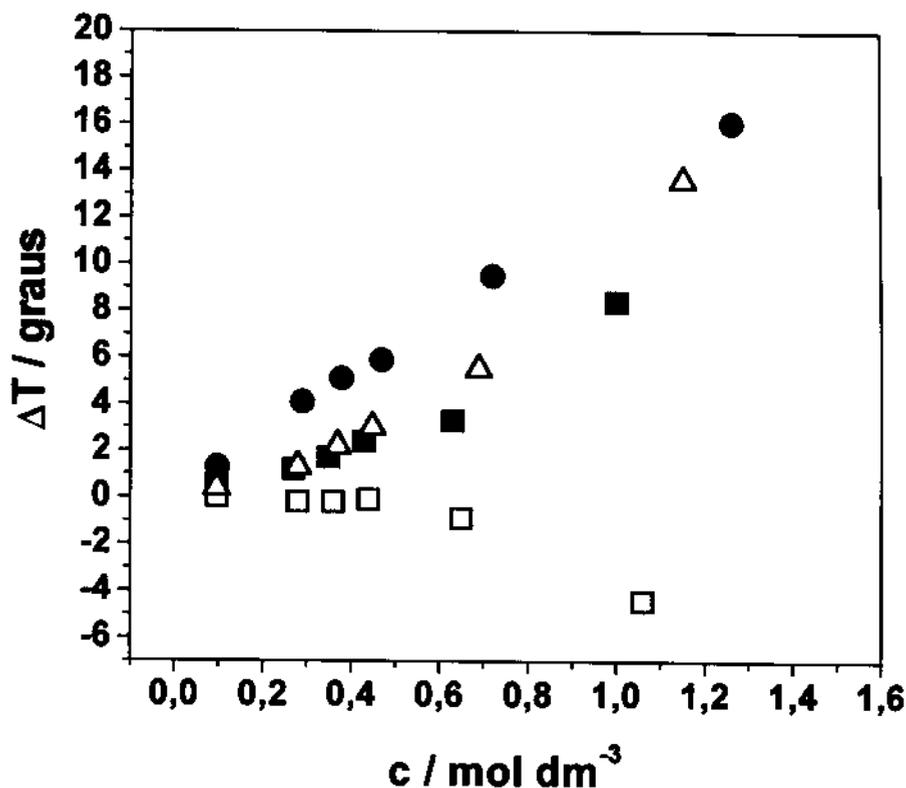


Figura 3: Temperaturas de turvação de soluções contendo L61 (1,0%) e ● NT, □ TP, ■ TB e △ TS.

ii) solubilidade do amarelo de metila

Medidas de solubilidade tem sido extensivamente realizadas em soluções aquosas de hidrótropos³, desde as primeiras observações de Licht e Weiner⁴. Srinivas e Balasubramanian⁵ investigaram a solubilidade do corante diacetato de fluoresceína em soluções aquosas de alguns hidrótropos, observando um abrupto aumento de solubilidade para certas concentrações de aditivos. Este comportamento foi similar ao que foi observado para medidas de tensão superficial nestas soluções, e através disto foi proposto que a formação de agregados dos aditivos era o mecanismos de ação envolvido.

A alta eficiência apresentada pelos hidrótropos com relação à variação de solubilidade do amarelo de metila proporcionou uma alta absorvância de UV-visível, sendo necessário realizar diluições destas soluções. Os altos valores de absorvância presentes na Figura 4 são decorrentes

do produto entre o número de diluições e a absorvância verificada no aparelho.

O aumento da solubilidade em água para o amarelo de metila devido à presença dos aditivos é mostrado na Figura 4. A eficiência dos aditivos segue a ordem:

$$TB > TP > NT > TS$$

O brometo de tetrabutilamônio é muito mais efetivo do que os outros. Esta sequência é diferente das que foram observadas para os efeitos destes aditivos sobre os pontos de turvação das soluções dos surfatantes. A variação de solubilidade é, novamente, monotônica, aumentando exponencialmente com a concentração de aditivos. Estes resultados confirmam a habilidade destes compostos em tornar compostos apolares mais solúveis em água, mas não existe evidência de qualquer fenômeno crítico. Eles parecem sustentar um processo contínuo.

