

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química – Depto. de Físico Química

Dissertação de Mestrado



*Termodinâmica de soluções de poli(óxido de etileno):
equilíbrio líquido-líquido em sistemas ternários e partição
em sistemas bifásicos de água e solventes orgânicos.*

Marcos Spitzer

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Campinas

Fevereiro de 2002

**“...só sei de duas coisas:
que nada sei,
e que quem planta colhe.”**

AGRADECIMENTOS

Primeiro gostaria de agradecer ao nosso Senhor, ao meu pai, Nelson Spitzer e minha mãe, Alice Spitzer, pela dádiva da existência e pelo apoio recebido.

Ao Prof. Dr. Otavio Aloisio Maldaner (UNIJUÍ – RS) e família pelo apoio e incentivo ao início da carreira.

Ao Prof. Dr. Watson Loh pela orientação desse trabalho.

A Priscila e Cláudia pelo auxílio técnico nas realizações dos experimentos e pelo aspecto prestativo de suas personalidades.

Ao Prof. Dr. Luis Henrique Mendes da Silva (UFV – MG) pelo espírito científico.

Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini (UNICAMP- SP) pelas idéias e sugestões que enriqueceram muitas das discussões desse trabalho e ao Prof. Dr. José Alencar Simoni (UNICAMP – SP) pelo auxílio nas técnicas calorimétricas.

À IBRAS Indústrias Cirúrgicas S/A pela doação de microseriengas.

Aos funcionários da BIQ e da vidraria pela excelência dos serviços prestados.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo financiamento do projeto.

De modo geral, a todos os colegas e amigos do Laboratório I 114 e deste Instituto pela amizade e pelo espírito de coletividade.

RESUMO

Título: Termodinâmica de soluções de poli(óxido de etileno): equilíbrio de fases líquido-líquido de sistemas ternários e partição em sistemas bifásicos de água e solventes orgânicos.

Autor: Marcos Spitzer

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh

Palavras chave: poli(óxido de etileno), sistemas bifásicos líquidos, calorimetria, solvatação, partição.

Neste trabalho foram obtidos diagramas de fases de sistemas ternários contendo poli(óxido de etileno), PEO, ou copolímeros-bloco PEO-PPO-PEO (PPO = poli(óxido propileno)), um solvente orgânico polar e um não solvente. Foi investigado o efeito da massa molar do polímero, o efeito da natureza do solvente polar e do não solvente, e o efeito da temperatura sobre a miscibilidade destes sistemas ternários.

A massa molar não influencia significativamente a miscibilidade, enquanto o decréscimo da temperatura causa a diminuição da miscibilidade. Por outro lado, a miscibilidade aumenta quando são usados os seguintes solventes orgânicos polares: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{piridina} < \text{clorobenzeno}$ ou $1,2\text{-dicloroetano} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3$; ou quando são usados os seguintes não solventes: $n\text{-decano} < n\text{-heptano} < n\text{-pentano} < \text{cicloexano}$.

Foram determinadas também entalpias de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$, e as entalpias de diluição, $\Delta_{\text{dil}}H$, do PEO 3350 g mol^{-1} nos solventes CHCl_3 , CH_2Cl_2 e CH_3OH . Foi observado que $\Delta_{\text{sol}}H$ são positivas e que $\Delta_{\text{dil}}H$ são negativas, ambas crescentes na ordem dos solventes $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{OH}$. Esta mesma ordem para as energias de solvatação do PEO foi obtida após tratamento dos resultados de $\Delta_{\text{sol}}H$, com base na *scaled particle theory*, para estimativa das entalpias de criação de cavidade. Com isto, foi verificado que a maior energia de solvatação do PEO pelo solvente polar não corresponde necessariamente a uma maior miscibilidade de um sistema ternário contendo PEO/solvente polar/ não solvente.

Neste trabalho também foram obtidos os coeficientes de partição de PEO 200 a 35000 g mol^{-1} em sistemas bifásicos contendo água e clorofórmio, diclorometano ou clorobenzeno. Foi observado que nos sistemas contendo CHCl_3 e CH_2Cl_2 a partição torna-se preferencial à fase orgânica quando a massa molar do PEO é maior que $300\text{-}400 \text{ g mol}^{-1}$. No sistemas contendo clorobenzeno, foi observado que o PEO particiona preferencialmente na fase aquosa, independente da massa molar do polímero. Entalpias de transferência de PEO da fase aquosa para a orgânica foram determinadas, obtendo-se valores positivos, indicando que a solvatação do PEO na fase aquosa é mais energética. A partição do PEO na fase orgânica é portanto, um processo entropicamente dirigido, possivelmente associado à liberação das moléculas de água do PEO no processo de transferência. A diminuição das moléculas de água de solvatação do PEO foi confirmada experimentalmente.

Este trabalho, de modo geral, envolveu o estudo de como a solvatação do PEO afeta os diferentes fenômenos observados. A calorimetria se mostrou uma técnica experimental essencial para o estudo da solvatação do PEO.

