

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO - QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

TERMODINÂMICA DA PARTIÇÃO DO
POLI (ÓXIDO DE PROPILENO) EM SISTEMAS
BIFÁSICOS AQUOSOS / ORGÂNICOS

ALUNA: ALETÉIA GARCIA ANSELMO

ORIENTADOR: PROFESSOR DR. WATSON LOH

CAMPINAS
OUTUBRO DE 2006

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

Anselmo, Aletéia Garcia.
An82t Termodinâmica da partição do poli (óxido de propileno) em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos / Aletéia Garcia Anselmo. --
Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Watson Loh.

Dissertação - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Termodinâmica. 2. Calorimetria. 3. Poli (óxido de propileno). I. Loh, Watson. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Thermodynamics of partitioning of poly (propylene oxide) in aqueous / organic biphasic systems

Palavras-chaves em inglês: Thermodynamics, Calorimetry, Poly (propylene oxide)

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Watson Loh (orientador), Maria Isabel Felisberti, Omar Abdel, Monein Aboul El Seoud, Celso Aparecido Bertran, Edvaldo Sabadini, Maria Elisabete Darbello Zaniquelli

Data de defesa: 03/10/2006

BANCA EXAMINADORA

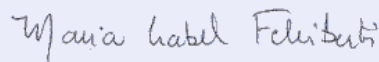
Prof. Dr. Watson Loh (Orientador)



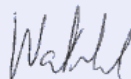
Prof. Dr. Omar Abdel Monein Abou El Seoud (IQ-USP-SP)



Profa. Dra. Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP)



Este exemplar corresponde à redação final da
Dissertação de Mestrado defendida pela aluna **ALETÉIA
GARCIA ANSELMO**, aprovada pela Comissão
Julgadora em 03 de outubro de 2006.



Prof. Dr. Watson Loh

(Presidente da Banca)

Dedico esta conquista com muito amor:
Aos meus pais, Marina Garcia e João Batista Anselmo, pela dedicação
infinita e amor incondicional,
Aos meus irmãos José Márcio e Eduardo que são parte da minha vida,
Ao meu noivo Fernando pela paciência e carinho.

*De tudo, ficaram três coisas:
A certeza de que estamos sempre recomeçando...
A certeza de que precisamos continuar...
A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar...
Portanto devemos fazer da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro... (Fernando Pessoa)*

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais, Marina e João, pelo apoio e incentivo nas minhas escolhas e pelos esforços ilimitados para a minha formação pessoal e profissional.

- Ao Professor Dr. Watson Loh, pelo apoio, orientação, ensinamentos e incentivo durante toda a realização deste trabalho.

- Ao meu noivo, Fernando, pelo apoio, incentivo e companheirismo.

- A Priscilla, pela amizade, dedicação e prontidão em me ajudar na realização dos experimentos.

- Em especial a todos os meus amigos de laboratório e professores por todos os momentos alegres e difíceis compartilhados e também pela grande amizade constituída e sedimentada durante a realização deste trabalho.

- Aos funcionários do Instituto de Química pelos serviços prestados.

- Ao CNPq e a Fapesp pelo auxílio financeiro.

- E também a todos meus amigos e amigas de graduação, pelo agradável convívio e grande amizade.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Mestrado em Química:

Título: Termodinâmica da Partição do Poli (óxido de propileno) em Sistemas Líquidos Bifásicos Aquosos / Orgânicos.

Período: agosto 2004-2006.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Instituição: Instituto de Química, UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Graduação:

Bacharelado em Química, com atribuições tecnológicas.

Período: março de 2000 a agosto de 2004.

Instituição: UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Iniciação Científica:

Estudo Calorimétrico do Comportamento de Agregação de Copolímeros Bloco em Solução Aquosa

Período: março de 2002 a agosto de 2005.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Instituição: Instituto de Química, UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP.

Participação em Congressos:

Anselmo, A. G.; Loh, W.

“*Thermodynamics of polymer partitioning in aqueous / organic biphasic systems*”.

In: 2nd International Symposium on Calorimetry and Chemical Thermodynamics, Aguas de São Pedro, SP, Abril de 2006.

Anselmo, A.G.; Sassonia, R. C.; Loh, W.; Sabadini, E.

“*Estudo da termodinâmica de partição de polímeros hidrofílicos em sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos*”.

In: 8^o CLAFQO, Conferência Latino Americana de Físico Química Orgânica, Florianópolis, SC, Outubro de 2005.

Anselmo, A. G.; Sassonia, R. C.; Loh, W.

“Estudo da termodinâmica de partição de polímeros em sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos”.

In: 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Caldas, MG.

Anselmo, A. G.; Silva, R. C.; Loh, W.; Olofsson, G.

“Estudo da formação de agregados em soluções aquosas de copolímeros- bloco através de Calorimetria Diferencial de Varredura de Alta Sensibilidade”.

In: 26^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2003, Poços de Caldas, MG.

Trabalho submetido à publicação:

Anselmo, A. G.; Sassonia, R. C.; Loh, W.; *“Thermodynamics of the partitioning of poly (propylene oxide) between aqueous and chlorinated organic phases compared to poly (ethylene oxide) and others hydrophilic polymers”* Journal of Physical Organic Chemistry.

TERMODINÂMICA DA PARTIÇÃO DO POLI (ÓXIDO DE PROPILENO) EM SISTEMAS BIFÁSICOS AQUOSOS / ORGÂNICOS

Neste trabalho estudou-se a partição do poli (óxido de propileno), PPO, poli (N - isopropilacrilamida), PNIPAM, poli (N-vinil-2- pirrolidona), PVP, e poli (óxido de etileno), PEO em sistemas líquidos bifásicos, entre as fases aquosa e orgânica (CHCl_3 , CH_2Cl_2 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$). Os resultados obtidos indicaram que a partição do PPO, polímero hidrofóbico, é preferencial para as fases orgânicas em todos os sistemas bifásicos estudados, enquanto que para os polímeros hidrofílicos, tais como, o PVP e PNIPAM, a partição ocorre preferencialmente para a fase aquosa. As entalpias de transferência, da fase aquosa para a fase orgânica para estes polímeros, foram determinadas através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica e revelaram que para todos os sistemas estudados o processo de transferência é endotérmico. Isto sugere que a solvatação dos polímeros pela fase aquosa é mais energética que quando comparada com a solvatação dos polímeros pela fase orgânica, e que, portanto, para o PPO, o processo de transferência é entropicamente dirigido. Spitzer e colaboradores observaram resultados similares para a partição do poli (óxido de etileno), PEO, em sistemas bifásicos contendo CHCl_3 e CH_2Cl_2 , (Spitzer et al.; J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 12448). Em comparação com o PEO, os valores de entalpia de transferência obtidos para o PPO são mais positivos, o mesmo pode ser observado para o coeficiente de partição. A partição do PPO pode ser explicada em termos de efeito hidrofóbico, o qual propõe a liberação das moléculas de água que estariam solvatando o polímero quando este é transferido para a fase orgânica.

THERMODYNAMICS OF PARTITIONING OF POLY (PROPYLENE OXIDE) IN AQUEOUS / ORGANIC BIPHASIC SYSTEMS

In this work the partitioning of poly (propylene oxide), PPO, poly (N-isopropylacrylamide), PNIPAM, poly (vinyl pyrrolidone), PVP and poly (ethylene oxide), PEO between aqueous and organic phases (CHCl_3 , CH_2Cl_2 and $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) was investigated. The results reveal that for all biphasic systems the partitioning of PPO, a hydrophobic polymer, to organic phase is predominant, while for PVP and PNIPAM, hydrophilic polymers, partitioning is always preferential towards the aqueous phase. The enthalpies of transfer for these polymers from aqueous to organic phases were calorimetrically determined and revealed an endothermic process for all the systems investigated, suggesting that solvation of polymers in aqueous phase is more energetic than organic phase and, therefore, the process of transfer must be entropically driven for PPO. Spitzer and coworkers observed similar results for the partitioning of PEO in biphasic systems containing CHCl_3 and CH_2Cl_2 , (Spitzer et al.; J. Phys. Chem. B **2002**, 106, 12448). In comparison with PEO, the enthalpies of transfer of PPO are more positive, the same being observed for the partition coefficients. These data indicate that partitioning of PPO can be explained within the framework of the hydrophobic effect, whereby water molecules that were originally solvating the polymer are released when this is transferred to the organic phase.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Polímero, massa molar nominal, procedência e estado físico a 25°C.....	19
Tabela 2: Valores de $\Delta_t H$ para o PEO de diferentes massas molares a 25°C entre as fases aquosa e orgânica constituída de clorofórmio obtidos por diferentes técnicas.....	38
Tabela 3: Valores de $\Delta_t H$ para a transferência de álcoois da fase aquosa para a fase orgânica (n-octano) , a 25°C obtidos através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica, através da técnica de calorimetria de mistura e calorimetria de solução utilizando para isso os K correspondentes.....	39
Tabela 4: Valores de solubilidade para o PEO 3350 g mol ⁻¹ em clorofórmio, diclorometano e clorobenzeno a 25°C.....	42
Tabela 5: Quantidade de água presente em excesso na fase orgânica e após a partição do PPO.....	58

APÊNDICE B

Tabela B1: Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO PVP e PNIPAM.....	70
Tabela B2: Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO, PVP e PNIPAM.....	72
Tabela B3: Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO, PVP e PNIPAM.....	74

LISTA DE TABELAS

APÊNDICE C

Tabela C1: Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.....	76
Tabela C2: Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.....	78
Tabela C3: Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.....	79

APÊNDICE D

Tabela D1: Valores da contribuição entrópica de transferência, $T\Delta_t S$, do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, nos sistemas bifásicos estudados para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.....	80
--	-----------

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do PEO, PPO, PVP e PNIPAM.....	3
Figura 2: Diagrama esquemático da liberação das moléculas de água (que estariam solvatando uma cadeia polimérica na fase aquosa quando o polímero foi transferido para a fase orgânica).....	9
Figura 3: Diagrama esquemático do equipamento VP-ITC, com detalhamento da cela e seringa.....	25
Figura 4: Registro de um experimento realizado no VP-ITC. Este experimento foi feito adicionando-se um volume de 3 μ L de uma solução de fase aquosa contendo PPO 1000 no sistema bifásico constituído de água / clorobenzeno na cela calorimétrica.....	26
Figura 5: Esquema experimental de um experimento no VP-ITC: injeção de uma alíquota de fase aquosa contendo uma quantidade extra de polímero diretamente na fase orgânica para onde o mesmo particiona.....	27
Figura 6: Valores da variação de energia livre de transferência para o PEO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.....	41
Figura 7: Valores da variação de energia livre de transferência para o PPO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno	45
Figura 8: Valores da energia livre de transferência, $\Delta_t G$, da fase aquosa para a fase orgânica, no sistema bifásico contendo água/ clorofórmio com os seguintes polímeros (■) PPO e (□) PEO.....	47
Figura 9: Valores da energia livre de transferência, $\Delta_t G$, da fase aquosa para a fase orgânica, no sistema bifásico contendo água/ diclorometano com os seguintes polímeros (■) PPO e (□) PEO.....	48

Figura 10: Valores da variação de entalpia de transferência para o PEO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (,) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.....	51
Figura 11: Valores da variação de entalpia de transferência para o PPO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (,) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.....	53
Figura 12: Valores de contribuição entrópica de transferência para o PEO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (,) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.....	55
Figura 13: Valores de contribuição entrópica de transferência para o PPO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (,) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.....	56
Figura 14: Razão entre nH_2O/nPO e número de unidades repetitivas do PPO nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (,) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.....	60

APÊNDICE A

Figura A1: Gráfico de quantidade de água titulada em função da quantidade de água adicionada, no experimento de Karl Fischer para uma solução de PEO 3350 em clorofórmio a 14% (m/m), 25°C.....	69
--	-----------

ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1– Polímeros Estudados.....	2
1.2– Partição em Sistemas Líquidos Bifásicos.....	4
1.3– Partição de Polímeros em Sistemas Bifásicos Aquosos / Orgânicos.....	6
1.4– Efeito Hidrofóbico.....	11
Bibliografia.....	13

CAPÍTULO 2: OBJETIVOS

2.0 – Objetivos.....	17
----------------------	----

CAPÍTULO 3: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 – Materiais	
3.1.1 – Polímeros.....	19
3.1.2 – Solventes.....	20
3.1.3 – Síntese do PNIPAM.....	21
3.2 - Metodologia	
3.2.1 – Determinação dos Coeficientes de Partição.....	22
3.2.1.1 – Preparação dos Sistemas Bifásicos.....	22
3.2.2 – Determinação da Entalpia de Transferência.....	24
3.3 – Validação da Técnica de Titulação Calorimétrica Isotérmica para obtenção dos valores de variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$	29
3.4 – Calibração Elétrica e Química do Equipamento VP – ITC.....	30
3.5 – Titulação de Karl Fisher.....	31
Bibliografia.....	32

CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Termodinâmica de partição em sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos.....	34
4.2 – Validação da Técnica de Titulação Calorimétrica Isotérmica para obtenção dos valores de variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$.....	37
4.3 – Coeficiente de partição dos polímeros em sistemas bifásicos aquosos / orgânico.....	40
4.4 – Variação de entalpia de transferência para os polímeros estudados em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos.....	50
4.5 – Variação da entropia de transferência para os polímeros estudados em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos.....	54
Bibliografia.....	62

CAPÍTULO 5: CONCLUSÃO

5.0-Conclusão.....	65
Bibliografia.....	67

APÊNDICES

Apêndice A.....	69
Apêndice B.....	70
Apêndice C.....	76
Apêndice D.....	80
Bibliografia.....	81

Capítulo 1

Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

1.1 Polímeros estudados

Neste trabalho estudou-se a partição dos seguintes polímeros em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos, compostos por clorofórmio, clorobenzeno e diclorometano: poli (óxido de etileno) (PEO), poli (óxido de propileno) (PPO), poli (N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) e poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAM), (Figura 1).

O PEO e o PPO são polímeros que contêm o grupo funcional éter em sua estrutura e são derivados de monômeros epóxidos ⁽¹⁾.

Estes polímeros são produzidos em uma larga faixa de massa molar de poucas centenas até milhares de g mol^{-1} , existindo assim, em diversas formas: líquida, pastosa ou sólida ⁽¹⁾.

Em temperatura ambiente o PEO, é miscível em água em todas as proporções e massas molares ao contrário dos poliéteres similares tais como poli (óxido de metileno), também conhecido como poliacetaldeído, poli (óxido de propileno) (PPO), poli (óxido de butileno), os quais têm solubilidade limitada em água e possuem características hidrofóbicas ^(2,3,4).

A explicação para a alta solubilidade do PEO em água estaria associada a semelhanças nas estruturas da água e do grupo EO permitindo uma perfeita acomodação das cadeias deste polímero na estrutura hexagonal da água ^(3,5). Além de sua alta solubilidade em água, o PEO também é solúvel em alguns solventes orgânicos tais como: clorofórmio, acetonitrila e dimetilformamida ⁽²⁾.

Essa alta solubilidade em água faz do PEO um polímero hidrofílico, porém há evidências de que o mesmo se comporte como polímero hidrofóbico capaz de formar monocamadas na interface água-ar e também a formar pequenos agregados em água antes de ocorrer a separação de fases. Tal comportamento dual

proposto por Israelachvili ⁽⁶⁾ deve-se, sobretudo ao balanço hidrofílico – hidrofóbico devido aos grupos éteres e hidroxilas hidrofílicos e cadeia carbônica hidrofóbica em sua composição.

O PPO, em comparação com o PEO, possui um grupo CH_2 a mais em sua estrutura, tornando-o hidrofóbico e, portanto praticamente insolúvel em água na temperatura ambiente quando apresentando massa molar superior a 1000 g mol^{-1} .

