

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DE POLIETILENO  
GLICOL COM ÁGUA E SOLVENTES  
AROMÁTICOS**

**EDVALDO SABADINI** *in catal. anua*  
**TESE DE DOUTORADO**

**orientadora : Profa. Dra. TERESA D. Z. ATVARS** *(A)*  
**co-orientador : Prof. Dr. FRANCISCO B.T. PESSINE** *(A)*

*Atvars, Teresa Dib Jambon*

**CAMPINAS**  
**1993**



Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Edvaldo Sabadini e aprovado pela comissão julgadora.

Campinas, 10 de novembro de 1993

Teresa Dill Zambon Atvars

Profa. Dra. Teresa D. Z. Atvars

*À minha Família:*

*Patrícia, Paulo, Ivone,  
Edna, Elenice e Edméia.*

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Teresa e ao Prof. Pessine pela orientação, amizade e inesgotável atenção.

À Patrícia pelo carinho, paciência e auxílio na confecção da tese.

Ao Prof. Bertran pela amizade, pelas proveitosas sugestões e pelo que aprendi de sua paciência, humildade e excepcional caráter.

Ao Edson e Reinaldo pela amizade e valiosa colaboração para este trabalho.

A todos os colegas do grupo e do IQ, em especial à Deborah, Cláudia, Leda, Ana Marta, Gilmar, Watson, Márcio e Lauro.

Ao Prof. Marcelo pelo incentivo.

Ao Prof. Volpe pelas sugestões e uso do laboratório.

A todos os funcionários do IQ que colaboraram para este trabalho, em especial à Helena, Cássia, Ercília e Joyce.

A Eliane e Iveraldo pelos desenhos e ao Laurindo pela reprodução e encadernações.

A FAPESP, FINEP, CNPq-PADCT pelo apoio financeiro fundamental para o desenvolvimento do projeto.

## ÍNDICE

	pag.
Resumo .....	1
Abstract .....	2
CAPÍTULO I:	
SÍNTESE E APLICAÇÕES DO PEG .....	3
Informações gerais .....	3
Síntese .....	4
Produção e comercialização .....	6
Aplicações:	
Fármacos e cosméticos .....	7
Medicina .....	7
Biotecnologia .....	8
Agricultura .....	8
Processamento da madeira .....	8
Materiais fotográficos .....	9
Baterias .....	9
Cerâmicas .....	9
Tintas e vernizes .....	9
Cromatografia .....	10
Blendas poliméricas .....	10
Redução hidrodinâmica do atrito .....	10
Cimento-asbestos .....	11
Outra aplicações do PEG .....	11
CAPÍTULO II:	
ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PEG .....	13
Objetivos do trabalho .....	24
CAPÍTULO III:	
MATERIAIS E MÉTODOS: PURIFICAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES	

3.1 Secagem dos PEG .....	25
3.2 Determinação da massa molecular média dos PEG .....	26
3.3 Distribuição das massas moleculares dos PEG .....	32
3.4 Outras substâncias utilizadas .....	35
3.5 Análise da presença de água nos solventes e PEG .....	37

#### CAPÍTULO IV:

#### ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DO PEG COM ÁGUA E COM SOLVENTES ORGÂNICOS

4.1 Estudo sobre o mecanismo de hidratação do PEG utilizando espectroscopia eletrônica de uma sonda molecular .....	38
4.1.a Equilíbrio químico de dissociação .....	38
4.1.b Espectro eletrônico de absorção do AA .....	40
4.1.c Mecanismo de hidratação .....	51
4.2 Estudo do volume parcial molar dos PEG em água e benzeno .....	54
4.2.a Volume molar parcial em água .....	55
4.2.b Volume molar parcial em benzeno .....	63
4.2.c Entalpia e volume de excesso .....	64
4.3 Diagrama de fase líquido-líquido para o sistema PEG/alquil-benzeno .....	68
4.4 Estudos calorimétricos das interações entre PEG e água e solventes orgânicos .....	78
4.5 Conclusões .....	90

#### APÊNDICES:

I- Modos vibracionais de moléculas .....	92
II- Determinação da massa molecular através da osmometria de pressão de vapor .....	94
III- Volume parcial molar .....	96
IV- Determinação dos valores experimentais de $\Delta_{MIS} V/n$ a partir das medidas das densidades das soluções .....	99

V- Determinação dos volumes parciais molares de uma mistura binária pelo método da reta tangente .....	101
Bibliografia .....	103

## RESUMO

TÍTULO: ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DE POLIETILENO GLICOL COM ÁGUA E COM SOLVENTES AROMÁTICOS

AUTOR: EDVALDO SABADINI

ORIENTADORA: PROFa. DRa. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. FRANCISCO BENEDITO TEIXEIRA PESSINE

Este trabalho contém os resultados sobre algumas propriedades físico-químicas de uma série do polietileno glicol (PEG) de massas moleculares baixas com água e solventes orgânicos. Foram desenvolvidos estudos espectrofotométricos, volumétricos e calorimétricos, onde se procurou relacionar as propriedades medidas com o número de meros do polímero.

Foi utilizado o alaranjado de acridina (AA), dissolvido em PEG como sonda molecular para estudo do mecanismo da hidratação do polímero. A adição de água ao polímero provoca o deslocamento do equilíbrio ácido-base do corante, o qual depende do número de meros. O estudo espectrofotométrico, na região do visível, da interconversão do AA permitiu observar que o PEG forma uma estrutura na qual os meros estão mono-hidratados.

Obteve-se os diagramas de volume de excesso ( $V^E$ ) do PEG em água e em benzeno e observou-se que nos dois sistemas os valores de  $V^E$  são negativos, sendo que a magnitude da contração é muito maior em água. Os diagramas de entalpia de excesso ( $H^E$ ) obtidos da literatura foram comparados com os de  $V^E$ . Para o sistema aquoso o perfil das curvas é semelhante (sendo que  $V^E < 0$  e  $H^E < 0$ ); porém, em benzeno  $H^E > 0$ . Este resultado reflete a natureza diferenciada das interações.

Observou-se, pela primeira vez, que o PEG forma diagramas de fase líquido-líquido com substâncias do tipo n-álquil benzeno. A imiscibilidade destes sistemas aumenta com o número de carbonos alifáticos do solvente aromático e com o número de hidroxilas terminais do polímero. Os diagramas podem ser entendidos a partir de considerações sobre entalpia e entropia de mistura.

A diferença nas propriedades do polímero com água e com solventes orgânicos também foi mostrada através do estudo do abaixamento da temperatura de fusão causada pela adição de diluentes. Obteve-se os valores das constantes crioscópicas, nos quais, para um mesmo diluente, o efeito coligativo é praticamente independente da massa molecular do PEG (quando se considera o mesmo número de moles de meros)

## ABSTRACT

TITLE: PHYSICO CHEMICAL STUDIES OF POLYETHYLENE GLYCOL WITH WATER AND AROMATIC SOLVENTS

AUTHOR: EDVALDO SABADINI

ADVISER: PROFa. DRa. TERESA DIB ZAMBON ATVARIS

CO-ADVISER: PROF. DR. FRANCISCO BENEDITO TEXEIRA PESSINE

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNICAMP, C.P. 6184, CEP 13081-970

This work presents results on some physico-chemical properties of low molecular weight polyethylene glycol (PEG) studied by spectrophotometric, volumetric and calorimetric methods. These properties can be expressed as function of the number of meros.

The dye acridine orange (AO), dissolved in PEG, was used as molecular probe to investigate the hydration process in this polymer. It was shown that this phenomenon depends on the dye's acid-base equilibrium, i. e., on the water content and on the number of meros which has a monohydrate structure.

The excess volume ( $V^E$ ) values for PEG with water and benzene are negatives although the volume contraction is larger for the first one.

The excess enthalpy ( $H^E$ ) diagrams obtained from the literature were compared to the  $V^E$  one. For the water system the diagrams' profiles are similar and the values of  $H^E$  are also negatives but positive for the benzene solutions. This indicates different interactions between the mixtures components.

For the first time it was observed that low molecular weight PEG shows liquid-liquid phase diagrams with compounds like n-alkyl benzene that can be described by enthalpy and entropy mixture. The imiscibility increases with the number of aliphatic carbon atoms number of the aromatic solvent and with the number of terminal hydroxyl groups in the polymer.

The distinct behavior of PEG with water and organic solvents was invetigated by freezing-point depressionof the systems as the molar fraction of one component is increased. For the same solvent the cryoscopic constants, normalized for the mero's number, are independent of the polymer molecular weight.

# CAPÍTULO I

## SÍNTESE E APLICAÇÕES DO PEG

## INFORMAÇÕES GERAIS

A polimerização do óxido de etileno produz um poliéter de fórmula molecular  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ . Os polímeros de baixa e média massas moleculares ( $M_n$ ) são conhecidos por Poli (etileno Glicol) (PEG) enquanto que os de elevada massa molecular por Poli (óxido de Etileno) (PEO). Os membros destas duas classes de poliéteres diferem suficientemente em suas propriedades, de forma que a separação em duas categorias se justifica. Os polímeros de baixa massa molecular são fluídos viscosos ou sólidos cerosos, enquanto os de elevada massa molecular são termoplásticos cristalinos moldáveis. As diferenças nas propriedades são devidas, principalmente, à grande diferença de massa molecular e à importância significativa das hidroxilas terminais nos polímeros de baixa massa molecular.

Apesar dessa separação em duas categorias, não existe consenso na literatura sobre a designação dos polímeros de massas moleculares intermediárias. Mesmo alguns dos livros mais importantes dedicados ao polímero divergem em suas designações. Bailey e Koleske [1] designam por PEO os polímeros com  $n$  superior a 150 ( $M_n \approx 6.600 \text{ g/mol}$ ), enquanto que Powell III [2] os polímeros com  $n$  próximo a 2.200 ( $M_n \approx 100.000 \text{ g/mol}$ ).

A designação completa do polímero é feita indicando sua massa molecular média (sem a unidade) após a abreviação do nome do poliéter (por exemplo: PEG 600). A massa molecular média pode ser facilmente calculada a partir do número de unidades monoméricas através da seguinte relação:  $M_n = 18 + 44n$  [2].



neutralizado, obtendo-se o produto final  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ .

Quando polímeros com massas moleculares maiores que 1.000 são preparados, a razão entre o número de unidades terminais (vindo da substância iniciadora) e o número de unidades EO pertencentes à cadeia do polímero é muito pequeno e, desta forma, é muito difícil conseguir homogeneidade no produto. Por esta razão, para se obter polímeros com massas moleculares mais elevadas são utilizados PEG de massas moleculares menores como agentes iniciadores, por exemplo: o PEG 1.000 pode ser utilizado como iniciador para a preparação de PEG 6.000 [1].

A síntese do poliéter de elevada massa molecular é mais complexa e, até antes do desenvolvimento de catalisadores apropriados, polímeros com massas moleculares superiores a 10.000 somente eram conhecidos em laboratórios e como curiosidade. Em 1958 descobriu-se que polímeros de elevada massa molecular podiam ser formados na presença de carbonatos de metais alcalino terrosos, embora a velocidade de produção fosse relativamente lenta. Os cristais de carbonato de metais alcalino terrosos possuem superfície altamente oxigenada, onde moléculas de água estão fortemente adsorvidas. Estas moléculas de água reagem com a superfície do catalisador estabelecendo um equilíbrio entre carbonato, bicarbonato e íons hidroxila. Estes podem abrir o anel do óxido de etileno produzindo um alcóxido que ataca outras moléculas de óxido de etileno. Desta forma a cadeia do polímero vai sendo formada.

Apesar de não serem conhecidos detalhes do procedimento comercial para a preparação do PEO, sabe-se que a ativação do catalisador (por exemplo com moléculas de água) é fundamental para a síntese de tais polímeros [1].

## PRODUÇÃO E COMERCIALIZAÇÃO

Em 1939, a Union Carbide iniciou a comercialização de PEG e, somente em 1948, outras indústrias entraram no mercado. Atualmente, existem mais de uma dezena de empresas que produzem PEG, entre as quais podem ser citadas: Union Carbide (CARBOWAX), The Dow Chemical Company (POLYGLYCOL E), Olin Corporation (POLY-G), BASF Wyandotte Corporation (PLURACOL), Hoechst, Huels, ICI, Kuhlmann, Montedison e Sanyo.

Em 1978, foram registradas vendas de 36.700 toneladas métricas de PEG no mercado norte americano, envolvendo 30,5 milhões de dólares e, no restante do mundo, outras 20.000 toneladas métricas foram vendidas [2].

## APLICAÇÕES

O PEG apresenta uma rara combinação de propriedades (algumas das quais serão analisadas no Capítulo 2) como: solubilidade em água, capacidade lubrificante, baixa toxidez, estabilidade, solvência, pequena volatilidade, etc.. A associação destas propriedades com a disponibilidade de obtenção dos polímeros com diferentes massas moleculares qualifica o PEG para uma ampla faixa de aplicações [2]. Por esta razão, é difícil citar todas as suas aplicações, a maioria das quais está patenteada. Pode-se, entretanto, citar algumas das mais importantes, destacando-se as aplicações em:

---

## Fármacos e cosméticos

Desde a sua introdução no mercado, o PEG vem sendo utilizado em uma grande variedade de aplicações por indústrias farmacêuticas e de cosméticos. Isto se deve à sua solubilidade em água, baixa toxidez e baixa irritabilidade da pele, elevada capacidade lubrificante e grande estabilidade. O PEG é utilizado na formulação de:

- cápsulas e supositórios para controlar a liberação de drogas no organismo e em pomadas [2-10];
- colírios [11-13];
- cosméticos, loções, xampus, desodorantes, etc. [1,2,14,15].

---

## Medicina

Muitas aplicações do PEG em medicina são recentes e, na maioria, envolvem ensaios em cobaias. O PEG é utilizado:

- como lubrificante para suturas cirúrgicas [2];
  - na redução de efeitos traumáticos ao cérebro [16];
  - na prevenção da adesão peritoneal após cirurgia [17];
  - em composição com superóxido dismutase para o tratamento de artrite [18];
  - como suporte para formulação de sangue artificial [19-21];
  - conjugado com superóxido dismutase na redução do infarto do miocárdio [22].
-

---

## Biotecnologia

Certamente esta é uma das áreas onde a diversidade de aplicações do PEG é maior. O polímero é utilizado como agente:

- crioprotetor de material biológico [2,23-26];
- precipitador de proteínas [23,27,28] e do complexo antígeno-anticorpo em imunoenaios [29,30];
- removedor de água de proteínas, sangue e outras soluções biológicas [2];
- compactador de DNA [31-33];
- indutor da fusão celular, na produção de anticorpos monoclonais e hibridomas [34-51];
- removedor de bactérias da água, por adsorção [52].

---

## Agricultura

O PEG pode ser utilizado como:

- agente dispersante e emulsificante em "sprays" [2];
- na aceleração e sincronização da germinação de sementes [53-57].

---

## Processamento de madeira

O PEG pode ser empregado:

- para estabilizar madeira e artefatos de madeira, protegendo contra o encolhimento e quebra [2];
  - na preservação da madeira de artefatos arqueológicos [2, 58-60].
-

---

## Materiais fotográficos

O PEG pode ser utilizado na formulação de material fotográfico como sensibilizador, aumentando a velocidade e o contraste da fotografia garantindo, ainda, maior flexibilidade do papel fotográfico [2,61,62].

---

## Baterias

O PEO (PEG) tem sido utilizado como suporte para confecções de baterias recarregáveis de cádmio, mercúrio, prata e níquel [2,63,64].

---

## Cerâmicas

O PEG é utilizado nas indústrias de cerâmica, sozinho ou em combinação com outras resinas, para extrusão e moldagem e para dispersão de pigmentos coloridos (o polímero é posteriormente eliminado da cerâmica por queima) [2,65].

---

## Tintas e vernizes

A baixa volatilidade, a capacidade de dissolver corantes e a viscosidade do PEG (PEO), qualificam o polímero para ser utilizado:

- em tintas de canetas esferográficas [2];
- em tintas (não aquosas) para alguns tipos especiais de

impressão, nas quais uma pressão aplicada à superfície do papel contendo cápsulas de PEG com tinta provoca o rompimento e a liberação da mesma [2];  
-na formulação de alguns tipos especiais de vernizes [66].

---

### Cromatografia

PEG e PEO tem sido utilizados na preparação de suportes cromatográficos, puros ou com modificações químicas [67-69].

---

### Blendas poliméricas

PEG e PEO são utilizados na formulação de blendas com: PVA [70], PMMA [71], PS [72], Nylon 6 [73] e PVC [74].

---

### Redução hidrodinâmica do atrito

O fluxo turbulento de água dentro de tubulações provoca um efeito conhecido por atrito hidrodinâmico que causa a diminuição da pressão. PEO de elevada massa molecular é o polímero mais eficaz para reduzir o atrito hidrodinâmico. Alguns ppm do polímero podem aumentar a distância de um jato de água em até 1,7 vezes. Devido a esta propriedade, o polímero é utilizado em: mangueiras de incêndio, cobertura de cascos de navios, armas navais, bombeamento de água a longas distâncias, etc [1,2,75,76].

---

---

## Cimento - Asbestos

Durante a extrusão do cimento existe uma tendência da água de se separar da fase sólida, produzindo perdas das qualidades desejadas do material. O PEO elimina este problema por retenção de água nos interstícios, entre as partículas sólidas [2].

---

## Outras aplicações do PEG

- Como intermediário químico na síntese de ácidos graxos, acetais, uretanas, etc [2];
- Na formulação de detergentes e produtos de limpeza [1,2];
- Para melhorar algumas propriedades mecânicas de borrachas [2,77];
- Na fabricação de fluidos hidráulicos [2,78];
- Em sistemas detectores de umidade (79,80);
- Pequenas quantidades de PEG adicionadas em banhos de eletrodeposição produzem superfícies mais lisas e uniformes da cobertura depositada [2,77];
- Como fluido para transferência de calor na faixa de 150 a 300°C [2];
- Na indústria do petróleo como inibidor de corrosão em

poços. Os PEG e, especialmente seus ésteres de ácido graxo, são utilizados para destruir a emulsão óleo-água (salmoura) [2];

-Na formulação de adesivos [2];

-Como aditivo em alimentos (exceto etileno glicol e dietileno glicol) [2];

-Como plastificante em produtos plásticos e papéis [2];

-Na fabricação de hidrogéis. O polímero linear pode formar ligações cruzadas por exposição à radiação  $\gamma$ , tornando-se insolúvel em água. Estes hidrogéis são capazes de absorver grandes quantidades de água (aproximadamente 50 vezes sua própria massa) [2].

---

## CAPÍTULO II

### ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO PEG

Entre todas as propriedades do PEG e PEO, certamente a mais interessante é a elevada solubilidade em água. Muitas das suas aplicações (algumas citadas no Capítulo 1) estão associadas com esta propriedade.

A temperatura ambiente, os PEO (e os PEG) são completamente miscíveis em água em todas as proporções. Soluções aquosas do polímero de elevada massa molecular possuem um caráter elástico em concentrações menores que 1% ; tais soluções são classificadas como pseudoplásticas. Para concentrações do polímero em torno de 20% as soluções formam géis reversíveis. Soluções ainda mais concentradas do polímero formam materiais plásticos, onde a água atua como plastificante,[1].

Em contraste com a completa miscibilidade do polióxido de etileno com a água, polímeros da série homóloga dos poliéteres com um carbono a menos (polióxido de metileno) e com um carbono a mais (polióxido de propileno) são insolúveis em água em condições normais. A diferença de comportamento entre os poliéteres pode estar na geometria molecular do polímero. Alguns pesquisadores [81,88] sugeriram que a estrutura das pontes de hidrogênio das moléculas de água não são muito alteradas quando as moléculas de PEO são dissolvidas em meio aquoso existindo, assim, certa similaridade de geometria e distâncias de ligação envolvendo apenas as moléculas de água e moléculas de água das camadas de solvatação do PEO. No caso do polióxido de metileno, a distância entre os átomos de oxigênio vizinhos é demasiadamente pequena para ser acomodada na estrutura reticular da água líquida, levando à imiscibilidade do polímero. A condição geométrica para a miscibilidade dos poliéteres certamente é necessária; no entanto, pode não ser suficiente [81].

Estudos sobre a estrutura conformacional do PEG e PEO puros, nos estados sólido e fundido e em soluções (aquosas e com

solventes orgânicos) tem sido amplamente realizados. Nestes estudos são utilizadas técnicas de análise tais como: espectroscopia de infravermelho e Raman [83-87], RMN [88-90] e difração de raios-X [85,86,91,92].

Existe um consenso na literatura sobre a conformação do PEO (e PEG) nas diversas condições e ambientes químicos. No estado sólido o polímero apresenta uma estrutura em hélice contendo sete unidades monoméricas ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ ) para um período completo da cadeia polimérica ( $7_2$ ). O polímero pode apresentar uma hélice simples ou dupla [93,94]. A unidade cristalográfica da cela unitária contém quatro cadeias da macromolécula e é monoclínica com parâmetros:  $a = 7,96 \text{ \AA}$ ,  $b = 13,11 \text{ \AA}$ ,  $c = 19,39 \text{ \AA}$  e  $\beta = 124^\circ 48'$  [85,86].

Em 1990 Evans e colaboradores [95] comprovaram a estrutura helicoidal do polímero (de massa molecular igual a 21800 através de microscopia de varredura com tunelamento (STM). Na Figura 2.1 está mostrada a imagem computadorizada da estrutura polimérica com hélices simples e dupla, obtidas com a referida técnica.

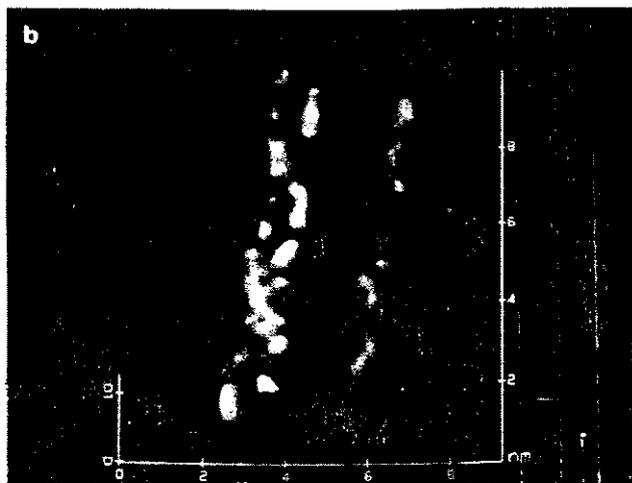


Figura 2.1: Estrutura em hélice simples e dupla do PEG obtida por STM [95].

Para se conhecer a estrutura mais favorável para as moléculas de PEG nas várias condições, é necessário analisar sua conformação em relação à rotação interna das ligações  $O-CH_2$ ,  $H_2C-CH_2$  e  $H_2C-O$  que estão em sequência na estrutura do polímero. Em outras palavras, é necessário descobrir se as ligações (em sequência) são *trans* (T) ou *gauche* (G).

As cadeias das moléculas dos polímeros são flexíveis e podem assumir uma grande variedade de conformações, apresentando bandas características no espectro vibracional. Para atribuição destas bandas, o tratamento usando coordenadas normais é um instrumento poderoso, pois fornece não somente os números de onda associados com o modo normal da vibração (a partir das constantes de força) mas, também, informações sobre a natureza da vibração. Na prática, este tratamento não é realizado para polímeros pois o tempo utilizado para os cálculos é muito grande, o mesmo ocorrendo com a complexidade na montagem das expressões analíticas para o campo de força. Por simplicidade, geralmente se utiliza moléculas pequenas com apenas algumas unidades monoméricas como modelos moleculares, a partir dos quais se obtém informações sobre a estrutura conformacional do polímero [84].

Matsuura e Fukuhara [84] analisaram detalhadamente as vibrações da cadeia da molécula de PEG utilizando 72 confôrmeros da molécula modelo  $CH_3(OCH_2CH_2)_2OCH_3$ , 106 confôrmeros de  $CH_3(OCH_2CH_2O)_2OCH_3$  e 25 de  $CH_3(OCH_2CH_2)_6OCH_3$ . Estas moléculas são bons modelos para analisar os modos vibracionais do PEG nas várias conformações (o efeito dos grupos terminais não modifica os cálculos que fazem a correlação entre a conformação da molécula e as frequências vibracionais).

Alguns dos modos vibracionais da cadeia do PEG estão apresentados na Figura 2.2 [84].

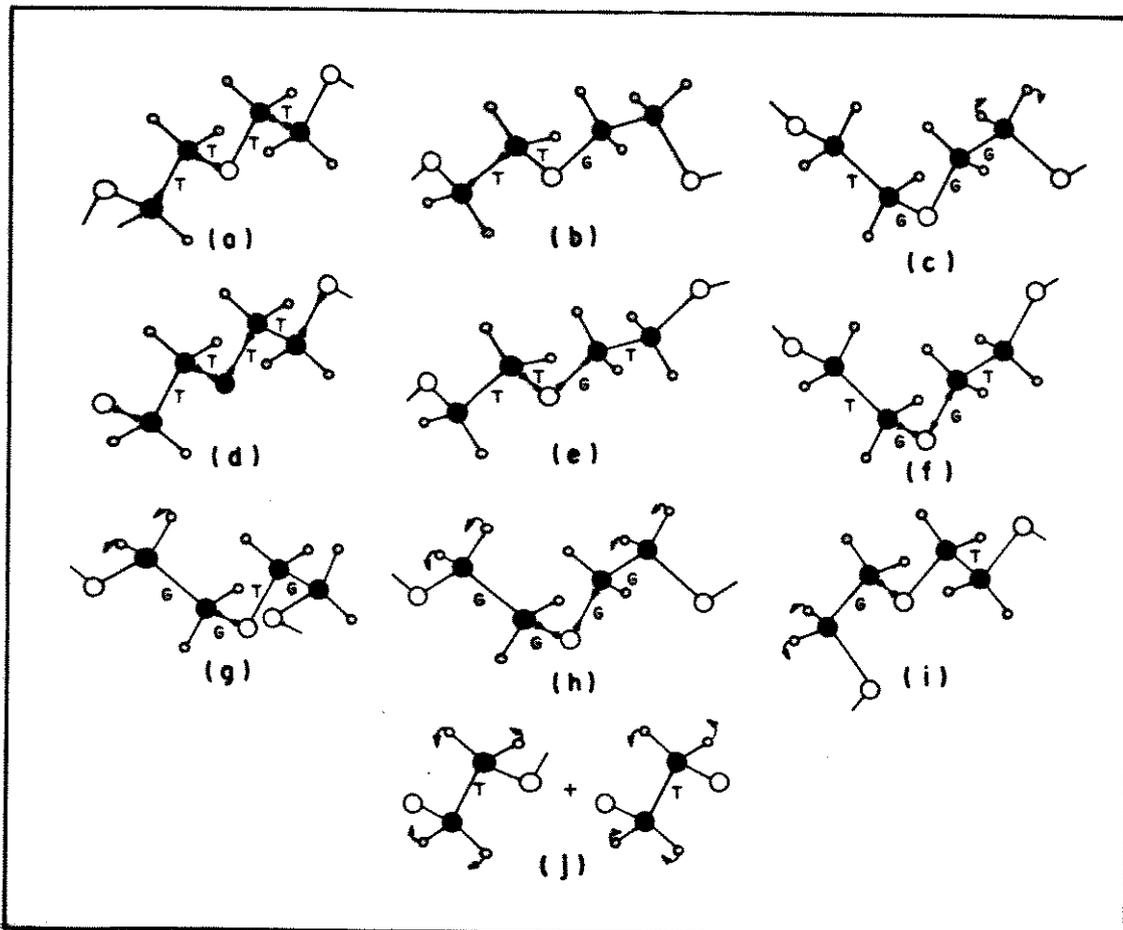


Figura 2.2: Representação de alguns modos normais de vibração da cadeia do PEG ( ● : C; ○ : O; o : H ), onde estão indicadas as conformações da cadeia do polímero: (a) XTT-TTX (b) XTT-GXX, (c) XTG-GGX, (d) XTT-TTX, (e) XTT-GTX, (f) XTT-GTX, (g) XGG-TGX, (h) XGG-XTX (i) XGX-XTX e (j) XTX [84].

Na notação utilizada na Figura 2.2, o hífen separando os símbolos representa o átomo de oxigênio em cada unidade monomérica e X significa que a representação anterior pode ser T ou G. Para

facilitar a visualização da representação (T ou G) é recomendável o uso de modelos moleculares tridimensionais. Olhando frontalmente ao longo de cada ligação C-C ou C-O do modelo do PEG pode ser verificado se as ligações da cadeia polimérica estão em *trans* ou *gauche*. Por exemplo, pode-se utilizar a estrutura (b) da Figura 2.2 e aplicar a projeção de Newman para cada ligação da cadeia:

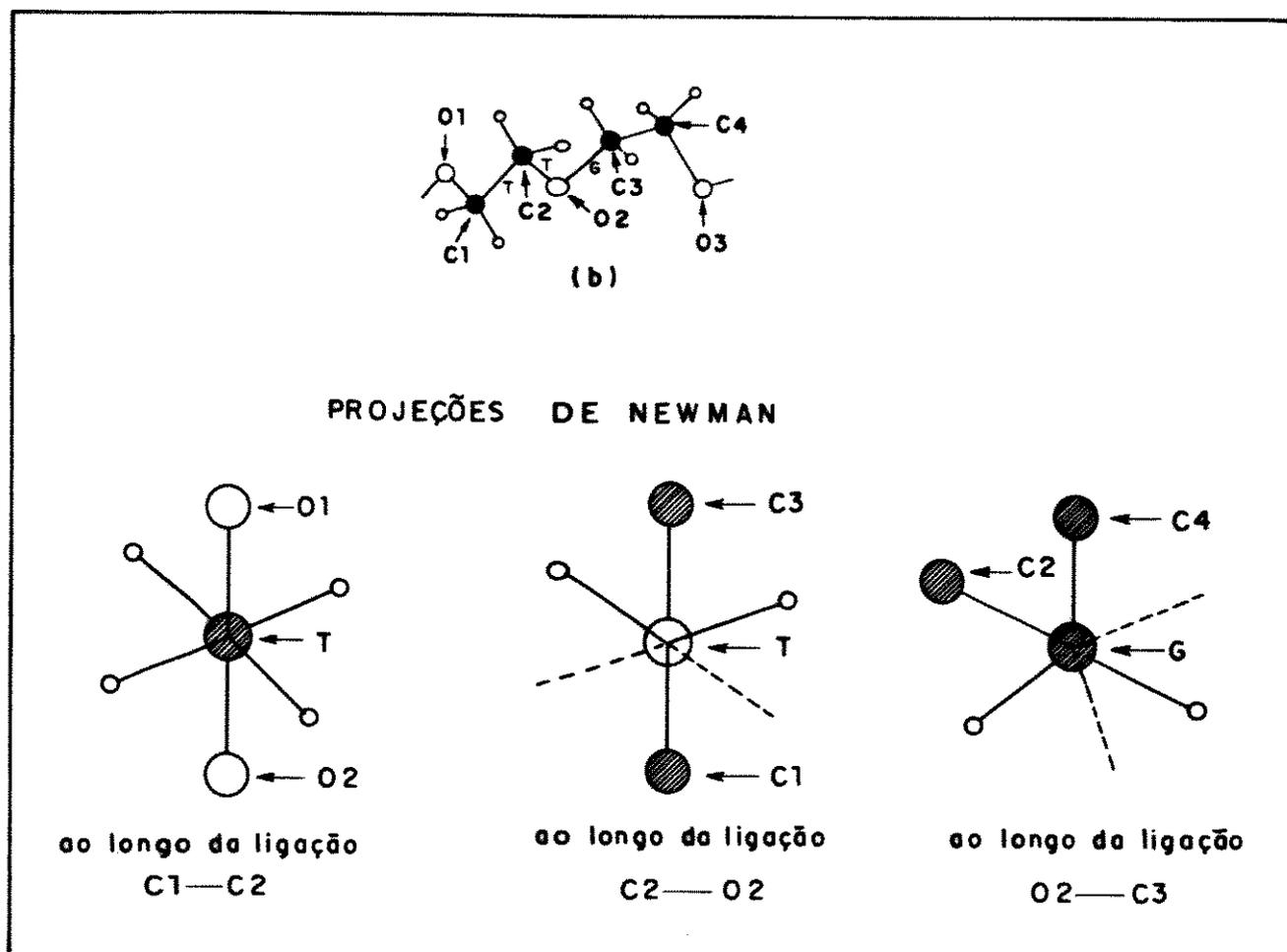


Figura 2.3: Projeções de Newman utilizadas para ilustrar a conformação TTG de um confôrmero do PEG ( 2b da Figura 2.2 ).