ABSTRACT

Title: Thermodynamics of poly(ethylene oxide) solutions: liquid-liquid equilibrium in ternary mixtures and partitioning in aqueous/organic biphasic systems.

Author: Marcos Spitzer

Adviser: Prof. Dr. Watson Loh

Keywords: Poly(ethylene oxide), liquid biphasic systems, calorimetry, solvation, partitioning.

This work reports phase diagrams for ternary mixtures containing poly(ethylene oxide), PEO, or PEO-PPO-PEO (PPO = poly(propylene oxide)) block-copolymers, and a polar and an apolar organic solvent. The effects of polymer molecular weight, of the chemical properties of the organic solvents and of temperature on phase equilibria were investigated. Molecular weight displayed no significant influence on miscibility, whereas it decreases as temperature decreases. Miscibility was also found to depend strongly on the organic solvents, increasing in the sequence: methanol < pyridine < chlorobenzene or 1,2-dichloroethane < dichloromethane < chloroform, and n-decane < n-heptane < n-pentane < cyclohexane.

Solution and dilution enthalpies for PEO 3350 were determined in chloroform, dichloromethane and methanol. The first were positive, whereas the latter were always negative, both increasing in the sequence: chloroform < dichloromethane < methanol. Hence, no direct correlation could be found between energetics of PEO solvation and miscibility in ternary systems.

This work also reports partition coefficients determined for PEO 200 to 35 000 in biphasic systems containing water and chloroform, dichloromethane or chlorobenzene. These results revealed that for systems with chloroform and dichloromethane, and with PEO over 300-400 g mol⁻¹, partitioning towards the organic phase is predominant. In systems containing chlorobenzene, partitioning is always preferential into the aqueous phase.

Enthalpies of transfer for PEO from aqueous to organic phases were determined and found to be always positive, revealing a more energetic PEO solvation in the aqueous phase. These measurements stressed that PEO partitioning in such systems is an entropy-driven process, this entropy increase being possibly due to release of water molecules from PEO solvation following its transfer. A reduced PEO solvation by water in the organic phase was confirmed by direct measurements.

In general, this work involved a variety of investigations focused on how PEO solvation affects different solution phenomena. With this respect, calorimetry was shown to be a powerful tool in assessing different aspects of PEO solvation.

DADOS PESSOAIS

Nascimento: 31 de Dezembro de 1974
Naturalidade: Ijuí – RS
Nacionalidade: Brasileiro
Filiação: Nelson Spitzer e Alice Spitzer

Formação Acadêmica

Bacharel em Química
Unicamp – Instituto de Química
Conclusão: 1999

Licenciatura em Química
Unicamp – Instituto de Química
Conclusão: 2001

Trabalhos Publicados

Silva, R. C. da, Spitzer, M., Silva, L. H. M. da, Loh, W., "*Investigations on the Mechanism of Aqueous Solubility Increase Caused by some Hydrotropes*", *Thermochimica Acta*, **1999**, 328, 161.

Spitzer, M., da Silva L. H. M, Loh, W., "*Liquid biphasic systems formed in ternary mixtures of two organic solvents and ethylene oxide oligomers or polymers*" *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2000**, 11, 375.

Trabalhos Submetidos à Publicação

Spitzer, M., Sabadini, E., Loh, W., "Poly(ethylene glycol) or poly(ethylene oxide)? Magnitude of end-group contributions to the partitioning of ethylene oxide oligomers and polymers between water and organic phases", *Journal of the Brazilian Chemical Society*.

Participação em Congressos

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

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

Spitzer, M., Silva, R. C. da, Loh, W., "*Investigations on the mechanism of aqueous solubility increase in the presence hydrotropes*" 14th International Conference on Physical

Organic Chemistry (ICPOC) and 4th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry (CLAFQO), Florianópolis, SC, Agosto de 1998.

Spitzer, M., Silva Da, L. H. M., Loh, W., "*Investigação do mecanismo de formação do sistema bifásico PEO/CH₂Cl₂/n-heptano*" 22^o Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Maio de 1999.

Spitzer, M., Loh, W., "*Liquid-liquid equilibrium in ternary mixtures of poly(ethylene oxide) and two organic solvents: phase diagrams and calorimetric investigations*" 16th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics, Halifax, Nova Scotia, Canadá, Agosto de 2000.

Spitzer, M., Loh, W., "*Termodinâmica de partição de poli(óxido de etileno) entre água e solventes orgânicos: CHCl₃ e CH₂Cl₂*" 24^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, MG, Maio de 2001.

Spitzer, M., Sabadini, E., Loh, W., "*Molecular weight dependence of the thermodynamics of PEO partitioning into aqueous/organic biphasic systems*" XV Conference European Colloid and Interface Society, Coimbra, Portugal, Agosto 2001.