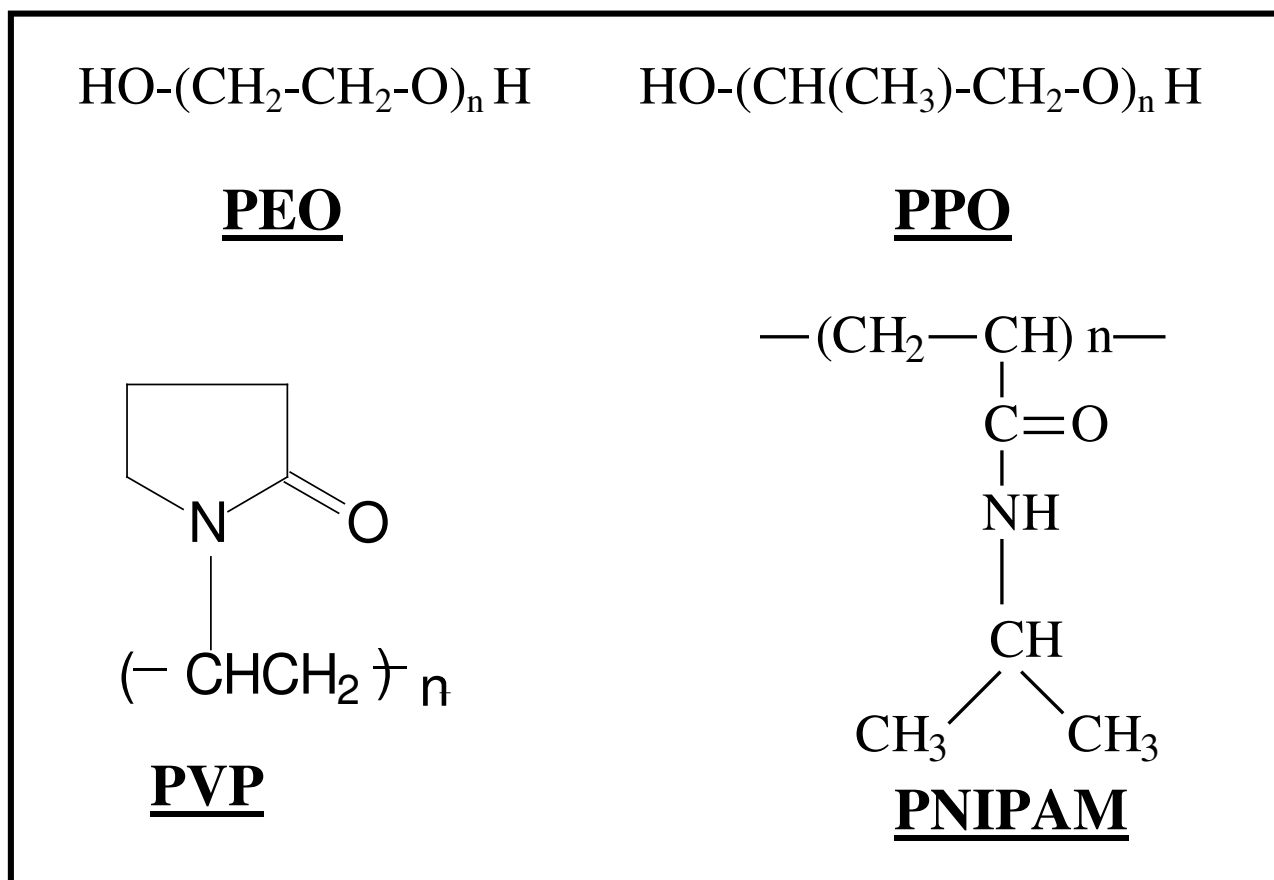


Figura 1: Estrutura química do PEO, PPO, PVP e PNIPAM.

O PVP e o PNIPAM, assim como o PEO, também são polímeros hidrofílicos bastante solúveis em água na temperatura ambiente, metanol e também em uma variedade de solventes orgânicos ^(7,8), devido ao balanço

hidrofílico-hidrofóbico causado pelo grupo imida e amida, e a cadeia carbônica respectivamente ⁽⁹⁾.

Como característica de muitos polímeros que apresentam fortes ligações hidrogênio em soluções aquosas, todos os polímeros estudados neste trabalho, apresentam comportamento LCST, *Lower Critical Solution Temperature*, em soluções aquosas, separando fase quando submetidos ao aquecimento ^(4, 10). Para o PEO e PVP esta separação de fase ocorre em aproximadamente 100°C enquanto que para o PPO acima de 1000 g mol⁻¹ e PNIPAM esta separação de fases ocorre entre 30 e 35°C ^(11, 12) e é causada tanto pelo rompimento das ligações hidrogênio que os mesmos estavam formando em solução quanto pela maior interação polímero-polímero que ocorre com o aumento da temperatura ⁽¹³⁾.

A variação da solubilidade destes polímeros em função da temperatura e a baixa toxicidade dos mesmos faz com que estes tenham vasta aplicação, por exemplo, na indústria automotiva, farmacêutica, e têxtil ^(1, 2, 11).

1.2 Partição em Sistemas Líquidos Bifásicos

A distribuição de um soluto entre duas fases tem sido foco de estudo por muitos anos não só em química, mas também na área farmacêutica. Atualmente medidas de coeficiente de partição têm servido como parâmetro para compreender, por exemplo, interações hidrofóbicas em sistemas bioquímicos e suas propriedades farmacológicas ^(14, 15).

Embora a técnica de partição tenha sido utilizada para isolar essências de flores na antiguidade, o primeiro estudo sobre a distribuição de um soluto entre

dois líquidos imiscíveis foi feito por Berthelot and Jungfleisch e envolveu medidas da quantidade de I_2 e Br_2 distribuída entre CS_2 e água e alguns ácidos orgânicos e H_2SO_4 , HCl e NH_3 distribuídos entre éter etílico e água. Deste estudo foi possível concluir que a razão entre as concentrações do soluto distribuídos em cada fase, K , assumia um valor constante e era independente do volume relativo da solução ^(8, 14).

Neste sentido em 1891, Nernst deu uma importante contribuição ao estudo da partição, ao verificar que o coeficiente de partição, K , assumiria valores constantes somente no caso onde o soluto não estivesse sujeito a fenômenos tais como associação ou dissociação quando fosse transferido, ou seja, deveria ser garantida a existência da mesma espécie química nas duas fases. Sendo assim a partição poderia ser tratada pela termodinâmica clássica sendo considerada como um processo em equilíbrio onde a tendência do soluto de ser transferido para outra fase pudesse fornecer medidas de potencial químico, pressão osmótica, coeficiente de atividade etc ^(8, 14).

Os sistemas líquidos bifásicos podem ser classificados de acordo com a natureza dos solventes envolvidos em sua composição. Os que possuem como solvente apenas água, *Aqueous Two-Phase Systems*, ATPS, são formados a partir de uma combinação de solutos hidrofílicos, geralmente polímeros e sais que mostram imiscibilidade na solução aquosa acima de uma temperatura ou concentração crítica. A compreensão do mecanismo que rege a partição de solutos nestes sistemas tem sido foco de interesse principalmente no que diz respeito a implementação em larga escala de processos de purificação e extração. Sistemas bifásicos do tipo aquosos têm utilidade principalmente em processos de purificação de proteínas e extração de produtos biológicos ^(15, 16, 17).

Para os sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos, a compreensão do fenômeno de partição de solutos tem servido como modelo para a explicação de

processos biomoleculares e quantificação do efeito hidrofóbico nestes sistemas (14, 16, 18, 19). Além disso, tais sistemas também têm aplicação direta na determinação e localização de uma droga e seus metabólitos no corpo humano, distribuição de poluentes no meio ambiente, reciclagem de catalisadores etc (20, 21).

1.3 Partição de Polímeros em Sistemas Bifásicos Aquosos / Orgânicos

Em um sistema bifásico do tipo aquoso / orgânico, o PEO, apesar de ser um polímero hidrofílico, pode ser quantitativamente extraído para a fase orgânica quando esta é composta por clorofórmio e diclorometano, mesmo este sendo mais solúvel em água (1, 2, 20). Uma das explicações propostas para o comportamento peculiar do PEO frente a estes sistemas é que a conformação deste polímero em solução aquosa seria mais ordenada que quando comparada à sua conformação em uma solução orgânica de clorofórmio ou diclorometano (2). Assim, este ganho entrópico devido a mudanças na conformação deste polímero seria responsável pela transferência do mesmo para a fase orgânica nestes sistemas (1, 2).

A contribuição positiva da variação da entropia conformacional na transferência do PEO de uma fase aquosa para uma fase composta de ácido isobutírico também foi sugerida por Greer e colaboradores ao constatarem através da técnica de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (22, 23) que a conformação do polímero na fase composta de ácido isobutírico seria mais favorável entropicamente que quando comparada com a da fase aquosa, mesmo

sendo o PEO menos solúvel em ácido isobutírico em comparação com a água. Outra possibilidade sugerida por Greer e colaboradores para explicar o comportamento do PEO neste sistema seria que com a mudança da conformação da cadeia polimérica haveria liberação das moléculas de água de solvatação do polímero quando este foi transferido para a fase composta de ácido isobutírico causando assim um aumento da entropia do sistema ⁽²³⁾.

Estudos acerca da partição do PEO em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos indicam que a partição do PEO para a fase orgânica formada de clorofórmio e diclorometano depende da massa molar do polímero ^(24, 25, 26). Neste sentido, quanto maior a massa molar do PEO mais favorável a transferência do polímero para a fase orgânica até que a partir de 1500 - 3350 g mol⁻¹, os valores de coeficiente de partição tornam-se constantes devido à diminuição da contribuição dos grupos terminais no processo de transferência deste polímero para a fase orgânica. Esta transição onde a contribuição dos grupos terminais deixa de ser efetiva no processo de partição do polímero seria onde o mesmo deixaria de se comportar como um poliglicol e passaria a se comportar como um poliéter ^(24, 25).

Além disso, a transferência do PEO para a fase contendo clorobenzeno não ocorre para nenhuma massa molar estudada, mesmo tendo o polímero considerável solubilidade nesta fase ($\approx 33\%$ m/m). Isto seria devido à menor capacidade de solvatação do solvente orgânico frente à da água ^(24, 25).

Para investigar a hipótese de que o balanço entre as energias de solvatação estaria controlando a partição do PEO, Spitzer e colaboradores ^(25, 26) determinaram a variação da entalpia de transferência do polímero para a fase orgânica e os valores obtidos foram todos positivos para todos os sistemas estudados, indicando que a solvatação do polímero pela fase aquosa é mais favorável energeticamente que quando comparada a sua solvatação pela fase

orgânica e que, portanto a transferência seria entalpicamente desfavorável. O desfavorecimento entálpico seria maior para o sistema contendo clorobenzeno que para aqueles contendo diclorometano ou clorofórmio.

O cálculo da contribuição entrópica de transferência a partir dos valores obtidos experimentalmente para a variação entálpica de transferência e para a variação da energia livre de transferência indicou que para o sistema bifásico contendo clorobenzeno, a variação de entropia de transferência do PEO para a fase orgânica era negativa, ao contrário dos demais sistemas bifásicos ^(11, 25, 26).

Tais resultados comprovaram que a transferência do PEO para as fases orgânicas constituídas de diclorometano e clorofórmio seria entropicamente dirigida como afirmado anteriormente por Bailey ^(2, 25).

Spitzer ^(25, 26) sugeriu que a contribuição entrópica positiva no processo de transferência do PEO poderia estar associada à liberação das moléculas de água que estariam solvatando o polímero na fase aquosa quando o mesmo fosse transferido para a fase orgânica (Figura 2) e não somente devido à perda da estrutura helicoidal como comentado anteriormente ⁽¹¹⁾.

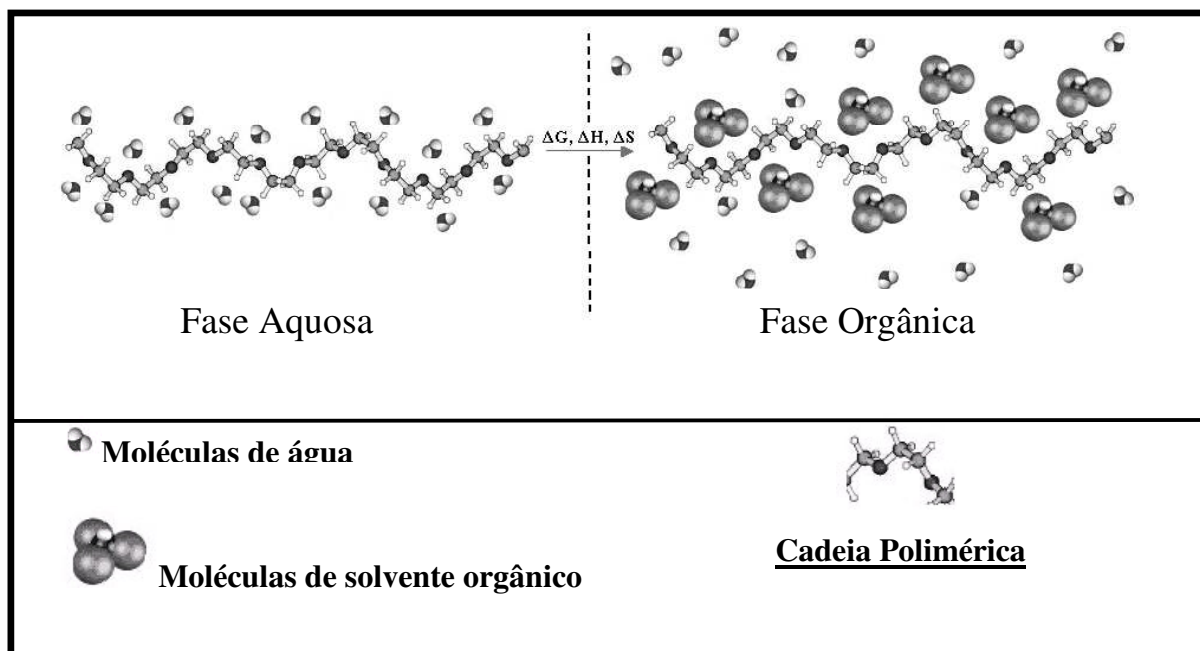


Figura 2: Diagrama esquemático da liberação das moléculas de água (que estariam solvatando uma cadeia polimérica na fase aquosa quando o polímero foi transferido para a fase orgânica).

Sendo a transferência do polímero para a fase orgânica determinada pelo balanço entre as contribuições entálpica e entrópica, no caso do solvente orgânico ser o clorobenzeno, o efeito entrópico causado pela liberação das moléculas de água não seria suficientemente positivo para contrabalançar o desfavorecimento entálpico do processo de transferência.

Spitzer atribuiu à liberação das moléculas de água de solvatação do polímero na fase aquosa a capacidade do solvente orgânico em estabelecer ligações de hidrogênio com o oxigênio do grupo éter do PEO deslocando assim as moléculas de água de solvatação. Então, neste sentido, o clorobenzeno por não possuir átomo de hidrogênio ácido seria incapaz de realizar tais ligações, não

liberando as moléculas de água necessárias para causar o aumento de entropia na transferência do polímero ^(11, 26).

Para investigar esta hipótese Spitzer ^(25, 26) obteve através da técnica de titulação de Karl Fisher o incremento da solubilidade da água nos solventes orgânicos em função da presença do polímero, pois além da solubilidade da água na fase orgânica, o PEO durante sua extração para a fase orgânica, poderia carregar consigo moléculas de água uma vez que a dessolvatação dos grupos EO e hidroxilas terminais do polímero não seria completa. Este efeito é conhecido como “*water dragging effect*” e sua ocorrência é bastante comum nos sistemas bifásicos onde o comportamento do soluto polar no processo de transferência é devido a diferença nas energias de hidratação das duas fases e dependente da capacidade do soluto polar em estabelecer ligações hidrogênio com o solvente ^(27, 28, 29, 30).

Os resultados obtidos experimentalmente por Spitzer ⁽²⁵⁾ comprovaram haver uma diminuição da solvatação do PEO pela água quando o mesmo foi transferido para a fase orgânica e, a esta liberação das moléculas de água solvatação foi atribuída a causa da contribuição entrópica de transferência positiva ao processo de partição.

Outros polímeros hidrofílicos tais como a poliacrilamida, (PAM), e o PVP particionam preferencialmente para a fase aquosa como o esperado ⁽²⁴⁾, a possibilidade de o PEO poder estruturar a água ao seu redor confere a este polímero uma hidrofobicidade que embora não fosse esperada para um polímero hidrofílico é comum em soluções com propriedades LCST, ou seja, soluções que separam fase sob aquecimento. Isso porque a forte interação entre as moléculas do solvente, no caso de soluções aquosas, indica que o solvente possua uma estrutura parcialmente ordenada em torno do soluto ⁽¹²⁾. Tais propriedades das

moléculas de água são responsáveis pela conformação de macromoléculas em solução bem como pelas reações biológicas que envolvem as macromoléculas.

1.4 Efeito Hidrofóbico

O ordenamento de solutos em meio aquoso é resultante das orientações específicas necessárias para a formação das ligações hidrogênio com as moléculas de água, as quais de certa forma já se encontravam ordenadas em torno do soluto ⁽¹²⁾. Isto é importante principalmente no caso onde as moléculas de água se reorientam em torno de solutos apolares mesmo não sendo possível estabelecer ligação hidrogênio com os mesmos.

O fato de compostos apolares terem baixa solubilidade em água mesmo que as forças de dispersão de London sejam favoráveis a este processo é atribuída a baixa afinidade com a água ou a hidrofobicidade destes compostos. Isto porque para solubilizá-los as moléculas de água teriam que sacrificar suas ligações hidrogênio causando uma reorientação das mesmas em torno da molécula do soluto apolar (efeito hidrofóbico) ^(31, 32).

O efeito hidrofóbico é resultante do decréscimo da entropia de mistura entre o soluto apolar e a água. Um dos modelos propostos para explicar este acontecimento é o *modelo do iceberg*, proposto por Frank e Evans, o qual sugere que a perda da entropia na dissolução de um gás em solução aquosa seja devido à estruturação das moléculas de água na vizinhança deste soluto apolar e conseqüente aumento da cristalinidade destas moléculas com a finalidade de acomodar este soluto apolar em sua cavidade ^(31, 32).

O modelo do iceberg de Frank e Evans sofreu algumas modificações, uma delas foi assumir que a formação de ligações hidrogênio entre as moléculas de água era um processo cooperativo, o que facilitaria a formação e o rompimento

de mais ligações hidrogênio. No curto período onde aconteceria o rompimento seria possível a formação de *clusters* onde seria inserido o soluto apolar. A inserção do soluto polar nesta cavidade estabilizaria assim, por interações de van der Waals com o soluto, as ligações hidrogênio entre as moléculas de água, aumentando assim o número destas ligações na vizinhança do soluto (modelo de Frank e Wen)⁽³¹⁾.

Miller e Hildebrand sugeriram que na presença de um soluto apolar, as ligações hidrogênio entre as moléculas de água seriam destruídas, o que causaria a diminuição da solubilidade destes em água⁽³¹⁾.