As vibrações do PEG podem ser classificadas em oito grupos de acordo com os tipos de modos normais de vibração e o

intervalo de números de onda: (1) vibração tipo "stretching" (str) CH do grupo  $\text{CH}_2$  ( $3.000 - 2.850 \text{ cm}^{-1}$ ), (2) vibração tipo "scissoring" (scissor) do grupo  $\text{CH}_2$  ( $1.500 - 1.450 \text{ cm}^{-1}$ ), (3) vibração tipo "wagging" (wag) do  $\text{CH}_2$ , simétrica em relação ao eixo  $\text{C}_2$  do  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{O}$  ( $1.420 - 1.390 \text{ cm}^{-1}$ ), (4) vibrações tipo "wagging", antissimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  com respeito ao eixo  $\text{C}_2$  ( $1.380 - 1.320 \text{ cm}^{-1}$ ), (5) vibrações tipo "twisting" (twi) do grupo  $\text{CH}_2$ , simétrica em relação ao eixo  $\text{C}_2$  ( $1.310 - 1.270 \text{ cm}^{-1}$ ), (6) vibrações tipo "twisting", antissimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  com respeito ao eixo  $\text{C}_2$  ( $1.420 - 1.415 \text{ cm}^{-1}$ ), (7) vibrações tipo "rocking" (rock) do grupo  $\text{CH}_2$  ( $1.160 - 810 \text{ cm}^{-1}$ ) e (8) deformações da cadeia tipo "bending" do CCO e COC e torsões do C-O) (abaixo de  $600 \text{ cm}^{-1}$ ) [84]. No apêndice I estão representados cada um destes modos normais.

A conformação do polímero em diferentes condições experimentais pode ser determinada pela análise do espectro vibracional da molécula. Por exemplo, o modo vibracional tipo "wagging" da ligação  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  que aparece entre  $1.380$  e  $1.320 \text{ cm}^{-1}$ , depende da conformação da ligação C-C. O número de onda para a conformação tipo *gauche* da ligação C-C (que aparece entre  $1.380 - 1.350 \text{ cm}^{-1}$ ) é maior que para a conformação *trans* da mesma ligação (que ocorre entre  $1.355 - 1.320 \text{ cm}^{-1}$ ) [84].

Na Figura 2.4 estão apresentados os espectros Raman do PEG 6.000 em diferentes condições [83]: sólido a  $20^\circ\text{C}$ , em solução aquosa 50% a  $20^\circ\text{C}$  e a  $80^\circ\text{C}$  e fundido a  $80^\circ\text{C}$ .

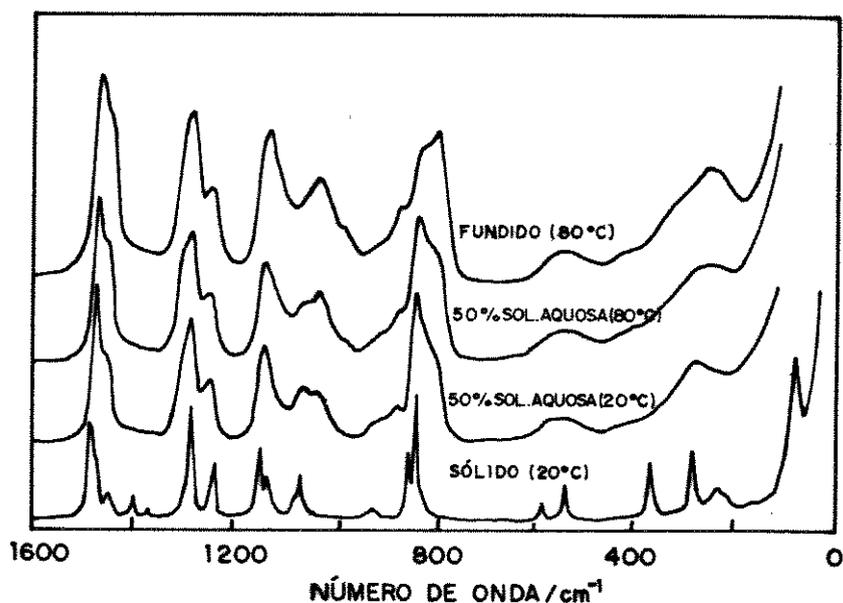


Figura 2.4: Espectro Raman do PEG 6.000: (a) sólido a 20°C, (b) em solução aquosa (50%) a 20°C, (c) em solução aquosa (50%) a 80°C e (d) fundido a 80°C [83].

Os espectros vibracionais do PEG 6000 em solução e no estado fundido apresentam diferenças em relação ao espectro do polímero sólido. A comparação entre os espectros do polímero em solução e fundido permite observar que as intensidades das bandas em 1045, 890 e 811 cm<sup>-1</sup> diminuem quando o polímero está em solução aquosa e em temperaturas mais baixas, tornando-se mais parecido com o espectro do polímero sólido [83].

As atribuições dos modos normais e números de onda do espectro Raman das diferentes conformações do PEG (na região entre 800 e 1500 cm<sup>-1</sup>) podem ser observadas na Tabela 2.1 [83]. Estas atribuições foram realizadas baseando-se em cálculos de coordenadas normais e nos espectros Raman das moléculas modelo.

Tabela 2.1 : Números de onda do espectro Raman na região entre 800-1500  $\text{cm}^{-1}$  e atribuições conformacionais para o PEG.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			Atribuição vibracional	conformação para OC-C-O-C-C-O	
sólido	fundido	sol. aq.		descrição	
				específica	geral
1486(s)			$\text{CH}_2$ /scissor	-TGT-	
1480(s)					
1471(s)	1470(s)	1474(s)	$\text{CH}_2$ /scissor	todas as possíveis conformações	
1447(mv)	1450(m)	1451(m)	CH /scissor		
1416(vv)			$\text{CH}_2$ /vag.	muitas das possíveis conformações	
1397(mv)	1395(vv)	1396(vv)	$\text{CH}_2$ /vag.		
1374(vv)			$\text{CH}_2$ /vag.		
1364(v)			$\text{CH}_2$ /vag.		
	1295(sh)	1301(sh)	$\text{CH}_2$ /tvi	-XGT-GXX	gauche C-O
1282(s)	1285(ms)	1287(ms)	$\text{CH}_2$ /tvi	muitas das possíveis conformações	
	1255(sh)	1258(sh)	$\text{CH}_2$ /tvi		
1239(mv)	1246(m)	1248(m)	$\text{CH}_2$ /tvi		
1233(m)			$\text{CH}_2$ /tvi	-TGT-	gauche C-C trans C-O
1143(m)	1145(sh) 1135(ms)	1139(ms)	CO/str	muitas das possíveis conformações	
1127(m)		1124(sh)	CC/str		
1112(vv)		1114(sh)	$\text{CH}_2$ /rock		
1075(mv)			CO/str, $\text{CH}_2$ /rock, CC/str	muitas das possíveis conformações	

continua...

continuação

1065(m)		1065(m)	CO/str, CH <sub>2</sub> /rock CC/str	muitas das possíveis conformações	
	1043(m)	1045(m)	CO/str, CC/str CO/str, CH <sub>2</sub> /rock	-XTT-TGX -XGT-GXX	trans C-C gauche C-O
	997(v)	997(v)	CO/str, CC/str CO/str, CC/str CO/str, CH <sub>2</sub> /rock	-TTT-GXX -GTT-TTX -GTT-GGX	trans C-C gauche C-O
948(v)		947(sh)	CH <sub>2</sub> /rock, CO/str CC/str	-XGT-TGX	gauche C-C
934(v)			CH <sub>2</sub> /rock, CO/str	-TGT-	gauche C-C
930(v)			CC/str	hélice	
		918(v)	CH <sub>2</sub> /rock, CO/str	-XGT-GGX	gauche C-O
	885(mw)	890(mw)	CO/str, CH <sub>2</sub> /rock	-XTT-XGX	trans C-C
862(m)			CO/str CO/str, CH <sub>2</sub> /rock CO/str	-XGT-TGX -XGT-GTX -XGT-GGX	gauche C-C gauche C-O
845(s)	842(s)	850(s)	CO/str, CH <sub>2</sub> /rock	-XGX	gauche C-C
834(sh) 830(v)			CO/str, CH <sub>2</sub> /rock	-TGT hélice	
	832(sh)	832(sh)	CO/str, CH <sub>2</sub> /rock CO/str, CH <sub>2</sub> /rock CH <sub>2</sub> /rock	-XGT-TGX -XGT-GGX -XTT-TTX	gauche C-C trans C-C
	808(s)	811(ms)	CH <sub>2</sub> /rock, CH <sub>2</sub> /tvi CH <sub>2</sub> /tvi, CH <sub>2</sub> /tvi CH <sub>2</sub> /rock, CH <sub>2</sub> /tvi CH <sub>2</sub> /rock CH <sub>2</sub> /rock, CH <sub>2</sub> /tvi	-XTT-TGX-XTT- -XTT-GTX-XTT- -XTT-GGX-XTT- -XTT-TTX-XTT- -XTG-TGX-	trans C-C

(designações das bandas : s = intensa ; ms = intensidade média ; mw = relativamente fraca ; w = fraca ; vw = muito fraca ; sh = ombro)

As bandas em 934 e 834  $\text{cm}^{-1}$  apresentadas pelo PEG sólido (conformação -TGT- hélice) caracterizam a estrutura em hélice do polímero.

Em relação à estrutura associada com as unidades oxietilênicas hidratadas da cadeia do PEG, a disposição *gauche* dos átomos de oxigênio é mais favorável para a formação de pontes de hidrogênio com as moléculas de água. Em soluções aquosas diluídas de PEG, as bandas referentes às conformações *trans* e *gauche* da ligação  $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$  não se modificam com a hidratação. Isto significa que a hidratação das cadeias do polímero não tem efeito sobre a conformação da ligação  $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ . No entanto, este processo favorece fortemente a conformação *gauche* em relação à *trans*, da ligação  $\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}$ .

A comparação dos espectros apresentados na Figura 2.4 mostra que o espectro da solução aquosa do polímero, em baixa temperatura, é mais parecido com o espectro do polímero sólido. A banda em 811  $\text{cm}^{-1}$  (C-C *trans*) é menos intensa em relação ao polímero fundido ou em solução aquosa a 80°C. Isto indica que as cadeias do PEG em solução aquosa e a baixa temperatura são mais ordenadas e, portanto, as conformações são mais parecidas com a do polímero sólido, isto é, -TGT- (estrutura helicoidal). O espectro apresentado pelo polímero fundido caracteriza uma estrutura conformacional mais desordenada que em solução aquosa. A estruturação da hélice do polímero em solução aquosa se deve à formação de pontes fortes de hidrogênio com as moléculas de água, enquanto que no estado fundido, a estrutura em hélice é destruída pela quebra das ligações intermoleculares das moléculas do PEG. O grau de ordenamento da estrutura do PEG em solução aquosa tende a aumentar com a diluição. A desordem parcial da cadeia do PEG em solução aquosa está associada, em parte, com a conformação *gauche* da ligação C-O ( $-\text{O} \begin{smallmatrix} \text{T} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{G} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{T} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{G}^* \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{G} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{T} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{T} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{G} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{T} \\ \text{O} \end{smallmatrix} -$ ), ao passo que no estado sólido esta conformação é *trans* ( $-\text{O} \begin{smallmatrix} \text{T} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{G} \\ \text{C} \end{smallmatrix} - \text{T}$

-O T C G C T O T C G C T O ) [83].

Espectros Raman de PEG em solução de  $\text{CHCl}_3$  são similares aos do polímero fundido, com bandas associadas com a conformação -TTT-, indicando a existência de uma estrutura desordenada. Esta observação está de acordo com o fato de que o polímero é totalmente extraído da solução aquosa pelo  $\text{CHCl}_3$ . A extração se deve, em parte, à contribuição entrópica, que envolve o desordenamento da conformação das cadeias do PEG e, portanto, corresponde a um ganho entrópico em relação ao meio aquoso [1].

Análise de constantes de acoplamento de RMN envolvendo PEG em solução também é consistente com as observações de que o abaixamento da temperatura da solução ou o aumento da polaridade do solvente (com capacidade de formar pontes de hidrogênio) favorece conformeros *gauche* em relação à ligação C-C [96,97].

Kubo e colaboradores [98,99] estudaram, através de espectroscopia de infravermelho, a conformação de PEG de massa molecular baixa nos estados sólido, fundido e em solução de benzeno. Baseando-se na vibração tipo "rocking" do grupo  $\text{CH}_2$ , mostraram como a estrutura helicoidal do PEG se torna mais regular com o aumento da massa molecular do polímero.

Brown e Stilbs [90] estudaram a auto-difusão de PEG em solução, utilizando RMN com campo pulsado e concluíram que, hidrodinamicamente, não existem evidências para a conformação em hélice para os PEG de pequena massa molecular (o estudo envolveu PEG com massa molecular < 5.700 em solução aquosa). Os autores, no entanto, acreditam que a técnica pode não ser sensível para detectar uma porcentagem pequena de estrutura em hélice do PEG.

A partir do trabalho pioneiro de Liu e Parsons [88] em 1969 sobre o comportamento físico-químico do PEG em solução, muitos pesquisadores têm utilizado diferentes técnicas (espectroscopia de RMN, espectroscopia na região do infravermelho [82,88,100,101], calorimetria [102-105],

espectroscopia Raman [106] e microscopia ótica [107]) para estudar a estequiometria e o mecanismo da hidratação do PEG, procurando estabelecer quantas moléculas de água estão ligadas às unidades oxietilênicas e às hidroxilas terminais do polímero. Não existe, ainda, um consenso sobre essa estequiometria; os resultados dos trabalhos reportados na literatura indicam que o número de moléculas de água ligadas à estrutura do PEG pode variar de 1 a 3.

### Objetivos do trabalho

As informações sobre o comportamento físico-químico do PEG em diferentes condições são fundamentais para a compreensão da sua grande variedade de aplicações. Pretende-se com este trabalho fornecer novas informações sobre o comportamento de uma série de PEG de massa molecular baixa, na presença de água e solventes orgânicos, procurando estabelecer correlações entre as propriedades observadas e a estrutura dos polímeros. Neste sentido, utilizou-se técnicas espectrofotométricas (no estudo do mecanismo de hidratação dos PEG 200 e 600, a partir das propriedades fotofísicas de uma sonda molecular, o alaranjado de acridina), volumétricas (para estudar o volume parcial dos PEG 200, 400 e 600 em água e em benzeno e verificar o efeito destes solventes sobre a estrutura helicoidal do polímero) e calorimétricas (relativas ao abaixamento da temperatura de fusão dos PEG 400, 600 e 1.000, causado pela adição de água e solventes orgânicos). Obteve-se diagramas de fase líquido-líquido dos PEG 200, 300, 400 e 600 com uma série homóloga de n-alkil benzeno, onde procurou-se relacioná-los à entalpia e à entropia de mistura e estabelecer quais as interações preferenciais nesse caso.

## C A P Í T U L O   I I I

MATERIAIS E MÉTODOS : PURIFICAÇÕES E CARACTERIZAÇÕES

Neste capítulo serão descritos os métodos de purificação, secagem e caracterização das substâncias que foram utilizadas neste trabalho.

### 3.1. Secagem dos PEG

Os PEG estudados estão listados na Tabela 3.1, que contém a procedência e o estado físico dos polímeros à temperatura de 25°C.

Tabela 3.1: Procedência e estado físico dos PEG a 25°C.

PEG	procedência	estado físico a 25°C
200	SIGMA	líquido viscoso
300	MERCK	líquido viscoso
400	SIGMA	líquido viscoso
600	RIEDEL DE HAËN	líquido viscoso
1.000	RIEDEL DE HAËN	sólido ceroso

Os PEG são substâncias estáveis; no entanto, são higroscópicos, com higroscopicidade comparável à do glicerol [2]. A higroscopicidade aumenta com a diminuição da massa molecular do polímero e isto se deve principalmente ao aumento relativo do número de hidroxilas terminais. Algumas das amostras de polímeros recebidas apresentavam elevados teores de água (em torno de 15% da massa) e foram secos com peneira molecular ativada 4Å (Aldrich).

Devido à viscosidade do polímero, foram necessários vários dias para completar a secagem e, em alguns casos, foi utilizado de 2 a 3 ciclos de secagem com peneira molecular.

Os resíduos de peneira molecular foram eliminados através de centrifugação por uma hora a 3.000 rpm. A eliminação de resíduos de peneira molecular pode ser verificada pelo estudo da intensidade de luz espalhada (em  $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$ ) pelas amostras de PEG secas. Os estudos de espalhamento foram realizados no espectrofluorímetro SLM-AMINCO modelo 500C.

### 3.2. Determinação da massa molecular média dos PEG

A massa molecular média do PEG pode ser determinada por várias técnicas analíticas. Entre as mais usadas pode-se citar: espectroscopia de RMN [108,109], titulação dos grupos OH terminais [110,111], titulação turbidimétrica [112-114], espectroscopia na região do infravermelho [115], FIA com detecção baseada no índice de refração [116], etc.

Nesse trabalho as massas moleculares dos PEG 200, 300, 400, 600 e 1.000 foram determinadas por osmometria de pressão de vapor. As medidas foram feitas utilizando-se o osmômetro Knauer "vapor pressure". A osmometria de pressão de vapor mede uma diferença de temperatura  $\Delta T$ , que é proporcional à diferença de resistência elétrica  $r$  entre os termistores da solução e do solvente puro, em função da concentração.

Para a determinação das massas moleculares das substâncias em estudo é necessário medir a pressão de vapor de uma solução contendo uma substância de massa molecular conhecida (referência). A substância escolhida como referência foi o benzil ( $C_6H_5COCOC_6H_5$ ) e o solvente tolueno. Foram preparadas soluções de

benzil em tolueno em diferentes concentrações, sendo que os resultados obtidos, em triplicata, de  $\Delta T(r)$  em função da concentração ( $m$ ) expressa em moles de benzil/ kg de solvente estão mostrados na figura 3.1.a e tabela 3.2. Essas medidas foram realizadas à 55<sup>o</sup>C e na faixa de concentração recomendada pelo catálogo do instrumento (faixa de concentração em que a solução se comporta idealmente).

Os dados obtidos para os polímeros com massas moleculares diferentes seguem a mesma sistemática de faixa de concentração e de temperatura, utilizando-se o tolueno como solvente. Neste caso, como as massas moleculares dos polímeros não são conhecidas, os dados de  $\Delta T(r)$  são expressos em função da concentração ( $C$ ) em gramas do polímero/kg de solvente. Esses dados estão mostrados na figura 3.1.a-f e na tabela 3.3.

A massa molecular média ( $\bar{M}_n$ ) do polímero é obtida dividindo-se o coeficiente angular da reta associada com o sistema de referência ( $\theta_{ref}$ , obtido da média da triplicata) pelo coeficiente angular da reta associada com o sistema polimérico ( $\theta_{pol}$ ) (apêndice II), através da equação:

$$\bar{M}_n = \theta_{ref} / \theta_{pol}$$

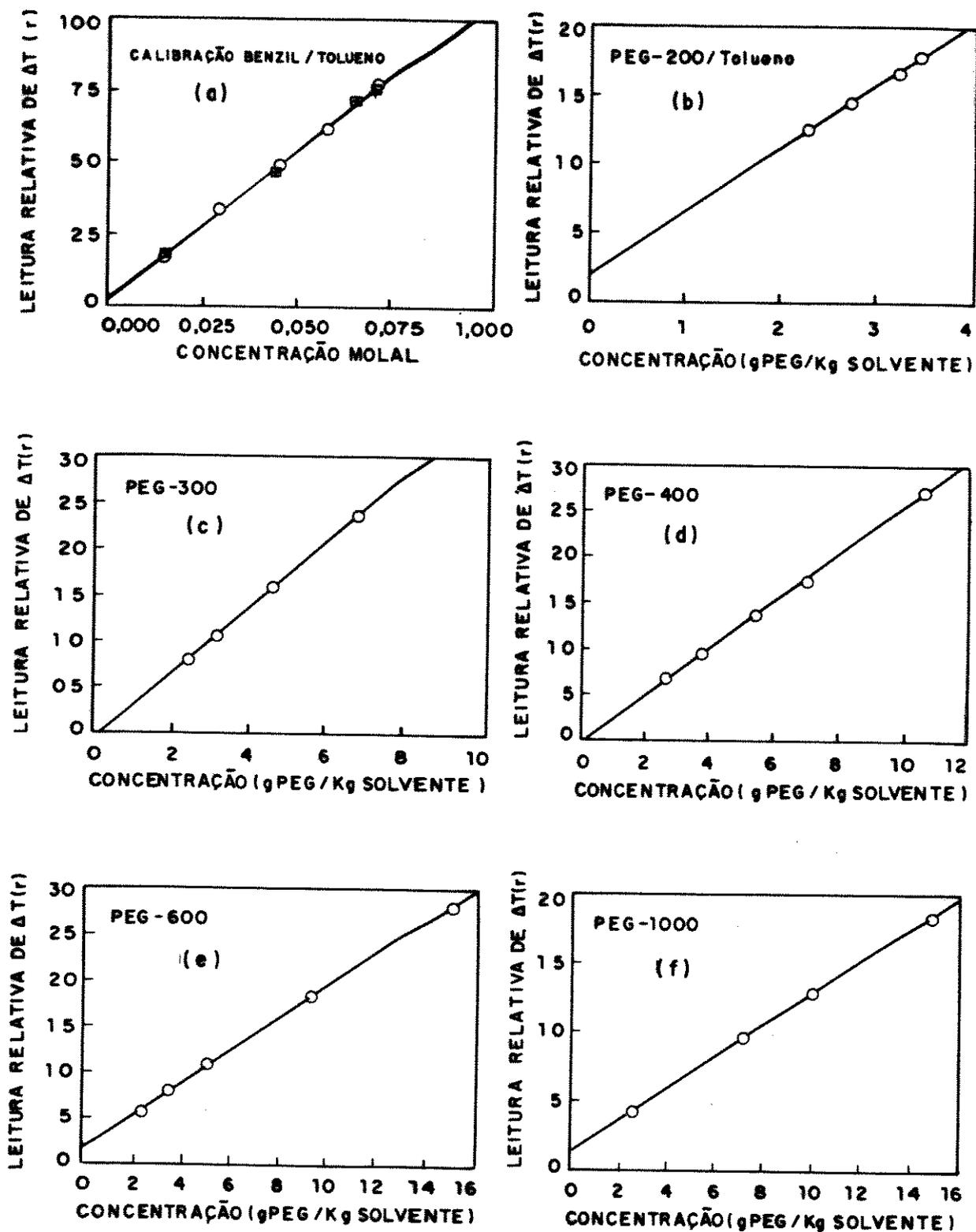


Figura 3.1 : Resultados da osmometria de pressão de vapor para os sistemas: a benzil/tolueno e b - f PEG/tolueno.

Os resultados da osmometria de pressão de vapor do

sistema benzil em tolueno em triplicata estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Resultados da osmometria de pressão de vapor para o sistema benzil em tolueno, em triplicata (I-III).

	I		II		III	
	$\Delta T(r)$ (uR) *	$10^2 m$ (mol/kg)	$\Delta T(r)$ (uR) *	$10^2 m$ (mol/kg)	$\Delta T(r)$ (uR) *	$10^2 m$ (mol/kg)
	16,0	1,418	18,0	1,473	18,0	1,473
	33,6	2,860	46,5	4,379	46,6	4,379
	49,0	4,518	71,5	6,508	71,9	6,508
	61,9	5,776	74,6	7,024	75,5	7,024
	77,8	7,118				
eq. reta	$1,67 + 1,06 \cdot 10^3 m$		$2,19 + 1,04 \cdot 10^3 m$		$1,89 + 1,06 \cdot 10^3 m$	
variância	0,972		1,20		1,15	
coef. de correl.	0,999		0,999		0,999	

\*uR= unidades relativas

A boa reprodutibilidade das medidas pode ser verificada pela pequena variância. O coeficiente angular para o sistema de referência ( $\theta_{ref}$ ) representa a média dos coeficientes angulares dos três experimentos, com valor de  $1,05 \times 10^3$  (uR/molal).

Na Tabela 3.3 estão apresentados os parâmetros de regressão linear obtidos para cada gráfico de  $\Delta T(r)$  em função da concentração C (gramas de PEG/kg de tolueno) para os PEG 200, 300,

400, 600 e 1.000.

Tabela 3.3: Resultados dos parâmetros de regressão linear utilizados na determinação das massas moleculares dos PEG por osmometria de pressão de vapor.

PEG	200	300	400	600	1.000
equação da reta	1,86+ 4,66C	-6,70+ 3,58C	-2,84+ 2,58C	1,67+ 1,76C	1,25+ 1,15C
varian/ $10^{-2}$	1,25	0,529	6,79	4,66	0,319
coef. de correl.	0,998	1,000	0,999	1,000	1,000
$\bar{M}_n = e_{ref} / e_{pol}$ (g/mol)	225	293	407	597	913
$\bar{M}_n$ (fabricante)	200	300	400	600	1.000

A análise da variância e do coeficiente de correlação demonstra que as medidas são reprodutíveis e o método se aplica aos polímeros estudados nesse trabalho.

Os valores de massas moleculares médias obtidos são muito parecidos com os valores nominais indicados pelos fabricantes dos polímeros, a não ser no caso do PEG 200 em que se obteve um valor médio para a massa molecular igual a 225 que corresponde a uma diferença superior a 10% em relação ao valor nominal. Esta

diferença provavelmente está associada à miscibilidade parcial do PEG 200 com tolueno na faixa de concentração estudada (este assunto será detalhadamente discutido no capítulo IV). Para solucionar este problema foi realizado novo experimento de osmometria para o PEG 200 utilizando benzeno como solvente (neste caso o PEG 200 é totalmente miscível). Os gráficos referentes aos resultados para os sistemas benzil/benzeno e PEG 200/benzeno estão apresentados na Figura 3.2.

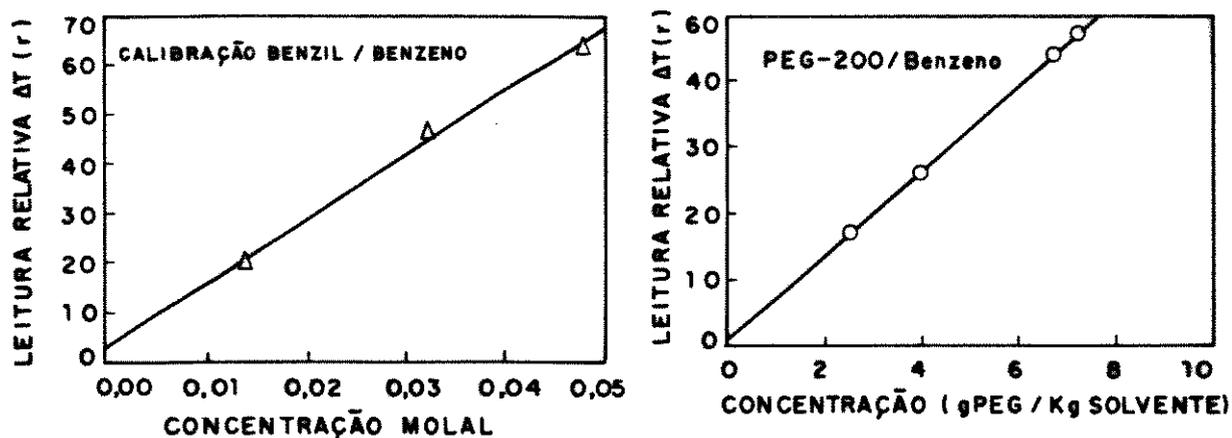


Figura 3.2 : Estudo da osmometria de pressão de vapor para os sistemas benzil/benzeno e PEG 200/benzeno.

Na Tabela 3.4 estão apresentados os parâmetros obtidos para medidas de osmometria (Figura 3.2) para os sistemas benzil/benzeno e PEG 200/benzeno.

Tabela 3.4 : Resultados da determinação da massa molecular do PEG 200 usando benzeno como solvente.

sistema	benzil/benzeno	PEG 200/benzeno
eq. da reta	$2,77 + 1,29 \cdot 10^3 m$	$0,76 + 6,43 C$
variância	1,30	$5,46 \cdot 10^{-9}$
coef. correl.	0,998	1,000

A massa molecular média para o PEG 200 obtida destas medidas é:

$$\bar{M}_n = 1,29 \times 10^3 / 6,43 = 201 \text{ g/mol}$$

Devido à proximidade entre os valores experimentais obtidos e nominais dos PEG, todos os cálculos que envolvem as massas moleculares dos polímeros serão efetuados utilizando os valores nominais.