Patente Requerida

Da Silva, L. H.; da Rosa, M. R.; Spitzer, M.; Martinelli, L.; Loh, W.; *Processo de reciclo de catalisadores homogêneos em sistemas líquidos bifásicos contendo polímero e solventes orgânicos*, PI n° 0005589-1, Novembro de 2000.

ÍNDICE

1. Introdução

1.1 Termodinâmica de soluções de polímero	1
1.2 Separação de fases líquido-líquido	3
1.3 Poli(óxido de etileno), PEO	8
1.4 Soluções aquosas de poli(óxido de etileno)	9
1.5 Soluções de PEO em solventes orgânicos	13
1.6 Partição do PEO em sistemas bifásicos de água e solvente orgânico polar	14
1.7 Soluções de PEO em sistemas ternários	15

2. Objetivo 16

3. Experimental

3.1 Materiais	16
3.1.1 Oligômeros e polímeros	16
3.1.1.1 Secagem e purificação	18
3.1.2 Purificação dos solventes orgânicos	19
3.2 Determinação de massa molar, M_n , osmometria de pressão de vapor (VPO)	19
3.3 Titulação de <i>Karl Fischer</i>	20
3.4 Determinação solubilidade de PEO em solventes orgânicos	20
3.5 Determinação das temperaturas de turvação de soluções poliméricas	21
3.6 Obtenção de diagramas de fases de sistemas ternários	21
3.7 Determinação da composição das fases (<i>tie lines</i>)	22
3.8 Calorimetria de solução	23
3.8.1 Calibração química do calorímetro de solução	25
3.9 Titulação calorimétrica	25
3.9.1 Calibração elétrica e química do calorímetro	27
3.9.2 Determinação das entalpias de diluição de soluções de PEO 3350 g mol ⁻¹ em solventes orgânicos polares: CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃ e CH ₃ OH	28

3.9.3 Determinação das entalpias de diluição de soluções de PEO 3350 g mol ⁻¹ em misturas de um solvente orgânico polar com n-heptano	28
--	----

3.9.3 Determinação das entalpias de diluição de n-heptano em solventes orgânicos polares e em soluções de PEO com solventes orgânicos polares	29
---	----

3.10 Determinação dos coeficientes de partição do poli(óxido de etileno) em misturas binárias de água e um solvente orgânico polar	30
--	----

3.10.1 Determinação das entalpias de transferência de PEO nos sistemas bifásicos de água e um solvente orgânico polar	32
---	----

4. Resultados e Discussão

4.1 Solubilidade do PEO 3350 e 35000 g mol ⁻¹ em diferentes solventes orgânicos a 25,0 °C	32
--	----

4.2 Estudo dos diagramas de fases de sistemas binários de PEO e um solvente orgânico polar	34
--	----

4.3 Estudo dos diagramas de fases de sistemas ternários contendo PEO/solvente orgânico polar/não-solvente	38
---	----

4.3.1 Efeito da natureza do solvente orgânico polar	38
---	----

4.3.2 Efeito da natureza do não-solvente (hidrocarboneto)	40
---	----

4.3.3 Efeito da massa molar do polímero na miscibilidade dos sistemas ternários PEO/solvente orgânico polar/n-heptano	42
---	----

4.3.4 Análise das composições das fases dos sistemas bifásicos PEO/solvente orgânico polar/n-heptano	46
--	----

4.3.5 Efeito da temperatura no equilíbrio de fases do sistema PEO/solvente polar/n-heptano	50
--	----

4.3.6 Sistemas ternários contendo copolímeros bloco do tipo PEO-PPO-PEO	52
---	----

4.3.6.1 Efeito da massa molar dos copolímeros bloco PEO-PPO-PEO nos equilíbrios líquido-líquido	53
---	----

4.3.6.2 Efeito da proporção EO / PO dos copolímeros nos equilíbrios de fases dos sistemas ternários	55
---	----

4.3.6.3 Efeitos da temperatura nos equilíbrios de fases dos sistemas ternários copolímeros/solvente polar/n-heptano	57
---	----

4.3.6.4 Efeito da natureza do solvente polar	59
--	----

4.3.7 Outros sistemas ternários	60
---------------------------------	----

4.3.8 Sistemas ternários de PVP 10000/solvente polar/n-heptano	61
4.4 Calorimetria de solução	63
4.5 Medidas de entalpias de diluição, $\Delta_{\text{dil}}H$	68
4.5.1 Entalpias de diluição em sistemas binários	68
4.5.2 Entalpias de diluição em sistemas ternários	72
4.6 Termodinâmica de partição de PEO em sistemas bifásicos contendo água e um solvente orgânico: CHCl_3 , CH_2Cl_2 e clorobenzeno	77
4.7 Efeito <i>water dragging</i>	86
5. Conclusões	90
6. Bibliografia	91

1. Introdução

1.1 Termodinâmica de soluções de polímero

Em 1941 P. J. Flory e M. L. Huggins, independentemente, desenvolveram um modelo que descreve o sistema polímero-solvente baseado na estrutura de um retículo¹. Esse modelo foi inicialmente desenvolvido considerando que as contribuições combinatoriais do sistema corresponderiam à entropia de mistura, mas por outro lado, desprezaram as contribuições entálpicas de mistura e as variações de volume de mistura. Consideraram que o arranjo das moléculas do solvente e do polímero depende somente da composição, do tamanho e da forma das moléculas.