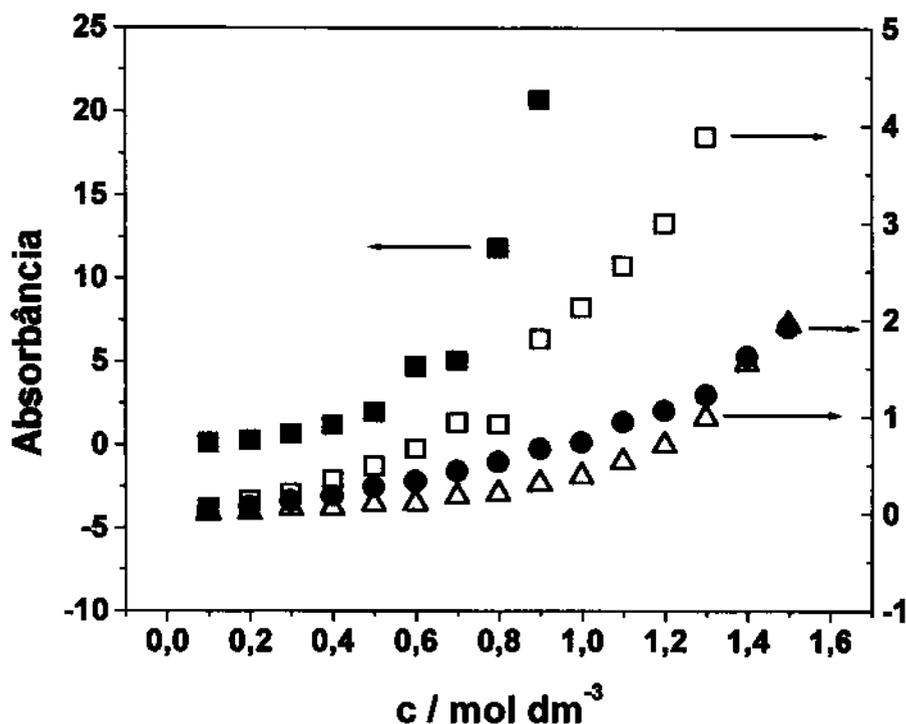


Figura 4: Variação de solubilidade do amarelo de metila em presença de ● NT, □ TP, ■ TB e △ TS.

iii) medidas de tensão superficial

A tensão superficial das soluções foi determinada com o aumento da concentração de aditivos, e os resultados são mostrados na Figura 5. Nem todas as substâncias com atividades hidrotópicas são também tensoativas como, por exemplo, KSCN e KI. Balasubramanian *et al*⁵ entretando, observou uma significativa atividade superficial para alguns hidrótopos (ânions orgânicos aromáticos) os quais também apresentaram quebras nas curvas de tensão superficial versus concentração, onde eles atribuíram à agregação crítica dos aditivos. Como estas discontinuidades ocorreram próximas à região de aumento de solubilidade causado por estes compostos, isto foi proposto como mecanismo de ação. As curvas representadas na Figura 5 parecem-se com as relatadas por Balasubramanian *et al*, revelando uma significativa atividade superficial dos hidrótopos testados, com exceção da nicotinamida (NT).

Entretanto, a isoterma de adsorção de Gibbs (eq. 1) prediz uma diminuição exponencial da tensão superficial em função da concentração de soluto para as soluções onde os solutos apresentam uma concentração de excesso de superficial positiva

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c} \right) \quad (1)$$

onde Γ é a concentração de excesso superficial do soluto, R e T, respectivamente, a constante dos gases e temperatura absoluta, γ a tensão superficial e C, sua concentração.

Este decréscimo exponencial, pode às vezes, ser erroneamente interpretado como um sinal de agregação crítica. Portanto, como indicado por Speight e Andersen⁶, a existência da cmc deve ser indicada por uma quebra no gráfico γ versus $\ln C$ (Figura 5), como pode ser observado na Figura 5 (somente para o TB). A aplicação desta aproximação para estes dados descarta qualquer fenômeno de agregação, exceto talvez, para o TB em altas concentrações (aproximadamente 0,7 mol dm⁻³). A efetividade na redução da tensão superficial segue a ordem:

$$TB > TP > TS > NT$$

Novamente, estes dados experimentais não confirmam a proposta de agregação crítica dos

aditivos, e a ordem de efetividade é diferente do que foi verificado anteriormente.