### 3.3 Distribuição das massas moleculares dos PEG

Pretende-se neste trabalho correlacionar as medidas físico-químicas para cada sistema polimérico com o número de meros dos PEG sendo, portanto, necessário conhecer a distribuição das massas moleculares dos polímeros .

Flory [117] mostrou que a distribuição de massas moleculares para polímeros lineares em que o crescimento das cadeias ocorre pela reação apenas com as moléculas do monômero, segue uma distribuição de Poisson:

$$\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1 + [DP / (1 + DP)^2]$$

onde DP é o grau de polimerização do polímero e:

$$\bar{M}_n = \sum_{i=1}^{i=\infty} X_i M_i ,$$

onde  $M_i$  e  $X_i$ , são a massa molecular e a fração molar da  $i$ -ésima espécie, respectivamente e,

$$\bar{M}_w = \sum_{i=1}^{i=\infty} W_i M_i$$

onde  $W_i$  é a fração mássica da  $i$ -ésima espécie.

A distribuição de massas moleculares de PEG comerciais (massas moleculares <50.000) se ajusta muito bem à distribuição de Poisson sendo que a polidispersividade varia entre 1,5 e 1,0 [1].

Na Figura 3.3 estão apresentadas as curvas das distribuições de massas moleculares de alguns PEG [2], a partir das quais se pode determinar o número médio de meros (unidades oxi-etilênicas ( $N_{OE}$ )).

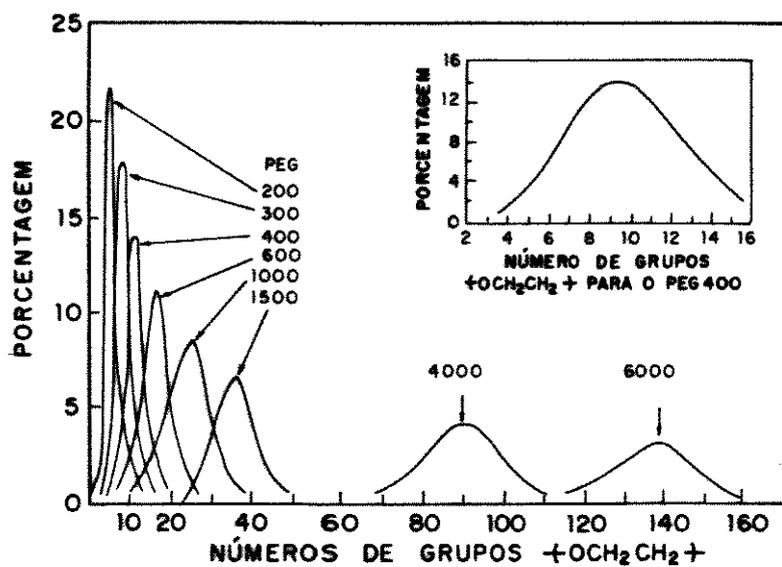


Figura 3.3: Distribuição de Poisson das massas moleculares de alguns PEG [2].

Os valores de  $N_{OE}$  para alguns PEG estão listados na Tabela 3.5 . O número médio de átomos de oxigênio  $N_O$  para o PEG é obtido da relação :  $N_O = N_{OE} + 1$  .

Tabela 3.5 : Número médio de unidades oxi-etilênicas para alguns dos PEG.

PEG	N <sub>OE</sub>
200	4
300	6
400	9
600	13
1.000	22

### 3.4 Outras substância utilizadas

Água : em todos os experimentos realizados foi utilizada água destilada (destilação com coluna de "Vigraux")

Alaranjado de acridina: (3,6 - bis (dimetil amino) acridina), marca British Drug House . O corante foi recebido na forma de cloridrato ( alaranjado de acridina +HCl +1/2 ZnCl<sub>2</sub> ), sendo verificado que nesta forma o mesmo degrada sem sofrer fusão quando submetido a aquecimento.

A purificação do corante (em sua forma livre) foi feita a partir de sua dissolução em uma mistura de água e etanol (1/1 v/v) e precipitado pela adição de uma solução aquosa de NaOH 0,1 M [118]. O sólido formado foi lavado com água destilada, seco a 70<sup>o</sup>C e armazenado sob vácuo em um frasco protegido da luz. A purificação pode ser comprovada pela medida da temperatura de fusão característica do corante (181<sup>o</sup>C).

**Etanol:** marca Merck PA, foi seco sob óxido de cálcio, destilado (usando coluna de "Vigraux") e estocado em presença de peneira molecular 4Å.

**Acetona:** marca Carlo Erba - grau espectroscópico. A acetona foi utilizada como recebida. A secagem da acetona é complicada pelo fato de que a maioria dos agentes secantes provocam sua condensação aldólica [118].

**Dioxano:** marca Merck. Foi seco com peneira molecular 4Å .

**Diclorometano:** marca Merck. Foi lavado com ácido sulfúrico concentrado, até a solução perder a cor (rosa). A seguir, lavado com solução de  $\text{NaHCO}_3$  5% e com água destilada. Foi parcialmente seco sob  $\text{CaCl}_2$ , destilado e armazenado na presença de peneira molecular 4Å [118].

**Benzeno:** marca Merck ; **Tolueno:** marca Nuclear; **Etil benzeno:** marca Merck . Foram lavados com porções de ácido sulfúrico concentrado (na temperatura próxima de  $0^\circ\text{C}$  para evitar a sulfonação do anel aromático); posteriormente foram lavados com solução de  $\text{NaHCO}_3$  5% e água, parcialmente secos com  $\text{CaCl}_2$ , destilados e armazenados em peneira molecular 4Å [118].

**Propil benzeno:** marca Aldrich. Este solvente foi recebido com o título de 98% , apresentando coloração amarelada que pode estar associada com a presença de compostos de enxofre[118]. A purificação foi feita seguindo o mesmo procedimento descrito na purificação dos outros compostos aromáticos. No caso deste solvente a fase contendo ácido sulfúrico apresenta forte coloração vermelha, provavelmente devido à protonação dos compostos de

enxofre.

### 3.5 Análise da presença de água nos solventes e PEG

A análise qualitativa da presença de água em todos os solventes e PEG foi realizada através do estudo espectrofotométrico do alaranjado de acridina dissolvido nos solventes. A fotofísica do corante é alterada na presença de água [119]. Este assunto será discutido no Capítulo IV.

## CAPÍTULO IV

ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DO PEG COM ÁGUA

E COM SOLVENTES ORGÂNICOS

Neste capítulo serão analisados os resultados obtidos em estudos físico-químicos sobre o comportamento da série de PEG de baixas massas moleculares em sistemas aquosos e em solventes orgânicos. Cada um dos estudos será tratado separadamente e, cada tópico conterá uma introdução sobre a propriedade investigada, a descrição da parte experimental e uma discussão sobre os resultados obtidos.

#### 4.1 Estudo sobre o mecanismo de hidratação do PEG utilizando espectroscopia eletrônica de uma sonda molecular.

As principais aplicações do PEG estão associadas à sua presença em meios aquosos. Conforme descrito no Capítulo II a literatura reporta um grande número de experimentos que procuram investigar a estequiometria de hidratos de PEG. Neste trabalho se utilizou as propriedades espectroscópicas do alaranjado de acridina (AA) para estudar o mecanismo e a estequiometria de hidratação do polímero.

##### 4.1.a Equilíbrio químico de dissociação

A molécula de AA apresenta espectros eletrônicos de absorção e fluorescência bem conhecidos e a substância é largamente utilizada para corar tecidos biológicos. Este corante intercala fortemente com ácidos nucleicos, apresentando o efeito de metacromasia, isto é, fluoresce na região do verde quando intercalado entre os pares de base do DNA e na região do vermelho, quando intercalado em RNA [120].

O AA apresenta um equilíbrio ácido-base em solução aquosa envolvendo as espécies neutra ( $AA^0$ ) e monoprotonada ( $AAH^+$ ), que exibem espectros eletrônicos com absorbância máxima em 430 nm e

495 nm, respectivamente. Em soluções fortemente ácidas (pH < 1) é possível obter as formas diprotonada ( $AAH_2^{2+}$ ) e triprotonada ( $AAH_3^{3+}$ ) [121,122].

O átomo de nitrogênio no anel aromático central é mais básico que os outros e as estruturas moleculares para o AA em soluções com diferentes pH estão representadas na Figura 4.1.

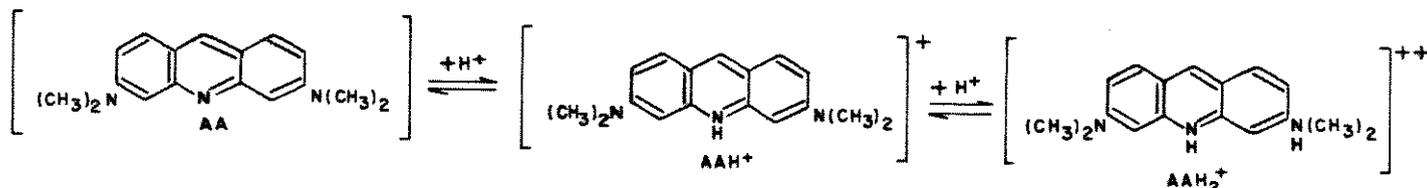


Figura 4.1: Equilíbrio ácido-base entre as espécies  $AA^{\circ}$ ,  $AAH^+$  e  $AAH_2^{2+}$  do alaranjado de acridina.

Zanker [121] determinou as constantes de equilíbrio para as interconversões do AA em solução aquosa. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de constantes de equilíbrio para interconversão do AA em água a 20°C [121].

$AAH^+ \rightleftharpoons AA^{\circ} + H^+$	$AAH_2^{2+} \rightleftharpoons AAH^+ + H^+$	$AAH_3^{3+} \rightleftharpoons AAH_2^{2+} + H^+$
$K = 3,55 \cdot 10^{-11}$ (pK = 10,45)	$K = 4 \cdot 10^{-1}$ (pK = 0,40)	$K = 1,4 \cdot 10^3$ (pK = -3,15)

#### 4.1.b Espectro eletrônico de absorção do AA

Como as espécies  $AA^O$  e  $AAH^+$  apresentam bandas de absorção, no espectro eletrônico, razoavelmente separadas é possível acompanhar o deslocamento do equilíbrio químico por métodos espectrofotométricos. Assim, foi monitorado no espectrofotômetro UV/Vis/NIR VARIAN modelo CARY-2300, o deslocamento do equilíbrio da interconversão do  $AA^O$  dissolvido em PEG pela adição de água (que atua como fonte de íons  $H^+$ ) permitindo a obtenção de informações sobre o mecanismo de hidratação do polímero.

Para que este pudesse ser entendido, foi estudado o equilíbrio de interconversão ( $AA^O + H^+ \rightleftharpoons AAH^+$ ) em meios mais simples, como solventes orgânicos que contém átomos de oxigênio na estrutura molecular (etanol, acetona e dioxano) e em solução aquosa.

Na Figura 4.2 estão apresentados os espectros eletrônicos de absorção das espécies  $AA^O$  e  $AAH^+$  em acetona (a concentração analítica do corante é  $10^{-6}$  M). O equilíbrio foi deslocado pela adição de pequenas quantidades ( $\approx 2$  ml) de solução aquosa de HCl (0,001 M) à solução do corante. A adição da solução ácida teve por objetivo ilustrar a interconversão do AA minimizando a diluição da solução AA/acetona de forma que a concentração analítica do corante praticamente se manteve constante.

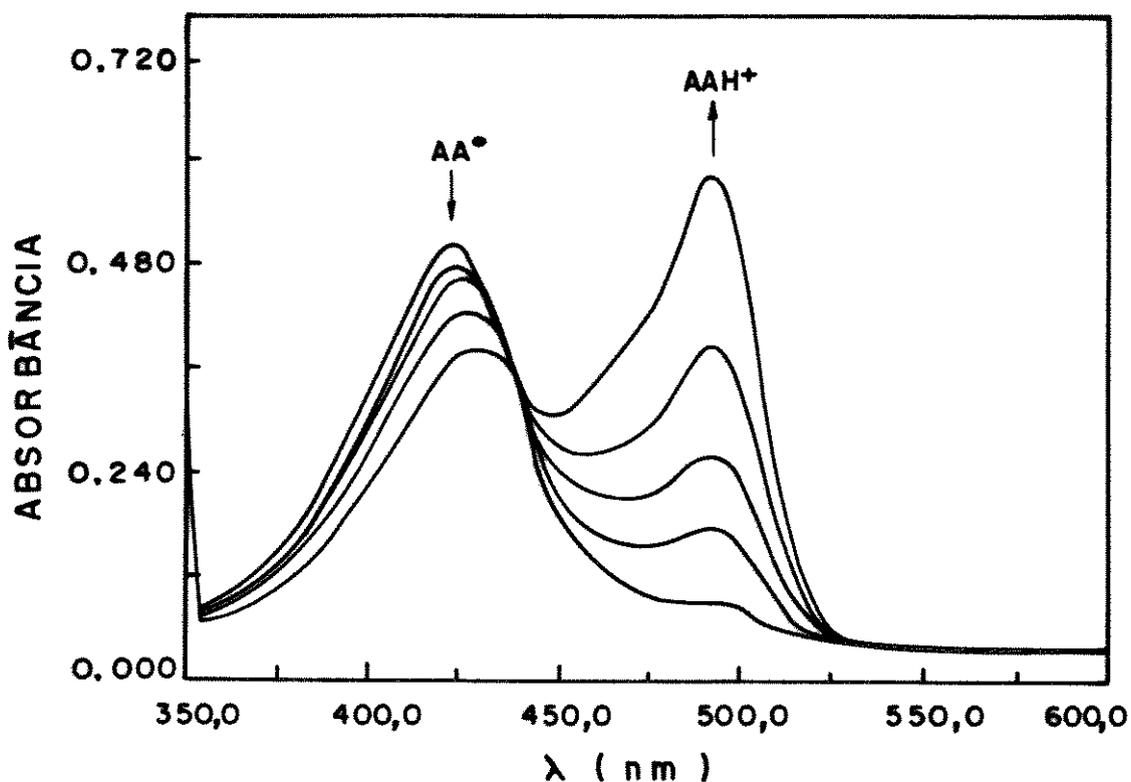


Figura 4.2: Espectros eletrônicos de absorção do AA dissolvido em acetona.

A Figura 4.2 permite observar que existe um ponto isosbético em  $\lambda \approx 438$  nm, indicando que o equilíbrio de interconversão envolve apenas duas espécies. Este aspecto é muito importante, uma vez que a partir de certa concentração do corante em solução ocorre a formação de agregados (dímeros, trímeros etc.) [121], cuja presença pode ser facilmente detectada pela banda do espectro eletrônico de absorção com máxima absorbância em  $\lambda \approx 465$  nm, conforme pode ser observada na Figura 4.3.

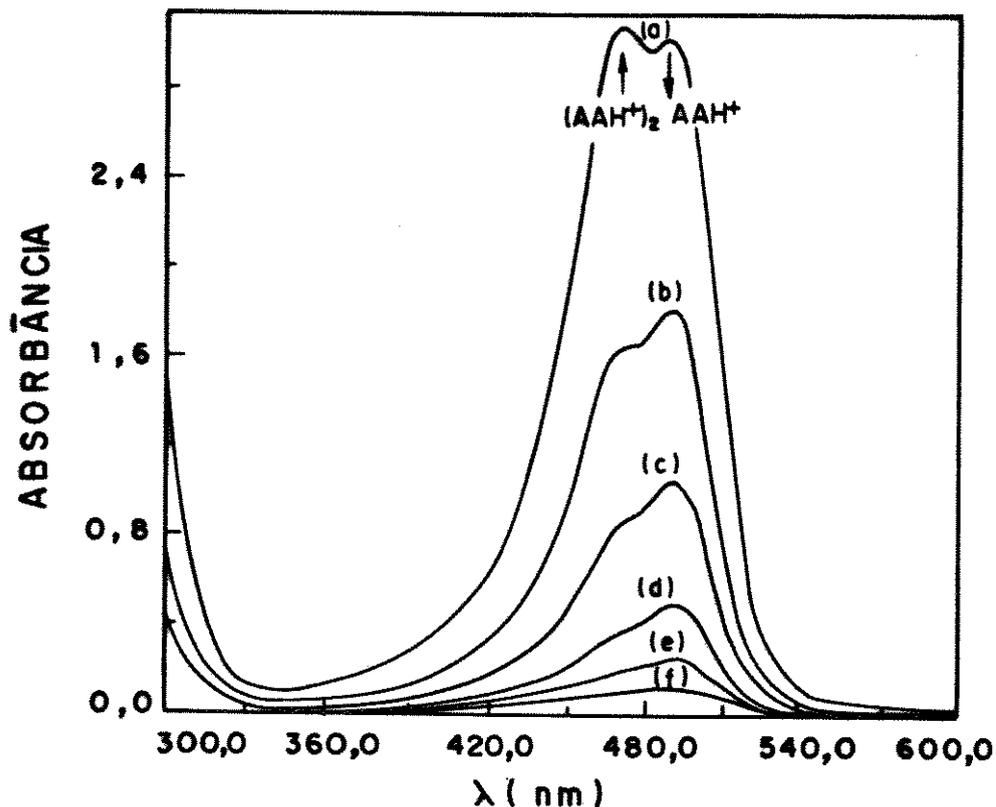


Figura 4.3: Espectros eletrônicos de absorção do AA em solução aquosa e em diferentes concentrações: (a)  $1,0 \times 10^{-4}$ ; (b)  $5,0 \times 10^{-5}$ ; (c)  $2,5 \times 10^{-5}$ ; (d)  $1,0 \times 10^{-5}$ ; (e)  $5,0 \times 10^{-6}$ ; (f)  $2,5 \times 10^{-6}$  M.

O ombro observado na banda do espectro eletrônico do  $AAH^+$  (Figura 4.2) se deve à estrutura vibrônica da transição e não está associado ao dímero, que absorve aproximadamente na mesma região (Figura 4.3), uma vez que a concentração da solução é inferior à necessária para a formação deste.

A absorbância de agregados do AA em comprimentos de onda mais curtos indica, pela teoria de excitons [123], que os momentos de dipolo de transição (para as moléculas do dímero) são paralelos. O arranjo dos dipolos fora de fase corresponde à situação de menor energia ( $E'$ ), enquanto o arranjo em fase

corresponde à de maior energia ( $E''$ ), devido à repulsão dos dipolos elétricos (Figura 4.4). O momento de transição é dado pela soma vetorial dos momentos de dipolos de cada molécula (que está ao longo do seu eixo maior). Assim, a transição do estado fundamental para o estado  $E'$  é proibida e a única transição permitida é para  $E''$  correspondendo, portanto, a um deslocamento espectral da banda de absorção para regiões de comprimentos de onda menores.

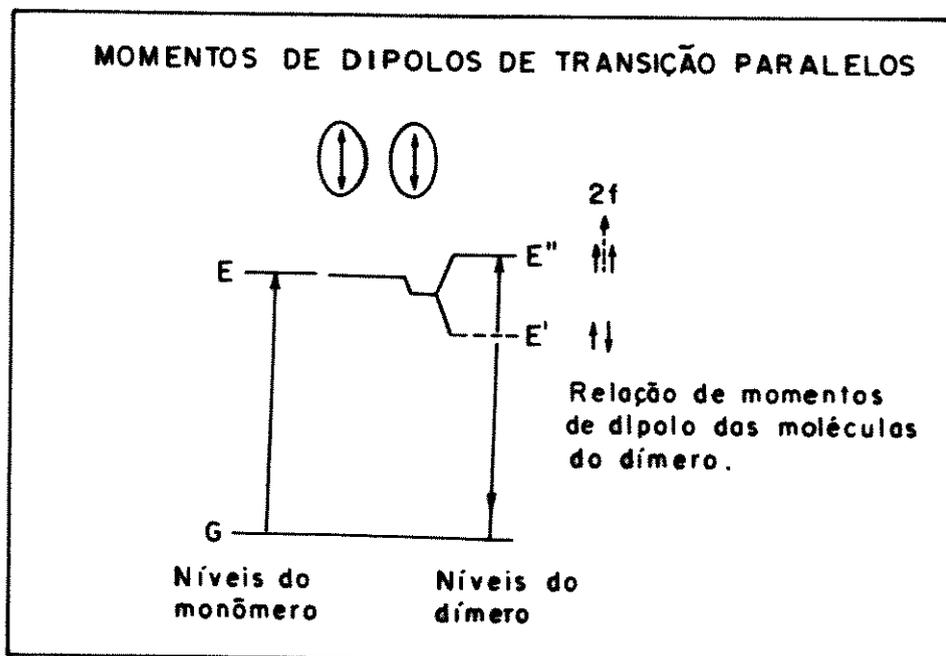


Figura 4.4: Diagrama de energia para uma molécula dimérica que apresenta os momentos de dipolo de transição paralelos, segundo a teoria de excitons [123].

A estrutura para o dímero do AA em solução aquosa proposta por Zanker [121] está mostrada na Figura 4.5, apresenta os momentos de dipolos de transição orientados segundo o esquema da Figura 4.4 e conseqüentemente os deslocamentos espectrais ocorrerão para comprimentos de onda mais curtos no espectro eletrônico de absorção.

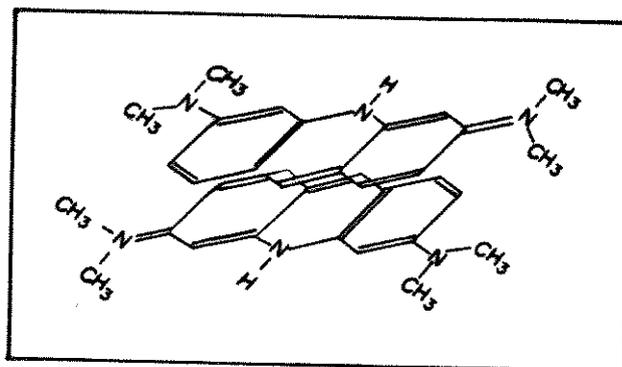


Figura 4.5: Estrutura para o dímero de AA em solução aquosa [121].

Visando reduzir as complicações relacionadas aos mecanismos de agregação do AA, neste trabalho se restringiu o uso do corante AA à forma monomérica. Assim, foi determinada a concentração mínima ( $5 \times 10^{-5} \text{M}$ ) a partir da qual não se observa, por espectroscopia eletrônica de absorção, a presença de dímeros do AA.

Foi determinada a faixa de viragem em solução aquosa do AA referente ao equilíbrio  $\text{AA}^{\ominus} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{AAH}^+$ . Neste estudo a concentração analítica do AA foi mantida constante ( $5 \times 10^{-6} \text{M}$ ) e os diferentes pH foram obtidos usando diferentes soluções tampão, citadas à seguir:

$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (0,1M) + NaOH (0,1M)	$11,0 \leq \text{pH} \leq 12,0$
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (0,05M) + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,05M)	$9,2 \leq \text{pH} \leq 11,0$
NaOH (0,1M) + $\text{H}_3\text{BO}_3$ (0,1M) em KCl 0,1M	$7,9 \leq \text{pH} \leq 10,0$
NaOH (0,1M) + dihidrogeno ftalato de potássio (0,1M)	$6,0 \leq \text{pH} \leq 8,0$
NaOH (0,1M) + hidrogeno ftalato de potássio (0,1M)	$4,0 \leq \text{pH} \leq 6,0$
HCl (0,1M) + hidrogeno ftalato de potássio (0,1M)	$2,2 \leq \text{pH} \leq 3,8$

Na Figura 4.6 estão apresentadas as dependências da absorvância (no comprimento de onda de máxima absorvância) das duas espécies em função do pH. Pode-se observar que o pH de viragem está em torno de 10,5 para soluções aquosas.

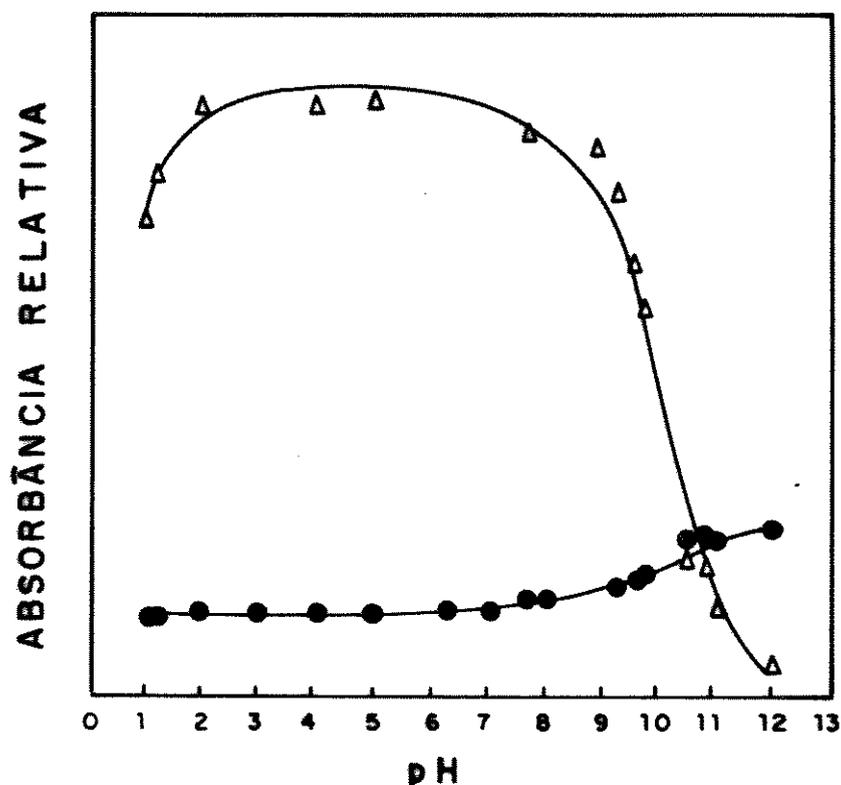


Figura 4.6: Absorbância relativa das espécies ●AA<sup>0</sup> ( $\lambda_{\text{máx}} = 430 \text{ nm}$ ) e ΔAAH<sup>+</sup> ( $\lambda = 495 \text{ nm}$ ) em função do pH.

Para estudar a interconversão do AA nos diversos meios, foram preparadas soluções  $5 \times 10^{-6} \text{ M}$  do corante em etanol, acetona, dioxano, PEG 200 e PEG 600. Os espectros eletrônicos de absorção foram obtidos após a adição e homogeneização de pequenas massas de água (medidas em balança analítica Fisher - EL 250). Os solventes etanol, acetona e dioxano apresentam átomos de oxigênio em suas moléculas e foram utilizados como modelos para compreender os

processos de hidratação dos PEG. Os valores de pK destes solventes (SH) para o processo:



são: 19,1; 21,1 e 21,4 respectivamente para etanol, acetona e dioxano, a 25°C [124]. Para os PEG os valores de pK devem também ser elevados, desde que o polímero é formado por grupos oxi-etilênicos e grupos hidroxilas terminais. Para a água entretanto, o valor de pK a 25°C é 13,9 [124]. Em razão do exposto, soluções de AA preparadas com os solventes orgânicos, ou com PEG, devem conter apenas a espécie neutra do corante. Em água, esta espécie está presente em pH > 9 (que é aquele onde inicia a interconversão do corante). Portanto, a adição de pequenas quantidades de água destilada (pH ≈ 6) ao meio anidro contendo a espécie neutra provoca a interconversão gradual do corante, ao mesmo tempo em que as moléculas de água hidratam os grupos contendo átomos de oxigênio do solvente. Os resultados da interconversão do AA nos diferentes meios podem ser observados na Figura 4.7.

Aparentemente, o consumo de AA<sup>0</sup> produzindo AAH<sup>+</sup> varia de um meio para outro. Os resultados mostram que este é um método prático para determinar o conteúdo de água em solventes [119], de modo que foi amplamente utilizado para avaliar o processo de secagem das substâncias utilizadas neste trabalho.

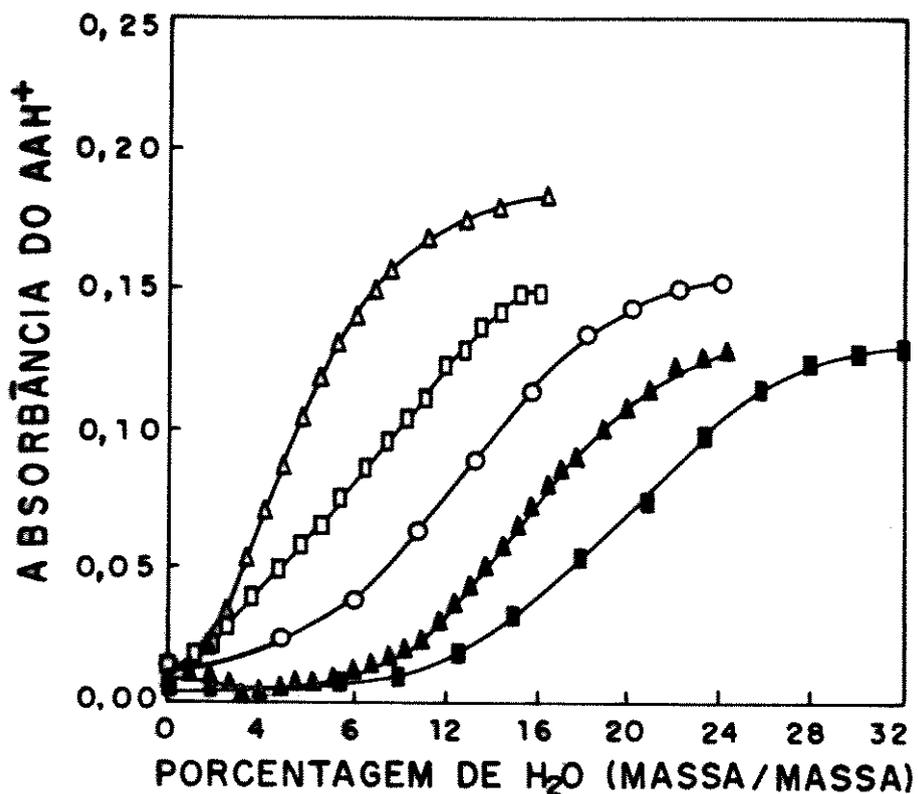


Figura 4.7: Curvas de absorvância (490nm) da espécie AAH<sup>+</sup> em função da porcentagem em massa de água em: Δ acetona; ◻ etanol; ▲ dioxano; ■ PEG 200; ○ PEG 600.

A protonação do corante ocorre simultaneamente à introdução de água no meio e, portanto, ao mesmo tempo em que os átomos de oxigênio vão sendo hidratados. Desta forma, o corante pode ser utilizado como sonda molecular para investigar o mecanismo e a estequiometria de hidratação dos diferentes meios. Para isso foi construído o gráfico da absorvância do AAH<sup>+</sup> em função da razão entre o número das moléculas de água por molécula de solvente (apresentado na figura 4.8).