O número de combinações em que as moléculas do sistema podem ser arranjadas é dada pela expressão de Floy-Huggins para a entropia de mistura de uma solução de polímero:

$$\frac{\Delta_{mix}S}{k} = -n_1 \ln \phi_1 - n_2 \ln \phi_2 \quad (1)$$

onde n_1 e n_2 são o número de moléculas do solvente e do polímero, respectivamente, e as frações volumétricas ϕ_1 e ϕ_2 são definidas pelas expressões:

$$\phi_1 = \frac{n_1}{n_1 + xn_2} \quad (2)$$

$$\phi_2 = \frac{n_2}{n_1 + xn_2} \quad (3)$$

sendo que x é o número de monômeros da molécula de polímero.

Em 1942 Flory propôs a inclusão de um termo que descrevesse a energia residual proveniente das atrações intermoleculares (termo entálpico). Quando uma solução é formada a partir de dois líquidos puros (líquidos 1 e 2 respectivamente), as moléculas iguais são separadas uma das outras enquanto pontos de contato são criados entre moléculas diferentes. Interações entre 11 e 22 são desfeitas enquanto interações 12 são formadas. A energia resultante do processo dependerá do valor da energia de cada contato, w_{11} , w_{22} , w_{12} .

A entalpia de mistura, $\Delta_{mix}H$, é dada como o produto da média aritmética das

energias de contato, Δw , com o número total de contatos que os componentes 1 e 2 estabelecem em solução, $zn_1\phi_2$, e portanto:

$$\Delta_{mix}H = zn_1\phi_2\Delta w \quad (4)$$

onde $\Delta w = w_{12} - (1/2)(w_{11} + w_{22})$, e z é o número de coordenação de cada sítio do polímero com o solvente.

A equação 4 é a expressão de van Laar usada para descrever o $\Delta_{mix}H$ de um sistema de dois componentes. Essa aproximação pode ser aplicada a sistemas poliméricos, e considerando que o termo $z\Delta w/kT$ é igual a um parâmetro adimensional χ , tem-se que:

$$\Delta_{mix}H = kT\chi n_1\phi_2 \quad (5)$$

Esse parâmetro caracteriza a energia de interação por molécula de solvente dividido por kT . A quantidade χkT representa a diferença de energia de uma molécula de solvente imersa no polímero puro ($\phi_2 \cong 1$) comparada com a situação em que essa mesma molécula está imersa no solvente puro².

Em termos práticos, χ ficou conhecido como o parâmetro de interação ou parâmetro de Flory-Huggins. O valor crítico de χ para a miscibilidade de um polímero em um solvente é quando seu valor é 0,5. Para valores maiores que 0,5 é estabelecido que o solvente é um “mau solvente”, enquanto para valores menores que 0,5 é dito que o solvente é um “bom solvente”^{1, 3}.

Em sistemas em que $\chi > 0,5$, as interações solvente-solvente e polímero-polímero são preferenciais às interações polímero-solvente e portanto, as macromoléculas nessas condições apresentam conformações colapsadas. Nos sistemas em que $\chi < 0,5$, as interações polímero-solvente são preferenciais às demais e por isso, as macromoléculas adotam conformações expandidas³.

Com a reunião do termo combinatório de Flory-Huggins com o termo entálpico residual de Flory foi possível obter uma equação geral para a variação da energia livre de Gibbs de mistura de uma solução de polímero:

$$\Delta_{mix}G = kT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi n_1\phi_2) \quad (6)$$

É estabelecido que a maior contribuição para a energia livre de Gibbs é a entrópica em se tratando de soluções de polímeros, enquanto para soluções de moléculas pequenas, é

a contribuição entálpica que domina.

Contudo, esse modelo ainda apresenta alguns pontos falhos ^{1, 4}. Esse modelo, por exemplo, não admite variações de volume na mistura entre polímero e solvente. É pressuposto que todos os sítios do retículo estão ocupados com moléculas do solvente ou do polímero e vacâncias não são permitidas. Portanto, esse modelo é restrito para sistemas em que não há variação de volume em uma mistura e em sistemas em que não há a formação de interações específicas, tipo ligações de H, entre solvente e polímero.

Além disso, em contrapartida à proposta inicial para o termo χ , foi demonstrado que esse termo não é totalmente independente da concentração do polímero e da temperatura ^{1, 5}. É geralmente discutido que a existência de interações específicas no sistema impede a total distribuição aleatória das moléculas no retículo. Assim considera-se que χ é a soma de uma componente entálpica, χ_h , e outra entrópica, χ_s . A dependência de χ com a temperatura é usada muitas vezes para explicar qualitativamente por que muitos sistemas separam fases em temperaturas chamadas de *lower critical solution temperature* ⁵.