Howart, entretanto ao contrário dos anteriores, propôs que a perda de entropia na hidratação de compostos apolares estaria relacionada com a restrição do movimento causado nas partes hidrofóbicas destas moléculas⁽³¹⁾.

O conhecimento dos parâmetros termodinâmicos de soluções aquosas de não eletrólitos gasosos, líquidos orgânicos e medidas de coeficiente de partição de solutos entre as fases aquosas e apolares tem sido essencial para qualquer discussão quantitativa acerca do efeito hidrofóbico. Muitos trabalhos têm analisado este efeito especialmente em termos do incremento devido ao grupo metileno, CH₂, principalmente na energia livre de solução⁽³²⁾.

Abraham⁽³³⁾ comparou o incremento de unidade CH₂ na dissolução de hidrocarbonetos gasosos, (C₂ a C₈) em água e em solventes orgânicos, através da energia livre, entalpia e entropia de solvatação, obtendo assim os parâmetros termodinâmicos de transferência de um grupo CH₂ de um solvente orgânico para a água. A transferência de um grupo CH₂, por exemplo, do n-hexano para a água é desfavorecido por aproximadamente 4 kJ mol⁻¹ e caracterizado pela perda de entropia de aproximadamente 1 kJ mol⁻¹ e uma variação de entalpia positiva de 3 kJ mol⁻¹ por grupo CH₂. É interessante notar que embora para este processo a variação de entalpia de transferência seja endotérmica a transferência de um

grupo CH₂ de uma fase gasosa para a água é promovida pela entalpia, indicando que o desfavorecimento na variação da energia livre de transferência esteja atribuído a ruptura das interações entre o soluto apolar e o solvente orgânico.

Neste trabalho foi feito um estudo sobre a termodinâmica de partição do PPO em sistemas bifásicos líquidos aquosos / orgânicos. Os resultados obtidos puderam ser comparados aos obtidos para outros polímeros hidrofílicos incluindo o PEO. A análise destes resultados permitiu estimar a contribuição hidrofóbica de um grupo CH₂ na energia livre de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica e verificar que o fenômeno de partição do PPO é controlado por interações hidrofóbicas que resultam da liberação das moléculas de água de solvatação do polímero.

Bibliografia

1. Bailey, F. E.; Koleske, J. V.; *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Marcel Decker, **1991**.
2. Bailey, F. E.; Koleske, J. V.; *Poly(ethylene oxide)*, Academic Press: New York, **1976**.
3. Xu, Z.; Holland, N. B.; Marchant, R.E.; *Langmuir* **2001**, 17, 377.
4. Ashbaught, H. S.; Paulaites, M. E.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, 45, 5531.
5. Kjellander, R.; Florin, E.; *J. Chem. Soc. Faraday trans. 1* **1981**, 77, 2053.
6. Israelachvili, J.; *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1997**, 94, 8378.
7. Engstrom, J. U. A.; Helgee, B.; *J. Comb. Chem.* **2006**, 8, 355.
8. Leo, A.; Corwin, H.; Elkins, D.; *Chem. Rev.* **1971**, 71, 525.
9. Chee, C. K.; Rimmer, S.; Rutkaite, R.; Souter, I.; Swanson, L.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2006**, 180, 1.

10. Feil, H.; Bee, Y. H.; Feijen, J.; Kim, S. W.; *Macromolecules* **1993**, 26, 2469.
11. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12448.
12. Schild, H. G.; *Prog. Polym. Sci.* **1992**, 17, 163.
13. Smith, G. D.; Bedrov, D.; Borodin, O.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5583.
14. Dunn, W. J.; Wold, S.; *Acta Chem. Scand. B* **1978**, 32, 536.
15. Palomares, M. R.; *J. Chromatogr. B* **2004**, 807, 3.
16. Chan, H. S.; Dill, K. A.; *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, 26, 425.
17. Rangel, Y.; Pessoa, A. J.; Blakstein, D.; *Braz. J. Chem. Eng.* **2004**, 21, 531.
18. Jiang, W.; Wang, Y.; *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 3905.
19. Chowdbary, J.; Ladanyi, B.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15442.
20. Rosa, R. G.; Martinelli, L.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Chem. Commun.* **2000**, 33.
21. Schild, H. G.; Tirrell, D. A.; *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4352.
22. Shresth, R. S.; McDonald, R. C.; Greer, S.; *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 9037.
23. Alessi, M. L.; Norman, A. I.; Knowlton, S. E.; Ho, D. L.; Greer, S. C.; *Macromolecules* **2005**, 38, 9333.
24. Sassonia, R. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2004**.
25. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 7.
26. Spitzer, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2002**.
27. Tsai, R. S.; Fan, W.; Tayar, N. E.; Carrupt, P. A.; Testa, B.; Kier, L. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9632.
28. Cao, Y.; Massa, M.; Anderson, B.; *J. Pharm. Sci.* **2004**, 93, 2768.
29. Fan, W.; Tsai, R. S.; Tayar, N. E.; Carrupt, P. A.; Testa, B.; *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 329.
30. Fan, W.; Tayar, N. E.; Testa, B.; Kier, L.B.; *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 4764.

31. Blokzijl, W.; Engberts, J. B. F. N.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1545.
32. Dill, K. A.; Privalov, P. L.; Gill, S. J.; Murphy, K. P.; *Science* **1990**, 250, 297.
33. Abraham, M. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 2085.

Capítulo 2

Objetivo

2.0 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o comportamento de partição do poli (óxido de propileno), PPO, em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos tendo como solventes orgânicos o clorofórmio, clorobenzeno e diclorometano.

Foi possível verificar também o comportamento de partição de alguns polímeros hidrofílicos tais como o poli (óxido de etileno), PEO, poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAM e poli (N-vinil-2- pirrolidona), PVP e compará-los com o do PPO seja em função do comprimento da cadeia polimérica ou existência ou não de grupos terminais.

Estudos feitos neste trabalho sobre o fenômeno de partição de álcoois em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos contendo água e n-octano foram confrontados com o da literatura e tiveram como objetivo a verificação da validade da técnica de titulação calorimétrica isotérmica, ITC, utilizada para a determinação da variação da entalpia de transferência proposta anteriormente em trabalhos do grupo.

Capítulo 3

Procedimiento Experimental

3.0 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

3.1.1 Polímeros

Os polímeros estudados neste trabalho não receberam nenhum tipo de tratamento prévio. Suas principais características tais como massa molar nominal, procedência e estado físico a 25°C estão listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Polímero, massa molar nominal, procedência e estado físico a 25°C.

Polímero	Massa Molar Nominal (g mol⁻¹)	Procedência	Estado Físico a 25°C
Poli (óxido de etileno), PEO	300	Aldrich	Líquido
	400	Aldrich	Líquido
	600	Sigma	Líquido
	1000	Sigma	Líquido
	1500	Aldrich	Sólido
	3350	Sigma	Sólido
	4600	Aldrich	Sólido
	6000	Riedel	Sólido
	8000	Sigma	Sólido
	10000	Sigma	Sólido
	35000	Fluka	Sólido

Tabela 1 (continuação): Polímero, massa molar nominal, procedência e estado físico a 25°C.

Polímero	Massa Molar Nominal (g mol ⁻¹)	Procedência	Estado Físico a 25°C
Poli (óxido de propileno), PPO	425	Aldrich	Líquido
	725	Aldrich	Líquido
	1000	Aldrich	Líquido
	2000	Aldrich	Líquido
	2700	Aldrich	Líquido
	4000	Aldrich	Líquido
Poli (N-vinil-2-pirrolidona), PVP	10000	Aldrich	Sólido
	55000	Aldrich	Sólido

3.1.2 Solventes

Em todos os experimentos foi utilizada água deionizada padrão Milli-Q.

Os solventes orgânicos utilizados, padrão analítico, foram tratados e purificados de acordo com o seguinte procedimento: para o clorofórmio e o diclorometano, a presença de ácido clorídrico foi descartada após a lavagem dos mesmos com água deionizada e posterior verificação do pH. Como a fase aquosa não apresentou pH ácido não foi necessário lavar os solventes orgânicos com hidróxido de sódio. Em seguida, depois de descartada a presença de HCl, o diclorometano (*Merck*) e o clorofórmio (*Merck*), foram refluxados com CaCl₂ (ativado a 170°C, 24h), destilados sob atmosfera de N₂, e acondicionados com

peneira molecular ativada de 3A° (*Aldrich*). O clorobenzeno (*Merck*), foi utilizado sem tratamento prévio.

3.1.3 Síntese do PNIPAM

Recristalização do monômero *N*-isopropilacrilamida

Em um béquer, foram adicionados, 60 gramas do monômero (*Acros organics*) e 35mL de heptano (*Carlo Erba*). A mistura foi aquecida até 60°C, sob agitação constante, até que todo o monômero fosse dissolvido. A solução foi resfriada na própria chapa de aquecimento até que o monômero fosse recristalizado. Em seguida, a solução contendo o monômero recristalizado foi filtrada e o monômero recristalizado foi lavado com heptano frio.

Este procedimento foi repetido três vezes. O monômero recristalizado foi seco a vácuo por dois dias.

O rendimento da recristalização foi de: 99%

Reação de polimerização

O monômero recristalizado foi dissolvido em 460 mL de benzeno juntamente com 1 mol % de azobisisobutironitrila, AIBN, (*Fluka*). A reação de polimerização foi realizada na temperatura de 50°C por 20 horas sob refluxo e pressão positiva de nitrogênio. Todo o solvente foi evaporado e o produto obtido foi dissolvido em acetona e precipitado gota a gota com hexano. Este procedimento foi repetido três vezes. O polímero foi então novamente dissolvido

em acetona e seco na temperatura de 60°C. O filme polimérico obtido foi triturado e mantido no dessecador.

O rendimento da reação de polimerização foi de 68%.

O PNIPAM obtido apresentou massa molar de 120.000 g mol⁻¹ e polidispersidade de 1,2, conforme determinado pela técnica de cromatografia de permeação em gel com um instrumento Waters Instrument, realizado no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.2 Metodologia

3.2.1 Determinação dos Coeficientes de Partição

3.2.1.1 Preparação dos Sistemas Bifásicos

Os sistemas bifásicos foram preparados dissolvendo os polímeros no solvente orgânico (PPO), ou em água (PEO, PVP e PNIPAM) e adicionando-se em seguida a segunda fase. A concentração de polímero utilizada em uma das fases foi de 0,5% para o PEO e PPO enquanto que para o PVP e PNIPAM a concentração utilizada foi de 1% (m/m).

Houve cuidado na escolha da concentração dos polímeros utilizada no sistema bifásico para que esta fosse menor que a concentração crítica evitando assim que interações do tipo polímero-polímero influenciassem no processo de partição dos mesmos.

O volume de cada fase presente no sistema bifásico variou de sistema para sistema e dependeu de para qual fase o polímero particionava preferencialmente.

Assim se um polímero particionasse para a fase orgânica, por exemplo, a relação entre as fases aquosa / orgânica era de 2:1. Isso facilitou a quantificação de polímero na fase com menor quantidade do mesmo.

Os sistemas contendo PEO, PPO e PVP foram preparados em tubos de vidro com capacidade de 25 mL com tampa. Após a adição de cada uma das fases, os sistemas bifásicos foram agitados mecanicamente em um gerador de vórtice por aproximadamente 1 minuto, e em seguida foram mantidos em um banho termostatizado em temperatura controlada de 25,0°C ($\pm 0,1$), por no mínimo 15 dias até que fosse atingido o equilíbrio.

No caso do PNIPAM os sistemas bifásicos foram preparados em recipientes com capacidade de 100 mL, com tampa, e a relação entre as fases aquosa e orgânica utilizada foi de 1:2, para todos os solventes utilizados. Os sistemas bifásicos foram mantidos na temperatura de 5°C, por no mínimo 15 dias.

Para os sistemas bifásicos contendo PNIPAM não foi possível obter os valores de coeficiente de partição em temperaturas mais elevadas tais como 25 e 32°C visto que para tais temperaturas não foi possível visualizar uma fronteira nítida entre as fases aquosa e orgânica, necessária para uma posterior separação entre elas.

A influência do tempo no equilíbrio e da ordem de dissolução do polímero (PEO) em uma das fases, aquosa ou orgânica, dos sistemas bifásicos foram avaliadas comparando-se os coeficientes de partição de cada sistema em diferentes períodos de permanência no banho termostatizado.

Assim, pôde ser constatada a invariabilidade do coeficiente de partição quando o sistema se encontrava no banho termostatizado por mais de 15 dias.

Em seguida, alíquotas das fases aquosas e orgânicas foram separadas, pesadas e secas na temperatura de 60°C, até que não fosse observada variação na

massa pesada. Depois de determinada a massa de polímero residual, obteve-se, pela diferença da massa total da alíquota, a massa do solvente. A medida do coeficiente de partição de cada massa molar de polímero envolveu a análise de três ou quatro sistemas bifásicos.

Foi verificado também se o método da secagem utilizado para obter a massa residual de polímero recuperava quantidades de polímeros conhecidas. Os resultados obtidos tiveram uma diferença de $\pm 4 \%$ do valor esperado.

O método da determinação do coeficiente de partição através da determinação da massa residual de polímero pode ser utilizado para o PEO e PPO e PNIPAM, uma vez que as massas residuais de polímeros foram maiores que um mg.

Os valores de coeficiente de partição apresentados para o PVP, foram determinados por Sassônia em seu trabalho de mestrado⁽¹⁾ e a fração do polímero na fase orgânica foi determinada através da técnica de colorimetria, proposto por Levy e Fergus⁽²⁾.

3.2.2 Determinação da Entalpia de Transferência

As medidas da variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$, do soluto da fase aquosa para a fase orgânica, foram feitas em um calorímetro de titulação isotérmica VP-ITC MicroCal Inc. (Northampton, Massachusetts, USA). Este calorímetro é composto por um par de celas idênticas de Hastelloy®, com capacidade para 1,4 mL de solução, sendo uma para a amostra e outra para a referência e uma seringa que adiciona volumes determinados da solução titulante ao mesmo tempo em que agita a solução em uma determinada temperatura (Figura 3)⁽³⁾.

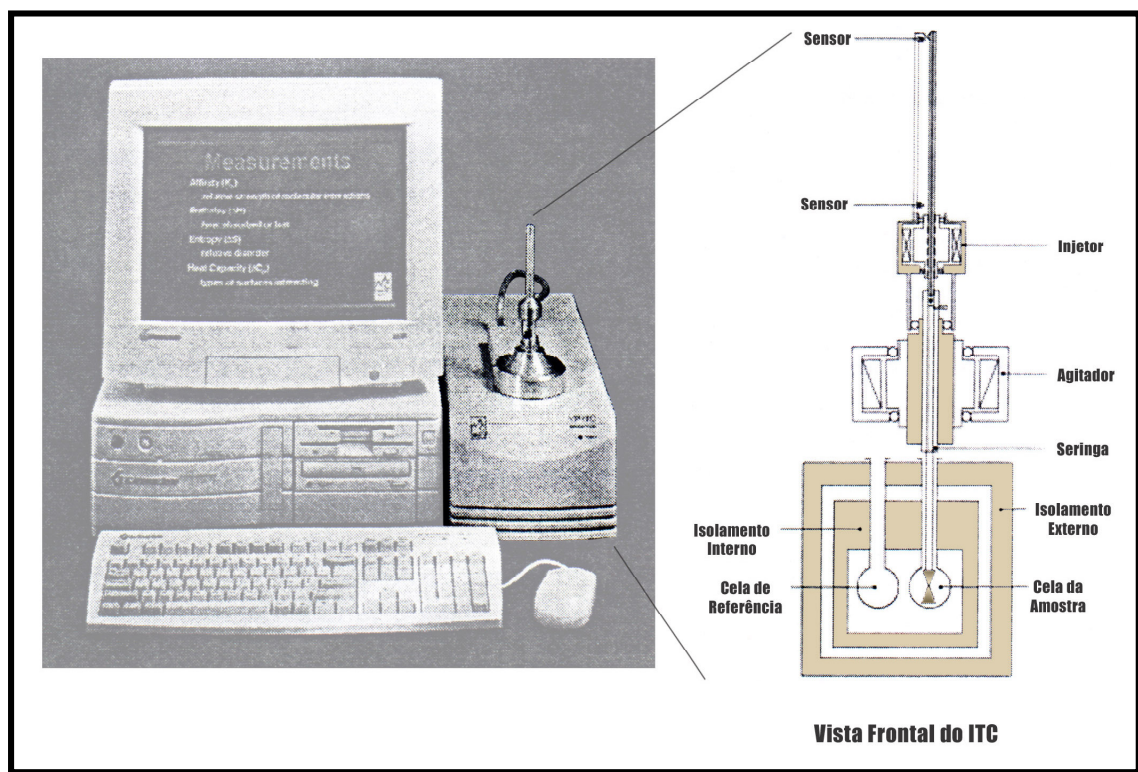


Figura 3: Diagrama esquemático do equipamento VP-ITC, com detalhamento da cela e seringa ⁽³⁾.

O equipamento funciona com um circuito de auto compensação que mantém nula a diferença de temperatura entre as celas da amostra e referência (calorímetro de compensação de potência). Na ausência de reação a energia de compensação é constante e o valor da mesma constitui a linha base. Uma injeção que resulta na liberação de calor dentro da cela da amostra irá diminuir temporariamente a energia de compensação aplicada na cela de referência. O oposto é verificado para os processos endotérmicos.