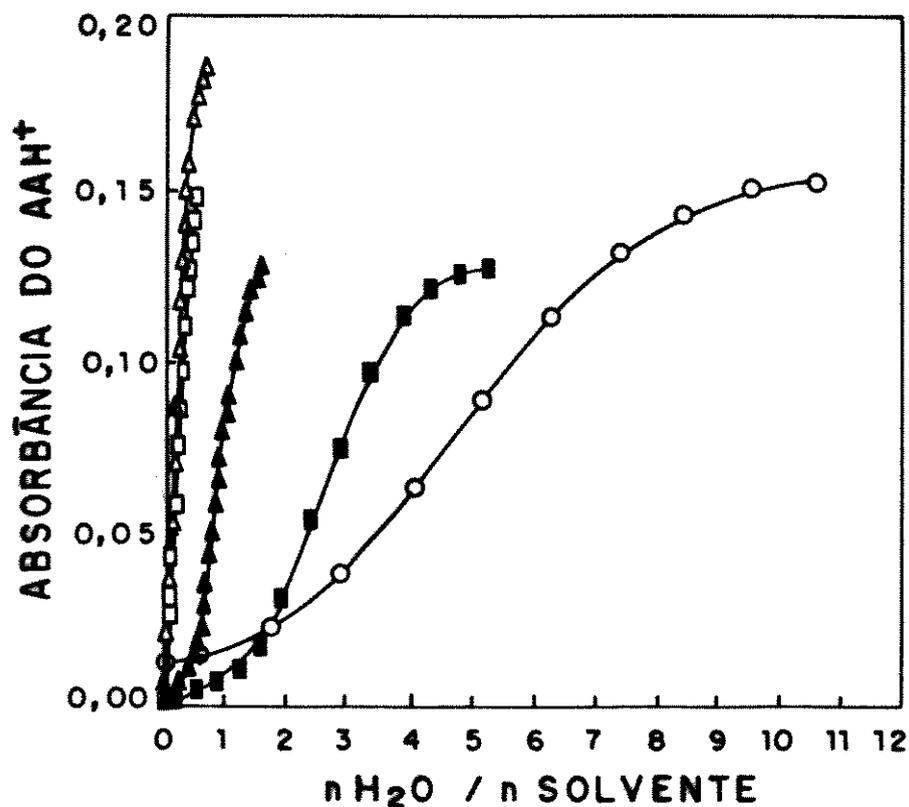


Figura 4.8: Curvas de absorvância do AAH<sup>+</sup> (490 nm) em função da razão entre os números de moléculas de água e de solvente.

A Figura 4.8 permite observar uma correlação entre a interconversão do AA e a estrutura molecular do solvente sugerindo que existe uma relação entre a produção máxima de AAH<sup>+</sup> e o número de átomos de oxigênio das moléculas dos solventes. Isso porque os valores de viragem do AA ocorrem (aproximadamente) quando as razões dos números de moléculas de água e solvente são: 1:1; 1:1; 2:1; 5:1; 11-12:1, para acetona, etanol, dioxano, PEG 200 e PEG 600, respectivamente.

A hipótese de que os íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> se ligam aos átomos de

oxigênio das moléculas dos solventes foi comprovada através do estudo da interconversão do AA em PEG 200 e 600 pela adição de água em diferentes pH (soluções tampão). Os resultados estão apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10.

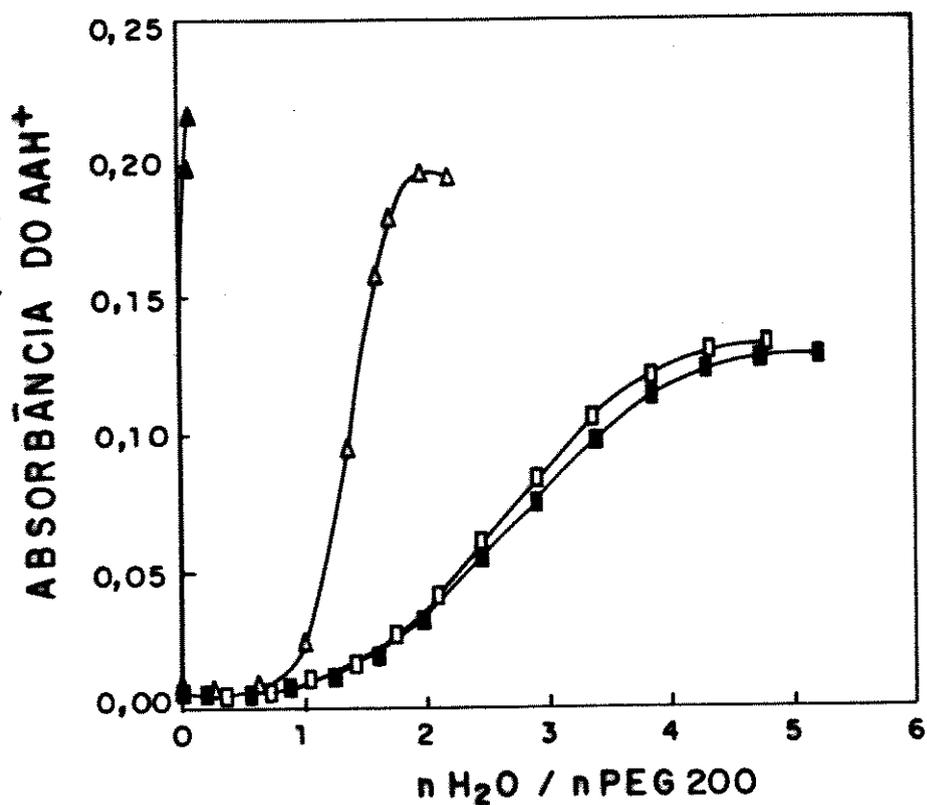


Figura 4.9: Curvas de absorvância do AAH<sup>+</sup> (490 nm) em função da relação molar entre água e PEG 200, para adições de soluções aquosas com pH: ▲ 0,9; △ 2,7; □ 3,9; ■ 5,8.

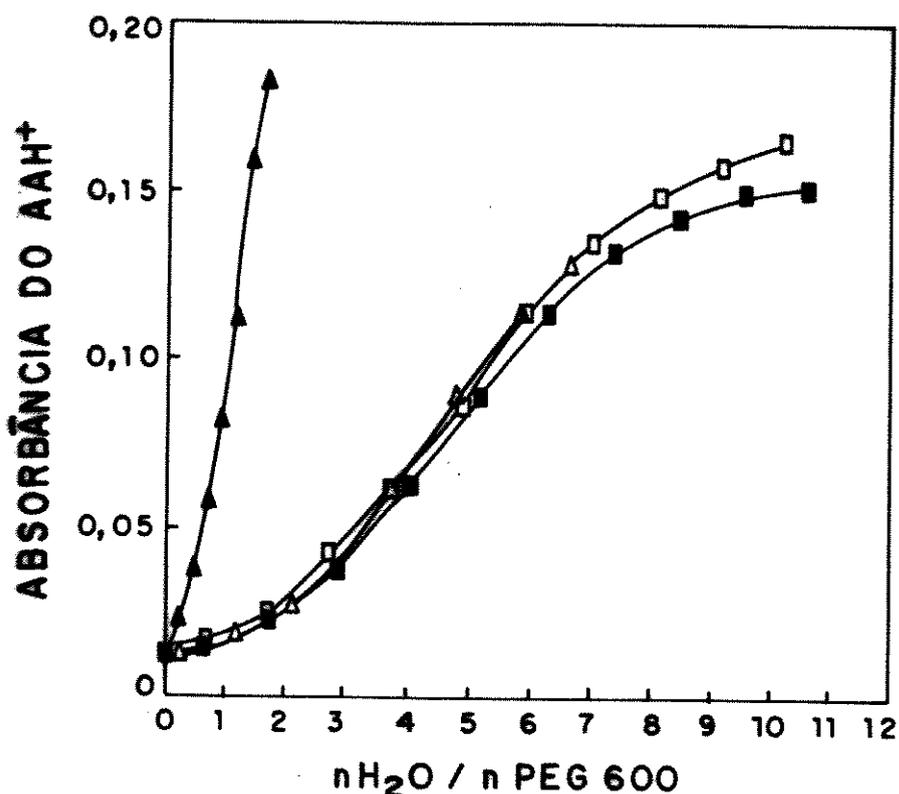


Figura 4.10: Curvas de absorvância do AAH<sup>+</sup> (490 nm) em função da relação molar de água e PEG 600, para adição de soluções aquosas nos pH: ▲ 0,9; △ 2,7; □ 3,9; ■ 5,8.

A adição em pequena quantidade de uma solução aquosa com pH 0,9 em PEG 200 provoca a conversão total do corante, mas isso não é tão acentuado em PEG 600, mostrando que: (1) o nitrogênio (sp<sup>2</sup>) do AA é mais básico que os átomos de oxigênio do solvente (o que é realmente esperado) e (2) a menor eficiência na interconversão do AA em PEG 600 em relação ao PEG 200 se deve ao maior número de átomos de oxigênio, por molécula, no primeiro. A adição de solução aquosa em pH maiores requer maior quantidade da mesma para interconverter o corante. No entanto, as curvas convergem para uma mesma região que se relaciona com o número de átomos de oxigênio da estrutura molecular do solvente.

#### 4.1.c Mecanismo de hidratação

Os átomos de oxigênio do solvente podem interagir tanto com as moléculas de água como com os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  existindo, portanto, uma competição entre estas duas espécies. Os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  também podem protonar o corante e da competição estabelecida é possível determinar o número de moléculas de água ligadas à estrutura do solvente quando se completar a interconversão do AA. A explicação deste fato está nas basicidades relativas e nas quantidades molares das espécies envolvidas nos equilíbrios ácido-base.

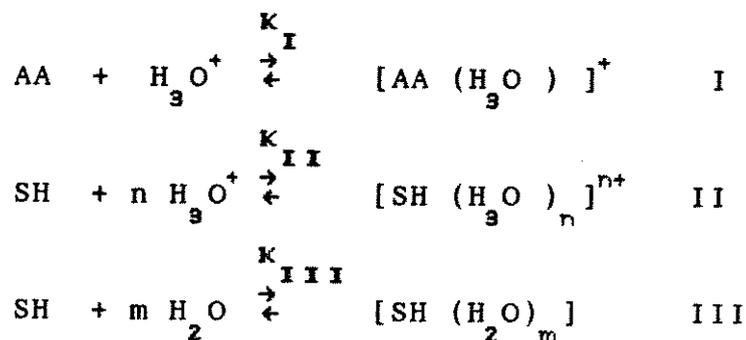
Na Tabela 4.2 estão apresentadas as quantidades molares aproximadas de cada espécie envolvida no equilíbrio de interconversão do AA ( $5 \times 10^{-6} \text{M}$ ), inclusive as do solvente e da água destilada em  $\text{pH} \approx 6$ .

Tabela 4.2: Valores aproximados de número de moles para as espécies envolvidas na interconversão do AA nas diferentes soluções. (a) quantidade estimada da substância por gota de água ( $\approx 20\mu\text{l}$ ) adicionada à solução AA/solvente ; (b) quantidade total da substância adicionada quando todo  $\text{AA}^{\text{O}}$  passou para  $\text{AAH}^+$ .

ESPÉCIE	NÚMERO DE MOLES
AA	$10^{-8}$
$\Delta(\text{H}_3\text{O}^+)^{\text{a}}$	$10^{-11}$
$(\text{H}_3\text{O}^+)^{\text{b}}$	$10^{-9}$
$\Delta(\text{H}_2\text{O})^{\text{a}}$	$10^{-3}$
$(\text{H}_2\text{O})^{\text{b}}$	$2 \times 10^{-2}$ (Etanol) a $6 \times 10^{-2}$ (PEG 200)
Solvente	$4 \times 10^{-3}$ (PEG 600) a $4 \times 10^{-2}$ (Etanol)

Pode-se observar que a quantidade molar do AA é muito inferior que à de água ou à de solvente, mas é da mesma ordem de grandeza que a de  $\text{H}_3\text{O}^+$  adicionado e a quantidade molar de água adicionada é da mesma ordem que a do solvente.

Quando água é adicionada à uma solução do AA em um solvente anidro se estabelecem equilíbrios que, simplificadamente, podem ser escritos da seguinte forma:



Devido à maior basicidade do átomo de nitrogênio do AA em relação aos átomos de oxigênio dos solventes, a constante de equilíbrio  $K_I$  é maior que  $K_{II}$ . Entretanto, o equilíbrio II é importante pois a quantidade molar de SH é  $\approx 10^7$  vezes maior que a de AA.

Em termos molares, podemos dizer que esse equilíbrio está  $\approx 12$  e 5 vezes mais deslocado para o PEG 600 e 200, respectivamente, em relação à acetona ou etanol. Desta forma, em PEG 600 é necessária maior quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$  para interconverter o corante e, portanto, uma quantidade proporcional de água. As moléculas de água ligam-se aos átomos de oxigênio do solvente reduzindo o número de sítios onde o  $\text{H}_3\text{O}^+$  poderia se ligar. A quantidade de  $\text{H}_3\text{O}^+$  que se liga aos átomos de oxigênio do solvente é desprezível em relação à de  $\text{H}_2\text{O}$ . No entanto, este valor é significativo para o AA.

O número de moles de AA presente no meio é muito pequeno em relação ao de solvente e água e, portanto, a determinação da estequiometria de hidratação dos solventes não seria muito diferente se a concentração do corante dobrasse ou triplicasse.

Os resultados da estequiometria de interação entre as moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  e as de PEG indicam que o mecanismo de hidratação do polímero envolve a formação inicial de um mono-hidrato em relação ao grupo  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$  e apenas uma molécula de água se liga à cada hidroxila terminal (sítio do polímero onde a interação é mais forte). O número de hidratação somente aumenta após a hidratação

de todas as unidades do PEG. Esses resultados mostraram, portanto, que a estequiometria de hidratação ocorre em uma primeira etapa, com a formação de mono-hidratos e que os sítios de hidratação são os oxigênios do grupo éter. Alguns autores, usando diferentes técnicas evidenciaram a formação da estrutura mono-hidratada do PEG [102,125].

#### 4.2 Estudo do volume parcial molar dos PEG em água e benzeno

O volume parcial molar de solutos em soluções infinitamente diluídas ( $\bar{V}^0$ ) é uma das propriedades termodinâmicas que tem sido utilizada, com sucesso, para obter informações sobre interações entre solvente e soluto. Solutos que possuem o mesmo volume molar quando puros ( $\bar{V}^*$ ) apresentam decréscimo no valor de  $\bar{V}^0$  em soluções aquosas na seguinte ordem: hidrocarbonetos  $\approx$  éteres > aminas terciárias > aminas secundárias > cetonas > álcoois  $\approx$  aminas primárias > amidas [126].

Com o objetivo de avaliar a magnitude e a estequiometria de interação dos PEG com água (meio estruturador da hélice) e benzeno (desestruturador) foram determinados os volumes de excesso ( $\Delta_{\text{mis}} V/n$ ) destes sistemas em toda faixa de composição. Em meio aquoso foram estudados PEG 200, 400 e 600 e com benzeno os PEG 200 e 600.

Em uma solução binária de PEG com solvente(s),  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  pode ser escrito como (Apêndice III):

$$\Delta_{\text{mis}} V/n = X_{\text{PEG}} (\bar{V}_{\text{PEG}} - \bar{V}_{\text{PEG}}^*) + X_{\text{S}} (\bar{V}_{\text{S}} - \bar{V}_{\text{S}}^*)$$

onde  $\bar{V}_{\text{PEG}}$  e  $\bar{V}_{\text{S}}$  são, respectivamente, os volumes parciais molares do PEG e do solvente na solução, com frações molares  $X_{\text{PEG}}$  e  $X_{\text{S}}$ ;  $\bar{V}_{\text{PEG}}^*$  e  $\bar{V}_{\text{S}}^*$  são os volumes molares do PEG e do solvente puros;  $n$  o número de moles total ( $n_{\text{PEG}} + n_{\text{S}}$ ).

Um gráfico de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  em função de  $X_{\text{PEG}}$  (ou  $X_{\text{S}}$ ) permite determinar o volume parcial dos dois componentes (na composição desejada) usando o método das tangentes (Apêndice IV).

As medidas dos volumes de excesso, para o sistema PEG/solvente, nas várias composições foram feitas utilizando um picnômetro de vidro com volume  $(40,641 \pm 0,009 \text{ ml})$ . Todas as soluções foram preparadas a partir do polímero puro e fazendo adição sucessiva do solvente (água ou benzeno). As adições foram determinadas gravimetricamente utilizando uma balança analítica. As amostras foram termostatizadas a  $25^{\circ}\text{C}$ .

O procedimento utilizado na determinação dos valores de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  a partir das medidas de picnometria está apresentado no apêndice IV.

#### 4.2.a Volume molar parcial em água

Os gráficos de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  para o sistema PEG/H<sub>2</sub>O em função da fração molar de PEG 200, 400 e 600 estão apresentados na Figura 4.11.

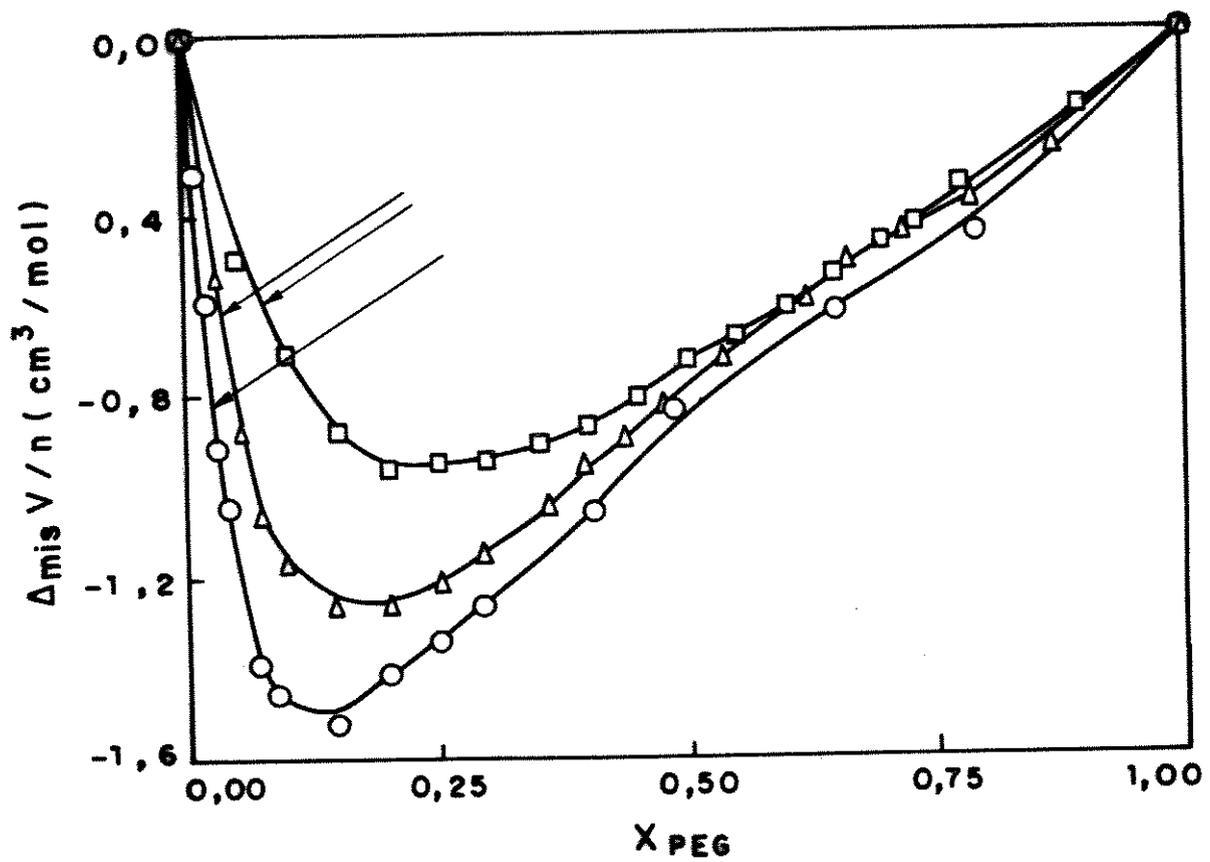


Figura 4.11: Gráficos de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  em função da fração molar de PEG, para misturas de PEG  $\square$  200,  $\Delta$  400 e  $\circ$  600 com água a  $25^\circ\text{C}$ .

Observa-se nesta Figura que se PEG e água são misturados em qualquer proporção a solução sofre contração de volume em relação à soma dos volumes dos componentes puros, cuja magnitude tende a aumentar com a massa molecular do polímero.

O diagrama será analisado considerando-se, inicialmente, a região que precede a máxima contração do volume da solução. Nesta região a quantidade molar de água é maior que a do PEG e as moléculas do polímero se encontram amplamente hidratadas. Pode-se determinar o volume molar do PEG na solução infinitamente diluída ( $\bar{V}_{\text{PEG}}^0$ ) a partir da reta tangente quando  $X_{\text{PEG}} \rightarrow 0$ . Esta determinação não faz parte do objetivo deste trabalho, pois os valores de  $\bar{V}_{\text{PEG}}^0$  para uma série de óxidos de etileno em solução aquosa foram determinados por Lepori e Molica [126]. A partir de medidas de densidades, a 25°C, de soluções aquosas de PEG de massas moleculares diferentes os autores obtiveram os valores de  $\bar{V}_{\text{PEG}}^0$  apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Valores de  $\bar{V}^0$  para PEG dissolvidos em água a 25°C [126].

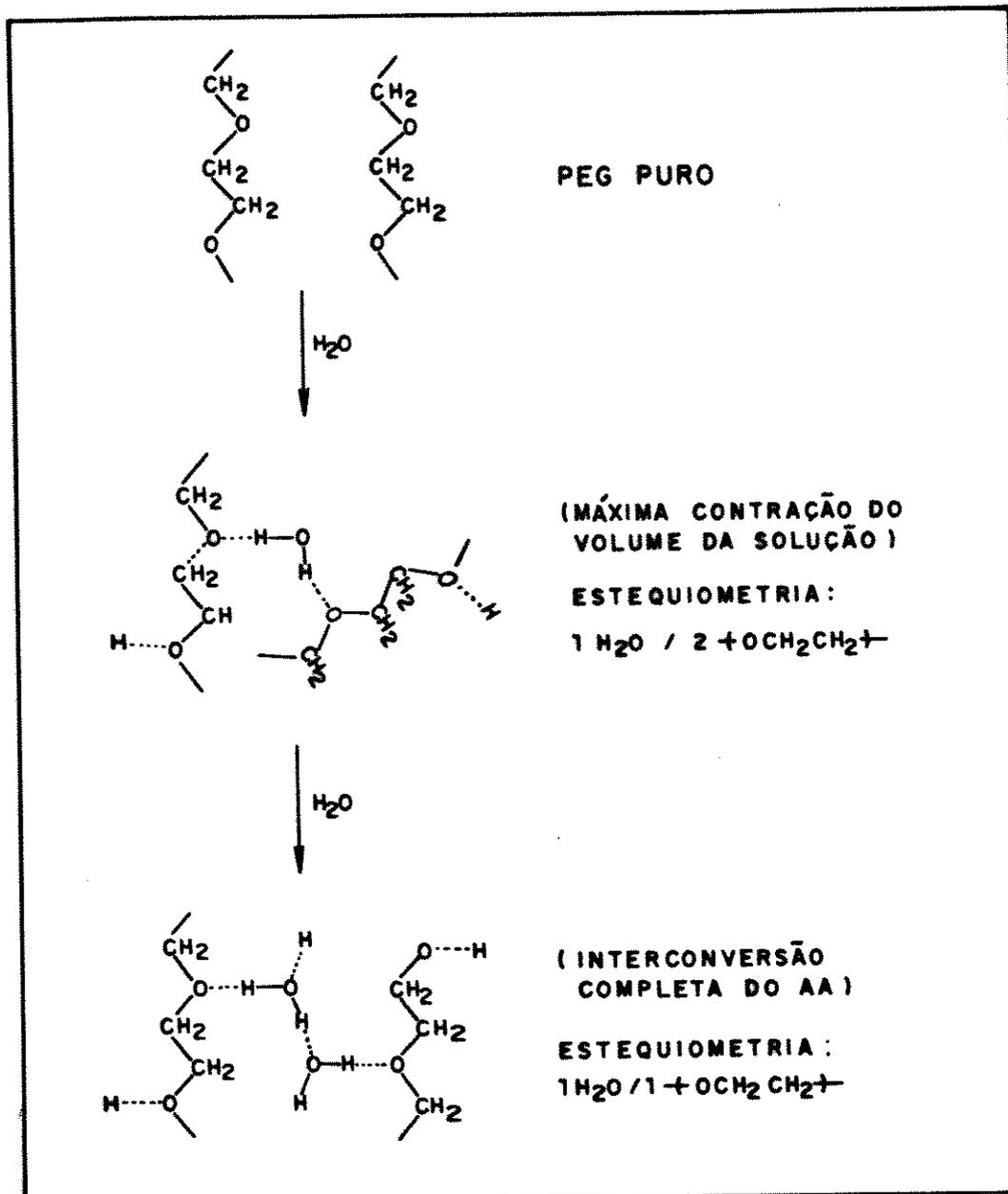
Composto	$M_w$	$\bar{V}^0$ (ml/mol)
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{-H}$	62	54,60
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{-H}$	106	92,17
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{-H}$	150	129,27
$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{-H}$	194	166,25

Nessa Tabela observa-se que  $\bar{V}^0$  aumenta com a massa

molecular do PEG; porém, os autores obtiveram que o volume de um mol de unidades  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$  hidratadas vale  $(37,0 \pm 0,1)$  ml/mol, independente do tamanho da cadeia polimérica. Concluíram, assim, que isto se deve ao fato de que as unidades  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$  nos PEG de elevada massa molecular são tão acessíveis às moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  quanto as unidades nos PEG de pequena massa molecular.

Alguns pesquisadores [88,102] têm sugerido que o PEG forma hidratos com três moléculas de água por unidade oxí-etilênica. Esta composição foi assinalada por uma seta nas curvas de volume de excesso que estão apresentadas na Figura 4.11. Observa-se, nesses gráficos que não é nesta composição que o volume da solução sofre máxima contração. A estequiometria de hidratação neste ponto contém uma molécula de água para cada duas unidades  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$  e independe da massa molecular dos PEG estudados. Pode-se concluir, portanto, que as outras moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que formam o tri-hidrato com os meros do PEG interagem mais fracamente e podem pertencer à outra esfera de hidratação. A contração máxima do volume da solução neste ponto sugere que o compartilhamento de uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  para cada duas unidades  $(-\text{OCH}_2\text{CH}_2-)$  é uma situação de máxima estruturação do sistema polimérico hidratado. A adição de maior quantidade de água ou de PEG a partir deste ponto leva à expansão do volume da solução. Como os resultados obtidos mostram apenas a proporção estequiométrica é muito provável que o compartilhamento da molécula de água ocorra entre dois meros de duas cadeias poliméricas distintas.

Em analogia à estrutura cristalina hidratada do poli(óxido de propileno)  $(-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2-)$ , descrita por Tadokoro [127], baseado nos resultados volumétricos e nos do estudo da interconversão do AA, propõe-se o mecanismo para a formação do mono-hidrato dos meros do PEG apresentado no Esquema 1.



Esquema 1: Esquema proposto para o mecanismo de formação do mono-hidrato dos meros do PEG.

Na Tabela 4.4 estão apresentados os valores do volume molar da água, a  $25^\circ\text{C}$ , em soluções com PEG, na região de máxima

contração do volume da solução. Este é um ponto de mínimo nas curvas (Figura 4.11) e, portanto, a reta tangente no ponto é paralela ao eixo da abscissa.

Tabela 4.4: Volume molar da água e porcentagem de contração de volume em relação à água pura ( $18,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ), a  $25^\circ\text{C}$ , para o ponto de máxima contração do volume da solução.

PEG	$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	% de contração em relação a $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^*$
200	17,0	5,5
400	16,8	6,9
600	16,5	8,3

Como  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  diminui com o aumento do tamanho da cadeia do PEG, pode-se concluir que a mobilidade das moléculas de água ligadas aos meros é menor nos polímeros de cadeias maiores.

Os PEG possuem dois sítios diferentes de hidratação: as hidroxilas terminais e os oxigênios dos meros; portanto, um aspecto importante está associado com a contribuição relativa das duas partes do PEG na contração do volume molar da água. Pode-se utilizar o sistema etanol/água para avaliar a contribuição das hidroxilas. Neste sistema, a situação onde existe máxima contração do volume da solução, ( $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$  [128]) corresponde, em relação à água pura, a uma contração de 6,2%. A comparação deste valor com os resultados obtidos para os PEG indica que a

interação das moléculas de  $H_2O$  com os grupos  $(-OCH_2CH_2-)$  é forte e contribui significativamente para a contração de volume.

A contração máxima do volume da solução aquosa para um PEG de massa molecular infinita foi obtida da extrapolação do gráfico de  $(\Delta_{\text{mis}} v/n)_{\text{máx}}$  em função de  $1/M_n$ , que está apresentado na Figura 4.12.

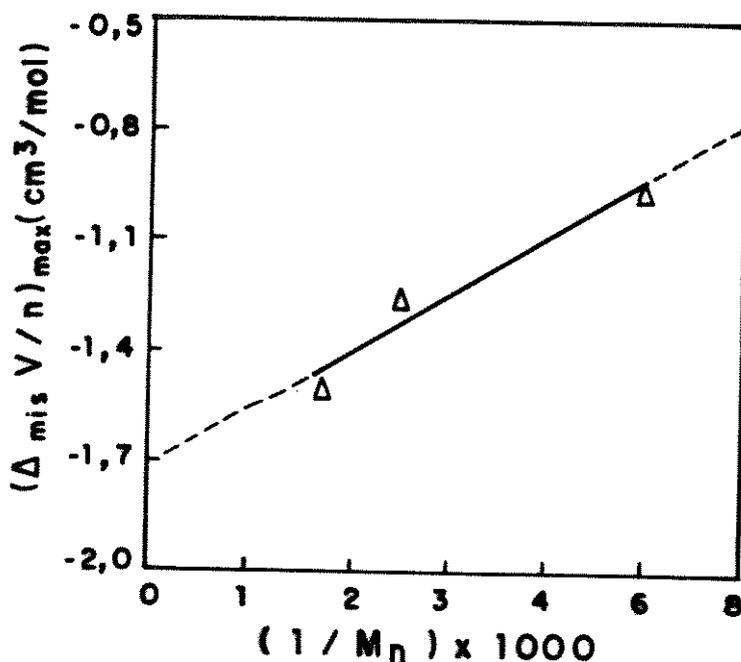


Figura 4.12: Gráfico de  $(\Delta_{\text{mis}} v/n)_{\text{máx}}$  em função de  $1/M_n$  para o sistema PEG/ $H_2O$ .