1.2 Separação de fases líquido-líquido

O critério de miscibilidade de um sistema de dois ou mais componentes pode ser expresso em termos da variação da energia livre de mistura, $\Delta_{\text{mix}}G$. A formação da solução é formada quando $\Delta_{\text{mix}}G$ é negativo:

$$\Delta_{\text{mix}}G < 0 \quad (7)$$

A condição para que exista apenas uma única fase estável ou metaestável é dado por:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta_{\text{mix}}G}{\delta \phi_2^2} \right)_{T,p} > 0 \quad (8)$$

Porém, quando $\Delta_{\text{mix}}G$ se torna positivo, seja pela variação de temperatura ou composição, o sistema separa fases de modo a minimizar a energia livre de mistura.

Quando ocorre separação de fases, a condição termodinâmica de equilíbrio de um sistema binário formado com os componentes i e j é dada por:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (9)$$

$$\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta \quad (10)$$

sendo que μ_i e μ_j são os potenciais químicos do componente i e j , respectivamente, nas fases α e β .

No diagrama da Figura 1 é mostrado a variação da energia livre de mistura binária em função da composição em várias temperaturas. A curva T_2 representa $\Delta_{\text{mix}}G$ a uma temperatura em que a solução é miscível em todo o intervalo de composição. A curva T_1 representa $\Delta_{\text{mix}}G$ a uma temperatura em que o sistema separa fases em uma composição ϕ_2 entre os pontos α e β . A curva T_c representa $\Delta_{\text{mix}}G$ a uma temperatura tal que os pontos de tangente α e β e de inflexão B e C são coincidentes⁶.

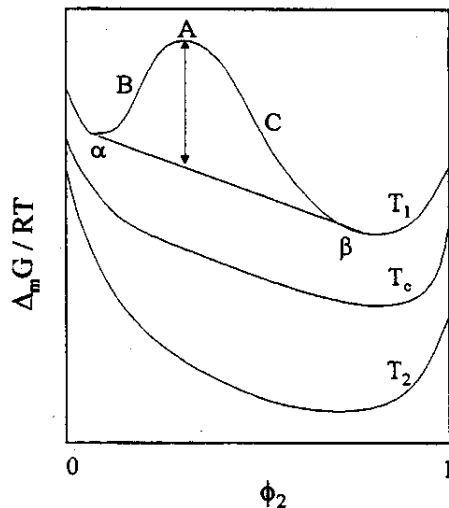


Figura 1: Variação da energia livre de mistura em função da composição e da temperatura.

Na temperatura T_1 , um sistema de composição $\phi_2 = A$, se decompõe em duas fases de composição α e β , de menor energia livre do que a condição inicial. Os pontos α e β possuem a mesma tangente, indicando que a condição termodinâmica de equilíbrio, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$, foi respeitada. Identificando esses pontos em várias temperaturas pode-se construir um diagrama de fases desse sistema em função da temperatura e da composição. A curva desse diagrama é denominada curva binodal⁷.

Identificando os pontos B e C da curva T_1 em várias temperaturas é possível determinar a curva spinodal do diagrama de fases, representado, esquematicamente, na

Figura 2. Nos pontos B e C, $(\delta^2 \Delta_{\text{mix}}G / \delta \phi^2)$ é igual a zero e esses pontos delimitam a composição spinodal.

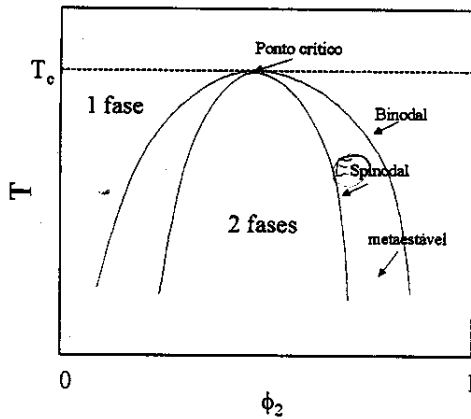


Figura 2: Representação de um diagrama de fases de um sistema binário

No ponto crítico, as curvas binodal e spinodal têm interseção. Uma separação de fases que ocorre em uma condição delimitada pela curva spinodal é uma separação de fases totalmente espontânea. Entre as regiões das curvas binodal e spinodal, região metaestável, a separação de fases necessita de uma energia de ativação para acontecer³. No ponto crítico, a composição das fases coexistentes coincidem e se unem em um único ponto. Nesse ponto, $(\delta^3 \Delta_{\text{mix}}G / \delta \phi^3)$ é igual a zero.