Na Figura 4, encontra-se um registro de experimento obtido para o PPO 1000 g mol^{-1} no sistema bifásico contendo água e clorobenzeno.

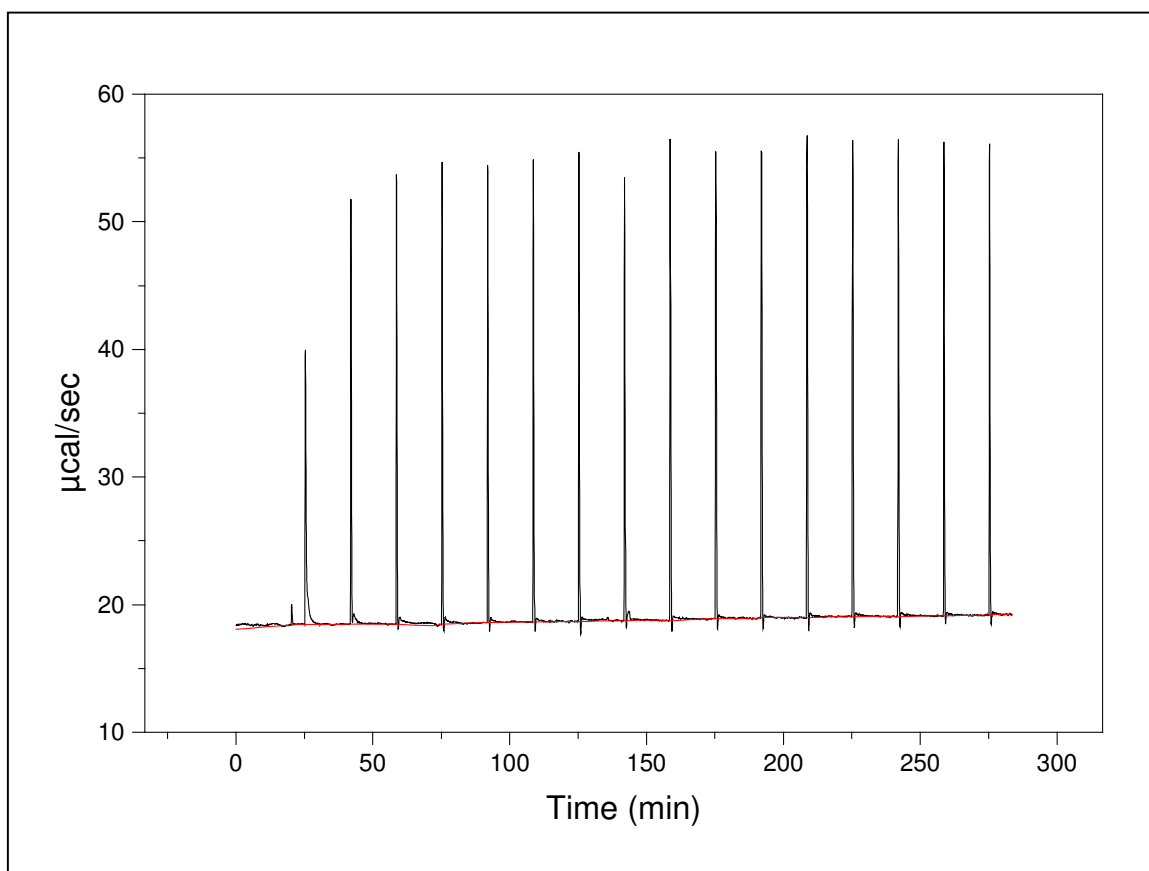


Figura 4: Registro de um experimento realizado no VP-ITC. Este experimento foi feito adicionando-se um volume de 3 μL de uma solução de fase aquosa contendo PPO 1000 no sistema bifásico constituído de água / clorobenzeno na cela calorimétrica.

A integral da diferença da energia aplicada em relação ao tempo de duração do pico fornece o calor decorrente da reação.

Os sistemas bifásicos utilizados para a determinação da variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$, foram preparados da mesma forma que aqueles utilizados na determinação do coeficiente de partição. Depois de atingido o equilíbrio, as fases contendo o polímero, previamente saturadas uma com a outra, foram separadas e, no caso da partição do polímero ocorrer

preferencialmente para a fase orgânica, 700 μL de cada uma delas foram adicionados à cela do calorímetro.

A titulação direta da fase orgânica em fase aquosa contendo polímero, presente no sistema bifásico e portanto previamente saturadas, não causou variação no calor medido.

Para se determinar a $\Delta_t H$, alíquotas de 3-15 μL da fase aquosa contendo uma quantidade extra de polímero, ou seja, em uma maior concentração que quando presente no sistema bifásico, numa faixa de concentração de 0,5 a 1,0% (m/m), foram injetadas diretamente na fase orgânica (Figura 5) ⁽¹⁾. A quantidade em excesso de polímero presente na gota da solução aquosa adicionada, ao ser transferida para a fase orgânica registrava picos cujas áreas eram proporcionais ao calor relativo à transferência do polímero presente nas alíquotas para a fase presente na cela diretamente em contato com a seringa. O processo de transferência do polímero da gota para a fase orgânica tinha uma duração aproximada de 60 segundos e em seguida a linha base era reconstituída.

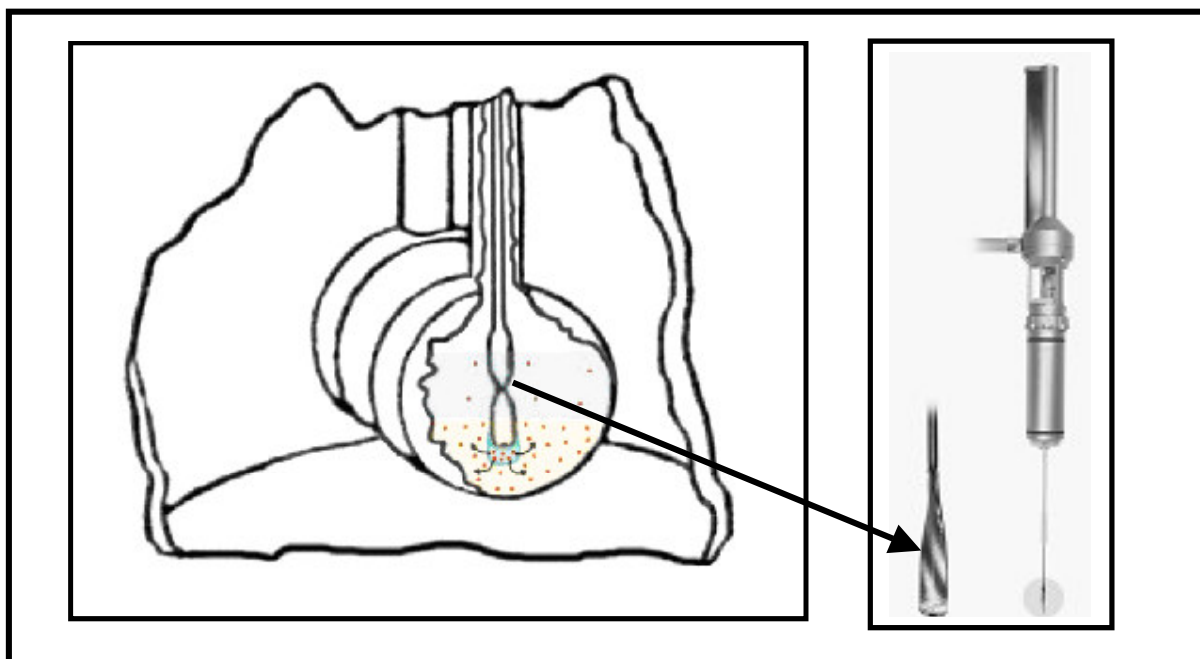


Figura 5: Esquema experimental de um experimento no VP-ITC: injeção de uma alíquota de fase aquosa contendo uma quantidade extra de polímero diretamente na fase orgânica para onde o mesmo particiona⁽¹⁾.

Foram realizados testes adicionando-se na cela calorimétrica somente a fase orgânica e em seguida titulando-a com a fase aquosa contendo uma quantidade de polímero em excesso como descrito anteriormente. No caso do solvente orgânico ser o clorobenzeno ou o clorofórmio, foram obtidos os mesmos resultados do método descrito anteriormente, porém no caso do solvente orgânico ser o diclorometano os valores dos resultados diferiam muito sugerindo que estaria ocorrendo volatilização do solvente, uma vez que não era possível obter uma boa linha base. Assim, neste caso, optou-se por preencher a cela calorimétrica com o sistema bifásico de modo a padronizar os experimentos e evitar a perda de solvente por volatilização.

Quando a partição do polímero ocorria preferencialmente para a fase aquosa, foram adicionados na cela 1,4 mL de fase aquosa na cela calorimétrica e alíquotas de 3-15 μ L da fase orgânica contendo uma quantidade adicional de polímero, ou seja numa concentração maior que quando presente no sistema bifásico, numa faixa de concentração de 0.5 a 1% (m/m), foram injetadas e o calor foi registrado. Para estes sistemas não foi possível medir a variação da entalpia de transferência do polímero com a cela calorimétrica preenchida com o sistema bifásico como descrito anteriormente, porque a extremidade da seringa permanecia em contato com a fase orgânica, mais densa que a aquosa, durante as injeções.

Os valores de variação da entalpia de transferência foram calculados levando-se em conta a quantidade de moles de polímero transferidas em cada injeção, utilizando-se para isso os valores de coeficiente de partição obtidos experimentalmente. Em cada experimento foram feitas, no mínimo, 15 adições e

os valores médios da variação da entalpia de transferência foram determinados com pelo menos dois experimentos independentes.

3.3 Validação da Técnica de Titulação Calorimétrica Isotérmica para obtenção dos valores de variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$

O método utilizado, neste trabalho, para a obtenção da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$, foi inicialmente proposto por Sassonia ⁽¹⁾. Com a finalidade de validar o método utilizado foram feitas medidas de $\Delta_t H$ para o PEO 300 e PEO 3350 no sistema bifásico constituído de água / clorofórmio, uma vez que, para estes sistemas já havia dados na literatura sobre a $\Delta_t H$ através da técnica de calorimetria de solução ⁽⁴⁾.

É importante salientar que para estes sistemas a $\Delta_t H$ foi obtida através da metodologia descrita no item 3.2.

Além de testar o método com as macromoléculas presentes no sistema bifásico, previamente estudadas, aplicou-se o método para a obtenção da $\Delta_t H$ de álcoois em sistemas constituídos de água / n-octano.

Os sistemas bifásicos constituídos de água e n-octano (grau P. A, *Fluka*) foram deixados em um banho termostatizados a 25°C afim de que houvesse a saturação das fases uma com a outra, por no mínimo 5 dias. Em seguida as fases foram separadas e foi adicionado álcool à fase aquosa. Os álcoois utilizados foram 1-pentanol e 1-hexanol, (grau P. A, *Fluka*) em diferentes concentrações (1-0,1% m/m). Volumes de 3 μ L de fase aquosa contendo o álcool foram

injetados a cela calorimétrica contendo 1,4 mL de fase orgânica. Foram feitas no máximo 15 injeções por experimento, e o resultado obtido foi uma média de no mínimo dois experimentos independentes.

Os resultados obtidos foram confrontados com aqueles obtidos por Goffredi e colaboradores através da técnica de calorimetria de mistura ^(5,6) e também com os resultados obtidos por Aveyard e colaboradores através da técnica de calorimetria de solução ⁽⁷⁾.

3.4 Calibração Elétrica e Química do equipamento VP –ITC

As calibrações elétrica e química do VP-ITC foram feitas a cada três meses de acordo com o procedimento sugerido pelo manual do usuário ⁽³⁾ no caso da calibração elétrica e no caso da calibração química, esta foi feita de acordo com o procedimento descrito por Olofsson e colaboradores ⁽⁸⁾.

Na calibração elétrica aplica-se uma potência em uma resistência localizada na parede da cela calorimétrica durante um determinado tempo, tanto a potência quanto a duração do pulso são definidos pelo experimentador. Após cada pulso a linha base é reconstituída em no mínimo 60 segundos. A área de cada pulso, fornecida através da integral do mesmo em relação ao tempo fornece a energia do experimento. Quando as diferenças entre os valores calculados e experimentais da energia de compensação são maiores que 1%, é um indício de que o equipamento não está funcionando corretamente.

Os valores obtidos para a calibração elétrica foram satisfatórios, apresentando desvios menores que 0,5% entre os valores teórico e experimental, no entanto uma vez que a calibração elétrica não avalia o processo que está

ocorrendo como um todo na cela calorimétrica torna-se necessária a calibração química.

A calibração química do VP-ITC foi feita através da titulação de volumes de 3 μ L de uma solução aquosa de n-propan-1-ol seco (grau HPLC 99,8% de pureza), na concentração de 10% em 1,4 mL de água deionizada a 25°C. A entalpia de diluição obtida foi de $1640 \pm 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, este resultado foi concordante com o obtido através da literatura e ambos diferiram em menos de 1% ⁽⁸⁾.

3.5 Titulação de Karl Fisher

Foram preparados sistemas bifásicos compostos por água e os três solventes orgânicos: clorofórmio, clorobenzeno e diclorometano, e sistemas bifásicos contendo PPO, de diferentes massas molares, numa concentração de 15% m/m. Estes sistemas foram deixados em um banho termostatizado a 25°C por no mínimo 15 dias. Em seguida as fases orgânicas dos sistemas foram separadas e acondicionadas em frascos de vidro fechados.

Mediu-se a quantidade de água presente nas fases orgânicas na ausência e na presença de polímero utilizando para isso um titulador de Karl Fisher, marca Orion AF8.

Com a finalidade de verificar se o método utilizado para medir a quantidade de água presente na fase orgânica recuperava quantidades conhecidas de água, foi feita uma solução de PEO 3350 em clorofórmio seco na concentração de 14% (m/m) e em seguida em diferentes alíquotas desta solução foram adicionadas diferentes quantidades de água (1 – 5 μ L). Estas soluções permaneceram em banho termostatizado a 25°C durante três dias. Foi possível

observar a presença de água mesmo na solução onde esta não havia sido adicionada e, portanto esta quantidade foi subtraída dos outros valores encontrados. Os valores reais adicionados e aqueles obtidos através da titulação de Karl Fisher, diferiram no máximo em 5%. Os resultados obtidos encontram-se no Apêndice A.

Bibliografia

1. Sassônia, R. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2004**.
2. Levy, G. B.; Fergus, D.; *Anal. Chem.* **1953**, 9, 1408.
3. <http://www.microcalorimetry.com>, acessada em Setembro **2005**.
4. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12448.
5. De Lisi, R.; Goffredi, M.; Liveri, V. T.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1980**, 380.
6. Goffredi, M.; Liveri, V. T.; *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 693.
7. Aveyard, R.; Mitchell, R.; *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2645.
8. Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M.; *Thermochim. Acta* **2000**, 347, 1.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Termodinâmica de partição em sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos

Coeficiente de Partição em Sistemas Bifásicos Aquosos / Orgânicos

Neste trabalho, o coeficiente de partição (K), foi definido como sendo a razão entre as frações molares do polímero, nas fases orgânica (org), e aquosa (aq), respectivamente, expressa em base de monômeros presente em cada uma das fases do sistema bifásico. Assim,

$$K = \frac{x^{org}}{x^{aq}} \quad \text{equação 1}$$

O potencial químico do polímero em qualquer uma das fases, aquosa ou orgânica, é determinado pelo balanço existente entre a afinidade do polímero por uma das fases e pela entropia de mistura da solução e descrito por ^(1,2,3):

$$\mu^{aq} = \mu_q^{0,aq} + RT \ln x^{aq} \quad \text{equação 2}$$

$$\mu^{org} = \mu^{0,org} + RT \ln x^{org} \quad \text{equação 3}$$

onde μ^0 é o potencial químico do polímero puro quando $x = 1$, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e x é a fração molar do polímero na fase correspondente ^(4, 5, 6).

O termo μ representa a afinidade do polímero por uma das fases. A quantidade $RT \ln x$ é a energia livre, a qual representa a resultante entre as contribuições entrópicas e entálpicas resultantes de interações do polímero com os solventes e, portanto dependente da concentração de polímero. Uma vez que as duas fases estão em contato e em equilíbrio, o potencial químico do polímero nas duas fases é igual. Assim ^(3, 4, 5, 6):

$$\mu^{aq} = \mu^{org} \quad \text{equação 4}$$

A tendência do polímero em se concentrar em uma das fases depende do balanço entre sua afinidade pela fase em questão e da entropia de mistura, a qual tende a uniformizar a concentração das soluções. Assim, a diferença de afinidade química do polímero por uma das fases é dada por:

$$\Delta\mu^0 = \mu^{0,org} - \mu^{0,aq} = -RT \ln K \quad \text{equação 5}$$

e portanto:

$$\Delta_t G = -RT \ln K \quad \text{equação 6}$$

onde, $\Delta_t G$ é a variação de energia livre de transferência de 1 mol do polímero da fase aquosa para a fase orgânica.

Variação de Entalpia de Transferência

A variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$, de um soluto entre duas fases líquidas praticamente imiscíveis pode ser obtida tanto diretamente quanto indiretamente, por exemplo, a partir da dependência da variação de energia livre de transferência, $\Delta_t G$, com a temperatura, (equação de van't Hoff), ou a partir da diferença entre a entalpia de solução do soluto nas duas fases ⁽⁷⁾ .