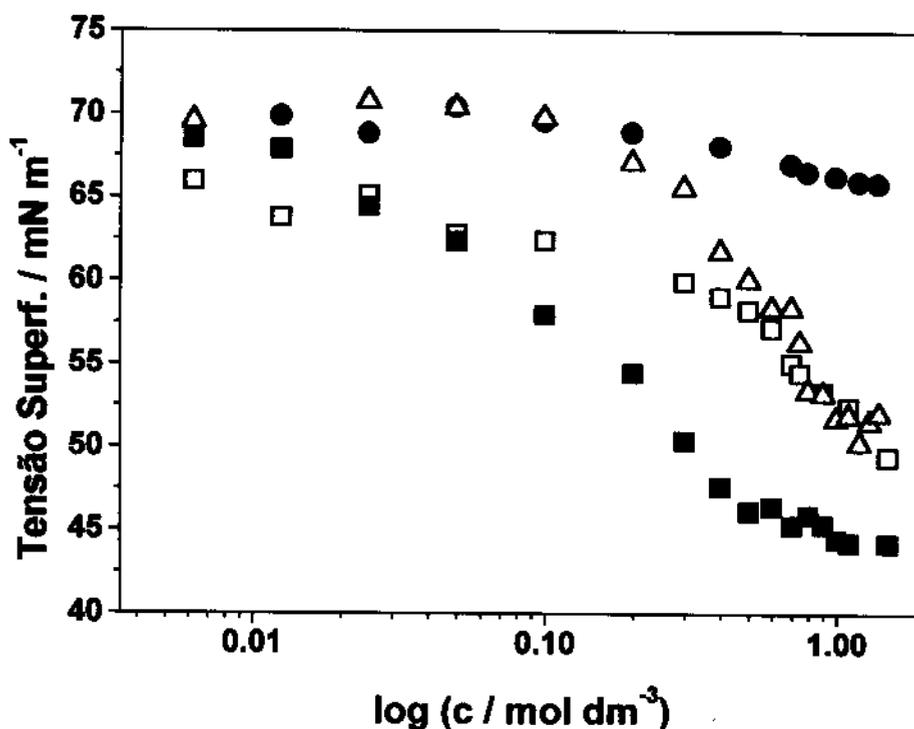


Figura 5: Variação de tensão superficial para as soluções de: ● NT, □ TP, ■ TB e △ TS.

iv) medidas calorimétricas

Calorimetria tem sido rotineiramente empregada para estudar interações soluto-soluto⁷, e especificamente para investigar os fenômenos de auto-associação^{8,9}. Interações soluto-soluto são indicadas por desvios a partir das entalpias de diluição infinita (ambos diluição ou mistura) e tem sido quantitativamente analisados de acordo com a teoria modificada de MacMillan-Meyer¹⁰. A micelização é verificada como uma quebra distinta nos calores das curvas de diluição (ou mistura) a medida que a concentração do surfatante passa pela concentração micelar crítica e as entalpias de micelização podem ser calculadas a partir da diferença da inclinação antes e depois da c.m.c.¹¹. Em alguns casos, por exemplo butoxietanol⁸ ou alguns copolímeros-bloco¹² em

água, foram observados sinais de auto-associação antes da c.m.c. e a determinação das entalpias de micelização tem que ser feita indiretamente, usando modelos. Entretanto, até mesmo nestes processos mais complexos de agregação, uma descontinuidade é sempre observada na região de c.m.c.

As entalpias diferenciais e integrais de mistura foram derivadas a partir de experimentos de titulação para os quatro hidrótipos estudados, mostrados na Figura 6 e 7. Uma primeira análise revela que, para todas as substâncias, existem indícios de interação soluto-soluto, através da ausência de valores constantes para as entalpias de misturas (diluição infinita) observadas em baixas concentrações (abaixo de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). A diluição da nicotinamida é endotérmica, mas para os outros três, este processo é exotérmico. O aumento da concentração de soluto na ampola, diminui a diferença entre a concentração inicial (na seringa) e a final (na ampola), fazendo com que todas as entalpias diferenciais se aproximem de zero.

O processo de diluição pode ser racionalizado como uma soma de três processos independentes:

$$\Delta_{dil}H = \Delta_{desag}H + \Delta_{solv}H + \Delta_{w/w}H$$

onde $\Delta_{desag}H$ representa a energia necessária para separar moléculas de soluto, $\Delta_{solv}H$ é a variação de entalpia para a solvatação do soluto (ou hidratação), e $\Delta_{w/w}H$ representa a energia para a liberação das moléculas de água que irão interagir com o soluto (formação da cavidade).