Este gráfico é aproximadamente linear. Assim, a máxima contração do volume da solução quando  $M_n \rightarrow \infty$  pode ser estimada pelo prolongamento da reta quando  $1/M_n \rightarrow 0$ , que corresponde a  $-1,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Isto significa que se o mecanismo de hidratação dos PEG de massas moleculares elevadas for o mesmo para os de pequena e, tudo indica que é [126], então a máxima contração do volume de uma solução aquosa preparada com um PEG de massa molecular muito grande será, no máximo, igual a  $1,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Neste caso,  $\bar{V}_{H_2O} = 16,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$  correspondendo a uma redução de 9,4% em

relação ao volume da água pura.

A segunda parte do diagrama da Figura 4.11 está relacionada com a solução onde a quantidade de água é pequena, isto é,  $X_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 0$ .

Pode-se observar que as curvas coincidem para os três PEG. Isto significa que o volume molar da água quando as moléculas se encontram infinitamente solvatadas pelas do PEG, é, praticamente, o mesmo. O volume molar das moléculas de água nesta condição é  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 16,0 \text{ cm}^3/\text{mol}$  que equivale a uma contração de  $\approx 11\%$  em relação à água pura.

Em relação aos aspectos conformacionais do PEG em solução aquosa, Lepori e Molica [126] concluem a partir dos valores de  $\bar{V}_{\text{PEG}}^0$  que:

- (1) os dados volumétricos não revelam diretamente a preferência conformacional do PEG;
- (2) nenhuma mudança conformacional na estrutura polímero-água é observada;
- (3) o tamanho da cadeia do PEG não afeta o ambiente químico dos meros hidratados;
- (4) provavelmente as moléculas do PEG hidratado se comportam como "molas aleatórias expandidas", com segmentos em hélice.

Os estudos de volume de excesso são consistentes com as conclusões (1)- (3) dos autores, pois as curvas de volume de excesso são monotônicas, não revelando nenhuma transição conformacional. A estequiometria de hidratação no ponto de máxima estruturação do sistema PEG-H<sub>2</sub>O é independente do tamanho da cadeia molecular do polímero.

#### 4.2.b Volume molar parcial em benzeno

Com o objetivo de verificar o efeito de desestruturação da hélice do PEG por solventes orgânicos, foram determinados os volumes de excesso para os PEG 200 e 600 com benzeno, a 25°C. Os resultados estão apresentados na Figura 4.13.

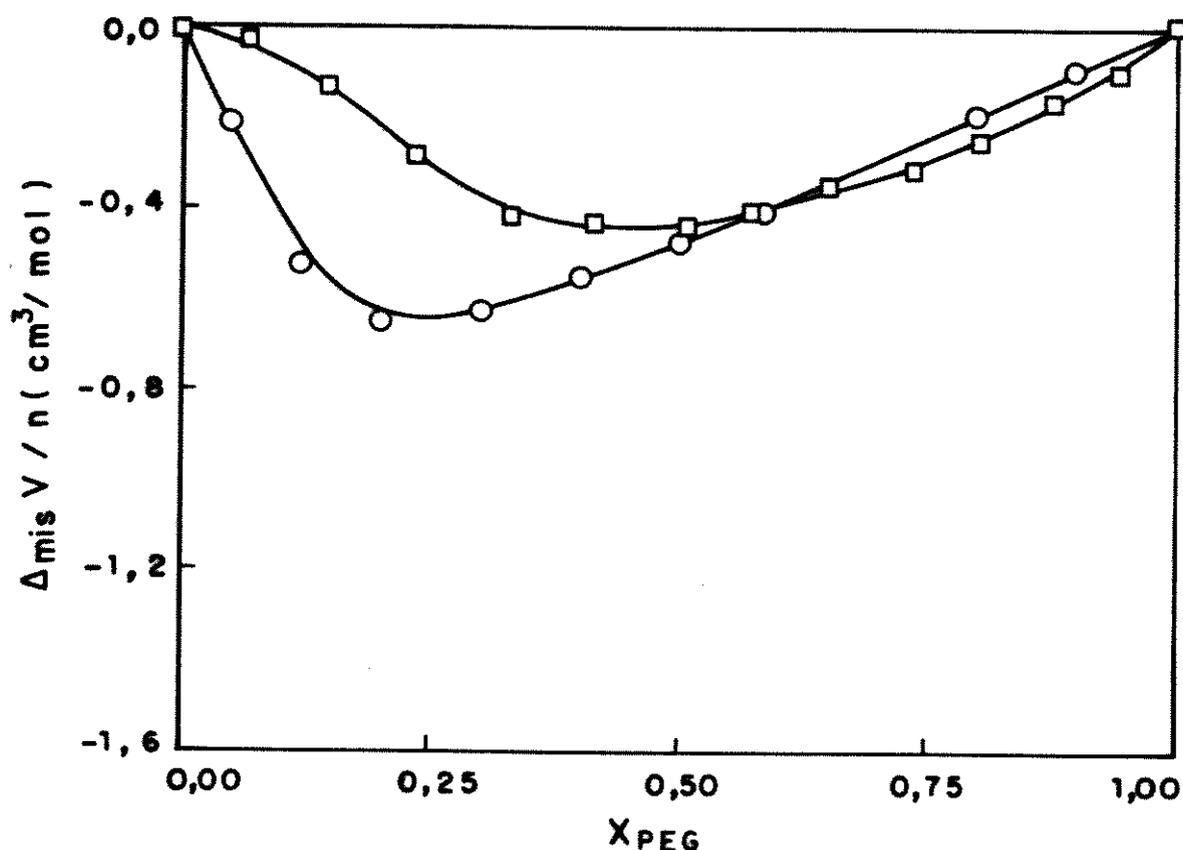


Figura 4.13: Gráficos de  $\Delta_{mis} V/n$  em função da fração molar de PEG, para misturas de PEG □200 e ○600 com benzeno, a 25°C.

Pode-se observar que, em toda a faixa de composição, a

solução sofre contração em relação aos volumes de seus componentes puros. No entanto, a magnitude da contração é bem menor que para as soluções aquosas dos mesmos polímeros. A estequiometria de interação  $\text{OCH}_2\text{CH}_2/\text{benzeno}$  no ponto de máxima contração do volume da solução, para os dois polímeros estudados é aproximadamente, a mesma: uma molécula de benzeno para cada quatro unidades oxietilênicas. Esses resultados são diferentes daqueles obtidos em água, para os quais a estequiometria é de 2 moléculas de água por mero de PEG. Nesta composição a diferença entre o volume molar do benzeno na solução e puro não é significativa.

Esperava-se que as misturas de PEG/benzeno produzissem expansões de volume devido a desestruturação parcial da hélice da cadeia do PEG em solução. Entretanto, os resultados obtidos sugerem que a magnitude deste efeito não é suficientemente grande para superar a contração de volume devido às forças atrativas entre o benzeno e os meros do PEG.

#### 4.2.c Entalpia e volume de excesso

Utilizando-se os dados da entalpia de excesso ( $\Delta_{\text{mis}} H/n$ ) disponíveis na literatura [129-131], foi realizada uma comparação de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  e  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  em função da fração molar de PEG 200 e 600 em soluções aquosas e PEG 200 com benzeno. Os resultados permitiram verificar a natureza diferenciada das interações entre PEG e os dois solventes. Os diagramas sobrepostos de  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  e  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  em função da fração molar de PEG para o sistema aquoso estão apresentados nas Figuras 4.14 a e b.

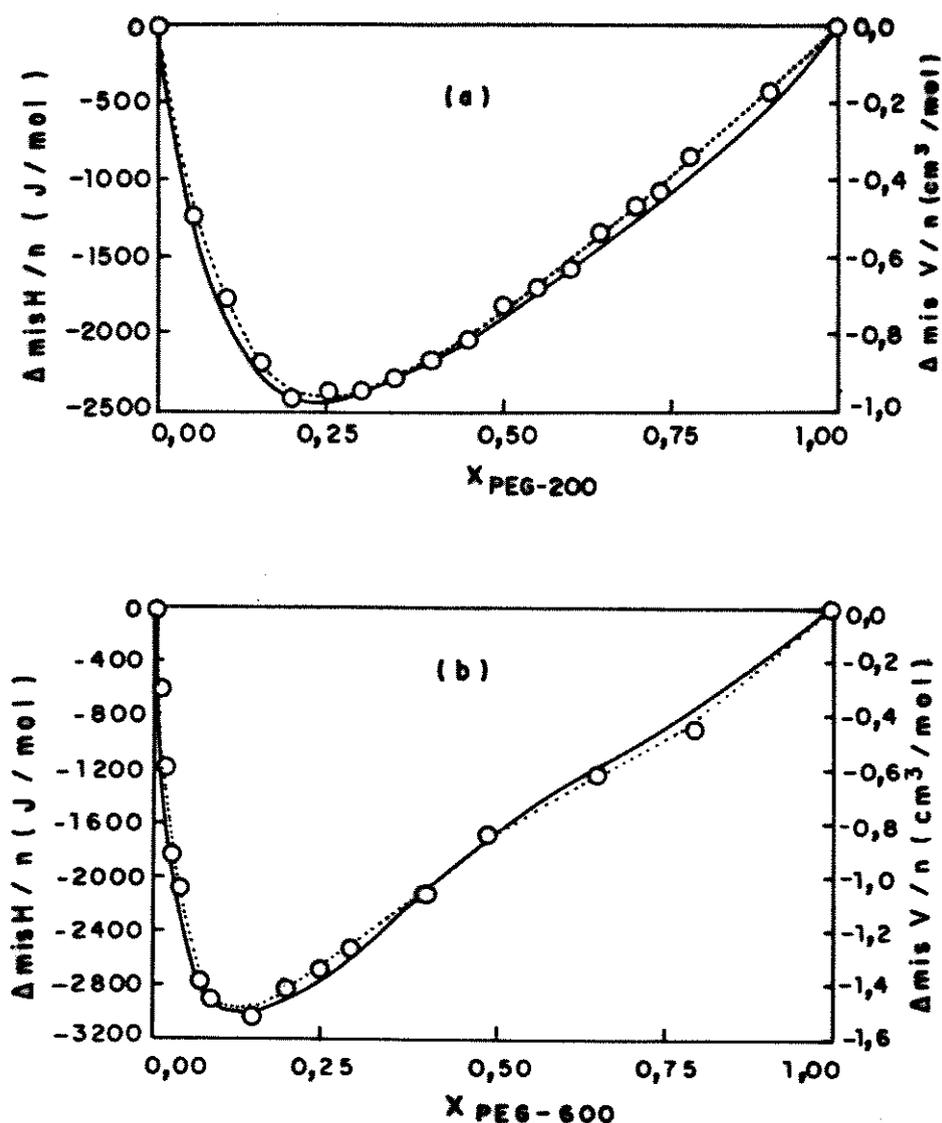


Figura 4.14: Gráficos de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  e  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  em função da fração molar do PEG, para soluções aquosas de (a) PEG 200 e (b) PEG 600.

Pode-se observar que a dissolução de PEG em água é acompanhada pela liberação de energia. A partir dos gráficos de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  e  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  em função de  $X_{\text{PEG}}$  para os PEG 200 e 600 (Figura 4.14) observa-se que, praticamente, as duas curvas apresentam o mesmo tipo de perfil com ponto de mínimo para mesma fração molar, indicando que os processos que levam à liberação de energia e à

contração de volume possuem contribuições de interações polímero-água de mesma natureza. No caso do sistema PEG/benzeno ocorre o contrário. A relação entre  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  e  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  em função da fração molar de PEG para o sistema PEG 200/benzeno está apresentada na Figura 4.15.

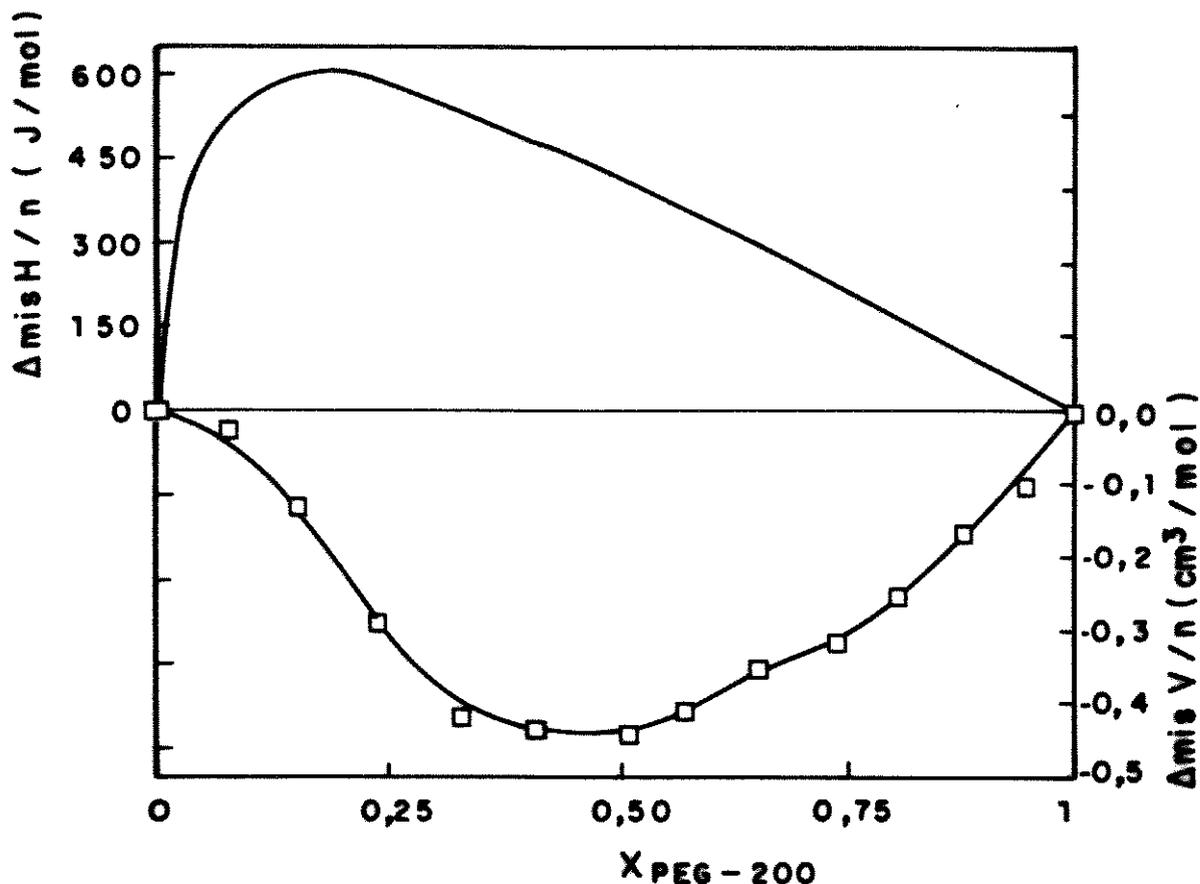


Figura 4.15: Gráfico de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  e  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  [131] em função da fração molar do PEG 200, para soluções em benzeno.

Neste caso  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  é positivo enquanto que  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  é negativo em toda faixa de composição. Pode-se observar que as duas curvas não são simétricas indicando que, ao contrário do que ocorre no sistema PEG/H<sub>2</sub>O, as interações que levam à maior contração do volume da solução não levam, necessariamente, à maior absorção de energia. No caso do sistema PEG/benzeno, o máximo valor de  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  está em uma estequiometria em que a fração molar do polímero não é grande ( $\approx 0,2$ ). A energia absorvida pelo

sistema nesta faixa de composição deve estar associada, principalmente, com o rompimento de ligações do tipo pontes de hidrogênio inter e intra-moleculares das moléculas de PEG. A máxima contração do volume da solução está na faixa de fração molar do PEG próximo a 0,5 e provém da interação do tipo Van der Waals entre as moléculas de benzeno e os meros do PEG.

Lakhanpal e col.[131] calcularam os valores de  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  por mol de segmentos de PEG para polímeros de diferentes massas moleculares. Os valores máximos de  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  estão apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Valores de  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  máximos para soluções de PEG/benzeno por mol de meros [131].

PEG	$(\Delta_{\text{mis}} H/n)_{\text{máx}}$ (J/mol)
200	+414
400	+284
1000	+313
1500	+234

A partir dos dados apresentados na Tabela 4.5 se observa que os valores de  $\Delta_{\text{mis}} H/n$  tornam-se menores (mas ainda positivos) com o aumento da massa molecular do PEG uma vez que a proporção do número de hidroxilas terminais com o número total de meros diminui.

A comparação entre o volume e entalpia de excesso para misturas de PEG com água e benzeno mostram que, no caso dos

sistemas aquosos, as interações entre as duas partes das moléculas de PEG (grupos hidroxilas terminais e  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ) com as moléculas de água são de mesma natureza, isto é, ocorrem via formação de pontes de hidrogênio. No caso do sistema PEG/benzeno as interações entre as duas partes do polímero e o sistema aromático são diferentes. A interação entre as moléculas de benzeno e os grupos OH tem caráter repulsivo, enquanto que as com os meros são atrativas resultando nas diferenças observadas em  $\Delta_{\text{mix}} V/n$  e  $\Delta_{\text{mix}} H/n$ .

Lakhampal e col. [131] tem sugerido que as moléculas de benzeno formam complexos de transferência de carga com os meros de PEG. Com o objetivo de compreender melhor as interações dos solventes aromáticos com os PEG foi estudada a miscibilidade da série do polímero com substâncias do tipo n-alquil-benzeno. Os resultados destes estudos produziram um conjunto significativo de diagramas de fase líquido-líquido, que serão analisados a seguir.

#### 4.3 Diagrama de fase líquido-líquido para o sistema PEG/alquil-benzeno

Somente é conhecido um número limitado de sistemas binários que apresentam diagramas de fase líquido-líquido com temperaturas críticas máxima e mínima, semelhantes ao diagrama para água e nicotina (que foi o primeiro exemplo descoberto) [132]. O sistema PEG/água também apresenta este tipo de diagrama [81,133].

A partir dos estudos sobre o comportamento do PEG em solventes aromáticos observou-se, pela primeira vez, que os PEG de massa molecular pequena e compostos do tipo n-alquil-benzeno apresentam diagramas de fase líquido-líquido, com temperaturas críticas máximas (semelhante ao sistema água/fenol). Este tipo de diagrama está esquematicamente apresentado na Figura 4.16.

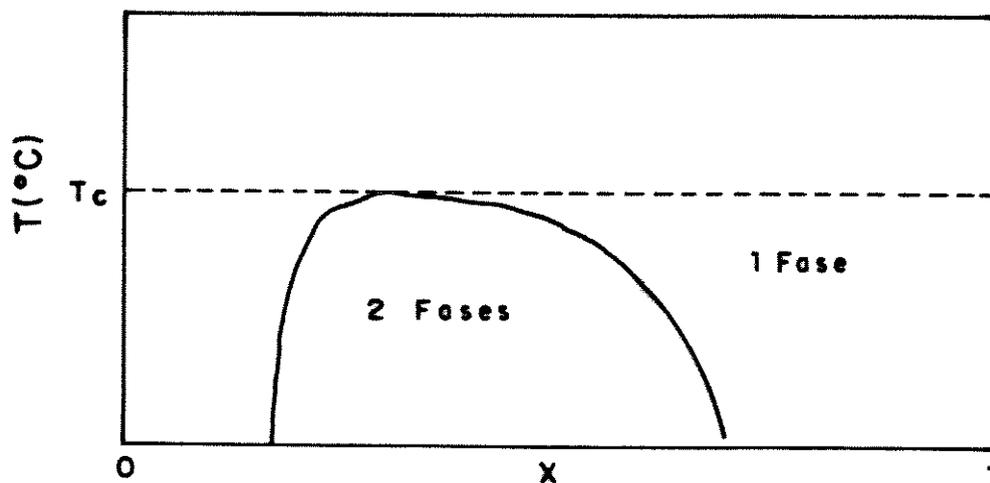


Figura 4.16: Diagrama de fase genérico, do tipo água/fenol (temperatura crítica máxima) onde estão indicadas as regiões bifásica e monofásica e a temperatura crítica ( $T_c$ ).

Foram estudadas as miscibilidades dos PEG 200, 300, 400 e 600 em solventes derivados do benzeno,  $(\phi-(CH_2)_n-H)$ , para  $n = 0, 1, 2$  e 3 em função da composição e da temperatura. Como resultado, obteve-se um conjunto de diagramas que estão apresentados nas Figuras 4.17-4.20, que permitiram discutir a natureza das interações específicas entre estas substâncias.

Para construção desses diagramas, as temperaturas de miscibilidade foram determinadas pelo início da turbidez das soluções, preparadas nas composições desejadas, gravimetricamente, utilizando-se balança analítica. Cada ponto dos diagramas representa a média de três medidas dessa temperatura.

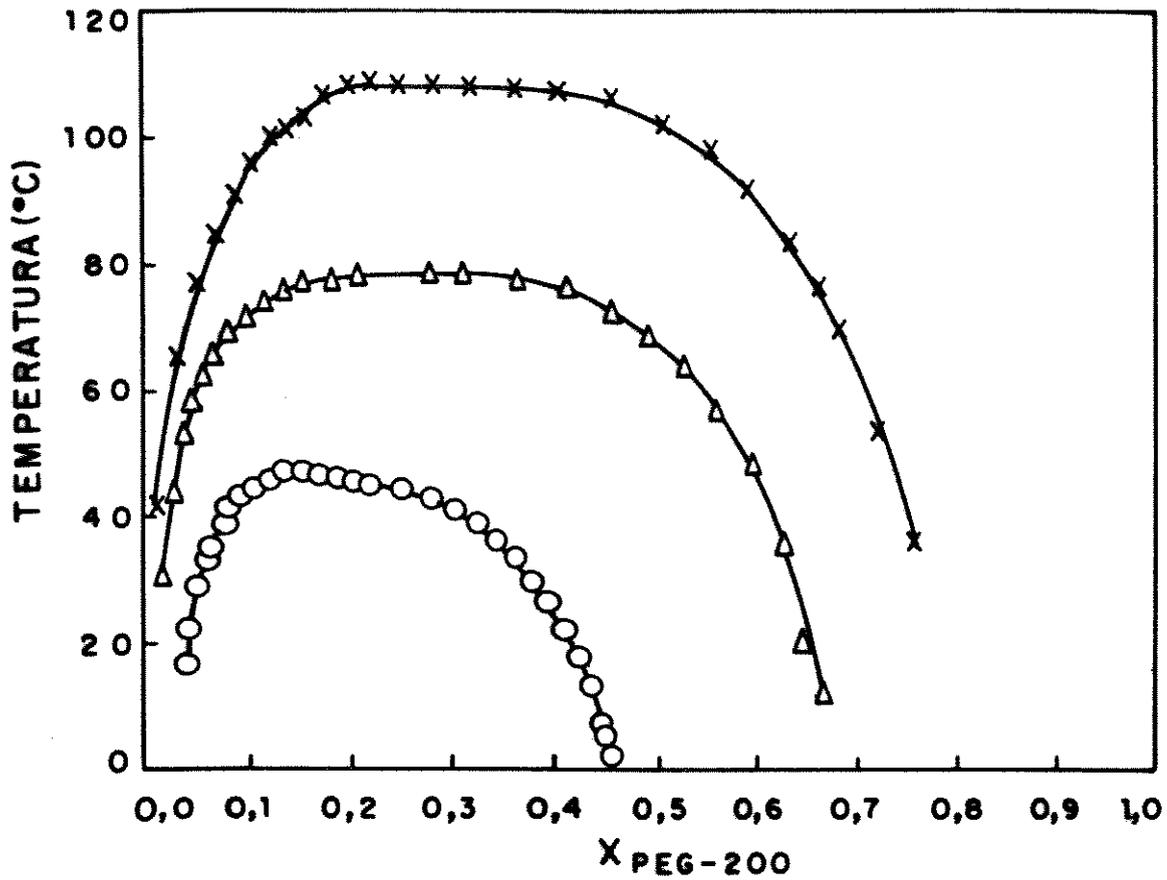


Figura 4.17: Diagrama de fase líquido-líquido para PEG 200 com:  
 O tolueno; Δ etilbenzeno; X n-propilbenzeno.

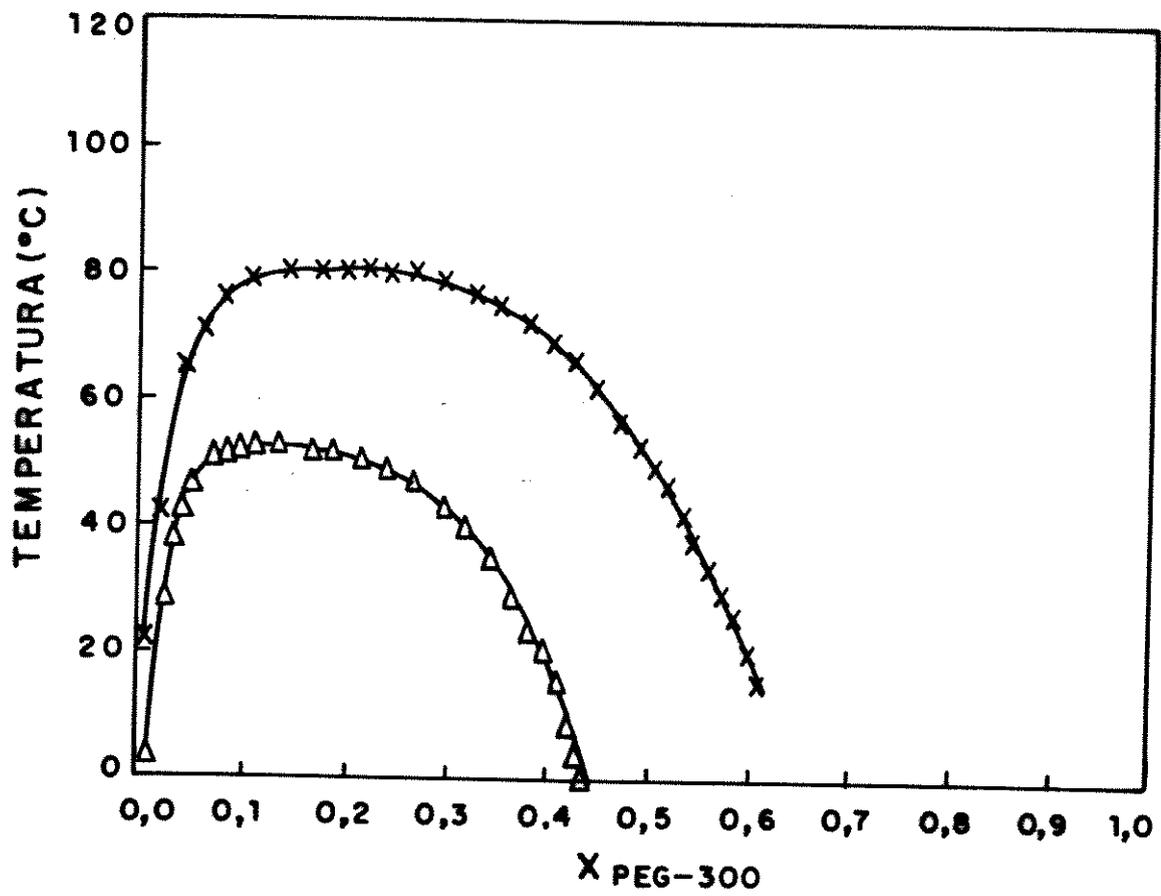


Figura 4.18: Diagrama de fase líquido-líquido para PEG 300 com:  
 Δ etilbenzeno; X n-propilbenzeno.

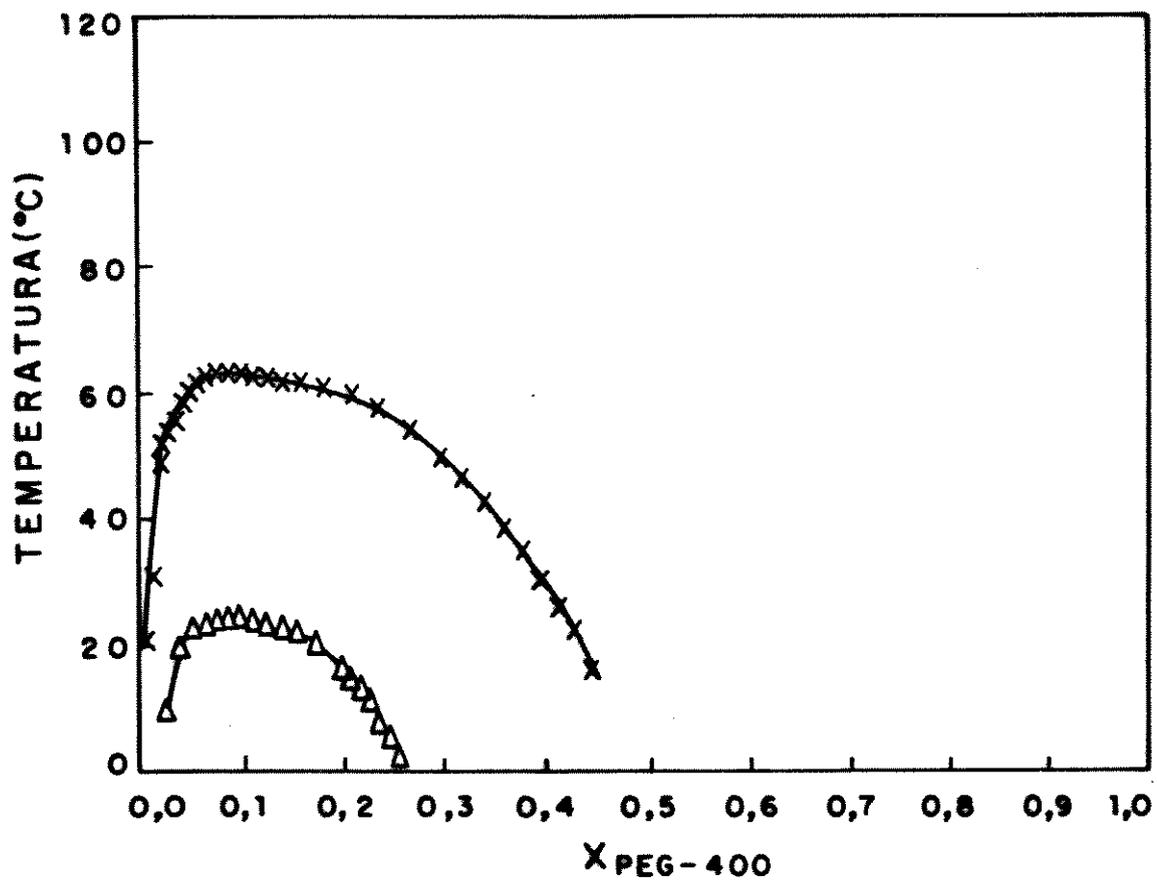


Figura 4.19: Diagrama de fase líquido-líquido para PEG 400 com:  
 Δ etilbenzeno; X n-propilbenzeno.