No caso de se obter a $\Delta_t H$ a partir da equação de van't Hoff, mede-se o coeficiente de partição em diferentes temperaturas e a variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$, pode ser obtida através do coeficiente angular da reta de acordo com a equação 7:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_t H}{RT^2} \quad \text{equação 7}$$

A desvantagem do método utilizado na determinação da variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$, ou van't Hoff, é que este aproxima que $\Delta_t H$ é independente da temperatura no intervalo estudado, e ao fazer isso a propagação de erro torna o método impreciso e por isso são preferíveis os métodos calorimétricos diretos ⁽⁸⁾.

A determinação direta da $\Delta_t H$ através da técnica de calorimetria de solução, envolve por exemplo, a determinação das medidas de variação de entalpia de solução ou diluição, $\Delta_{sol} H$ do soluto nas duas fases, de acordo com a equação 8:

$$\Delta_t H = \Delta_{sol} H^{org} - \Delta_{sol} H^{aq} \quad \text{equação 8}$$

Neste trabalho, a determinação da variação da entalpia de transferência, do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$, foi determinada diretamente a partir da técnica de calorimetria de titulação isotérmica. Esta técnica, sugerida por Sassônia ⁽⁹⁾, permitiu a obtenção do calor de transferência a partir da adição de uma fase contendo polímero diretamente na outra, o qual ao ser dividido pelo número de moles que efetivamente eram transferidos para a outra fase, fornecia a variação de entalpia de transferência. As vantagens desta técnica em comparação com a calorimetria de solução são a menor quantidade de reagente necessária para a determinação de $\Delta_t H$ e o menor tempo de experimento.

A partir dos valores de $\Delta_t G$ e $\Delta_t H$ foi possível calcular a contribuição entrópica de transferência, $T\Delta_t S$, através da equação 9:

$$T\Delta_t S = \Delta_t H - \Delta_t G \quad \text{equação 9}$$

4.2 Validação da técnica de titulação calorimétrica isotérmica para a obtenção direta da variação de entalpia de transferência

Com o objetivo de validar a técnica de titulação calorimétrica isotérmica para a obtenção da variação de entalpia de transferência $\Delta_t H$, proposta por Sassônia ⁽⁹⁾ foram realizadas medidas da $\Delta_t H$ para algumas macromoléculas que haviam sido estudadas anteriormente por Spitzer e col. ⁽¹⁰⁾ através da técnica de calorimetria de solução e também para a transferência de álcool entre as fases aquosa e orgânica constituída de n-octano ^(11, 12).

Na tabela 2 estão listados os valores obtidos para a variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$ para os polímeros PEO 300 e PEO 3350 através da técnica de

titulação calorimétrica isotérmica (ITC), e através da técnica de calorimetria de solução.

Tabela 2: Valores de $\Delta_t H$ para o PEO de diferentes massas molares a 25°C entre as fases aquosa e orgânica constituída de clorofórmio obtidos por diferentes técnicas:

Polímero	$\Delta_t H / \text{kJ mol}^{-1}$ (Calorimetria de Solução) ⁽¹⁰⁾	$\Delta_t H / \text{kJ mol}^{-1}$ (ITC)
PEO 300	$1,1 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,2$
PEO 3350	$2,2 \pm 0,1$	$2,4 \pm 0,4$

Os resultados obtidos para a variação de entalpia de transferência para o PEO através das diferentes técnicas foram concordantes dentro da incerteza de cada técnica, indicando que ambas as técnicas podem ser utilizadas para a obtenção da variação de entalpia de transferência para estes sistemas.

Para verificar se a técnica utilizada para a obtenção de variação de entalpia de transferência era reproduzida também para outros sistemas foram obtidos os valores para a transferência de álcool entre as fases aquosa e orgânica constituída de n-octano. Os valores encontram-se listados na tabela 3.

Tabela 3: Valores de $\Delta_t H$ para a transferência de álcoois da fase aquosa para a fase orgânica (n-octano) , a 25°C obtidos através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica, através da técnica de calorimetria de mistura ⁽¹¹⁾ e calorimetria de solução ⁽¹²⁾ utilizando para isso os K correspondentes.

Álcool	K ⁽¹¹⁾	$\Delta_t H /$ kJ mol ⁻¹ ⁽¹¹⁾	$\Delta_t H /$ kJ mol ⁻¹ (ITC)	K ⁽¹²⁾	$\Delta_t H /$ kJ mol ⁻¹ ⁽¹²⁾	$\Delta_t H /$ kJ mol ⁻¹ (ITC)
1-pentanol	0,68	26,4 ± 0,2	27 ± 2	0,64	30,4	27 ± 2
2-hexanol	2,89	23,8 ± 0,4	25 ± 2	1,88	28,1	28 ± 1

Os valores de $\Delta_t H$ obtidos através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica (ITC), apresentados na tabela 3 são uma média dos valores de calor obtidos com diferentes concentrações de álcool na fase aquosa quando titulado na fase orgânica, levando em consideração os valores de coeficiente de partição K, obtidos por Goffredi e colaboradores através da técnica de calorimetria de mistura ⁽¹¹⁾ e os valores de K obtidos por Aveyard e colaboradores ⁽¹²⁾ de modo independente dos experimentos calorimétricos, através da determinação da concentração de álcool na fase aquosa utilizando para isso de medidas interferométricas, enquanto que a concentração de álcool na fase orgânica foi feita através de balanço de massa uma vez que a quantidade total de álcool no sistema bifásico era conhecida.

Comparando os valores listados de $\Delta_t H$ obtidos por este trabalho e pelas outras técnicas, verifica-se que eles são concordantes entre si dentro da incerteza de cada técnica, indicando que a técnica de titulação calorimétrica isotérmica utilizada neste trabalho pode ser utilizada para a obtenção de $\Delta_t H$.

4.3 Coeficiente de partição dos polímeros em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos

Os valores obtidos para o coeficiente de partição dos polímeros nos sistemas bifásicos aquosos / orgânicos e encontram-se listados no Apêndice B. É importante notar que alguns destes valores foram obtidos por Spitzer e Sassonia em trabalhos anteriores ^(9, 10).

A partir dos valores obtidos experimentalmente para K foi possível obter a variação da energia livre de transferência, $\Delta_t G$, dos polímeros da fase aquosa para a fase orgânica, através da equação 6.

Na Figura 6 encontram-se os valores obtidos para a variação da energia livre de transferência para o PEO de diferentes massas molares nos três sistemas bifásicos aquosos / orgânicos estudados em função do número de unidades repetitivas do polímero.

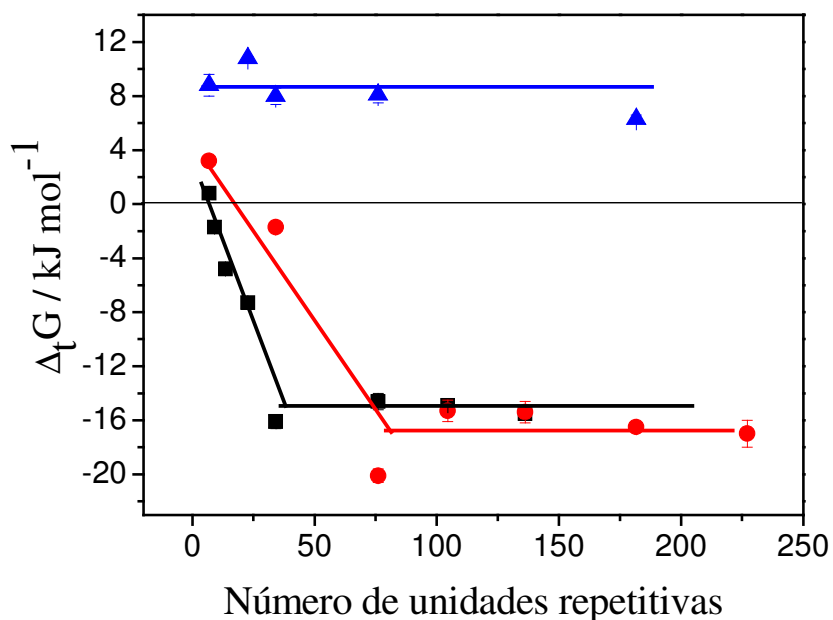


Figura 6: Valores da variação de energia livre de transferência para o PEO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno ^(9, 10).

Na Figura 6 observa-se que o PEO apesar de ser um polímero hidrofílico é capaz de ser quantitativamente extraído para as fases orgânicas contendo diclorometano e clorofórmio. No entanto, quando a fase orgânica é constituída de clorobenzeno, o mesmo particiona preferencialmente para a fase aquosa apesar do polímero ser significativamente solúvel nesta fase ^(10, 13). Além disso, a partição deste polímero não segue a solubilidade do mesmo, ou seja, como pode ser verificado na Tabela 4, o PEO é mais solúvel em diclorometano que em clorofórmio, no entanto a partição deste polímero para a fase contendo clorofórmio é mais favorecida que quando contendo diclorometano, sugerindo que o processo de partição do PEO seja devido ao balanço da energia de solvatação nas fases aquosa e orgânica respectivamente ⁽¹⁰⁾.

Tabela 4: Valores de solubilidade para o PEO 3350 g mol⁻¹ em clorofórmio, diclorometano e clorobenzeno a 25°C.

Solvente orgânico	Solubilidade %(m/ m)
Clorofórmio ^(a)	50,6 ± 0,7
Diclorometano ^(a)	63 ± 5
Clorobenzeno ^(b)	33 ± 0,2

^(a) Referência ⁽¹³⁾.

^(b) Referencia ⁽¹⁰⁾.

Nota-se que a partição do PEO nos sistemas bifásicos contendo água / clorofórmio e água / diclorometano torna-se mais favorável com o aumento da massa molar do polímero até atingir um patamar em cerca de 1500 g mol⁻¹ e 3350 g mol⁻¹ (30 e 70 unidades de óxido etileno, EO), respectivamente (Figura 6). Tais resultados já haviam sido anteriormente observados por Spitzer e colaboradores ⁽¹⁰⁾, e a presença deste patamar foi atribuído à transição do poli(etileno glicol) para poli(óxido de etileno) devido à contribuição insignificante das hidroxilas terminais na transferência do polímero para a fase orgânica acima desta massa molar. Não somente a partição do PEO para a fase orgânica, mas outras propriedades tais como ponto de fusão e entalpia de fusão mostram a mesma dependência com o tamanho da cadeia ^(10, 13, 14, 15).

Experimentalmente tem sido observado que a substituição das hidroxilas terminais do PEO ou de copolímeros compostos de PS-PEO, por grupos terminais mais hidrofóbicos como CH₃, os quais não são capazes de estabelecerem ligações hidrogênio com a água, diminui consideravelmente a temperatura consoluta inferior (LCST) e a temperatura consoluta superior (UCST) de soluções aquosas, respectivamente, ^(16, 17) sugerindo que o

comportamento de fase deste polímero reflete o balanço entre ligações hidrogênio.

Dormindotova^(16, 18) estudou a influência de diferentes grupos terminais no PEO e a importância desta levando em consideração os diferentes tipos de ligação hidrogênio presentes em solução aquosa, através da análise do segundo coeficiente do virial, A_2 , o qual indica o quanto o polímero é miscível com um determinado solvente, e do comportamento de fase deste polímero. Os diferentes grupos terminais estudados foram: ambas terminações em grupos hidroxilas, um grupo hidroxila e outro metila e duas terminações em grupos metila. Dependendo da natureza química do grupo terminal haverá diferentes tipos de ligação hidrogênio tais como:

- Ambos grupos terminais metila: dois tipos de ligações hidrogênio: água-água e água -PEO onde o átomo de oxigênio da água atua como doador de próton.
- Ambos grupos terminais hidroxila: dois tipos de ligações hidrogênio: PEO-água e PEO -PEO onde o átomo de oxigênio do grupo hidroxila atua como doador de próton.

Para o PEO terminado em um ou dois grupos hidroxilas o valor do segundo coeficiente virial diminui com o aumento do comprimento da cadeia, embora este efeito seja menos pronunciado na presença de apenas um grupo hidroxila, enquanto que para o PEO terminado em ambos os grupos metila o valor do segundo coeficiente virial aumenta tendendo a um valor constante na massa molar de 3350 g mol^{-1} em qualquer um dos casos estudados, indicando que o efeito dos grupos terminais tem importância em cadeias pequenas assim como a hidratação do polímero.

A diferença no comportamento do segundo coeficiente virial pode ser explicada devido às interações entre os grupos terminais do PEO e a água. O

PEO terminado em uma ou mais hidroxilas terminais doa prótons para a água nas ligações hidrogênio entre as espécies, aumentando assim o valor do A_2 e, portanto a solubilidade do polímero em água, com a diminuição da massa molar do polímero. Para o PEO terminado em grupos metila não há contribuição das ligações hidrogênio entre os grupos terminais além do fato destes ocuparem um volume maior diminuindo a ocorrência das ligações hidrogênio por unidade de volume do polímero, diminuindo assim solubilidade do mesmo em água.

A atribuição dos grupos terminais hidroxila a capacidade do PEO em receber prótons da água também foi estudada por Sakellariou e colaboradores ⁽¹⁹⁾ baseado no modelo da abertura de uma cavidade e a equação geral de solvatação que leva em consideração que a dissolução de um soluto gasoso envolve a formação de uma cavidade no polímero, requerendo para isso trabalho e energia. A quantidade de trabalho e energia necessária dependerá da magnitude destas interações. Estes resultados confirmam que a solvatação do PEO diminui com o aumento do comprimento da cadeia até atingir um valor constante em aproximadamente 3000 g mol^{-1} onde, segundo Sakellariou, não haveria variações da basicidade da cadeia do PEO a partir desta massa molar. Além disso, a diminuição da basicidade do PEO em função da massa molar também ocorre para a substituição dos grupos terminais hidroxila por grupos metila e com o aumento da temperatura (maior hidrofobicidade).

Na Figura 7 encontram-se os valores obtidos para a variação da energia livre de transferência para o PPO de diferentes massas molares nos três sistemas bifásicos aquosos / orgânicos estudados em função do número de unidades repetitivas do polímero.

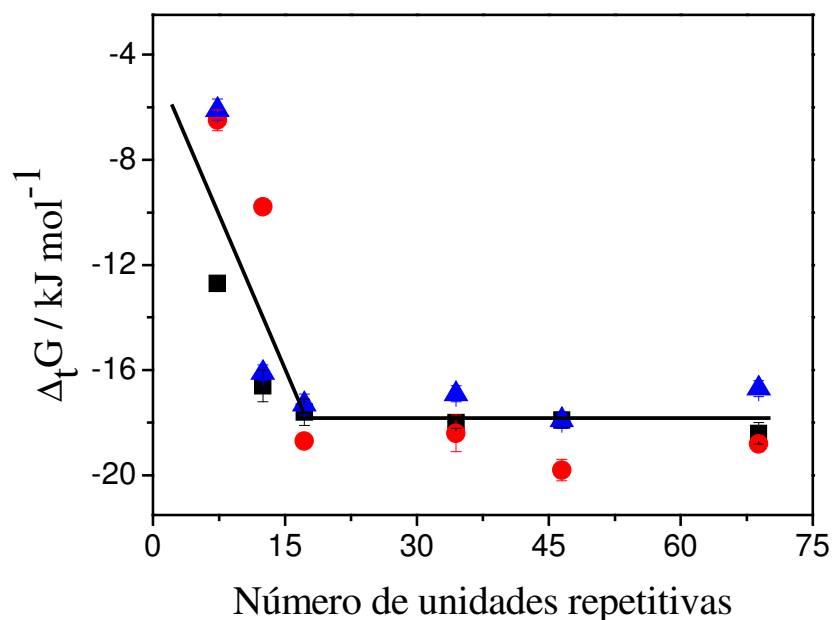


Figura 7: Valores da variação de energia livre de transferência para o PPO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (●) água / diclorometano e (▲) água / clorobenzeno.

Ao contrário do PEO que não particiona preferencialmente para a fase orgânica quando esta é o clorobenzeno, a partição do PPO é menor para esta fase que quando comparado ao clorofórmio e diclorometano, mas ainda assim a partição do PPO é mais favorável que a do PEO de tamanho similar, o que já era esperado uma vez que este polímero é mais hidrofóbico que o PEO, diferenciando do mesmo por apresentar uma unidade CH₂ a mais em sua cadeia. Estes resultados indicam que a partição do PPO, ao contrário da partição do PEO, independe da capacidade do solvente orgânico em estabelecer ligações de hidrogênio com o polímero e que, portanto este fenômeno seria controlado exclusivamente por interações hidrofóbicas.

A variação da energia livre de transferência para o PPO em função do número de unidades repetitivas mostra um comportamento similar ao observado

para o PEO, a $\Delta_t G$ torna-se mais favorável com o aumento da massa molar do polímero até atingir um patamar em aproximadamente 1000 g mol^{-1} (17 unidades óxido de propileno, PO). Este patamar, onde a contribuição das hidroxilas terminais deixa de ser efetiva na transferência do polímero e onde, portanto ocorre a transição do comportamento de poliglicol para poliéter, observado para o PPO ocorre numa região anterior que o observado para o PEO (entre 30 –70 unidades EO). Uma vez que a posição do patamar reflete o balanço entre as contribuições entre os grupos terminais, (OH), e as unidades repetitivas do polímero, (EO ou PO), é possível afirmar que a contribuição das unidades PO é maior que a contribuição das unidades EO no processo de partição para a fase orgânica uma vez que a contribuição dos grupos terminais OH são equivalentes para os dois polímeros.