De acordo com a equação acima, o primeiro termo é positivo (energia deveria ser adicionada ao sistema para quebrar as interações soluto-soluto), do mesmo modo que o último processo que também necessita de energia para formação da cavidade dentro do solvente. O processo de solvatação, entretanto, é exotérmico, como todos os solutos interagem favoravelmente com as moléculas de água, por pontes de hidrogênio ou através de interações eletrostáticas. Portanto, o processo será endotérmico ou exotérmico dependendo do balanço de energia (desagregação + interação água-água) versus a solvatação do soluto. Para estes solutos carregados eletricamente, os termos de solvatação parecem predominar e a entalpia total de mistura é negativa. Com um soluto neutro, como a nicotinamida, a hidratação não é tão

energética ou a entalpia de desagregação do soluto é alta, e o processo é endotérmico.

Uma outra característica interessante revelada na Figura 6 é a proximidade de zero para os valores da entalpia de diluição com o aumento da concentração final do soluto. Este comportamento pode ser atribuído a uma redução do número de interações soluto-soluto que são rompidas quando o soluto é transferido de soluções mais concentradas (na seringa) para a solução final na ampola. Portanto, estes resultados confirmam a existência de interações significativas soluto-soluto na faixa de concentração onde a atividade hidrotrópica é verificada mas, novamente, sustenta o ponto de vista de um processo contínuo, em vez de uma agregação crítica, que seria observada para surfatantes. E ainda, estes experimentos indicam que acima de uma certa faixa de concentração (0,8 a 1,0 mol dm⁻³), a maioria destes solutos já estão associados e somente variações negligenciáveis de entalpia são observadas em relação a suas soluções mais concentradas (aproximadamente 1 a 3 mol dm⁻³). Esta constância nas entalpias de diluição indica que não ocorrem interações significativas entre os agregados do solutos. A concentração onde esta região de patamar é alcançada pode ser interpretada como uma medida da tendência de auto-associação do soluto, estando de acordo com a seguinte ordem:

$$NT > TS > TB > TP$$

Valendo destacar que, mais uma vez, existe uma diferença entre a ordem acima e as observadas pelas técnicas anteriores (pontos de turvação, solubilidade de amarelo de metila e tensão superficial).

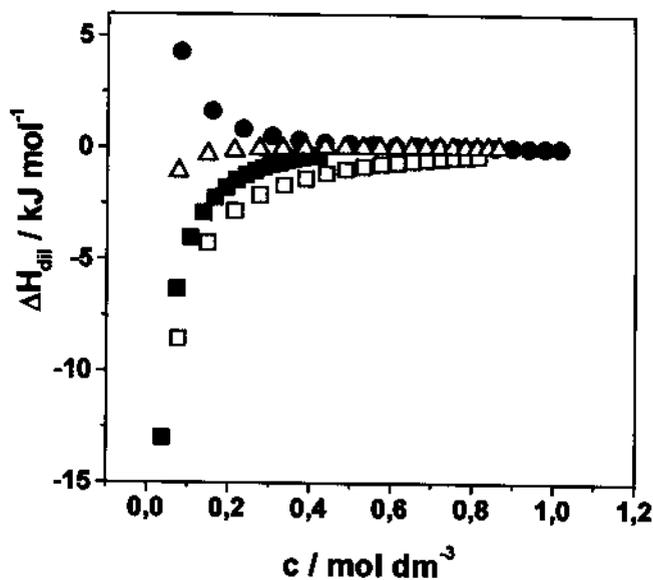


Figura 6: Entalpia incremental de diluição para: ● NT, □ TP, ■ TB e Δ TS.