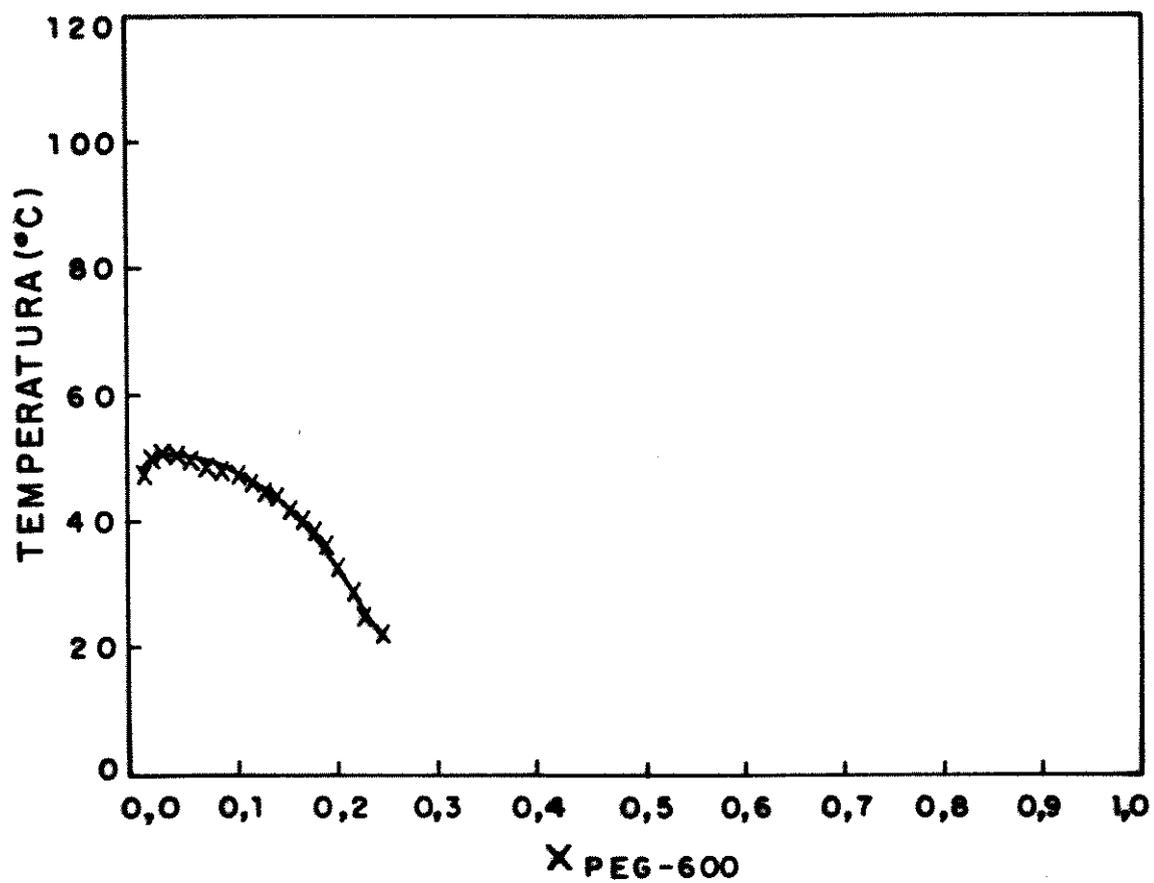


Figura 4.20: Diagrama de fase líquido-líquido para PEG 600 com n-propilbenzeno.

Analisando os diagramas pode-se observar que:

- (1) todos apresentam temperatura crítica máxima;
- (2) para um mesmo solvente aromático a solubilidade aumenta com a massa molecular do PEG;
- (3) para um mesmo PEG a solubilidade diminui com o número de átomos de carbonos do grupo alifático do solvente aromático;
- (4) as curvas de miscibilidade estão deslocadas para a região onde a fração molar do PEG é pequena.

Um aspecto importante é que, em benzeno, todos os PEG são miscíveis em qualquer composição, na faixa de temperatura estudada.

O fato dos diagramas de miscibilidade apresentarem temperatura crítica máxima pode ser explicado qualitativamente. Considerando-se uma solução de PEG com o solvente aromático (S), pode-se escrever a seguinte expressão para a energia livre de mistura [134]:

$$\Delta_{\text{mis}} G = RTX_{\text{PEG}} \ln X_{\text{PEG}} + RTX_{\text{S}} \ln X_{\text{S}} + \Delta G^{\text{E}}$$

onde  $X_{\text{PEG}}$  e  $X_{\text{S}}$  são as frações molares de PEG e do solvente aromático, respectivamente, e  $\Delta G^{\text{E}}$  a energia livre molar de excesso. A equação pode ser escrita considerando as contribuições da entalpia molar de mistura ( $\Delta_{\text{mis}} H$ ) e da entropia molar de mistura ( $\Delta_{\text{mis}} S$ ):

$$\Delta_{\text{mis}} G = \Delta_{\text{mis}} H - T\Delta_{\text{mis}} S$$

A contribuição do fator entálpico e entrópico será discutida a seguir.

Se a solução do polímero no solvente aromático com uma determinada composição for resfriada, pode ser atingida uma temperatura na qual o sistema separa-se em duas fases, uma delas

rica e a outra pobre em relação ao polímero. A diferença entre as composições das duas fases diminui se a temperatura aumentar e, a partir de certa temperatura, ela atinge um valor mínimo; um pequeno aumento posterior da temperatura torna o sistema miscível. A condição termodinâmica para que dois líquidos apresentem este comportamento é que  $\Delta_{\text{mis}} H$  e  $\Delta_{\text{mis}} S$  sejam ambos positivos [132]. O sistema torna-se miscível no limite, quando  $\Delta_{\text{mis}} G = \Delta_{\text{mis}} H - T\Delta_{\text{mis}} S = 0$ .  $\Delta_{\text{mis}} H$  para mistura de PEG/benzeno é positivo e diminui com o aumento da massa molecular do polímero, conforme mostrado na Tabela 4.5. Em relação ao fator entrópico,  $\Delta_{\text{mis}} S$  para misturas de PEG com solventes desestruturadores da hélice do polímero é positivo. Isto foi demonstrado pela extração total do PEG de uma solução aquosa por  $\text{CHCl}_3$ , uma vez que a hélice do PEG neste solvente é menos ordenada que em água [1].  $\Delta_{\text{mis}} S$  deve aumentar com o aumento da cadeia do polímero, uma vez que o número de configurações possíveis é maior. Baseado nestas considerações, pode-se compreender a razão pela qual a miscibilidade aumenta com o aumento da cadeia do PEG. Menores temperaturas são requeridas para tornar o sistema PEG 600/n-propil benzeno miscível, comparadas às do sistema PEG 200/n-propil benzeno, uma vez que  $\Delta_{\text{mis}} H$  é menor (mas positivo) e  $\Delta_{\text{mis}} S$  é maior para o sistema com PEG 600 em relação ao com PEG 200. Portanto, a temperatura requerida para que  $\Delta_{\text{mis}} G = 0$  é menor para o PEG 600. A mesma consideração explica a completa miscibilidade de todos os PEG com benzeno pois  $\Delta_{\text{mis}} H$  não supera o termo entrópico ( $-T\Delta_{\text{mis}} S$ ) mesmo para o PEG 200.

Na Figura 4.21 está mostrado o gráfico da variação da temperatura crítica para os sistemas contendo etil benzeno e n-propil benzeno em função da massa molecular dos PEG. Observa-se que para os dois solventes as curvas são aproximadamente retas e paralelas. Este comportamento não é seguido para PEG 600/n-propil benzeno, indicando que a temperatura crítica começa a ter uma

dependência mais complexa com a massa molecular do polímero.

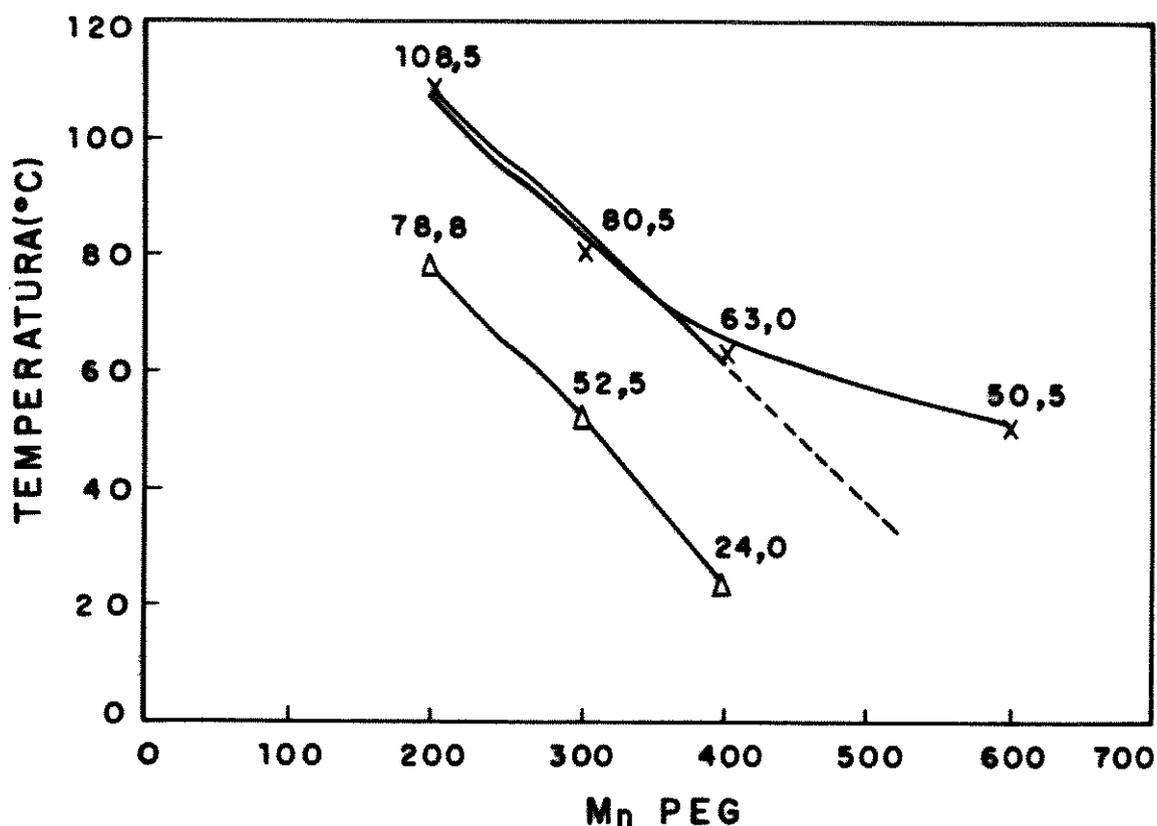


Figura 4.21: Variação da temperatura crítica com a massa molecular dos PEG, para os sistemas com  $\Delta$  etil benzeno e X n-propil benzeno.

Para o mesmo PEG, a temperatura de miscibilidade aumenta com o tamanho da cadeia alifática do solvente aromático. Neste caso, pode-se considerar que o fator entrópico varia pouco de um sistema para outro e o termo entálpico ( $\Delta_{\text{mis}} H$ ) é o principal responsável pelas diferenças observadas.

A temperatura crítica para o sistema PEG 200/ $\phi$ - $(\text{CH}_2)_n\text{H}$  varia linearmente com n, conforme está mostrado na Figura 4.22.

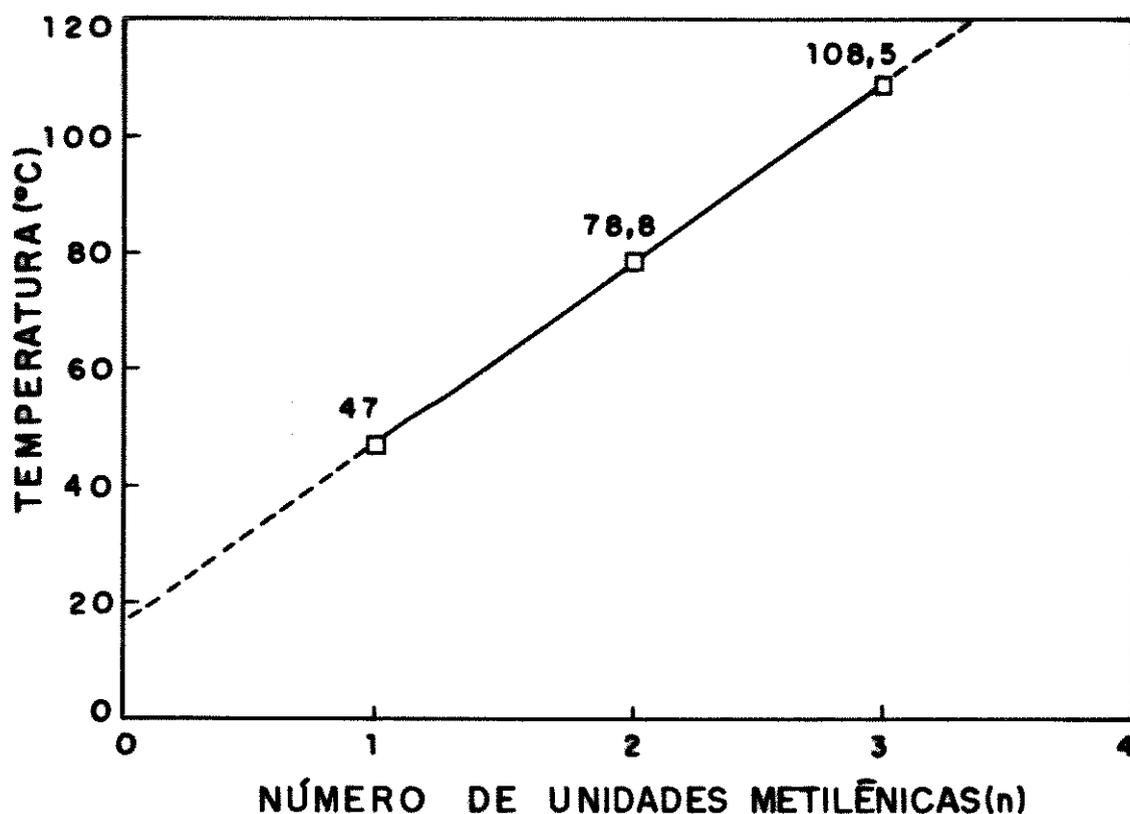


Figura 4.22: Dependência da temperatura crítica em função do número de unidades metilênicas (n) para o sistema PEG 200/ $\phi$ -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H.

Essa dependência reflete uma aditividade em relação ao aumento do número de grupos metilênicos na cadeia alifática do solvente aromático.

A imiscibilidade do sistema PEG/solvente aromático aumenta com o aumento da cadeia alifática do solvente e com o aumento relativo do número de grupos hidroxilas terminais do PEG,

refletindo a fraca interação entre estes segmentos moleculares.

Analisando os diagramas apresentados nas Figuras 4.17-4.20, observa-se que as curvas de miscibilidade estão deslocadas para regiões de pequena concentração do PEG. Na região de elevada concentração deve ocorrer a formação de pontes de hidrogênio intra e intermoleculares entre as moléculas de PEG, reduzindo a repulsão do solvente aromático com os grupos OH do PEG e tornando o sistema miscível.

#### 4.4 Estudos calorimétricos das interações entre PEG e água e solventes orgânicos

Medidas de entalpia e de temperatura de fusão de uma determinada mistura podem fornecer informações sobre o grau de interação das moléculas. Baseando-se neste princípio, inúmeros estudos têm sido realizados para avaliar as interações entre PEG e água [102,103,135]. Estes trabalhos procuram determinar, fundamentalmente, o número de moléculas de água livres (que se solidificam) e o número de moléculas de água de hidratação da cadeia polimérica.

Uma evidência da presença de água livre e água de hidratação foi observada calorimetricamente (as medidas foram realizadas no calorímetro diferencial de varredura DU PONT modelo 1090), a partir do estudo da fusão do PEG com elevada composição de água. Na Figura 4.22 está apresentado o termograma para o PEG 600 contendo  $\approx 70\%$  de água (em massa).

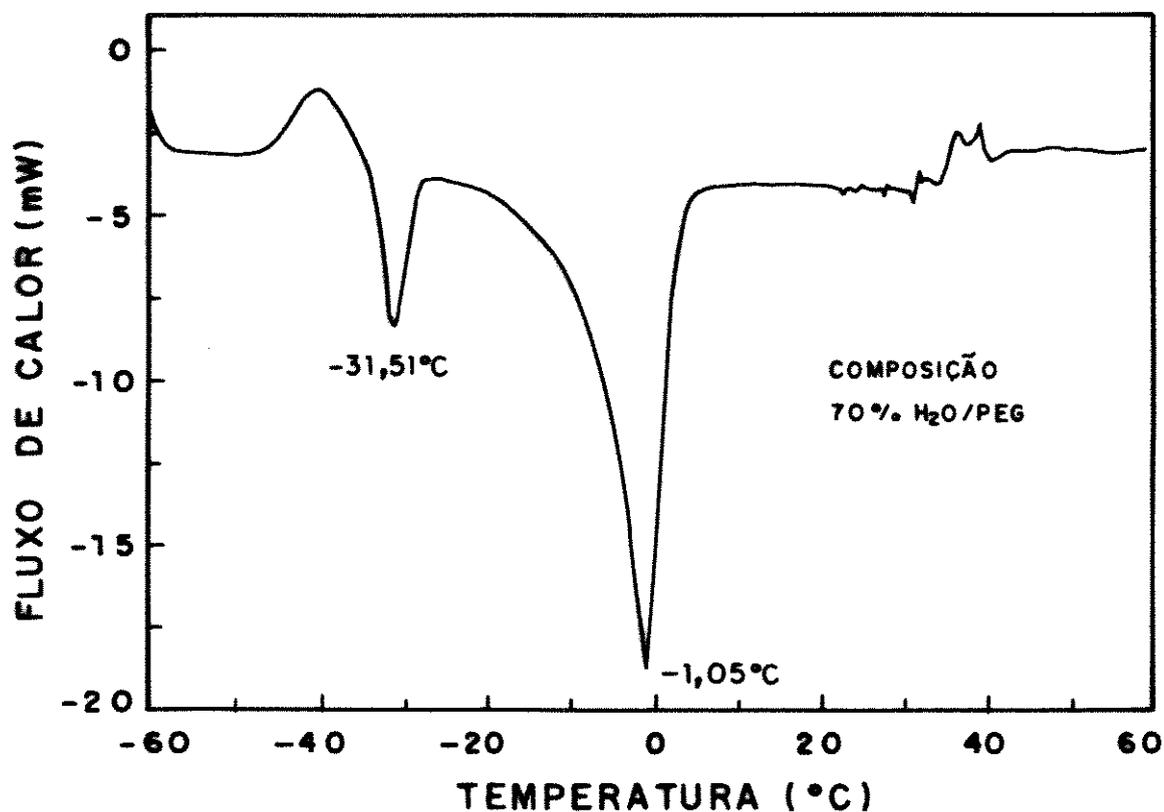


Figura 4.22: Termogramas do PEG 600 contendo  $\approx 70\%$  de água em massa ( $n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{PEG}} = 74$ )

Na composição em que foi obtido o termograma, a estequiometria de hidratação é de 74 moléculas de água por molécula de PEG ( $\approx 5,7$  moléculas de água por unidade  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ ). A quantidade de água no meio é superior à necessária para formar

mono, di ou trihidratos de meros de PEG; em consequência, observa-se que o termograma apresenta dois picos de fusão, endotérmicos, em  $-1,05^{\circ}\text{C}$  e  $-31,51^{\circ}\text{C}$ . O primeiro está associado à fusão água (água livre) contendo pequena fração de PEG 600 e o segundo à do PEG hidratado por um número definido de moléculas de água.

A adição de um determinado soluto a um solvente puro provoca um decréscimo na temperatura de fusão do solvente. Isto se deve à diminuição do potencial químico do solvente no estado líquido em relação ao do sólido, fazendo com que o equilíbrio sólido-líquido seja restabelecido em uma temperatura inferior [128].

A expressão para a diminuição da temperatura de fusão de uma mistura de um polímero com um diluente é [135]:

$$1/T_M - 1/T_M^* = R/\Delta H_m \left( \frac{\bar{V}_u}{\bar{V}_1} \right) [\phi_1 - \chi\phi_1^2]$$

onde:  $T_M$  é a temperatura de fusão da mistura

$T_M^*$  é a temperatura de fusão do polímero puro

$\bar{V}_u$  é o volume molar do polímero

$\bar{V}_1$  é o volume molar do diluente

R é a constante dos gases

$\Delta H_m$  é a entalpia molar de fusão por mol de meros

$\phi_1$  é a fração volumétrica do diluente

$\chi$  é o parâmetro de interação de Flory-Huggins

Essa equação foi utilizada por Hey e Ilett [135] para tratar o abaixamento da temperatura de fusão de PEG 20.000 com D<sub>2</sub>O. Os autores observaram um ajuste razoável da equação usando  $\chi = -0,05$ . Optou-se, neste trabalho, por simplicidade, pelo uso da

equação clássica para o abaixamento da temperatura de fusão de uma substância devido à adição de um diluente:

$$T_M - T_M^* = -k'_p m$$

onde:  $k'_p = \frac{M_n R T_M^*}{\Delta H_f}$  é a constante crioscópica,  $M_n$  é a massa molecular,  $\Delta H_f$  a entalpia molar de fusão do polímero;  $m$  é a molalidade da solução.

O uso desta equação implica que todas as aproximações necessárias para a dedução estão sendo assumidas. A vantagem desta equação é que ela permite relacionar com facilidade o abaixamento da temperatura de fusão dos PEG provocado pela adição de diferentes diluentes (água, tolueno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) com o tamanho da cadeia do polímero. No formalismo, foi adotado que o PEG é o solvente e água, tolueno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  os diluentes, pelo fato de que a quantidade molar de meros do PEG é maior do que dessas substâncias.

A equação anterior pode ser re-escrita como:

$$T_M - T_M^* = -k_p \left( \frac{n_1}{n_p} \right)$$

onde:  $k_p = 10^3 k'_p (M_n)^{-1}$  e  $n_1$  e  $n_p$  são respectivamente os números de moles de diluente e de PEG.

Se o abaixamento da temperatura de fusão dos PEG com os diferentes diluentes seguirem a equação proposta o gráfico de  $T_M$  em função de  $\frac{n_1}{n_p}$  será linear e a constante crioscópica é obtida do coeficiente angular da reta.

Os experimentos de abaixamento da temperatura de fusão foram realizados para os PEG 400, 600 (em composição com água, tolueno e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e 1.000 (com este polímero foi utilizado apenas água porque na temperatura de fusão do PEG 1.000 a perda de massa

dos solventes voláteis é grande).

As análises térmicas foram feitas com velocidade de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . As amostras de PEG 400 e 600, líquidas à temperatura ambiente, foram solidificadas utilizando nitrogênio líquido (a velocidade de resfriamento não foi controlada). Os estudos com PEG 200 não foram realizados pois este polímero forma uma matriz vítrea quando resfriado e passa para o estado líquido por transição vítrea.

Na Figura 4.23 estão apresentados alguns termogramas, referentes à fusão do PEG 600 com diferentes quantidades de água.

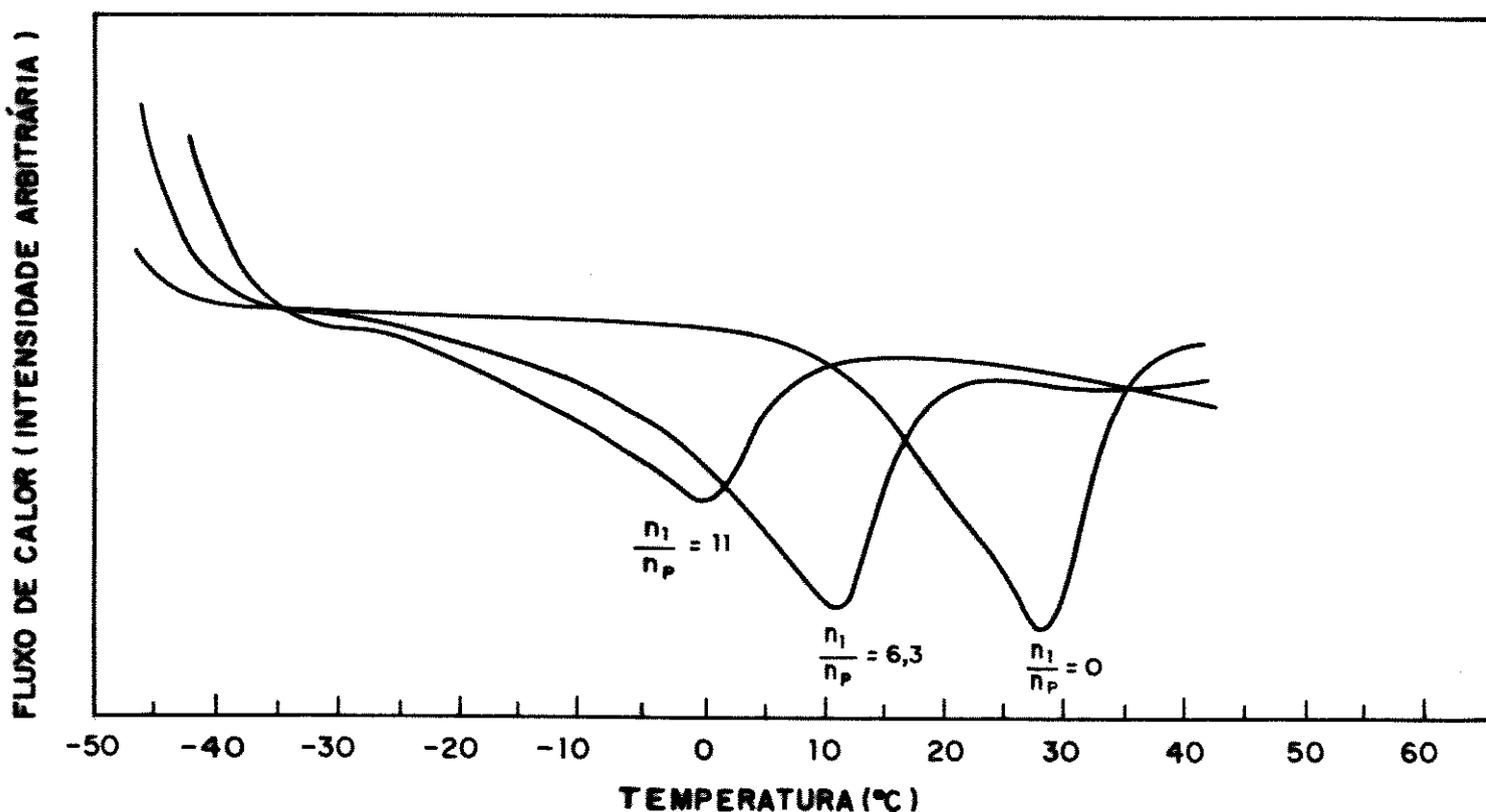


Figura 4.23: Termogramas associados com a fusão do PEG 600 contendo diferentes proporções de água, expressas através do número de moles de: água ( $n_1$ ) e PEG 600 ( $n_P$ ).

Os termogramas obtidos para os PEG com os diluentes, na

faixa de concentração estudada, apresentam apenas um pico endotérmico, indicando que a maior parte das moléculas do solvente devem estar ligadas à estrutura molecular do polímero.

Nas Figuras 4.24 - 4.26 estão apresentados os gráficos referentes às temperaturas de fusão das soluções ( $T_M$ ), medidas no pico do termograma em função da razão molar entre diluente e PEG.

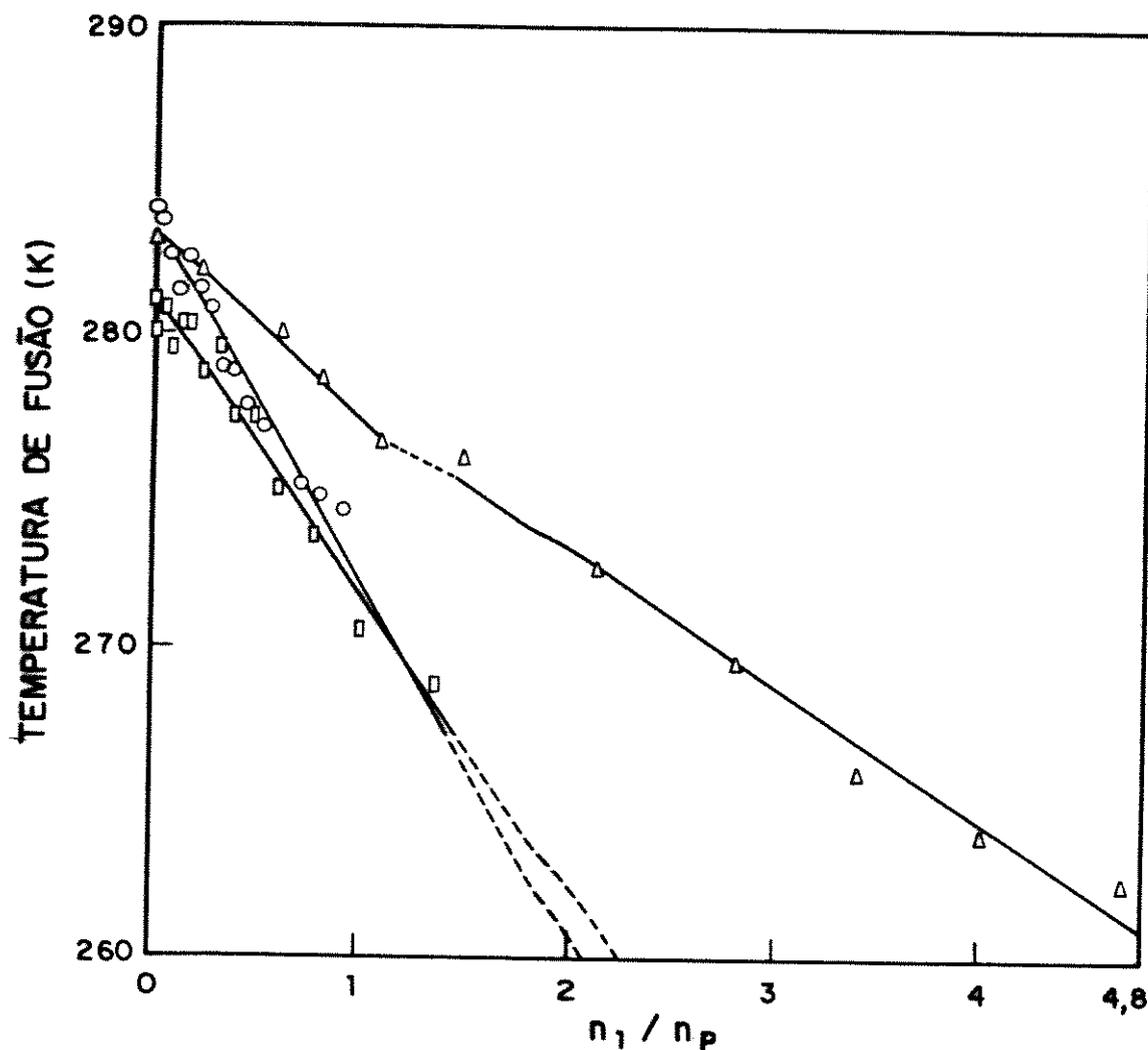


Figura 4.24: Dependência da temperatura de fusão do PEG 400 em função da razão molar entre soluto e PEG, onde:  $\Delta$  H<sub>2</sub>O;  $\square$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; O tolueno.