Dependendo do sistema, a separação de fases pode ocorrer com o abaixamento ou com a elevação da temperatura. Alguns exemplos desses comportamentos são esquematicamente mostrados na Figura 3². O sistema representado na Figura 3 A separa fases com o abaixamento da temperatura e por isso apresenta uma temperatura crítica que é denominada UCST (*upper critical solution temperature*). O sistema água e fenol ou água apresenta esse tipo de comportamento. Em outro caso é o apresentado na Figura 3 B, onde separação de fases ocorre com a elevação da temperatura. Esse tipo de sistema possui uma temperatura crítica denominada LCST (*lower critical solution temperature*). O sistema água e trietilamina ou CHCl_3 e poli(óxido de etileno) exemplificam esse comportamento.

Alguns sistemas porém, podem apresentar separação de fases em que as temperaturas UCST e LCST estão presentes em um único diagrama, Figura 3 C, por exemplo. O sistema mostrado na Figura 3 D, por outro lado, não apresenta as temperaturas

UCST nem LCST, pois essas temperaturas estão acima e abaixo da temperatura de ebulição e de fusão, respectivamente.

Um sistema que apresenta a temperatura LCST maior que a UCST, exemplificado na Figura 3 E, é o poliestireno e acetona⁸. Nesses sistemas, aumentando a massa molar do polímero, o valor da UCST aumenta e da LCST diminui até a situação em que as duas curvas se encontram. Nesse caso o diagrama da Figura 3 F é obtido.

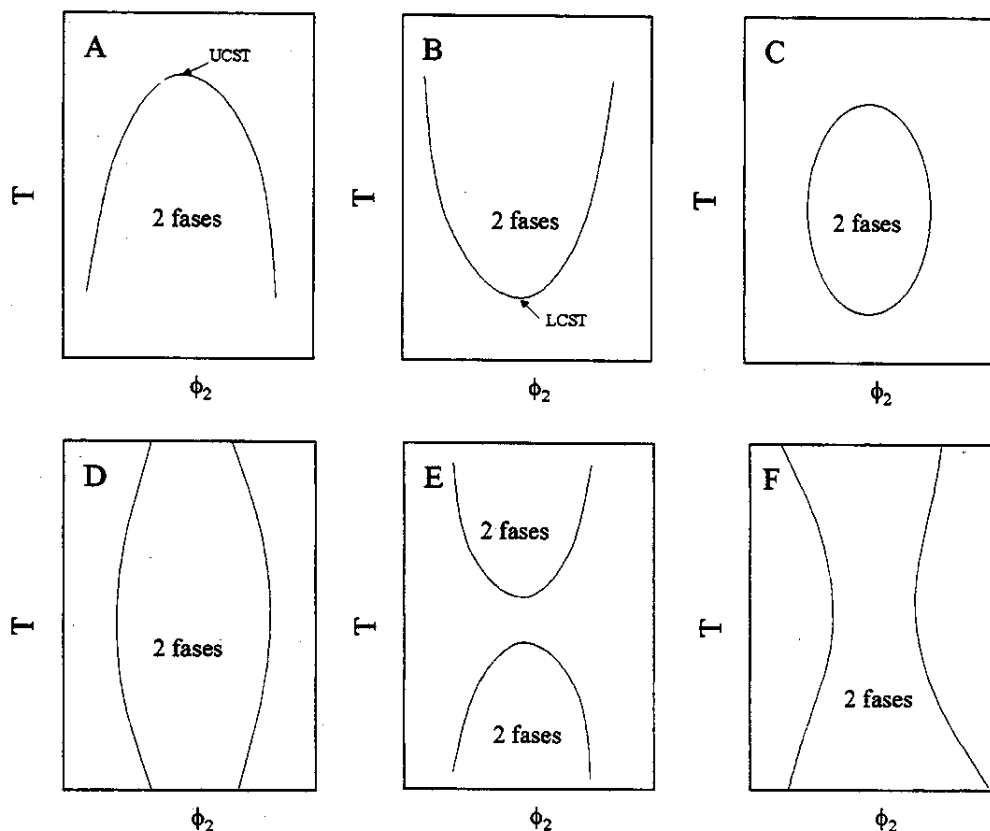


Figura 3: Diagramas de fases de sistemas binários em função da temperatura e composição.

Em sistemas ternários, por outro lado, um diagrama de fases pode ser representado na forma de um triângulo equilátero, como o da Figura 4. Cada vértice do triângulo representa o componente puro e cada lado do triângulo representa cada uma das misturas binárias. O seu interior representa todas as possíveis composições da mistura ternária.

Nesses diagramas também é possível representar as curvas binodal e espinodal, o

ponto crítico e as linhas de amarração (*tie line*). Um linha de amarração é denominada a linha que conecta dois pontos no diagrama, que correspondem às composições das duas fases em equilíbrio.