Nas Figuras 8 e 9 encontram-se os valores da variação da energia livre de transferência, $\Delta_t G$, tanto do PEO quanto do PPO nos sistemas bifásicos contendo clorofórmio e diclorometano respectivamente.

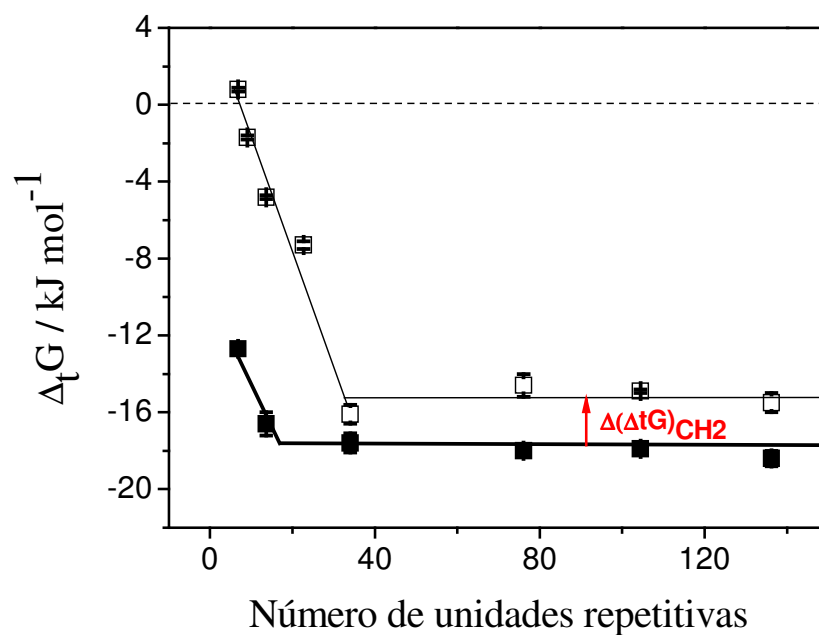


Figura 8: Valores da energia livre de transferência, $\Delta_t G$, da fase aquosa para a fase orgânica, no sistema bifásico contendo água/ clorofórmio com os seguintes polímeros (■) PPO e (□) PEO.

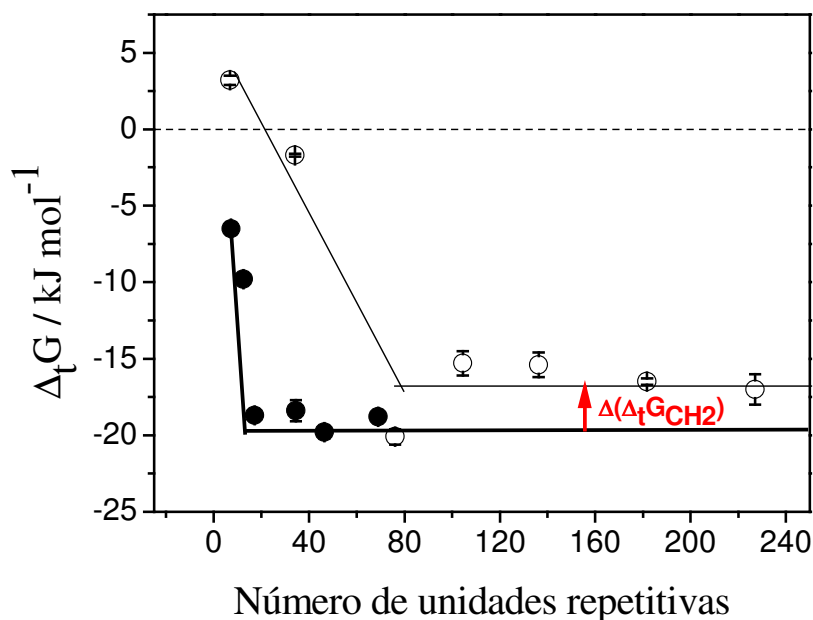


Figura 9: Valores da energia livre de transferência, $\Delta_t G$, da fase aquosa para a fase orgânica, no sistema bifásico contendo água/ diclorometano com os seguintes polímeros (○) PPO e (●) PEO.

Estudos que tratam da partição de séries homólogas de solutos tais como álcoois e ácidos carboxílicos entre as fases aquosa e orgânica compostas de água e alcanos ou água e octanol, mostram que a contribuição da energia livre de transferência de um grupo CH_2 da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta(\Delta_t G_{\text{CH}_2})$, ou contribuição hidrofóbica, é uma função linear do tamanho da cadeia hidrofóbica do soluto, e possui valores de aproximadamente -3 kJ mol^{-1} (8, 11, 12, 20) para cada CH_2 adicionado a cadeia.

Nas Figuras 8 e 9 é possível estimar a contribuição do grupo CH_2 no processo de transferência do polímero para a fase orgânica, ou contribuição hidrofóbica, $\Delta(\Delta_t G_{\text{CH}_2})$, a partir da diferença entre os valores da variação de energia livre de transferência entre as unidades EO e PO, na região do patamar onde a contribuição das hidroxilas terminais deixa de ser efetiva no processo de

transferência do polímero. Para os dois sistemas bifásicos, contendo clorofórmio ou diclorometano $\Delta(\Delta_t G_{CH_2})$ é aproximadamente -3 kJ mol^{-1} , o qual concorda com aqueles apresentados na literatura ^(8, 11, 12, 20).

Os valores de coeficiente de partição obtidos para o PVP nos sistemas bifásicos estudados, encontram-se no Apêndice B e foram determinados por Sassônia ⁽⁹⁾. A transferência deste polímero para a fase orgânica é desfavorável, com valores de K da ordem de 10^{-4} , $\Delta_t G > 0$, independente do solvente orgânico estudado e da massa molar do polímero.

O PNIPAM apresentou valores de coeficiente de partição a 5°C menores que um em todos os sistemas bifásicos estudados. O valor obtido para a variação de energia livre de transferência, $\Delta_t G$, deste polímero nos três sistemas bifásicos, foi aproximadamente 6 kJ mol^{-1} .

Sassônia ⁽⁹⁾ obteve para o sistema bifásico contendo poliacrilamida, PAM em água e diclorometano um valor de $\Delta_t G$ de aproximadamente 18 kJ mol^{-1} . O PNIPAM em comparação com a PAM possui 3 grupos CH_2 a mais em sua estrutura (Figura 1). A contribuição hidrofóbica de cada grupo CH_2 na variação da energia livre de transferência para a fase orgânica, destes polímeros foi de aproximadamente -4 kJ mol^{-1} , valor este que está próximo do valor de cerca de -3 kJ mol^{-1} , apresentado pela literatura ^(8, 11, 12, 20).

Tanto o PVP, quanto o PNIPAM e PAM são polímeros hidrofílicos e praticamente insolúveis nos solventes orgânicos utilizados, assim o comportamento destes polímeros de partição preferencial para a fase aquosa já era esperado.

4.4 Variação de entalpia de transferência para os polímeros estudados em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos

No Apêndice C encontram-se os valores obtidos experimentalmente para a $\Delta_t H$ dos polímeros no correspondente sistema bifásico aquoso / orgânico a 25°C.

A variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica reflete a diferença entre a energia de solvatação do mesmo em cada uma das fases ⁽¹⁾.

Os resultados obtidos para a variação da entalpia de transferência, da fase aquosa para a fase orgânica $\Delta_t H$, dos polímeros, são todos positivos (endotérmicos), independentes do polímero ou solvente orgânico presentes no sistema bifásico (Figuras 10 e 11). Isso significa que a transferência do polímero para a fase orgânica é desfavorecida entalpicamente e que o mesmo é mais energeticamente solvatado pela a fase aquosa que quando comparado à fase orgânica, mesmo para o PPO, polímero hidrofóbico ⁽²¹⁾. Além disso, para os sistemas nos quais a transferência do polímero é espontânea, ($\Delta_t G < 0$), a contribuição entrópica de transferência, $T\Delta_t S$ deve ser positiva para compensar o desfavorecimento entálpico do processo.

Nas Figuras 10 e 11 encontram-se os resultados obtidos da variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$, em função do número de unidades repetitivas do polímero em cada um dos sistemas bifásicos estudados.

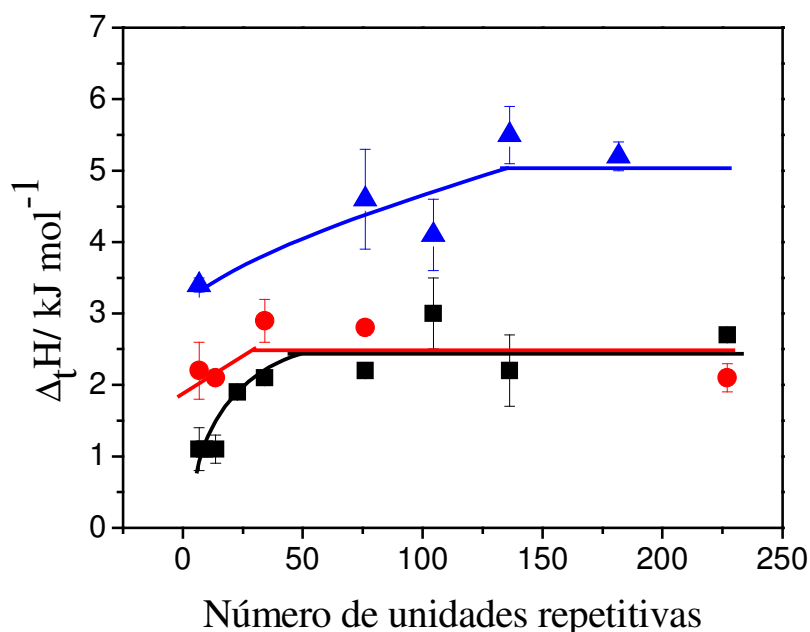


Figura 10: Valores da variação de entalpia de transferência para o PEO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.

Os valores obtidos para a variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$, do PEO são mais positivos no sistema contendo clorobenzeno que nos outros (Figura 10). O maior desfavorecimento entálpico no processo de transferência do PEO para esta fase indica que o mesmo possui uma entalpia de solvatação menor na fase orgânica que quando comparado com os outros solventes. Assim, a $\Delta_t H$ contribui de modo mais desfavorável na variação de energia livre de transferência, $\Delta_t G$ deste polímero, e portanto a contribuição entrópica de transferência não é positiva o suficiente para contrabalançar o desfavorecimento entálpico ocorrendo então a partição deste polímero para a fase orgânica.

Já nos sistemas contendo clorofórmio e diclorometano onde a contribuição entálpica de transferência não é tão grande quanto a obtida para o clorobenzeno,

a contribuição da variação de entropia de transferência positiva é suficiente para que ocorra a transferência deste polímero⁽¹⁰⁾.

A variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$, aumenta com o comprimento da cadeia do polímero, e assim como a variação da energia livre de transferência, (Figura 6), $\Delta_t G$, é possível observar a presença de um patamar em aproximadamente 1500 g mol^{-1} , ou cerca de 34 unidades EO. Resultados similares já haviam sido observados por Spitzer^(10, 13) e Sassônia⁽⁹⁾. A presença deste patamar, na região onde a contribuição dos grupos terminais hidroxilas são irrelevantes para o processo de transferência do polímero, indica que para este grupo, existe uma menor diferença na energia de solvatação entre as fases orgânica e aquosa e que, portanto a contribuição dos grupos EO no processo de transferência é maior que a contribuição dos grupos terminais hidroxila.

Na Figura 11 encontram-se os valores da variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$, para o PPO em função do número de unidades repetitivas do polímero.

Devido à pequena solubilidade do PPO em água não foi possível obter a $\Delta_t H$ para os polímeros com massa molar maior que 1000 g mol^{-1} nem através da calorimetria de solução e nem através da técnica de titulação calorimétrica isotérmica. No entanto, assumindo que este polímero tenha um comportamento de transferência similar ao PEO, considerou-se que os valores obtidos para a variação de entalpia de transferência não sofreriam alteração acima de aproximadamente 1000 g mol^{-1} , onde foi possível observar que a contribuição das hidroxilas terminais não seria relevante para o processo de transferência do polímero e que, portanto não haveria mudanças significativas nas propriedades de solvatação deste polímero, conforme observado para a variação de energia livre de transferência, $\Delta_t G$, (Figura 7).

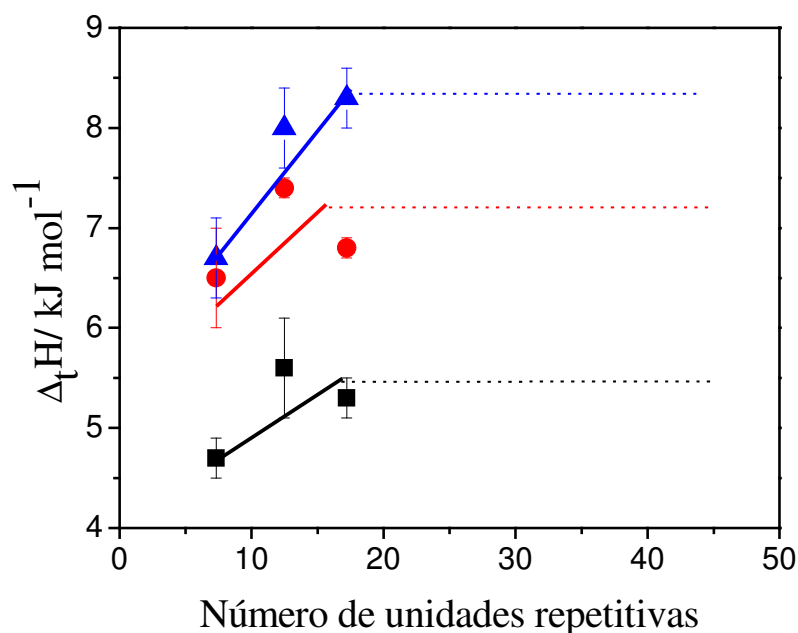


Figura 11: Valores da variação de entalpia de transferência para o PPO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.

Os valores de variação de entalpia de transferência obtidos para o PPO em todos os sistemas bifásicos estudados são mais positivos que aqueles obtidos para o PEO, de onde se conclui que para o PPO existe uma maior diferença entre as energias de solvatação nas fases orgânica e aquosa respectivamente. Assumindo que a hidratação do PEO é mais energética que a do PPO, então, a solvatação do PPO pela fase orgânica deve ser menos energética que a do PEO.

Para o PVP, polímero hidrofílico, não foi possível obter os valores de variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$, nos sistemas bifásicos contendo diclorometano e clorobenzeno, devido à baixa solubilidade do mesmo nestes solventes. No entanto os valores obtidos para a $\Delta_t H$, da fase aquosa para a fase contendo clorofórmio, aproximadamente 4,8 e 5,2 kJ mol⁻¹ para as massas molares de 10 e 55 Kg mol⁻¹, respectivamente (Apêndice C), são mais positivos

que quando comparado ao outro polímero hidrofílico, PEO. Sendo o processo de transferência deste polímero favorecido para a fase aquosa, o ganho entrópico não seria suficiente para compensar o desfavorecimento entálpico neste processo.

Não foi possível obter a variação de entalpia de transferência para o PNIPAM devido a baixa solubilidade do mesmo nos solventes orgânicos utilizados neste trabalho.

4.5 Variação da entropia de transferência para os polímeros estudados em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos

Em todos os casos estudados onde o processo de transferência do polímero para a fase orgânica foi favorável, a variação de entalpia de transferência foi positiva de onde se conclui que o processo de transferência foi entropicamente dirigido.

No Apêndice D encontram-se os valores obtidos para a contribuição entrópica de transferência, $T\Delta_t S$, dos polímeros para a fase orgânica.

Nas Figuras 12 e 13 é possível observar como a contribuição entrópica de transferência da fase aquosa para a fase orgânica, dos polímeros nos sistemas bifásicos estudados varia com o número de unidades repetitivas do polímero.

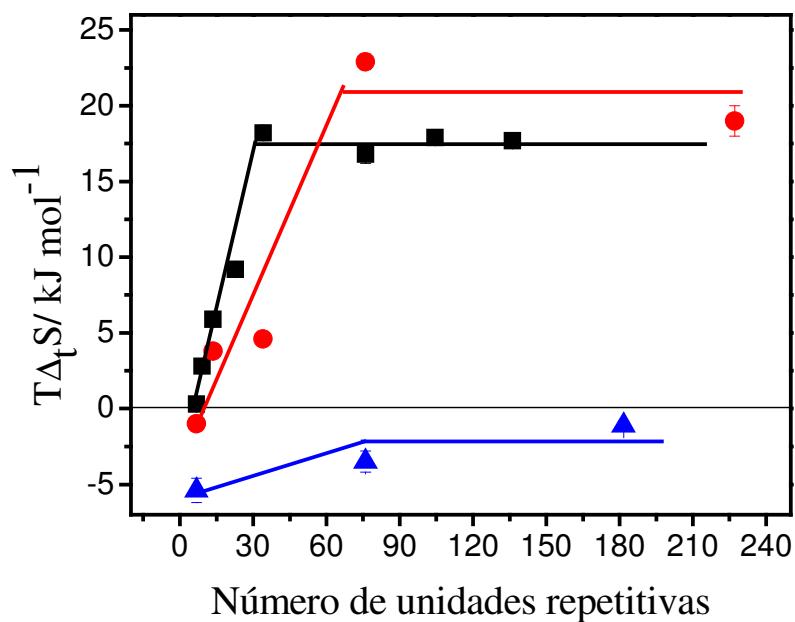


Figura 12: Valores de contribuição entrópica de transferência para o PEO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.