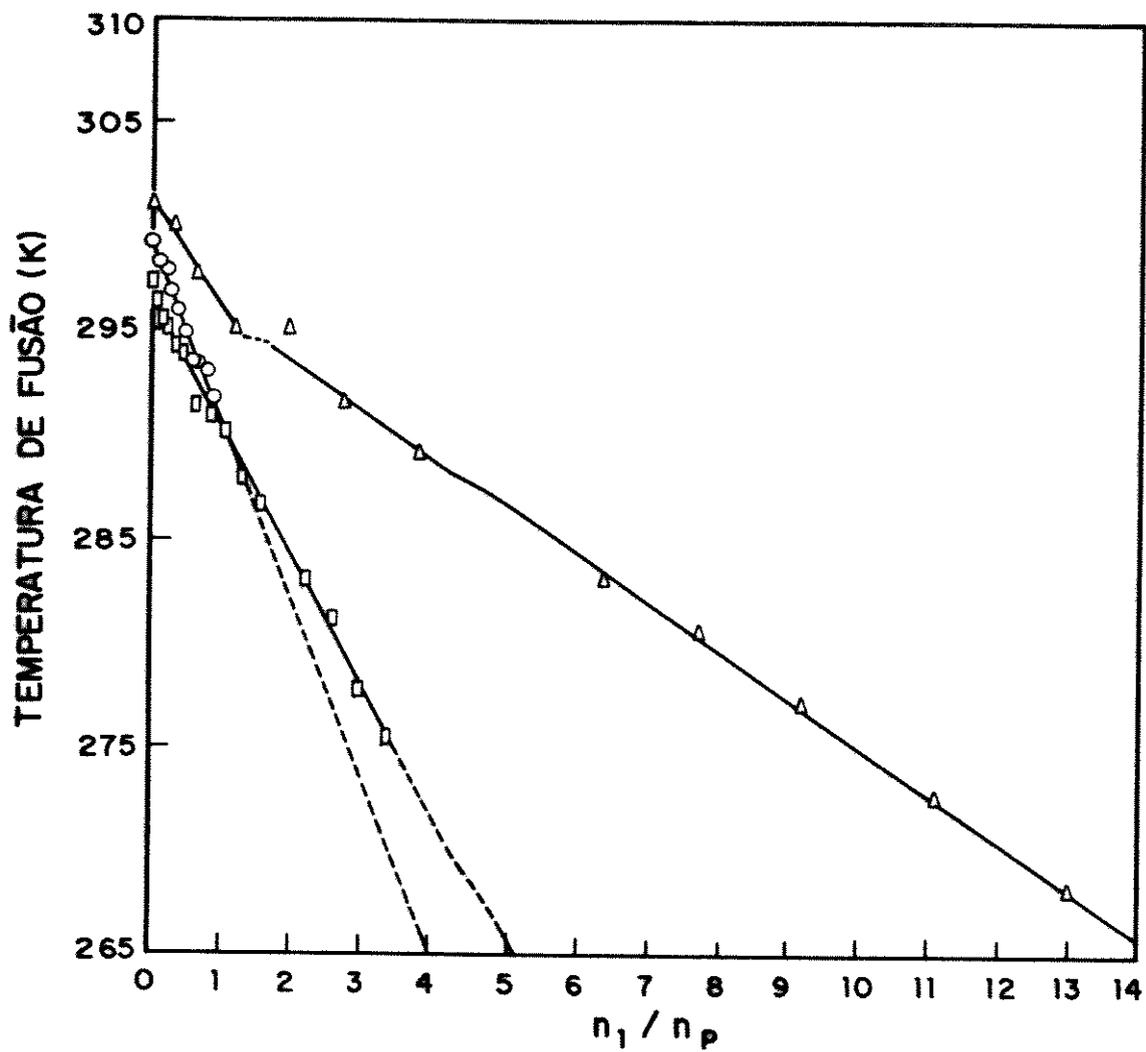


Figura 4.25: Dependência da temperatura de fusão do PEG 600 em função da razão molar entre soluto e PEG, onde:  $\Delta$  H<sub>2</sub>O;  $\square$  CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; O tolueno.

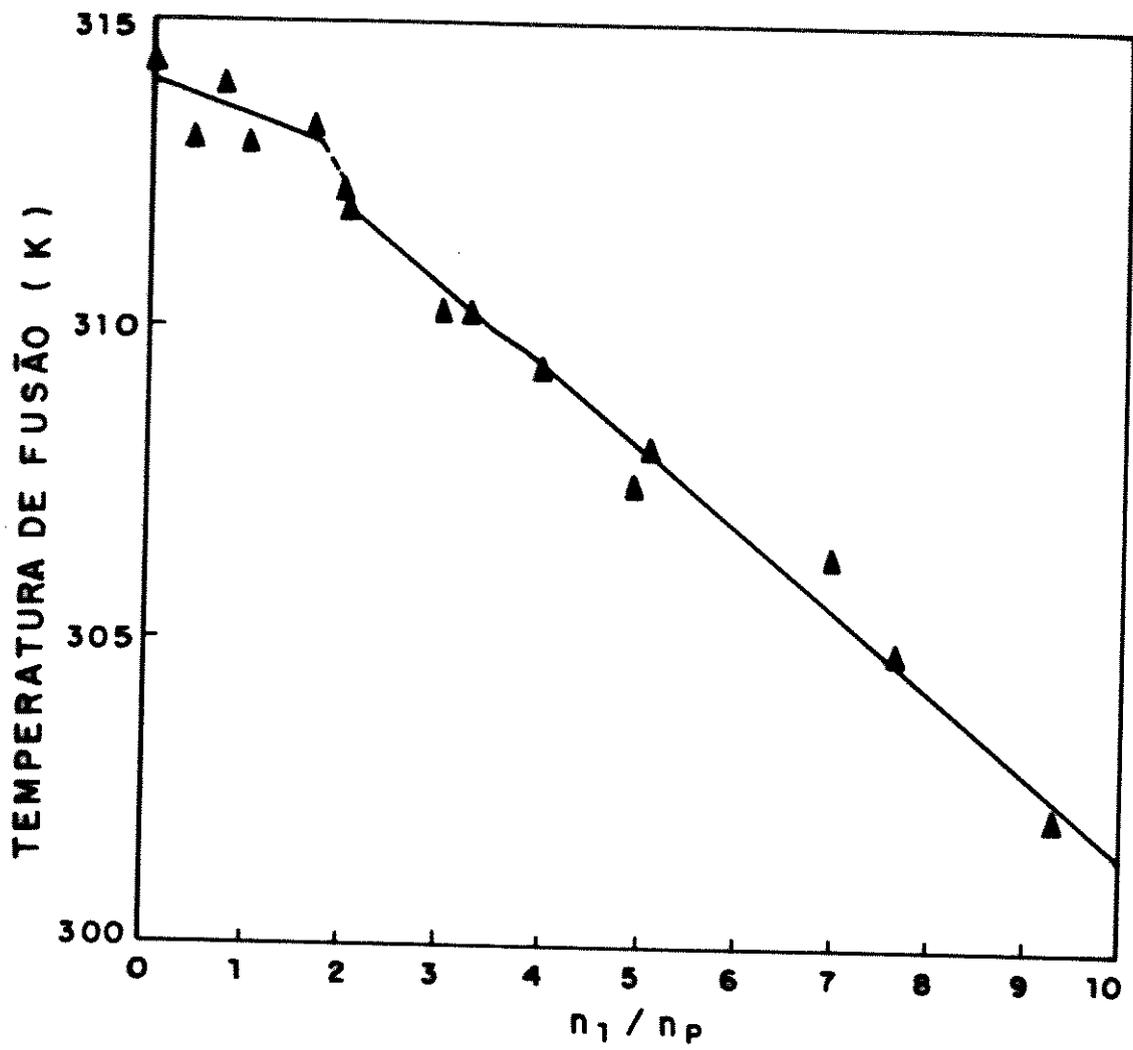


Figura 4.26: Dependência da temperatura de fusão do PEG 1000 com água em função da razão molar entre água e PEG.

A análise dos gráficos apresentados nas Figuras 4.24 - 4.26 mostra que a dependência do abaixamento da temperatura de fusão em relação à razão molar entre soluto e PEG ( $n_1/n_p$ ) é aproximadamente linear em todos os casos. Observa-se que para o sistema PEG/H<sub>2</sub>O existe uma mudança no coeficiente angular quando aquela razão é  $\approx 2$ . A variação dos coeficientes angulares não é acentuada e pode estar dentro do erro experimental, de forma que os resultados não são conclusivos. No entanto, como os PEG possuem em média duas hidroxilas (terminais) por molécula do polímero e as interações das moléculas de água com os grupos OH são mais fortes do que com os meros do polímero, pode-se supor que as moléculas de água se ligam em uma primeira etapa às hidroxilas terminais do PEG, produzindo um abaixamento da temperatura de fusão diferente do associado com a hidratação subsequente das cadeias do PEG. Esta proposição deverá ser verificada a partir de um estudo sistemático a ser realizado.

A natureza diferenciada da interação PEG/H<sub>2</sub>O em relação aos outros diluentes pode ser verificada. Considerando-se um mesmo PEG e uma mesma razão molar entre diluente e polímero, verifica-se que a temperatura necessária para provocar a fusão da solução é maior para o PEG com água do que com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ou tolueno. Isto se deve ao fato de que as moléculas de água tendem a reforçar as interações entre as cadeias do polímero devido à formação de pontes de hidrogênio intermoleculares, enquanto que a inserção de moléculas de tolueno e CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entre as cadeias do PEG provocam um enfraquecimento das interações entre as macromoléculas. Quantitativamente, este resultado pode ser verificado pelos valores de  $k_p$ .

Os valores de  $k_p$  obtidos por regressão linear do coeficiente angular das diferentes curvas estão apresentados na Tabela 4.6. No caso do diluente água as curvas foram divididas em dois segmentos, determinando-se um valor de  $k_p$  para cada um deles.

Tabela 4.6: Valores de  $k_p$  para os PEG com diferentes diluentes.

diluyente/PEG	$k_p$ (K)		
	400	600	1.000
H <sub>2</sub> O/OH, PEG	5,87	5,32	6,97
H <sub>2</sub> O/OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	4,32	2,35	1,27
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	9,43	6,21	
tolueno	11,38	8,36	

Os resultados apresentados nesta Tabela mostram que os valores das constantes crioscópicas tendem a aumentar com a diminuição da massa molecular dos polímeros. Considerando-se a distribuição da massa molecular dos PEG (Tabela 3.5), pode-se estabelecer uma relação entre o abaixamento da temperatura de fusão e o número de meros ( $N_{OE}$ ). O número de moles de meros de PEG ( $n_{OE}$ ) se relaciona com  $n_p$  de acordo com a expressão:

$$n_{OE} = N_{OE} \cdot n_p$$

Substituindo  $n_p$  na equação do abaixamento da temperatura de fusão, obtém-se:

$$T_M - T_M^* = -k_p N_{OE} (n_1/n_{OE})$$

O gráfico de  $T_M$  em função de  $n_1/n_{OE}$  terá como coeficiente angular  $-k_p N_{OE}$ . Pode-se, então, definir uma constante crioscópica média associada com os meros do PEG ( $k_{OE}$ ), como:

$$k_{OE} \equiv k_p N_{OE}$$

Os resultados obtidos para  $k_{OE}$  estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7: Valores de  $k_{OE}$  para os PEG com vários diluentes.

diluyente/PEG	$k_{OE}$ (K)		
	400	600	1.000
H <sub>2</sub> O	36,76	30,55	29,21
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	80,16	80,73	
tolueno	96,73	108,68	

Os resultados apresentados nesta Tabela mostram que os valores de  $k_{OE}$  para o mesmo diluyente são próximos para os PEG de diferentes massas moleculares. As diferenças observadas podem estar associadas ao fato de que a largura da curva de distribuição das massas moleculares aumenta com o tamanho do polímero (Figura 3.3) e o valor de  $N_{OE}$  torna-se menos definido. No entanto, também podem estar associadas à imprecisão na determinação de  $T_M$ , pois a faixa de temperatura de fusão é larga.

Pode-se concluir que quando o diluente se interpõe entre as cadeias do PEG interagindo com os meros do polímero, o efeito local, que contribui para a diminuição da temperatura de fusão da mistura, é o mesmo independente da massa molecular do polímero.

As diferenças observadas nos valores de  $k_{OE}$  para os diferentes diluentes se devem à natureza diferenciada das forças de interação polímero/diluente.

Quando uma molécula do diluente se interpõe entre as cadeias do PEG, o efeito local da interação mero/diluente, que leva ao abaixamento da temperatura de fusão, é em torno de 3 e 2,5 vezes maior, respectivamente, para o tolueno e  $CH_2Cl_2$ , em relação à  $H_2O$ .

Os estudos de abaixamento da temperatura de fusão foram realizados para os PEG onde o número médio de meros variou de 9 (PEG 400) a 22 (PEG 1.000). Observou-se que nestes PEG o efeito provocado pela solvatação dos meros no abaixamento da temperatura de fusão independe do tamanho da cadeia do polímero. Tecnicamente é complicado verificar se este comportamento é extensivo para os PEG de elevada massa molecular.

#### 4.5 Conclusões

Este trabalho se propôs a estudar algumas propriedades físico-químicas de uma série de PEG com água e com solventes orgânicos, visando esclarecer alguns aspectos das interações específicas e da estequiometria da solvatação. Deste estudo conclui-se que:

A determinação das massas moleculares dos PEG ( $M_n \leq 1.000$ ) foi realizada por osmometria de pressão de vapor mostrando uma boa reprodutibilidade dos resultados e concordância com os valores nominais indicados pelos fabricantes.

A formação estequiométrica do mono-hidrato dos meros do PEG pode ser observada pelo estudo da interconversão ácido-base do alaranjado de acridina dissolvido no polímero, mostrando que o mecanismo de hidratação envolve a formação de sucessivas camadas de solvatação.

O volume molar de soluções aquosas de PEG são menores que a soma dos volumes dos componentes puros. A máxima contração do volume da solução ocorre na estequiometria  $1 \text{ H}_2\text{O} / 2 \text{ (OCH}_2\text{CH}_2\text{)}$ , independente da massa molecular do PEG. A magnitude da contração aumenta com a massa molecular, podendo atingir o valor máximo de  $1,7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  para um polímero com número de meros infinito.

A magnitude da contração de volume em um sistema PEG/benzeno é menor que no sistema PEG/ $\text{H}_2\text{O}$  e a estequiometria no ponto de máxima contração é de 1 molécula de benzeno para cada quatro meros do polímero. Estes resultados indicam a existência de estequiometrias bem definidas de solvatação.

Dissoluções de PEG em água são acompanhadas pela liberação de energia e contração de volume. As curvas de entalpia e volume de excesso apresentam o mesmo perfil. No caso de misturas com benzeno o processo também é contrativo, porém endotérmico, confirmando desta forma, a existência de interações específicas entre diluente e meros.

Os PEG de massas moleculares pequenas apresentam diagramas de fase líquido-líquido com substâncias do tipo n-álquil benzeno. A solubilidade de tais sistemas diminui com o aumento da cadeia alifática da substância aromática e do número relativo de hidroxilas terminais do polímero. Este resultado pode ser interpretado qualitativamente a partir de considerações sobre a entalpia e entropia de mistura.

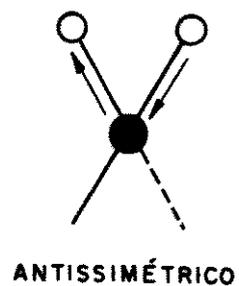
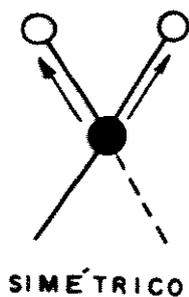
A presença de diluentes como água e solventes orgânicos provocam a diminuição da temperatura de fusão do sistema em relação à do polímero puro. Na faixa de composição e de massa molecular do polímero estudados o abaixamento da temperatura segue a termodinâmica clássica para a propriedade coligativa de soluções diluídas. A constante crioscópica média associada com o efeito provocado por um mesmo diluente nos meros é praticamente independente da massa molecular do PEG. No entanto, a constante crioscópica para o sistema mero/H<sub>2</sub>O é  $\approx 3$  vezes menor do que para o sistema mero/solvente orgânico, devido à natureza diferenciada das interações.

## APÊNDICES

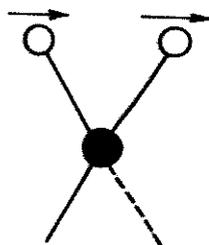
# APÊNDICE I

## Modos vibracionais do grupo metileno [136]

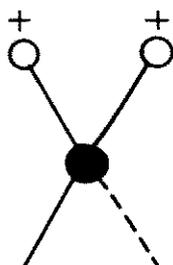
### 1. "Stretching"



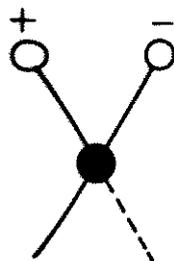
### 2. "Rocking":



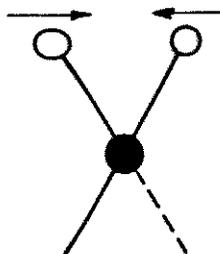
### 3. "Wagging":



4. "Twisting":



5. "Scissoring":



## APÊNDICE II

### Determinação da massa molecular através da osmometria de pressão de vapor [137]

A termodinâmica relaciona o abaixamento da pressão de vapor de uma solução, em relação ao solvente puro, com a diferença de temperatura através da equação de Clapeyron. Esta diferença de temperatura  $\Delta T(r)$  é proporcional à diferença de resistência elétrica ( $r$ ) entre os dois termistores do osmômetro. Se toda a entalpia de vaporização produzisse a variação de temperatura observada, então uma equação análoga à de Van't Hoff para a osmometria de membranas poderia ser utilizada. No entanto, este não é o caso do osmômetro de pressão de vapor, uma vez que parte do calor é perdido por condução dos condutores metálicos dos termistores. Entretanto, é possível combinar todas as constantes e fatores de proporcionalidade envolvidos na medida da osmometria através de uma constante de calibração  $k$ :

$$k = (\Delta T(r) / m_{\text{ref}})_{\circ} \quad (1)$$

onde:  $m_{\text{ref}}$  é a molalidade de uma solução contendo um soluto-referência com massa molecular conhecida e o sub-índice ( $\circ$ ) indica que  $k$  é obtido da extrapolação quando a solução está infinitamente diluída.

A constante de calibração também pode ser obtida do gráfico de  $\Delta T(r)$  em função da molalidade, para uma solução diluída, a partir do coeficiente angular ( $\theta_{\text{ref}}$ ) da reta de  $\Delta T(r)$  em função de  $m_{\text{ref}}$ :

$$\theta_{\text{ref}} = \Delta T(r) / m_{\text{ref}} \approx k \quad (2)$$

Das medidas da osmometria de pressão de vapor de soluções diluídas do polímero (de massa molecular ( $M_n$ ) desconhecida) no mesmo solvente, pode se construir o gráfico de  $\Delta T(r)$  em função de  $C_{\text{pol}}$ , onde  $C_{\text{pol}}$  é dado em gramas do polímero/kg do solvente. A partir da reta obtida pode-se determinar o coeficiente angular:

$$\theta_{\text{pol}} = \Delta T(r) / C_{\text{pol}} \quad (3)$$

Definindo  $m_{\text{pol}}$  como a molalidade da solução do polímero, obtém-se a relação:

$$m_{\text{pol}} = C_{\text{pol}} / M_n$$

e, portanto:

$$\theta_{\text{pol}} = \Delta T(r) / (m_{\text{pol}} M_n) \quad (4)$$

A constante de calibração independe do soluto quando a solução está infinitamente diluída, assim pode-se escrever que:

$$k \approx \Delta T(r) / m_{\text{pol}}$$

e, portanto:

$$\theta_{\text{pol}} M_n \approx k \quad (5)$$

Igualando as equações (2) e (5) (para a referência e para o polímero), obtém-se a expressão desejada:

$$M_n = \theta_{\text{ref}} / \theta_{\text{pol}} \quad (6)$$

Esta equação foi utilizada no Capítulo 3 para o cálculo da massa molecular dos polímeros.

## A P Ê N D I C E III

### Volume parcial molar [128]

Suponha que uma solução, a temperatura  $T$  e pressão  $P$  constantes, é preparada pela mistura de  $n_1, n_2, \dots, n_R$  moles das substâncias 1, 2, ..., R. Seja  $\bar{V}_1^*, \bar{V}_2^*, \dots, \bar{V}_R^*$  os volumes molares das substâncias 1, 2, ..., R, a  $T$  e  $P$  constantes, e  $V^*$  a soma dos volumes dos componentes antes de serem misturados. Desta forma:

$$V^* = n_1 \bar{V}_1^* + n_2 \bar{V}_2^* + \dots + n_R \bar{V}_R^* = \sum_i n_i \bar{V}_i^* \quad (1)$$

Após a mistura dos componentes o volume da solução  $V$  normalmente é diferente de  $V^*$ , devido ao fato de que as interações intermoleculares na solução são diferentes daquelas nos componentes puros. O volume da solução pode ser escrito a partir das variáveis  $T, P, n_1, \dots, n_R$ :

Como:  $V = f(T, P, n_1, \dots, n_R)$ , pode-se escrever a diferencial de  $V$ :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{T, P, n_{i \neq 1}} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial V}{\partial n_R}\right)_{T, P, n_{i \neq R}} dn_R \quad (2)$$

Pode-se agora definir o volume parcial molar do componente  $J$  na solução, como:

$$\bar{V}_J \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_J}\right)_{T, P, n_{i \neq J}} \quad (3)$$

A partir desta definição pode-se reescrever a equação diferencial total de forma condensada:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad (4)$$

Se forem mantidos T, P e  $X_i$  fixos, então o volume da solução, que é uma propriedade extensiva, será proporcional apenas ao número de moles n na solução, onde  $n = \sum_i n_i$ .

A equação para V tem a seguinte forma:

$$V = n f(T, P, X_1, X_2, \dots) \quad (5)$$

Quando T, P,  $X_1, \dots, X_R$  são fixos, a diferencial de V será:

$$dV = f(T, P, X_1, X_2, \dots) dn \quad (6)$$

Comparando-se esta equação com a equação diferencial total de V (4), quando T e P são constantes, obtém-se:

$$dV = \sum_i \bar{V}_i dn_i \quad \text{a T e P constantes} \quad (7)$$

$$\text{Como } n_i = X_i n \quad (8)$$

Diferenciando esta expressão obtém-se:

$$dn_i = X_i dn + n dX_i \quad (9)$$

e para  $X_i$  constante:

$$dn_i = X_i dn \quad (10)$$

Portanto:

$$dV = \sum_i X_i \bar{V}_i dn, \quad \text{a } T, P \text{ e } X_i \text{ constantes} \quad (11)$$

Comparando as expressões (6) e (11), obtém-se:

$$f = \sum_i X_i \bar{V}_i, \text{ então}$$

$$V = n \sum_i X_i \bar{V}_i \quad (12)$$

e:

$$V = \sum_i n_i \bar{V}_i \quad (13)$$

A diferença entre o volume da solução em relação ao volume dos componentes puros que irão compor a solução é:

$$\Delta_{\text{mis}} V = V - V^* = \sum_i n_i (\bar{V}_i - \bar{V}_i^*) \quad (14)$$

Considerando-se uma mistura binária, por exemplo de PEG e um solvente (S), obtém-se:

$$\Delta_{\text{mis}} V = n_{\text{PEG}} (\bar{V}_{\text{PEG}} - \bar{V}_{\text{PEG}}^*) + n_{\text{S}} (\bar{V}_{\text{S}} - \bar{V}_{\text{S}}^*) \quad (15)$$

Dividindo os dois lados da equação (15) por n obtém-se:

$$\Delta_{\text{mis}} V/n = X_{\text{PEG}} (\bar{V}_{\text{PEG}} - \bar{V}_{\text{PEG}}^*) + X_{\text{S}} (\bar{V}_{\text{S}} - \bar{V}_{\text{S}}^*) \quad (16)$$

Esta equação foi utilizada no Capítulo 4.2 para estudar o volume de excesso de PEG com água e benzeno.

## A P Ê N D I C E IV

Determinação dos valores experimentais de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  a partir das medidas das densidades das soluções

Este apêndice tem por objetivo demonstrar como foram determinados os valores de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  para misturas de PEG com os solventes (S). O seguinte procedimento foi seguido:

(1) Foram determinados os valores de  $\bar{V}_{\text{PEG}}^*$  e  $\bar{V}_{\text{S}}^*$  por picnometria a 25°C de PEG e S puros.

(2) Foram medidas as densidades de soluções de PEG + S ( $\rho_s$ ), preparadas por adições sucessivas de S em uma quantidade fixa de PEG, para soluções onde  $X_{\text{PEG}} > 0,5$  e adições de PEG em uma quantidade fixa de S para soluções onde  $X_{\text{PEG}} < 0,5$ .

(3) Para uma determinada composição contendo  $n_{\text{PEG}}$  moles de PEG e  $n_s$  moles de S, determinou-se os seguintes valores:

$$(i) n = n_{\text{PEG}} + n_s$$

$$(ii) V^* = n_{\text{PEG}} \bar{V}_{\text{PEG}}^* + n_s \bar{V}_{\text{S}}^*$$

(iii)  $V = m_s / \rho_s = (n_{\text{PEG}} M_{\text{PEG}} + n_s M_s) / \rho_s$ , onde:  $m_s$  é a massa da solução;  $M_{\text{PEG}}$  e  $M_s$  são as massas moleculares de PEG e S, respectivamente.

$$(iv) X_{\text{PEG}} = n_{\text{PEG}} / (n_{\text{PEG}} + n_s)$$

(4)  $\Delta_{mis} v$  é obtido utilizando a equação 14 do apêndice III:

$$\Delta_{mis} V = V - V^*$$

$$(5) \Delta_{mis} V/n = (V - V^*) / (n_{PEG} + n_s)$$

A partir destes cálculos, construiu-se os gráficos de  $\Delta_{mis} v/n$  em função de  $X_{PEG}$ .

## A P Ê N D I C E V

Determinação dos volumes parciais molares de uma mistura binária pelo método da reta tangente [128]

Para ilustrar este método vamos considerar o gráfico de  $\Delta_{\text{mis}} V/n$  em função da fração molar de etanol ( $X_{\text{EtOH}}$ ), para soluções de água-etanol, a  $20^{\circ}\text{C}$  e 1 atm, que está apresentado na Figura IV.1.

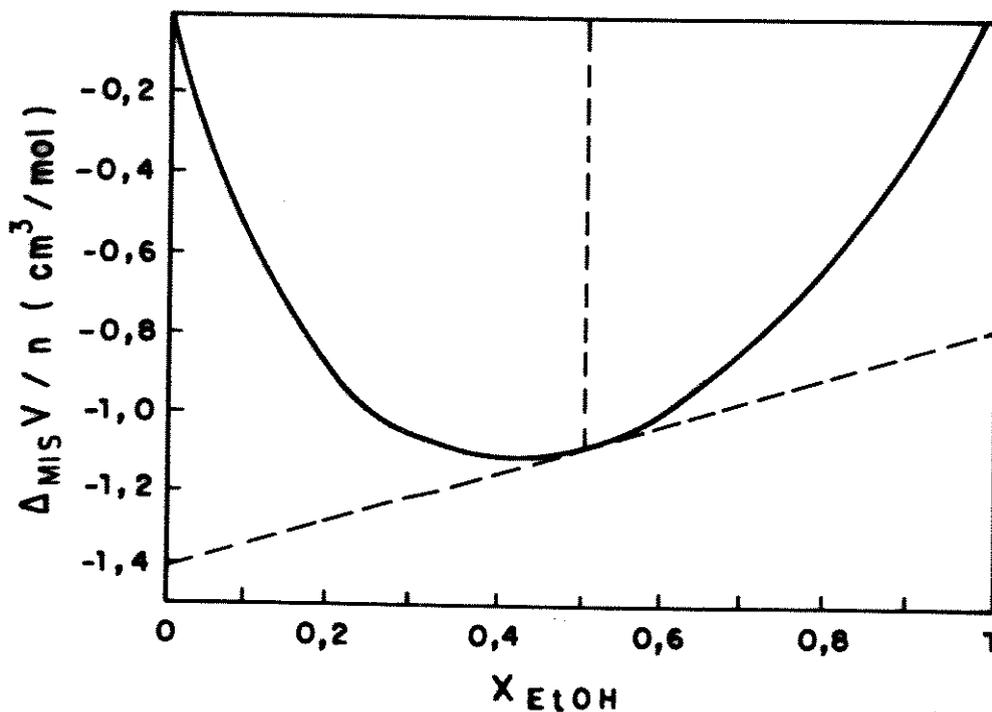


Figura IV.1: Diagrama referente ao volume de excesso em função da fração molar para solução de água e etanol a  $20^{\circ}\text{C}$  [134].