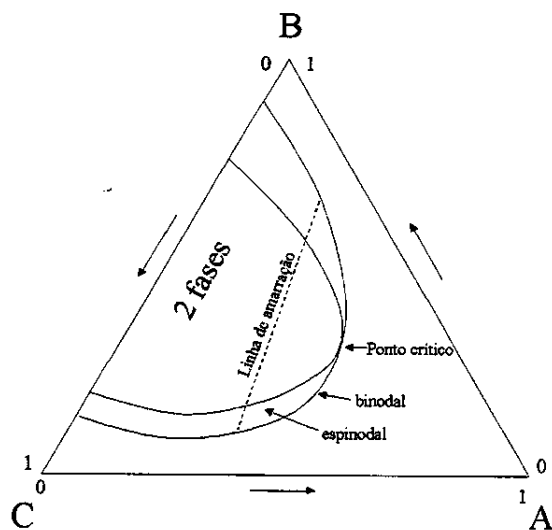


Figura 4: Representação de um diagrama de fases ternário.

As curvas binodais desses diagramas, binário como ternário, podem ser obtidos por experimentos de pontos de névoa, ou também chamados como pontos de turvação. É possível variar a temperatura ou composição dos sistemas até o aparecimento de turbidez.

Na construção de diagramas de fases de sistemas ternários de polímero/solvente/não solvente geralmente é preparada uma solução de polímero e solvente, e em seguida, é titulado o não solvente até o aparecimento de turbidez permanente. Com a repetição desse procedimento em outras composições é possível determinar a curva binodal do diagrama^{9,10}.

Em um sistema de polímero/solvente/não solvente tanto o polímero como o não solvente podem provocar a separação de fases, sendo que cada fase formada é rica em apenas um dos componentes. Esse comportamento, geralmente chamado de segregativo, também pode ser observado em sistemas de dois polímeros e um solvente¹¹. Um diagrama de fases de um sistema ternário segregativo é representado na Figura 5 B. Nessa representação, os componentes A e C apresentam esse comportamento.

Em outros casos porém, a separação de fases ocorre em um regime associativo, ou

seja, quando apenas uma das fases contém alta fração volumétrica de ambos os polímeros¹². Isso pode ser verificado pela inclinação das linhas de amarração da Figura 5 A . Nesse tipo de comportamento é necessário que exista uma efetiva atração entre os dois polímeros. Muitos estudos com esses tipos de sistemas são encontrados para soluções aquosas de misturas de polímeros de caráter ácido e básico (sistema poli(óxido de etileno) e poli(ácido acrílico) por exemplo¹³), de polieletrólitos de cargas opostas ou de polieletrólito e surfatantes de cargas opostas¹⁴.

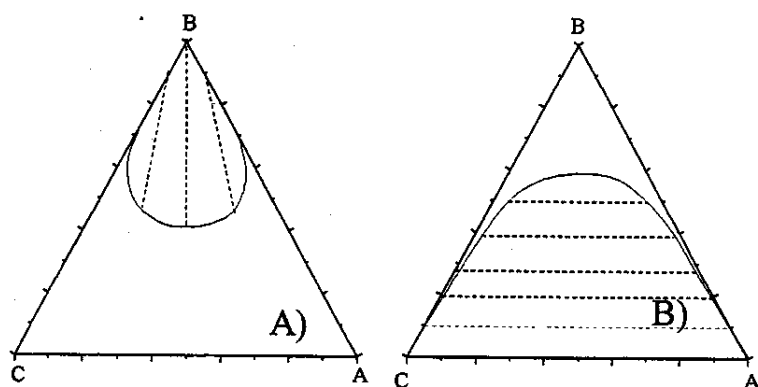


Figura 5: Ilustração de diagramas ternários de separação de fases associativo A) e segregativo B)

Para outros sistemas é possível observar a separação de fases com transições entre um regime associativo e segregativo pela simples presença de eletrólitos¹⁴, ou pela mudança de pH. Misturas de gelatina e goma arábica carregada negativamente, por exemplo, apresentavam comportamento ora segregativo ora associativo, simplesmente pela mudança do pH do meio, para valores acima ou abaixo do ponto isoeletrico do gelatina, respectivamente¹².

1.3 Poli(óxido de etileno), PEO

O poli(óxido de etileno) é um polímero formado de grupos oxietileno, EO, e possui estrutura geral $H(-CH_2-CH_2-O-)_nH$. É obtido a partir da polimerização do óxido de etileno, sendo para isso necessário o emprego de iniciadores ácidos, básicos ou metais coordenantes (Li, Mg, Zn, Al, por exemplo)¹⁵.

A temperatura ambiente é um sólido termoplástico cristalino. O grau de cristalinidade do polímero comercial depende da massa molar, sendo que os baixa massa molar, (aproximadamente 1000 g mol^{-1}), possuem altos graus de cristalinidade ($> 90 \%$), enquanto os de alta massa molar podem apresentar cristalinidade em torno de 50%. PEO de baixa massa molar, inferior a 800 g mol^{-1} , são líquidos à temperatura ambiente

O PEO de maior massa molar no estado sólido pode apresentar cadeias dispostas em uma estrutura helicoidal, sendo o passo da hélice formada por 7 unidades EO. Nessa configuração, as ligações $-\text{O}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{O}-$, apresentam, respectivamente, as conformações *trans*, *gauche*, *trans*.