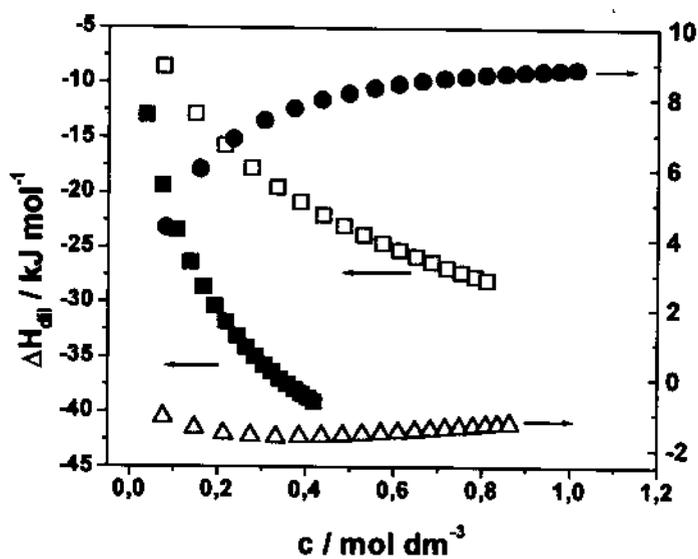


Figura 7: Entalpias integrais de diluição para: ● NT, □ TP, ■ TB e Δ TS

CONCLUSÃO

Investigações sobre a atividade hidrotrópica de quatro substâncias revelaram que a sequência de eficiência observada depende do processo e dos solutos estudados. Isto parece anular a proposta que relaciona estes aumentos de solubilidade em função de alterações causadas no arranjo estrutural da água líquida. Medidas de tensão superficial e calores de diluição não mostram evidências do fenômeno de agregação crítica, mas de uma auto-associação contínua na região onde é observada atividade hidrotrópica.

Estas constatações apoiam a proposta de que a agregação dos hidrótropos faz parte de seus mecanismos de ação. Apesar destes processos apresentarem um comportamento contínuo, isto é, sem sinais de agregação crítica, há uma concordância com a linha proposta por Breslow. Onde ocorre um tipo de solvatação preferencial, acomodando as moléculas de hidrótropos ao redor dos solutos, tornando esta solvatação mais favorável.

REFERÊNCIAS

- ¹ Goebel, A. e Lunkenheimer, K., *Langmuir*, 1997, **13**, 369.
- ² Hunter, R. J., "Fundations of Colloid Science", Oxford, New York, 1995, 233.
- ³ Coffman, R.E. e Kildsig, D. O. , *J. Pharm. Sci.*, 1996, **85**, 951.
- ⁴ Licht, W. e Weiner, L. D., *Ind. Eng. Chem.*, 1950, **42**, 1538.
- ⁵ Balasubramanian, D., Srinivas, V., Gaikar, V. G., e Sharma, M. M., *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 3865.
- ⁶ Andersen, S. I., e Speight, J. G., *Fuel*, 1993, **11**, 1343.
- ⁷ Abate, M. Barone, G. Castronuovo, G., Cheek, P.J., Giancola, C., Leslie, T. E., e Lilley, T. H., *Thermochim. Acta*, 1990, **173**, 261.
- ⁸ Onori, G., e Santucci, A., *J. Phys. Chem.*, 1997, **101**, 4662.
- ⁹ Olofsson, G., e Wang, G., *Pure & Appl. Chem.*, 1994, **66**, 527.
- ¹⁰ Kozak, J. J., Kinight, W. S., e Kauzmann, W., *J. Chem. Phys.*, 1968, **48**, 675.
- ¹¹ Bijna, K., Blandamer, M. J., e Engberts, J. B. F. N., *Langmuir*, 1988, **4**, 79.
- ¹² Lopes, J. R., e Loh, W., *resultados não publicados*.

CONCLUSÃO

A variação da solubilidade em água para os copolímeros-bloco, em função da temperatura, sob presença de hidrótropos e surfatantes foi analisada utilizando as hipóteses de formação de complexos polímero-hidrótropo, alteração da estrutura da água, formação agregados de aditivos (autoassociação), e o posicionamento dos hidrótropos como intermediários, localizando-se entre a água e os polímeros.

Através destes resultados pode-se indicar que não ocorreram formação de complexos (Capítulo 1), pois houve variação da temperatura de turvação das soluções para todos os tipos de hidrótropos (compostos neutros, aniônicos e catiônicos), sendo pouco provável que compostos com estruturas tão distintas realizassem o mesmo mecanismo de interação. Foi verificada a formação de agregados de aditivos (autoassociação) em concentrações acima de $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, mas somente para o brometo de tetrabutilamônio (Capítulo 2). A hipótese de alteração da estrutura da água pode ser descartada pois a sequência de eficiência observada para os aditivos depende do processo e dos solutos utilizados. E, finalizando, pode-se indicar que a referida agregação dos hidrótropos é seguida de uma solvatação preferencial, onde as moléculas de hidrótropos posicionariam ao redor dos solutos, resultando num aumento de solubilidade em água dos polímeros (Capítulo 3).

As diferentes técnicas e metodologias utilizadas forneceram informações complementares importantes para este estudo e outros trabalhos em andamento no nosso grupo de pesquisa.