Sabendo que  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^* = 18,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$  e  $\bar{V}_{\text{EtOH}}^* = 58,4 \text{ cm}^3/\text{mol}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  e 1 atm, suponha que se deseja conhecer  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$  e  $\bar{V}_{\text{EtOH}}$  nessas condições, quando  $X_{\text{H}_2\text{O}} = X_{\text{EtOH}} = 0,5$ . Para tanto, traça-se a reta

tangente à curva no ponto referente a  $X = 0,5$  e determina-se o intercepto com os eixos verticais (quando  $X_{\text{EtOH}} = 0$  ou  $X_{\text{EtOH}} = 1$ ).

Quando  $X_{\text{EtOH}} = 0$  ( $X_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ ), o intercepto com o eixo Y

vale  $-1,39 \text{ cm}^3/\text{mol}$  e  $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}^* = 18,05 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Utilizando-se a equação

(16) do Apêndice III, obtém-se:

$$\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 18,05 - 1,39 = 16,66 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$\bar{V}_{\text{EtOH}}$  (para  $X_{\text{EtOH}} = 0,5$ ) pode ser determinado pelo intercepto da reta tangente no ponto, com o eixo vertical (quando  $X_{\text{EtOH}} = 1$ ); como neste caso  $X_{\text{H}_2\text{O}} = 0$  e  $\bar{V}_{\text{EtOH}}^* = 58,3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , então:

$$\bar{V}_{\text{EtOH}} = 57,6 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

B I B L I O G R A F I A

- [1] Bailey, F.E.; Koleske, J.V., "Poly(ethylene oxide)", *Academic Press, Inc.*, N.Y., 1976.
- [2] Powell III, G.M., "Handbook of water - Soluble Gums and Resins" - *Polyethylene Glycol*", ed. Davidson, R.L., Mc-Graw Hill Book Co., N.Y., 1980.
- [3] Izgu, E.; Acarturk, F., Investigation of the structure - diffusion rate relationship of the active ingredients of suppositories using rectal membrane. *Acta Pharm. Technol.* 1986, 32, 33 (C.A: 104: 213137c).
- [4] Habbib, F.S.; Attia, M.A.; El-Shanawany, S.M., In vitro study of physostigmine salicylate and pilocarpine hydrochloride release from different gel formulation. *Pharmazie* 1986, 41, 124 (C.A: 104: 213131w).
- [5] Zalipsky, S.; Gilon, C.; Zilkha, A., Attachment of drugs to polyethylene glycols, *Eur. Polym. J.* 1983, 19, 1177.
- [6] Nouh, A.T.I.; Ramadan, E.M.; Abdel-Gawad, A.H., Formulation of azapropazone suppositories and examination of its effects on the gastrointestinal tract of rabbits, *Bull. Pharm. Sci., Assiut. Univ.* 1986, 9, 71 (C.A:106: 161495h).
- [7] Jedras, Z., One-compartment gastro-intestinal therapeutic system for chlorpromazine hydrochloride, *Acta Pharm. Jugosl.* 1987, 37, 149 (C.A: 107: 46217g).
- [8] Dupinay, P.; Bauer, M., Filling of gelatin capsules and drug release from a paste medium, *Bull. Tech./Gattefosse Rep.* 1986, 79, 27 (C.A: 108: 26865j).

- [9] Graham, N.B., Hydrogels for useful therapy, Spec. Publ. R. Soc. Chem. 1991, 87, 79 (C.A: 114: R253893j).
- [10] Kimoto, H.; Kodama, Y.; Togow, Y.; Okuno, Y; Mirikawa, N.; Takeyma, M., Pharmacokinetic study on clonazepam suppository in healthy adults, *Yakuzaigaku* 1991, 51, 153 (C.A: 116: 46157y).
- [11] Tishina, I. F., Experimental evaluation of the prolonged-release properties of polyethylene glycol for eye drops, *Nauch. Tr. VNII Farmatsii* 1983, 21, 131 (C.A: 102: 67323a).
- [12] Feouch, M.I.; Ramadan, E.M., Effects of different polymers on the physico-chemical properties and stability of formulated chloraphenicol eye drops, *Mansoura J. Pharm. Sci.* 1990, 6, 69 (C.A: 114: 192436p).
- [13] Bezdetko, P. A., Effect of Polyethylene oxide-3.000 on intraocular pressure and ocular hemodynamics of rabbits, *Kriobiol. Kriomed.* 1981, 9, 70 (C.A: 96: 62959k).
- [14] Yokouchi, M.; Nishiya, H., The characterization of cosmetic ingredients by NMR, *J. SCCJ* 1976, 10, 49 (C.A:89: 65130z).
- [15] Nishiyama, S.; Komatsu, H.; Tanaka, M., A study of skin hidration with W/O type cream (11), *J. SCCJ* 1983, 17, 116 (C.A: 100: 197643z).
- [16] Mazalov, V.K.; Pushkar, N.S.; Koslova, V.F.; Grigorashenko, A.I.; Guchok, V.M.; Shved, V.B., Effect of polyethylene

- oxides on traumatic brain, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. B: Geol., Kim. Biol. Nauki* 1985, 11, 67 (C.A: 104: 15066r).
- [17] Punnomen, R.; Viinamaki, O., Polyethylene glycol 4000 in the prevention of peritoneal adhesion, *Fertil. Steril.* 1982, 38, 491 (C.A: 98: 11439z).
- [18] Greenwald, R.A., Treatment of inflammatory arthritis with oxygen radical scavengers, *J. Free radicals Biol. Med.* 1986, 2, 367.
- [19] Funakoshi, Y.; Agishi, T.; Honda, H.; Yamagata, K.; Teraoka, S; Ota, K., Normothermic whole body rinse-out by using pyridoxilated hemoglobin-polyethylene glycol conjugated solution as rinsing fluid, *Jinko Zoki* 1988, 17, 725 (C.A: 110: 44781z).
- [20] Sohara, Y.; Muraoka, R.; Hori, M., Effect of stabilized hemoglobin on systemic and pulmonary circulation, *Jinko Zoki* 1988, 17, 712 (C.A: 110:28943y).
- [21] Dellacherie, E.; Vigneron, C., Hemoglobin-based artificial blood: New polymeric derivatives of hemoglobin with low oxygen affinity, *Int. J. Artif. Organs.* 1991, 14, 28 (C.A: 114: 192538y).
- [22] Lucchesi, B.R., The effect of superoxide dismutase on myocardial infarction size in the canine heart. Reduction by polyethylene glycol conjugated enzyme but not native enzyme. *Ensho* 1989, 9, 457 (C.A: 69695d).

- [23] Topochieva, I.N., Molecular biological problems in the creation of drugs and study of the mechanism of their action, *Pharmaceutical Chem. J.* 1989, **23**, 187.
- [24] Zalyubovskaya, N.P.; Kiselev, R.I., Preservation of tissue culture cells by deep freezing, *Vopr. Virusol.* 1975, **6**, 734 (C.A: 84: 119277v).
- [25] Pushkar, M.S.; Medvedeva, G.G.; Tsutsaeva, A.A.; Itkin, Y.A.; Kalugin, Y.V.; Moisev, V.A.; Grek, A.M.; Marakova, V.M.; Markovskii, A.L., Mechanism of the effect of low temperatures and cryophylatic agents on immune proteins, *Visn. akad. ukk RSR* 1975, **5**, 38 (C.A: 83: 91670w).
- [26] Polyakova, A.I.; Tsutsaeva, A.A.; Itkin, Y.A., Estimation of the intactness of leukocytes during low-temperature ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) preservation under protection of poly(ethylene oxide), *Tsitol. Genet.* 1974, **8**, 211 (C.A: 81:117898n).
- [27] Ingham, K.C., Precipitation of proteins with polyethylene glycol, *Methods Enzymol.* 1990, **182**, 301.
- [28] Mc Pherson, A., Crystallization of proteins from Polyethylene glycol, *J. Biol. Chem.* 1976, **251**, 6300.
- [29] Koranyi, L.; Gergely, A.; Peterfy, F.; Halmos, T., Application of polyethylene glycol to radioimmunological methods, *Kiserl. Ovostud.* 1975, **27**, 517 (C.A: 84: 71140r).
- [30] Katnik, I.; Podgoviska, M.; Dobryczycka, W., Polyethylene glycol enzyme immuno assay for screening anti-haptoglobin monoclonal antibodies, *J. immunolo. Methods* 1987, **102**,

- [31] Laurent, T.C.; Preston, B.N.; Carlsson, B., Conformation transition of polynucleotides in polymer media, *Eur. J. Biochem.* 1974, **43**, 231.
- [32] Evdokimov, Y. M.; Salyanov, V.I.; Varshoviskii, Y.M., Compact form of DNA solution III. Effect of the ion composition of the solution on the compactation of double-stranded DNA in the presence of polyethylene glycol, *Mol. Biol.* 1975, **9**, 563.
- [33] Evdokimov, Y.M.; Skuridin, S.G.; Dembo, A.T.; Shtykova, E.V.; Kadykov, V.A.; Varsharvskii, Y.M., Connection between conformational nonuniformity of structure of double-stranded DNA and high optical activity of its compact form, *Mol. Biol.* 1979, **13**, 853.
- [34] Ahkong, Q. F.; Fisher, D.; Tampion, W.; Lucy, J.A., Mechanism of cell fusion, *Nature* 1975, **253**, 194.
- [35] Cervinka, M., Fusion of somatic cells in vitro, *Cesk. Fysiol.* 1980, **29**, 403 (C.A: 94: 794716).
- [36] Kraehling, H., Discrimination of two fusogenic properties of aqueous polyethylene glycol solutions, *Z. Naturforsch; C: Biosci.* 1981, **36**, 593 (C.A: 95: 162997u).
- [37] Fisher, D.; Goodall, A.H., Membrane fusion by viruses and chemical agents, *Tech. Life Sci.: Physiol.* 1982, P1/1 P(115), 36 (C.A: 98: 49957c).

- [38] Ochiai, K.; Ikeda, T., Effect of polyethylene glycol molecular weight and concentration on hybridization of mouse myeloma and spleen cells, *IRCS Med. Sci.* 1985, **13**; 322 (C.A: 103: 103011a).
- [39] Herrmann, A.; Arnold, K.; Pratsch, L., The effect of osmotic pressure of aqueous PEG solution on red blood cells, *Biosci.Rep.* 1985, **5**, 689 (C.A: 103: 212165c).
- [40] Ahkong, Q.F.; Desmazes, J.P.; Georgescauld, D.; Lucy, J.A., Moviments of fluorescent probes in the mechanism of cell fusion induced by polyethylene glycol, *J. Cell. Sci.* 1987, **88**, 389.
- [41] Hoekstra, D.; Rupert, L.A.M.; Engberts, J.B.F.N.; Hoff, H.; Klappe, K.; Navick, S. L., On the role of hydrophobic interactions in membrane fusion effects of (poly ethylene glycol), *Stud. Biophys.* 1988, **127**, 105 (C.A: 110: 149889u).
- [42] Gawrisch, K.; Arnold, K., Mechanism of Polyethylene glycol-induced cell fusion, *Wiss. Z. -Karl Marx- Univ. Leipzig, math-naturwiss. Reihe* 1989, **38**, 539 (C.A: 113: 110969g).
- [43] Raudino, A.; Biancardi, P., Polymer mediated electrostatic interactions between charged lipid assemblies and electrolyte solutions: a tentative model of the polylethylene glycol-induced cell fusion, *J. Theor. Biol.* 1991, **149**, 1.
- [44] Burgess, S.W.; Mc Intosh, T.J.; Lentz, B.R., Modulation of poly (ethylene glycol)-induced fusion by membrane

hydration: importance of interbilayer separation  
*Biochemistry* 1992, **31**, 2653.

- [45] Morgan, C. G.; Thomas, E.W.; Yianni, Y., The use of fluorescence energy transfer to distinguish between poly (ethylene glycol)-induced aggregation and fusion of phospholipid vesicles, *Biochim. Biophys. Acta* 1983, **728**, 356.
- [46] Blow, A.M.J.; Botham, G.M.; Fisher, D.; Goodal, A.H.; Tilcock, C.P.S.; Lucy, J.A., Water and calcium ions in cell fusion induced by poly (ethylene glycol) *FEBS Letters* 1978, **94**, 305.
- [47] Fuks, B.V.; Sidorovich, I.G.; Ignat'eva G.A., Hybridomas and monoclonal antibodies, *Zhurnal Vses. Khim. Ob-va Im. Mendeleeva* 1982, **27**, 49.
- [48] Tilcock, C.P.S.; Fisher, D., Interaction of phospholipid membranes with poly (ethylene glycol)s, *Biochim. Biophys. Acta* 1979, **577**, 53.
- [49] Mac Donald, R.I., Membrane fusion due to dehydration by polyethylene glycol, Dextran or sucrose, *Biochemistry* 1985, **24**, 4058.
- [50] Kodama, M.; Tsuchiya, S.; Nakayama, K.; Takaichi, Y.; Sakiyama, M.; Akiyoshi, K.; Tanaka, K.; Sunamoto, J., Thermal characterization of polyethylene glycol (PEG)-derivative induced vesicle fusion as revealed by high sensitivity differential scanning calorimetry, *Thermochim. Acta* 1990, **163**, 81.

- [51] Arnold, K.; Herrmann, A.; Pratsch, L.; Gawrischi, K., The dielectric properties of aqueous solutions of poly (ethylene glycol) and their influence on membrane structure, *Biochim. Biophys. Acta* 1985, **815**, 515.
- [52] Tashiro, T., Bacteria adsorptive polymers. Removal of bacteria, *Kagaku to Kogyo* 1990, **43**, 1273 (C.A: 113: 217489c).
- [53] Konoshima, H., Aceleration of germination of *ranunculus* seeds with polyethyleneglycol, *Nogyo Oyobi Engei* 1985, **60**, 1183 (C.A: 103: 208783k).
- [54] Southwick, K.L.; Lamb, N.; Storey, R.; Mansfield, D.H., Effects of ethephon and its decomposition products on germination of rice and watergrass, *Corp. Sci.* 1986, **26**, 761 (C.A: 105: 74332t).
- [55] Alvarado, A.D.; Bradford, K.J.; Hewitt, J.D., Osmotic priming of tomato seeds: effects on germination field emergence, seeding growth, and fruit yield, *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* 1987, **112**, 427 (C.A: 107: 2597b).
- [56] Pill, W. G.; Finch-Savage, W.E., Effects of combining priming and plant growth regulator treatment on the sincronization of carrot seed gemination, *Ann. App. Biol.* 1988, **113**, 383.
- [57] Emmerich, W. E.; Hardegree, S.P., Polyethyleneglycol solution contact effects on seed germination, *Agron. J.* 1990, **82**, 1103.

- [58] Ambrose, W. R., Application of freeze-drying to archeological wood, *Adv. Chem. Ser.* 1990, 225, 235 (C.A: 112: 138238w).
- [59] Haafors, B., The role of the wasa in the development of the polyethylene glycol preservation method, *Adv. Chem. Ser.* 1990, 225, 195 (C.A: 138237v).
- [60] Sawada, M., Conservation of water logged wood, *Mokuzai Kogyo* 1990, 45, 173 (C.A: 113: 39446b).
- [61] Inaba, Y., Competitive adsorption of PEO and gelatin on silver iodide grains, *Photogr. Sci. Eng.* 1974, 18, 138 (C.A: 139444t).
- [62] Lyando, V. A.; Khismatullina, R. S., Mechanism of sensitization by polyethylene glycol 2. Silver chlorobromide emulsion, *Zh. Nauchn. Prikl. Fotogr. Kinematogr.* 1987, 32, 172 (C.A: 107: 49344g).
- [63] Bonino, F.; Ottaviani, M.; Scrosati, B.; Pistoia, G., Electrode kinetics in poly (ethylene oxide) - based electrolytes. *J. Power Sources* 1987, 20, 333.
- [64] Novak, P.; Inganas, O.; Bjorklund, R., Cycling behavior of the polypyrrole-polyethylene oxide composite electrode, *J. Power Sources* 1987, 21, 17.
- [65] Lusk, M.A.; Lund, J.A.; Chaklader, A.C.D.; Burbank, M.; Fife, A.A; Lee, S.; Taylor, B.; Vrba, J., The fabrication of a ceramic super conducting wire, *Supercond. Sci.*

- Technol.* 1988, 1, 137 (C.A: 110: 49461e).
- [66] Kawamura, J.; Kiguchi, M.; Imanura, H., Dimensional stabilization of coniferous LVL by PEG and coating, *Mokuzai Kogyo* 1987, 42, 462 (C.A: 108: 39866k).
- [67] Hastings, C. R.; Aue, W.A., Novel polymer-deactivated adsorbents as supports in gas-liquid chromatography, *J. Chromaogr.* 1974, 89, 369.
- [68] Silvis, P.H.; Walsh, J.W.; Shelow D.M., Applications of bonded carbowax capillary GC columns, *Am. Lab. (Fairfield, Conn.)* 1987, 19, 41, 42, 44, 46, 47 (C.A: 107: 16966h).
- [69] Gillis, K.A.; Leasure, C.S, An evaluation of wide-bore GC capillary columns for analysis of off gassed compounds of various polarity and volatility, *J. Chromatogr. Sci.*, 1988, 26, 95.
- [70] Elyassini, J.; Nguyen, Q.T.; Nell, J., Preparation and study of poly (vinyl alcohol)-poly (ethylene glycol) blend films in dehydration of ethanol by pervaporation, *Synth. Polym. Membr., Proc. Microsymp. Macromol.*, 29th 1986, 507 (C.A: 107: 116572v).
- [71] Chow, T.S., Miscible blends and block copolymers. Crystallization, Melting and Interactions, *Macromolecules* 1990, 23, 333.
- [72] Venugopal, G.; Krause, S.; Vnek, G.E., Modification of polymer blend morphology using electric fields, *J. Polym.*

*Sci., part c: Polym. Lett.* 1989, **27**, 497.

- [73] Ha, C.S.; Choi, H.Y.; Cho, W.J., Synthesis of nylon 6-g-poly (ethylene glycol) copolymer and its compatibilizing effect in nylon 6/poly (ethylene glycol) blends, *Polym. Bull.* 1991, **25**, 185.
- [74] Jo, W.H.; Kwon, I.H., Equation of state theory for melting point depression in miscible polymer blends, *Macromolecules* 1991, **24**, 3368.
- [75] Usui, H.; Lodama, M.; Sano, Y., Drag reduction with heterogeneous polymer injection into a turbulent pipeflow, *Technol. Rep. Yamaguchi Univ.* 1987, **4**, 51 (C.A: 108: 134185w).
- [76] Krivorot'ko, O.D.; Pilipenko, Y.A.; Atanov, G.A., Effect of polymer additives on the effectiveness of the hydropulse method for rock crushing, *UGOL'* 1988, **12**, 14 (C.A: 110: 136509v).
- [77] (Boletim informativo da BASF) Technical information TI/P 2571 January 1988 - PLURIOL E TYPES - BASF.
- [78] Masuko, M., Rheology of water-based lubricants relating to their lubricity, *JUNKATSU* 1987, **32**, 593 (C.A: 108: 8523s).
- [79] Nicholas, M.E.; Pitkanen, D.E.; Lavine, C.F.; Zook, J.D.; Hogen, G.P., Electrical properties of iron oxide-polyethylene glycol humidity-sensitive elements, *J. Appl. Phys.* 1976, **47**, 2191.

- [80] Sadaoku, Y.; Sakai, Y., Humidity sensor using laminated film with lithium-doped hydrophilic polymer and hydrophobic polymer, *J. Mat. Sci. Lett.* 1986, **5**, 772 (C.A: 105: 99639m).
- [81] Kjellander, R.; Florin, E., Water structure and changes in thermal stability of the system poly (ethylene oxide)-water, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1981, **77**, 2053.
- [82] Lebovka, N.L.; Ovcharenko, F.D.; Mank, V.V., Features of hydration of polyethylene oxides according to proton magnetic resonance data, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 1983, **268**, 123.
- [83] Matsuura, H.; Fukuhara, K., Conformational analysis of poly (oxyethylene) in aqueous solution as a hydrophilic moiety of nonionic surfactants, *J. Mol. Struct.* 1985, **126**, 251.
- [84] Matsuura, H.; Fukuhara, K., Vibrational spectroscopic studies of conformation of poly (oxyethylene). II. Conformation - spectrum correlations, *J. Polymer Sci., Pt.B, Polym. Phys.* 1986, **24**, 1383.
- [85] Miyazawa, T.; Fukushima, K.; Ideguchi, Y., Molecular vibrations and structure of high polymers. III. Polarized infrared spectra, normal vibrations, and helical conformation of polyethylene glycol, *J. Chem. Phys.* 1962, **37**, 2764.
- [86] Yoshihara, T.; Tadokoro, H.; Murahashi, S., Normal vibrations of the polymer molecules of helical conformation. IV. Polyethylene oxide and polyethylene-d<sub>4</sub>

- oxide, *J. Chem. Phys.* 1964, **41**, 2902.
- [87] Semenovich, G.M.; Lipatov, Y.S.; Dubrovina, L.V., Influence of molecular weight distribution on the IR spectra of polyethylene glycols, *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1986, **28**, 460.
- [88] Liu, K.J.; Parsons, J.L., Solvent effects on the preferred conformation of poly (ethylene glycols), *Macromolecules*, 1969, **2**, 529.
- [89] Bjöling, M.; Karlström, G.; Linse, P., Conformational adaptation of poly (ethylene oxide). A <sup>13</sup>C NMR study, *J. Phys. Chem.* 1991, **95**, 6706.
- [90] Brown, W.; Stilbs, P., On the solution conformation of poly (ethylene oxide). An FT- pulsed field gradient NMR self-diffusion study, *Polymer* 1982, **23**, 1780.
- [91] Shimomura, M.; Tanabe, Y.; Watanabe, Y.; Kobayashi, M., Vibrational spectroscopic study on poly (ethylene oxide) crystals, *Polymer* 1990, **31**, 1411.
- [92] Tadokoro H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S., Structural studies on polyethers  $[-\text{CH}_2\text{O}-]_n$ . II. Molecular structure of poly (ethylene oxide), *Makromol. Chem.* 1964, **73**, 109.
- [93] Matsuura, H.; Miyazawa, T., Intrachain force field and normal vibrations of polyethylene glycol, *Bull. Chem. Soc. Japan* 1968, **41**, 1798.
- [94] Matsuura, H.; Miyazawa, T., Young's modulus of polyethylene

glycol, *J. Polymer Sci., Pt. B*, 1969, 7, 65.

- [95] Yang, R.; Yang, X.R.; Evans, D.F.; Hendrickson, W.A.; Baker, J., Scanning tunneling microscopy images of poly (ethylene oxide) polymers: Evidence for helical and superhelical structures, *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 6123.
- [96] Connor, T.M.; McLauchlan, K.A., High resolution nuclear resonance studies of the chain conformation of polyethylene oxide, *J. Phys. Chem.* 1964, 69, 1888.
- [97] Matsuzaki, K.; Ito, H., Conformational analysis of poly (ethylene oxide) and model compounds by nuclear magnetic resonance spectroscopy, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1974, 12, 2507.
- [98] Kuroda, Y.; Kubo, M.,  $\text{CH}_2$  rocking vibrations and the structure of polyethylene glycols, *J. Polym. Sci.* 1959, 36, 453.
- [99] Kuroda, Y.; Kubo, M.,  $\text{CH}_2$  rocking vibrations of polyethylene glycols, *J. Polym. Sci.* 1957, 26, 323.
- [100] Schreine, L. J.; Miljkovic, L.; Peemoeller, H., A determination of hydration water stoichiometry in aqueous PEG 400 solutions, *Polymer Comm.* 1991, 32, 105.
- [101] Benko, B.; Buljan, V.; Vuk-Pavlovic, S., Concentration - dependent proton magnetic cross relaxation in aqueous polyoxyethylene solutions, *J. Phys. Chem.* 1980, 84, 913.
- [102] Graham, N.B.; Zulfiqar, M.; Nwachuku, N.E.; Rashid, A.,

Interaction of poly (ethylene oxyde) with solvents: 4. Interactions of water with poly (ethylene oxyde) crosslinked hydrogels, *Polymer* 1990, **31**, 909.

- [103] Hey, M.J.; Ilet, S.M.; Mortimer, M.; Oates, G., Water in poly (ethylene oxyde): differential scanning. Resonance experiments, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1990, **86**, 2673.
- [104] Kingman, N.G.; Rosemberg, A.; Bastos, M.; Wadsö, I., Heat capacity of poly (ethylene glycol) - water mixtures: poly (ethylene glycol) - water interactions, *Thermochim. Acta* 1990, **169**, 339.
- [105] Maron, S.H.; Filisko, F.E., Heats of solution and dilution for polyethylene oxyde in several solvents, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1972, **6**, 79.
- [106] Koenig, J.L.; Angood, A.C., Raman spectra of poly(ethylene glycols) in solution, *J. Polym. Sci. A2* 1970, **8**, 1787.
- [107] Bogdanov, B.; Mihailov, M., Structure and structural transformations of the systems of water and polyoxyethylene, *J. Macromol. Sci.-Phys.* 1986, **25**, 89.
- [108] Dust, J. M.; Fang, Z.; Harris, M., Proton NMR characterization of poly (ethylene glycols) and derivatives, *Macromolecules* 1990, **23**, 3742.
- [109] Loccufier, J.; Van Bos, M.; Schacht, E., Convenient method for the analysis of primary and secondary hydroxyl end groups in polyethers, *Polymer Bull.* 1991, **27**, 201.

- [110] Selig, W., Microdetermination of hydroxyl group in polymers using phosgene, *Mikrochim. Acta* 1972, **5**, 612.
- [111] Paraiva, C.M., Comparative study of the determination of the average molecular weight of polyglycols by acetylation and pthalation, *Quim. Anal.* 1977, **31**, 229.
- [112] Siano, D.B.; Bock, J., A microemulsion method for polymer molecular weight determination, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1982, **20**, 151.
- [113] Cole, S.C.; Nielsen, E.; Olson, W.P.; Groves, M.J.; Basset, J.B. Poly (ethylene glycol) molecular weight by laser nephelometry, *Anal. Chem.* 1986, **58**, 256.
- [114] Mathias, L.J.; Moore, D.R., A simple, inexpensive molecular weight measurement for water-soluble polymers using microemulsions, *J. Chem. Educ.* 1985, **62**, 545.
- [115] Kim, C.S.Y.; Dodge, A. L.; Laum S.F.; Kawajaki, A., Determination of hydroxyl concentrations in prepolymers from the infrared absorption band of THF-associated hydroxyl groups, *Anal. Chem.* 1982, **54**, 232.
- [116] Murugaiah, V.; Synovec, R.E., Molecular weight sensing of polyethylene glycols by flow injection analysis and refractive index gradient detection, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **246**, 241.
- [117] Flory, P.J., "Principles of polymer chemistry", Cornell University Press, N.Y., 1953, p. 337.

- [118] Perrin, D.D.; Armarego, W.L.F., "Purification of laboratory chemicals", 3rd Edition, Pergamon Press, N Y., 1988.
- [119] Sabadini, E.; Bariccatti, R.A.; Pessine, F.B.T.; Atvars, T.D.Z., Determinação de água em solventes orgânicos por método espectrofotométrico; aceito para publicação na revista Química Nova.
- [120] Pearse, A.G.E., "Histochemistry - Theoretical and applied", vol.1, 4<sup>th</sup> Edition, Churchill Livingstone, London, 1980, p.354.
- [121] Zanker, V., Über den nachweis definierter reversibler assoziante (reversible polymerisate) des acridinoorange durch absorptions - und fluoreszenze messungen in wäßriger lösung, *Z. Physik Chem.* 1952, 199, 225.
- [122] Yamaoka, K.; Shimadzu, M., Film dichroism. VI. Linearly - polarized absorption spectra of neutral and divalent 3,6 diamino acridine dyes in the stretched poly (vinyl alcohol) film, *Bull. Chem. Soc. Japan* 1983, 56, 55.
- [123] Kasha, M.; Rawls, H.R.; El-Bayoumi, A., The exciton model in molecular spectroscopy, *Pure Appl. Chem.* 1965, 11, 371.
- [124] Safarik, L.; Stránsky, Z., Titrimetric analysis in organic solvents, "Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry", vol.22, Elsevier Publishers, Amsterdam, 1986, p.59.
- [125] Maconnachie, A.; Vasudevan, P.; Allen, G., Molecular

dynamics of poly (ethylene oxide) in concentrated solutions, *Polymer* 1978, 19, 33.

- [126] Lepori, L.; Molica, V., Volumetric properties of dilute aqueous solutions of poly (ethylene glycols), *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1978, 16, 1123.
- [127] Molyneaux, P. "Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior", vol 1, CRC Press, Boca Raton, 5th. edition, 1987, p.57.
- [128] Levine, I.N., "Physical-chemistry", Mc Graw Hill, N.Y., 3th. edition, 1988.
- [129] Lakhanpal, M.L.; Chaturvedi, L.K.; Sharma, S.C., Evaluation of heat of mixing of a substance in a mixed solvent from heat of mixing data on binary solutions, *Indian J. Chem.* 1975, 13, 129.
- [130] Lakhanpal, M.L.; Chaturvedi, L.K.; Tripta, P. Sharma, S.C., Thermochemical studies on ternary systems: Part I: Enthalpies of mixing of polyoxyethylene glycols in aqueous dioxane and ethyl alcohol, *Indian J. Chem.* 1976, 14, 645.
- [131] Lakhanpal, M.L.; Sharma, S.C.; Krishan, B.; Parashar, R.N., Enthalpies of mixing of polyoxyethylene glycols in benzene, carbon tetrachloride, methyl alcohol and ethyl alcohol, *Indian J. Chem.* 1976, 14, 642.
- [132] Cox, L.H.; Cretcher, L.H., The influence of temperature on the reciprocal solubility of mono-alkyl ethers of ethylene glycol an water, *J. Am. Chem. Soc.* 1926, 48, 451.

- [133] Malcolm, G.N.; Rowlinson, J.S., The thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol and dioxane, *Trans. Faraday Soc.* 1957, 53, 921.
- [134] Casassa, E.F., Thermodynamics of polymer solutions, *J. Polym. Sci., Symposium* 1976, 54, 53.
- [135] Hey, M.J.; Ilett, S.M., Poly (ethylene oxide) hydration studied by differential scanning calorimetry, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 3671.
- [136] Nakanishi, K.; Solomon, P.H., "Infrared absorption spectroscopy", Holden-Day, Inc., San Francisco, 2<sup>nd</sup> Edition, 1977, p. 12.
- [137] Collins, E.A.; Bares, J.; Billmeyer, F.W., "Experiments in polymer science", J Wiley e Sons, N.Y., 1973, p.131.