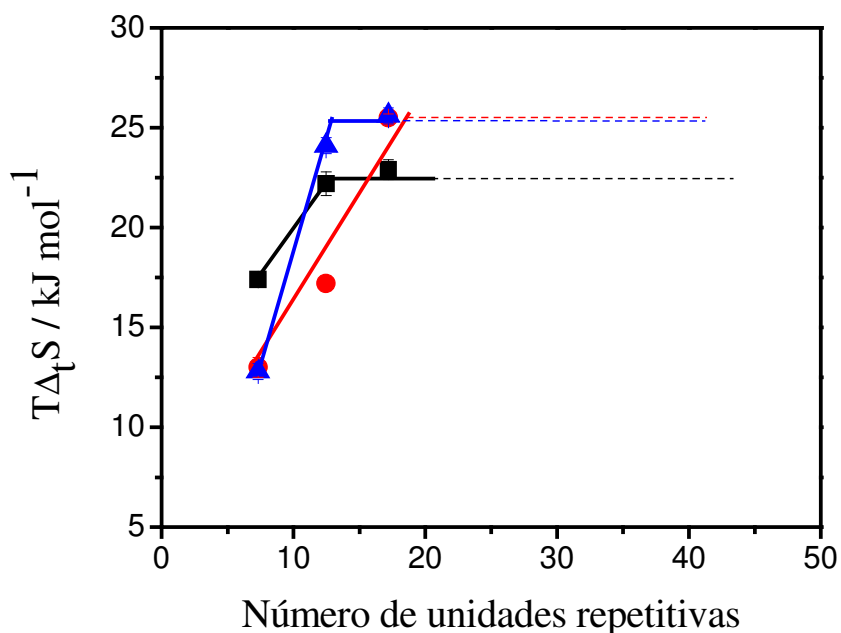


Figura 13: Valores de contribuição entrópica de transferência para o PPO da fase aquosa para a fase orgânica, nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (.) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.

Da mesma forma que para a variação da entalpia de transferência do PPO (Figura 11), assumiu-se que o comportamento de partição do mesmo fosse similar ao do PEO, apresentando um patamar na mesma região (acima de 17 unidades PO), que o observado para a variação de energia livre de transferência (Figura 7).

A partição do PEO para as fases orgânicas contendo clorofórmio e diclorometano é um processo entropicamente favorável enquanto que sua partição para a fase contendo clorobenzeno é desfavorecida tanto entalpicamente quanto entropicamente (Figura 10 e 12). Já para o PPO, (Figuras 11 e 13), embora a partição seja desfavorecida entalpicamente, a mesma ocorre devido à contribuição entrópica de transferência independente da capacidade do solvente orgânico em estabelecer ligações hidrogênio com o polímero.

Para o PEO, a origem da contribuição entrópica positiva no processo de transferência poderia estar associada a mudanças de conformação quando o mesmo foi transferido para a fase orgânica segundo proposto por Bailey e colaboradores ⁽²²⁾ e/ou também a liberação das moléculas de água que estariam solvatando o polímero na fase aquosa quando o mesmo foi transferido para a fase orgânica ⁽¹⁰⁾.

Através de medidas de quantidade de água presentes na solução orgânica saturada com água através de titulação de Karl Fisher, na presença e na ausência de polímero, Spitzer e colaboradores ^(10, 13) puderam constatar que quando o PEO estava presente no sistema bifásico contendo diclorometano ou clorofórmio a solubilidade da água na fase orgânica aumentava, isso significa que o polímero ao ser transferido para a fase orgânica “carregava” consigo moléculas de água de solvatação (*water dragging effect*). Além disso, a solubilidade da água na fase orgânica variava com o aumento da massa molar do polímero, PEO de massa molar grande era capaz de carregar um maior número de moléculas de água para a fase orgânica que quando comparado ao de massa molar inferior.

Spitzer ^(10, 13) propôs que o efeito “*water dragging*” no caso dos sistemas contendo PEO de pequena massa molar poderia ser decomposto considerando a contribuição das hidroxilas terminais e a contribuição dos grupos EO, e que em PEO de massa molar alta, onde os valores da variação de energia livre de transferência deste polímero são constantes, não haveria contribuição das hidroxilas terminais apenas dos grupos EO. Assim, constatou-se que a solvatação do polímero na fase orgânica, ou seja, a razão entre o número de moléculas de água por unidade EO é de aproximadamente 0,08 e que para os grupos terminais, hidroxilas, este número é de 0,3 e 0,6 em clorofórmio e diclorometano respectivamente. A quantidade de moléculas de água solvatando cada unidade EO encontrada por Spitzer e col. ⁽¹⁰⁾ concorda com a encontrada por Paul e col.

⁽²³⁾, os quais, calcularam a quantidade máxima de água por unidade EO, nos sistemas contendo misturas de água, PEO e perfluoropentano como sendo 0,07, valor típico para solventes orgânicos.

Este mesmo estudo foi feito para os sistemas bifásicos contendo PPO, e os resultados obtidos encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5: Quantidade de água presente em excesso na fase orgânica e após a partição do PPO.

	Quantidade de água na fase CHCl ₃ % (m/m)	(nH ₂ O/n PO)	Quantidade de água na fase CH ₂ Cl ₂ % (m/m)	(nH ₂ O/n PO)	Quantidade de água na fase C ₆ H ₅ Cl % (m/m)	(nH ₂ O/n PO)
Sem polímero	0,18 ± 0,04		0,16 ± 0,01		0,08 ± 0,01	
PPO 425	0,392 ± 0,007	0,052 ± 0,003	0,28 ± 0,02	0,03 ± 0,01	0,590 ± 0,002	0,11 ± 0,01
PPO 725	0,44 ± 0,01	0,051 ± 0,003	0,283 ± 0,006	0,02 ± 0,01	0,480 ± 0,002	0,09 ± 0,02
PPO 1000	0,357 ± 0,002	0,04 ± 0,01	0,264 ± 0,003	0,018 ± 0,007	0,440 ± 0,001	0,08 ± 0,01
PPO 2000	0,307 ± 0,004	0,02 ± 0,01	0,232 ± 0,003	0,007 ± 0,001	0,470 ± 0,002	0,07 ± 0,02
PPO 2700	0,326 ± 0,004	0,02 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,006 ± 0,002	0,48 ± 0,01	0,08 ± 0,01
PPO 4000	0,30 ± 0,02	0,03 ± 0,02	0,22 ± 0,03	0,007 ± 0,002	0,43 ± 0,01	0,06 ± 0,02

Na Tabela 5, a porcentagem de água presente na fase orgânica, tanto na presença quanto na ausência do polímero foi determinada através da técnica de titulação de Karl Fisher.

Conhecendo-se a massa de fase orgânica adicionada para a titulação e a porcentagem de água presente determinada foi possível obter o número de moles de água na solução de fase orgânica previamente saturada com água.

A diferença entre o número de moles de água na fase orgânica contendo o polímero e na fase orgânica na ausência do polímero forneceu o número de moles de água em excesso, nH_2O . Dividindo-se o número de moles de água em excesso, nH_2O , pelo número de moles de monômero que estão presentes na fase orgânica, calculado com base no coeficiente de partição K , obteve-se a relação nH_2O/nPO , apresentada na Tabela 5.

A solubilidade da água é aumentada em todos os solventes orgânicos na presença do polímero, evidenciando que o polímero permanece solvatado por moléculas de água quando o mesmo é transferido para a fase orgânica.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 5, a razão do número de moléculas de água em função do número de moléculas PO, nH_2O/nPO , que é transferida com o polímero para a fase orgânica diminui com o aumento do comprimento da cadeia do polímero até manter-se constante em aproximadamente 1000 g mol^{-1} , conforme é observado na Figura 14.

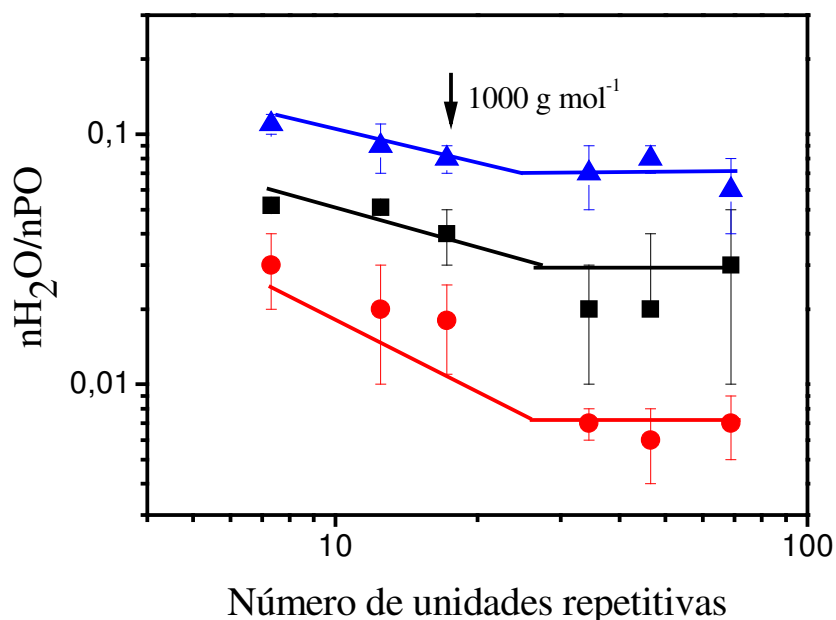


Figura 14: Razão entre nH_2O/nPO e número de unidades repetitivas do PPO nos seguintes sistemas bifásicos (!) água / clorofórmio, (,) água / diclorometano e (7) água / clorobenzeno.

A maior quantidade de água presente por número de moléculas PO nH_2O/nPO , nas fases orgânicas onde os polímeros menores estão presentes pode ser explicada considerando a maior contribuição das hidroxilas terminais na solvatação do polímero em comparação com os grupos PO, os quais estariam pouco solvatados pela água. Já para PPO maiores que 1000 g mol^{-1} o efeito das hidroxilas terminais pode ser desprezado como observado anteriormente para a variação de energia livre de transferência, (Figura 7), $\Delta_t G$, e contribuição da variação de entalpia de transferência, $\Delta_t H$ (Figura 11).

Ao desprezar a contribuição dos grupos terminais hidroxila para PPO maiores que 1000 g mol^{-1} , pode-se considerar que para cada unidade PO estão presentes, 0,02, 0,007, e 0,08 moléculas de água em clorofórmio, diclorometano

e clorobenzeno respectivamente (Tabela 5). Estes valores são bem menores que aqueles encontrados para o PEO por Spitzer e col.^(10, 13).

Em solução aquosa de PEO, o número de moléculas de água por unidade EO varia de 1 a 6^(22, 24, 25, 26) enquanto que para o PPO Eagland e col.^(27, 28) estimaram que havia 1 molécula de água por unidade PO. Comparando os valores de nH_2O/nPO nas fases aquosa e orgânica observa-se uma menor quantidade de água de solvatação do polímero quando este se encontra na fase orgânica. A diminuição da quantidade de moléculas de água solvatando o polímero, seria responsável pela contribuição entrópica positiva ao processo de transferência.

Multiplicando o número de unidades PO de cada polímero pela razão nH_2O/nPO obtida para os PPO menores que 1000 g mol^{-1} , e subtraindo o número de moléculas de água solvatando os grupos PO, é possível obter a quantidade de 0,08 moléculas de água por unidade hidroxila terminal em todos os solventes orgânicos estudados. Mais uma vez o número de moléculas de água por unidade hidroxila terminal, nH_2O/nOH , para o PPO é menor que o obtido por Spitzer e colaboradores para o PEO, o qual apresentou 0,3 e 0,6 moléculas de água por unidade OH em clorofórmio e diclorometano, respectivamente^(10, 13).

Tendo em vista a incerteza nos valores relatados da quantidade de água por grupos EO e PO em soluções aquosa e orgânica respectivamente, não é possível afirmar qual dos polímeros liberou uma maior quantidade de moléculas de água, quando ambos foram transferidos para a fase orgânica. Sendo assim, não foi possível atribuir a maior contribuição entrópica de transferência obtida para o PPO em comparação com o PEO a maior quantidade de água liberada durante a transferência dos polímeros para a fase orgânica^(29, 30).

Os resultados da tabela 5 indicam que a liberação das moléculas de água é maior no sistema bifásico contendo diclorometano seguido do clorofórmio e

clorobenzeno respectivamente. No entanto os maiores valores de contribuição entrópica de transferência são para os sistemas contendo clorobenzeno (Figura 13), sugerindo que a contribuição entrópica possui outras contribuições no processo de transferência do polímero para a fase orgânica.

Contudo, considerando a natureza hidrofóbica do PPO pode-se atribuir à maior contribuição entrópica de transferência a maior estruturação das moléculas de água ao redor deste polímero que quando comparado ao PEO, (efeito hidrofóbico) ⁽²⁹⁾.

Ao contrário do PEO, o PVP, também hidrofílico, possui valores para a contribuição entrópica de transferência negativos (Apêndice D). Assumindo que a liberação de moléculas de água seja a causa do ganho entrópico no processo de transferência deste polímero para a fase orgânica pode-se afirmar que o solvente orgânico não é capaz de deslocar as moléculas de água que estariam solvatando o PVP, ou então, a restrição das moléculas de água que estariam solvatando o polímero não foi suficientemente grande quanto a causada pelo PPO para que ocorresse a transferência deste polímero para a fase orgânica.

Bibliografia

1. Chan, H. S.; Dill, K. A.; *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1997**, 26, 425.
2. Serafin, J.; *J. Chem. Edu.* **2003**, 80, 1194.
3. Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D.; *Chem. Rev.* **1971**, 71, 525.
4. Cabral, P. P.; Dubreucq E.; Fonseca, M. M. R.; Dias, S. F.; *Biochem. Eng. J.* **2005**, 26, 29.
5. Naim, A. B.; *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 792.
6. Naim, A. B.; Mazo, R. M.; *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10829.
7. De Lisi, R.; Goffredi, M.; Liveri, V. T.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 9, 380.

8. Beezer, A. E.; Miles, R. J.; Perry, B.F.; *Thermal and Energetic Studies of Cellular Biological Systems*, James, A. M. (Ed.), Wright, London, 1987, 167.
9. Sassonia, R. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2004**.
10. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12448.
11. Goffredi, M.; Liveri V. T.; *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 693.
12. Aveyard, R.; Mitchell, R.; *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2645.
13. Spitzer, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2002**.
14. Spitzer, M.; Silva, L. H. M.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 375.
15. Malcolm, G. N.; Ritchie, G. L. D.; *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 852.
16. Dormidontova, E. E.; *Macromolecules* **2004**, 37, 7747.
17. Frielinghaus, H.; Pedersen, W. B.; Larsen, P.S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; *Macromolecules* **2001**, 34, 1096.
18. Dormidontova, E. E.; *Macromolecules* **2002**, 35, 987
19. Sakellariou, P.; Abraham, M. H.; Whiting, G. S.; *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272, 872.
20. Aveyard, R.; Mitchell, R.; *Trans. Faraday Soc.* **1970**, 66, 37.
21. Franks, F.; Pedley, M.; Reid, D. S.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1975**, 17, 359.
22. Bailey, F. E. Jr.; Koleske, J. V. *Poly (ethylene oxide)*; Academic Press: New York, **1976**.
23. Paul, A.; Griffiths, P. C.; James, R.; Willock, D. J.; Rogueda, P. G.; *J. Pharm. Pharmacol.* **2005**, 57, 973.
24. Tsai, R. S.; Fan, W.; Tayar, N. E.; Carrupt, P. A.; Testa, B.; Keir, L. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9632.
25. Eagland, D.; Crowter, N. J.; Butler, C. J.; *Polymer* **1993**, 34, 2805.

26. Malcolm, G. N.; Rowlinson, J. S.; *Trans. Faraday Soc.* **1957**, 53, 921.
27. Crowter, N. J.; Eagland, D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 839.
28. Crowter, N. J.; Eagland, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 1859.
29. Cunningham, R.; Malcolm, G. N.; *J. Phys. Chem.* 1961, 65, 1454.
30. Ferguson, L. N.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 5288.

Capítulo 5

Conclusão

5.0 CONCLUSÃO

A partição do poli (óxido de propileno), PPO foi preferencial para a fase orgânica em todos os sistemas bifásicos estudados independente do solvente orgânico utilizado. Os valores obtidos experimentalmente para o coeficiente de partição deste polímero da fase aquosa para a fase orgânica aumentaram com o número de unidades repetitivas na cadeia polimérica até atingir um patamar em aproximadamente 1000 g mol^{-1} , onde a contribuição dos grupos terminais deixaria de ser importante e onde, portanto haveria a transição do comportamento do polímero de poliglicol para poliéter.

Medidas da variação entálpica de transferência indicaram que o processo de partição é endotérmico e que, portanto a solvatação deste polímero mesmo sendo hidrofóbico é preferencial pela fase aquosa assim, o processo de partição é dirigido entropicamente tendo como causa a liberação das moléculas de água que estariam solvatando o polímero na fase aquosa, quando o mesmo foi transferido para a fase orgânica.

Os resultados obtidos para o PPO através da técnica de titulação de Karl Fisher mostraram o aumento da solubilidade da água na fase orgânica na presença do polímero (efeito *water dragging*) e a decomposição deste efeito em grupos terminais OH e unidades PO possibilitou a estimativa da quantidade de água que estariam solvatando cada um dos grupos na fase orgânica. A quantidade de água por grupo PO, presente na fase orgânica contendo PPO maiores que 1000 g mol^{-1} permaneceu constante. Este mesmo comportamento foi observado para a variação da energia livre de transferência. A comparação com os dados obtidos da literatura mostrou que poderia ser possível considerar o aumento da entropia como sendo consequência da liberação das moléculas de água que estariam solvatando o polímero.

Ao contrário do poli (óxido de etileno), PEO, para o PPO a incapacidade do clorobenzeno em estabelecer ligações hidrogênio com as unidades PO do polímero e liberar assim as moléculas de água que estariam solvatando o mesmo não impossibilitou a transferência deste para a fase orgânica.

Os valores da contribuição entrópica de transferência obtidos para o PPO foram maiores que aqueles obtidos para o PEO, contudo não se pode afirmar se este aumento seria devido ao maior número de moléculas de água de solvatação que foram liberadas ou se seria devido a maior restrição das mesmas impostas pelo PPO em comparação com o PEO.

Outros polímeros hidrofílicos tais como o poli (N-vinil-2-pirrolidona), PVP de massa molar 10 e 55 kg mol⁻¹, e poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAM, particionaram preferencialmente para a fase aquosa independente do solvente orgânico utilizado neste estudo. Os valores obtidos para a variação da entalpia de transferência do PVP em comparação com o PEO foram mais endotérmicos enquanto que a contribuição entrópica de transferência foi negativa, este comportamento era o esperado para polímeros hidrofílicos.

Em contrapartida, o PEO, polímero hidrofílico, particionou preferencialmente para a fase orgânica em sistemas contendo clorofórmio e diclorometano e nestes casos seu comportamento foi similar ao do PPO no que diz respeito as outras energias envolvidas tais como variação da entalpia livre de transferência e variação da contribuição entrópica de transferência tornando-se mais positivas com o aumento da massa molar até alcançar um patamar em aproximadamente 2000 g mol⁻¹, comportando-se então como um polímero com propriedades hidrofóbicas. Este comportamento dual do PEO também pode ser observado em outros fenômenos tais como adsorção em interfaces água / ar, formação de agregados e separação de fase em solução aquosa com o aumento da temperatura ⁽¹⁾.

A técnica de titulação calorimétrica isotérmica utilizada para a obtenção dos valores de variação da entalpia de transferência proposta por Sassônia ⁽²⁾ apresentou resultados concordantes com os obtidos através da técnica de calorimetria de solução tanto para a transferência de pequenos solutos ^(3,4) como os álcoois quanto para a transferência de macromoléculas ⁽⁵⁾ em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos. Além disso, esta apresentou vantagens em relação à técnica de calorimetria de solução no que diz respeito a menor quantidade de reagentes necessária e também ao menor tempo de experimento.

Bibliografia

1. Israelachvili, J.; *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1997**, 94, 8378.
2. Sassônia, R. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2004.
3. Goffredi, M.; Liveri V. T.; *J. Solution Chem.* **1981**, 10, 693.
4. Aveyard, R.; Mitchell, R.; *Trans. Faraday Soc.* **1969**, 65, 2645.
5. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12448.

Capítulo 6

APÊNDICES

APÊNDICE A

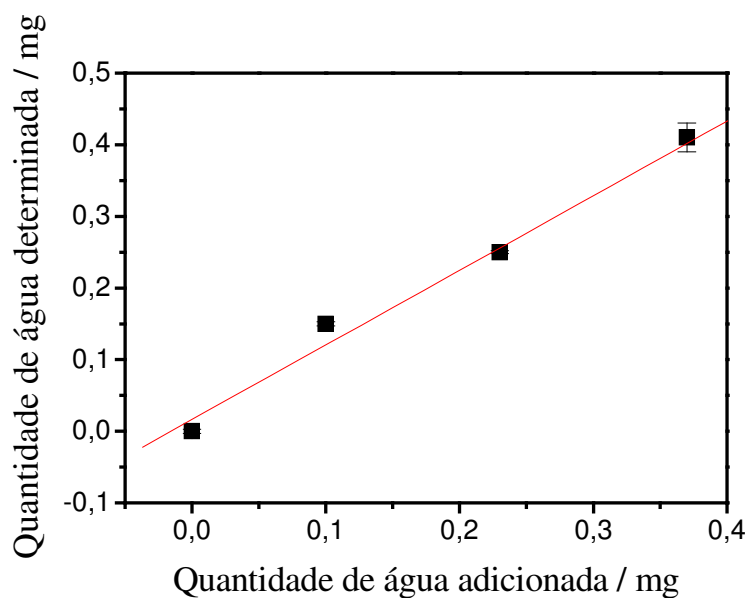
Teste de avaliação do método de titulação de Karl Fisher

Figura A1: Gráfico de quantidade de água determinada em função da quantidade de água adicionada, no experimento de Karl Fischer para uma solução de PEO 3350 em clorofórmio a 14% (m/m), 25°C.

Valores da Equação de Ajuste e Coeficiente de correlação

$$m_{\text{Det}} = 0,017 + 1,040 m_{\text{Ad}}$$

onde: m_{Det} é a quantidade de água determinada e m_{Ad} é a quantidade de água adicionada em miligramas

Correlação = 0,986

APÊNDICE B

Os valores de coeficientes de partição, K, dos polímeros da fase aquosa para a fase orgânica obtidos experimentalmente em 25°C para os polímeros PEO, PPO e PVP e 5°C para o PNIPAM, encontram-se nas tabelas B1, B2 e B3.

Sendo que o coeficiente de partição K, foi definido como:

$$K = \frac{x^{org}}{x^{aq}}, \text{ onde } x \text{ é a fração molar do polímero nas fases aquosa } aq, \text{ e orgânica}$$

org, respectivamente.

Tabela B1: Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO PVP e PNIPAM.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorofórmio	Concentração total de polímero %(m / m)	Coeficiente de Partição (K)	Número de amostras	Método de determinação
PEO 300 ^(a)	0,5	0,73 ± 0,01	3	Gravimetria
PEO 400 ^(b)	0,5	2,0 ± 0,1	3	Gravimetria
PEO 600 ^(c)	0,5	6,8 ± 0,2	3	Gravimetria
PEO 1000 ^(b)	0,5	18,7 ± 0,6	3	Gravimetria
PEO 1500	0,5	660 ± 120	3	Gravimetria
PEO 3350 ^(b)	0,5	370 ± 90	3	Gravimetria
PEO 4600	0,5	406 ± 10	4	Gravimetria

Tabela B1 (continuação): Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO, PVP e PNIPAM.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorofórmio	Concentração total de polímero %(m / m)	Coeficiente de Partição (K)	Número de amostras	Método de determinação
PEO 6000	0,5	527 ± 95	4	Gravimetria
PPO 425	0,5	170 ± 10	3	Gravimetria
PPO 725	0,5	830 ± 210	3	Gravimetria
PPO 1000	0,5	640 ± 120	4	Gravimetria
PPO 2000	0,5	1450 ± 120	3	Gravimetria
PPO 2700	0,5	1390 ± 190	3	Gravimetria
PPO 4000	0,5	1650 ± 270	3	Gravimetria
PVP 10000 ^(c)	1	$4,0 \times 10^{-3} \pm 2$ $\times 10^{-3}$	3	Espectrofotométrico
PVP 55000 ^(c)	1	$4,0 \times 10^{-3} \pm 2$ $\times 10^{-3}$	3	Espectrofotométrico
PNIPAM	1	$0,1 \pm 0,05$	3	Gravimetria

^(a) Medidas realizadas pela aluna de iniciação científica Juliana da Silva

Bernardes ⁽¹⁾.

^(b) Referência ⁽²⁾.

^(c) Referência ⁽¹⁾.

Tabela B2: Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO, PVP e PNIPAM.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / diclorometano	Concentração total de polímero %(m / m)	Coeficiente de Partição (K)	Número de amostras	Método de determinação
PEO 300 ^(a)	0,5	$0,28 \pm 0,04$	3	Gravimetria
PEO 1500	0,5	850 ± 90	3	Gravimetria
PEO 3350 ^(b)	0,5	3400 ± 700	4	Espectrofotométrico
PEO 4600	0,5	500 ± 150	4	Gravimetria
PEO 6000	0,5	520 ± 170	3	Gravimetria
PEO 8000	0,5	700 ± 100	4	Gravimetria
PEO 10000 ^(b)	0,5	1000 ± 400	3	Espectrofotométrico
PPO 425	0,5	14 ± 2	6	Gravimetria
PPO 725	0,5	54 ± 2	2	Gravimetria
PPO 1000	0,5	1880 ± 170	4	Gravimetria
PPO 2000	0,5	1740 ± 470	3	Gravimetria
PPO 2700	0,5	2960 ± 480	3	Gravimetria
PPO 4000	0,5	1970 ± 250	4	Gravimetria
PVP 10000 ^(b)	1	$4 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$	3	Espectrofotométrico

Tabela B2 (continuação): Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO , PVP e PNIPAM.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / diclorometano	Concentração total de polímero %(m / m)	Coeficiente de Partição (K)	Número de amostras	Método de determinação
PVP 55000 ^(b)	1	$5 \times 10^{-3} \pm 1$ $\times 10^{-3}$	3	Espectrofotométrico
PNIPAM	1	$0,08 \pm 0,03$	2	Gravimetria

^(a) Valores obtidos pela aluna de iniciação científica Juliana da Silva Bernardes

⁽¹⁾.

^(b) Referência ⁽¹⁾.

Tabela B3: Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO, PVP e PNIPAM.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorobenzeno	Concentração total de polímero %(m / m)	Coeficiente de Partição (K)	Número de amostras	Método de determinação
PEO 300 ^(a)	0,5	$0,03 \pm 0,01$	3	Gravimetria
PEO 1000	0,5	$0,013 \pm 0,01$	3	Gravimetria
PEO 1500	0,5	$0,04 \pm 0,01$	3	Gravimetria
PEO 3350	0,5	$0,035 \pm 0,005$	4	Gravimetria
PEO 8000	0,5	$0,08 \pm 0,01$	3	Gravimetria
PPO 425	0,5	12 ± 2	4	Gravimetria
PPO 725	0,5	700 ± 80	3	Gravimetria
PPO 1000	0,5	1100 ± 170	3	Gravimetria
PPO 2000	0,5	925 ± 120	4	Gravimetria
PPO 2700	0,5	1420 ± 180	3	Gravimetria
PPO 4000	0,5	860 ± 100	4	Gravimetria
PVP 10000 ^(b)	1	$7 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-4}$	3	Espectrofotométrico

Tabela B3 (continuação): Valores dos coeficientes de partição, K, no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO , PVP e PNIPAM.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorobenzeno	Concentração total de polímero %(m / m)	Coeficiente de Partição (K)	Número de amostras	Método de determinação
PVP 55000 ^(b)	1	$1,3 \times 10^{-3} \pm 8 \times 10^{-4}$	3	Espectrofotométrico
PNIPAM	1	$0,11 \pm 0,01$	2	Gravimetria

^(a) Referência ⁽²⁾.

^(b) Referência ⁽¹⁾.

APÊNDICE C

Nas tabelas seguintes, C1, C2 e C3, encontram-se os valores obtidos experimentalmente para a $\Delta_t H$ dos polímeros para a fase orgânica, no correspondente sistema bifásico aquoso / orgânico a 25°C.

Tabela C1: Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorofórmio	Variação da entalpia de transferência ($\Delta_t H$) / kJ mol⁻¹	Número de experimentos independentes	Método de determinação
PEO 300	0,9 ± 0,2	3	ITC
PEO 400	1,1 ± 0,1	3	ITC
PEO 600 ^(a)	1,1 ± 0,2	3	ITC
PEO 1000	1,9 ± 0,1	3	ITC
PEO 1500	2,1 ± 0,1	3	ITC
PEO 3350	2,4 ± 0,4	3	ITC
PEO 4600	3,0 ± 0,5	4	ITC
PEO 6000	2,2 ± 0,5	4	ITC
PEO 10000 ^(a)	2,7 ± 0,1	3	ITC

Tabela C1 (continuação): Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorofórmio	Variação da entalpia de transferência ($\Delta_t H$)/ kJ mol⁻¹	Número de experimentos independentes	Método de determinação
PPO 425	4,7 ± 0,2	3	ITC
PPO 725	5,6 ± 0,5	4	ITC
PPO 1000	5,3 ± 0,2	2	ITC
PPO 2000	ND	-----	-----
PPO 2700	ND	-----	-----
PPO 4000	ND	-----	-----
PVP 10000	4,8 ± 0,6	3	ITC
PVP 55000	5,2 ± 0,5	4	ITC

ITC: Titulação Calorimétrica Isotérmica

^(a) Referência ⁽¹⁾.

Tabela C2: Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / diclorometano	Variação da entalpia de transferência ($\Delta_t H$) / kJ mol⁻¹	Número de experimentos independentes	Método de determinação
PEO 300 ^(a)	2,2 ± 0,4	3	Calorimetria de solução
PEO 600 ^(b)	2,1 ± 0,1	3	ITC
PEO 1500	2,9 ± 0,3	2	ITC
PEO 3350 ^(a)	2,8 ± 0,1	3	Calorimetria de solução
PEO 10000 ^(b)	2,1 ± 0,2	3	ITC
PPO 425	6,5 ± 0,5	3	ITC
PPO 725	7,4 ± 0,1	3	ITC
PPO 1000	6,8 ± 0,1	1	ITC
PPO 2000	ND	-----	-----
PPO 2700	ND	-----	-----
PPO 4000	ND	-----	-----
PVP 10000	ND	-----	-----
PVP 55000	ND	-----	-----

^(a) Referência ⁽²⁾.

^(b) Referência ⁽¹⁾.

Tabela C3: Valores da variação da entalpia de transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, $\Delta_t H$ no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.

Polímero presente no Sistema Bifásico água / clorobenzeno	Variação da entalpia de transferência ($\Delta_t H$) / kJ mol⁻¹	Número de experimentos independentes	Método de determinação
PEO 300 ^(a)	3,4 ± 0,1	3	Calorimetria de solução
PEO 3350 ^(a)	4,6 ± 0,7	3	Calorimetria de solução
PEO 4600	4,1 ± 0,5	3	ITC
PEO 6000	5,5 ± 0,4	2	ITC
PEO 8000	5,2 ± 0,2	2	ITC
PPO 425	6,7 ± 0,4	3	ITC
PPO 725	8,0 ± 0,4	3	ITC
PPO 1000	8,3 ± 0,3	2	ITC
PPO 2000	ND	-----	-----
PPO 2700	ND	-----	-----
PPO 4000	ND	-----	-----
PVP 10000	ND	-----	-----
PVP 55000	ND	-----	-----

^(a) Referência ⁽²⁾.

APÊNDICE D

Na tabela D1, encontram-se os valores obtidos para a contribuição entrópica de transferência dos polímeros para a fase orgânica através da equação:

$$T\Delta_t S = \Delta_t H - \Delta_t G$$

Tabela D1: Valores da contribuição entrópica de transferência, $T\Delta_t S$, do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, nos sistemas bifásicos estudados para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.

Polímero	$T\Delta_t S$ / kJ mol⁻¹	$T\Delta_t S$ / kJ mol⁻¹	$T\Delta_t S$ / kJ mol⁻¹
	Sistema bifásico	Sistema bifásico	Sistema bifásico
	água / clorofórmio	água / diclorometano	água / clorobenzeno
PEO 300	0,3 ± 0,3	-1,0 ± 0,4	-5,4 ± 0,8
PEO 400	2,8 ± 0,1	ND	ND
PEO 600	5,9 ± 0,2	3,8 ± 0,2	ND
PEO 1000	9,2 ± 0,2	ND	ND
PEO 1500	18,2 ± 0,5	4,6 ± 0,3	ND
PEO 3350	16,8 ± 0,6	22,9 ± 0,5	-3,5 ± 0,7
PEO 4600	17,9 ± 0,5	ND	ND
PEO 6000	17,7 ± 0,5	ND	ND
PEO 8000	ND	ND	-1,1 ± 0,3
PEO 10000	ND	19 ± 1	ND

Tabela D1 (continuação): Valores da contribuição entrópica de transferência, $T\Delta_t S$, do polímero da fase aquosa para a fase orgânica, nos sistemas bifásicos estudados para diferentes massas molares dos seguintes polímeros: PEO, PPO e PVP a 25°C.

Polímero	$T\Delta_t S$ / kJ mol ⁻¹	$T\Delta_t S$ / kJ mol ⁻¹	$T\Delta_t S$ / kJ mol ⁻¹
	Sistema bifásico	Sistema bifásico	Sistema bifásico
	água / clorofórmio	água/ diclorometano	água / clorobenzeno
PPO 425	17,4 ± 0,2	13,0 ± 0,5	12,8 ± 0,4
PPO 725	22,2 ± 0,6	17,2 ± 0,1	24,1 ± 0,4
PPO 1000	22,9 ± 0,5	25,5 ± 0,2	25,6 ± 0,4
PPO 2000	ND	ND	ND
PPO 2700	ND	ND	ND
PPO 4000	ND	ND	ND
PVP 10000	-9 ± 1	ND	ND
PVP 55000	-9 ± 1	ND	ND

Bibliografia

1. Sassônia, R. C.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2004**.
2. Spitzer, M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, **2002**.