Esse polímero tem a propriedade de ter alta compatibilidade e solubilidade em diversas formulações aquosas ou olefinicas. É um polímero que tem alta capacidade de adsorver em superfícies sólidas, como em metais ou em tecidos naturais e sintéticos. Por isso são geralmente empregados na produção de lubrificantes sintéticos e surfatantes, ou como agentes modificadores das propriedades físico-químicas de interfaces sólido-líquido, líquido-líquido, líquido-vapor, por exemplo.

Por ser um polímero atóxico e altamente solúvel em água é altamente utilizado com propósitos farmacêuticos e medicinais. A combinação de PEO a moléculas de drogas (penicilina, procaína, insulina, etc) por exemplo, aumenta a solubilidade dessas drogas no sangue, diminuindo a taxa de excreção renal, e aumentando a eficiência farmacológica da droga¹⁶. Proteínas e enzimas modificadas com PEO também possuem incremento de retenção no organismo, mantendo suas atividades intrínsecas. De modo similar, a hemoglobina ligada ao PEO tem sido usada em estudos de desenvolvimento de novos fluidos transportadores de oxigênio. É conhecido também que o PEO se associa com as partes polares das moléculas de fosfolípidios das membranas celulares, possibilitando o seu emprego como direcionadores de drogas a células alvo.

1.4 Soluções aquosas de poli(óxido de etileno)

Poli(óxido de etileno) é um poliéter que é solúvel em água em todas as proporções para uma larga faixa de massa molar, de oligômeros a $7 \cdot 10^6 \text{ g mol}^{-1}$. Essa propriedade do PEO é muito contrastante se comparado com outros poliéteres de estrutura semelhante.

Poli(óxido de metileno), $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$, e poli(óxido de trimetileno), $\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{OH}$, por exemplo, são muito pouco solúveis em água¹⁵.

É conhecido também que soluções de PEO, em função da temperatura, possuem separação de fases em que a temperatura LCST é maior do que a UCST, (Figura 3 E). Saeki e colaboradores¹⁷, por exemplo, obtiveram diagramas de fases de PEO, de diferentes massas molares, $2,18 \times 10^3$ a $1020 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$, em água e acetato de t-butila. Afirmaram também que o mesmo comportamento é observado em soluções de metil, etil, n-propil e isobutil acetato, acetona e em metil e etilcetona. Os diagramas foram obtidos na faixa de temperatura de 0 a 240°C, usando para isso, controle de pressão. Na faixa de 0 a 50 atm, observaram uma pequena e positiva variação das temperaturas de separação de fases com o aumento da pressão, a uma taxa de $0,004^\circ\text{C.atm}^{-1}$.

Na literatura há vários modelos que propõem explicar a alta solubilidade do PEO em água e a separação de fases do tipo LCST. Baseado na teoria de Flory-Huggins, Goldstein¹⁸, e de modo semelhante Bailey e Koleske¹⁵, proporam que o PEO é altamente solúvel em água, pois é capaz de realizar ligações de H. Proporam também que em temperaturas maiores, parte dessas ligações seriam desfeitas e o sistema, portanto, separaria fases.

Blandemer e colaboradores¹⁹ por exemplo, tentaram justificar a alta solubilidade do PEO com o argumento de que o PEO tem a capacidade de se acomodar na estrutura hexagonal da água (estrutura do gelo I_h). No mesmo sentido, Kjellander e Florin²⁰ sugeriram que a acomodação do PEO seria possível quando o polímero assumisse uma conformação do tipo *trans, gauche, trans, (tgt)*, das ligações O-C-C-O. Nessa conformação, os átomos oxigênios dos grupos EO estariam a uma distância de aproximadamente 0,28 nm, que permitira a substituição de moléculas de água do retículo que caracteriza a estrutura hexagonal da água. Segundo eles, PEO e água possuem entalpia de mistura negativa^{21, 22} devido à grande contribuição entálpica da formação de ligações de H entre os grupos EO e a água a medida que o PEO é inserido no retículo. Porém, os autores não discutem a contribuição entálpica do deslocamento das águas do retículo quando o PEO é inserido no mesmo.

A baixa solubilidade dos polímeros poli(óxido de metileno) e poli(óxido de trimetileno) seria justificada pela incapacidade desses polímeros de se acomodarem na

estrutura da água. A distância entre os oxigênios vicinais a cada monômero na conformação *tgt* desses polímeros não seria uma distância que permitiria o encaixe de cada monômero na estrutura hexagonal da água.

Kjellander e Florin²⁰ também propuseram uma explicação para a separação de fases tipo LCST baseado nesse modelo estrutural. A entropia de mistura de PEO e água é negativa²¹ e segundo esses autores isso ocorreria por causa da diminuição da liberdade conformacional do polímero e por causa da estruturação da água de solvatação ao redor da cadeia. Com o aumento da temperatura, propuseram que uma solução de PEO separaria fases para a diminuição da estruturação da água.

Na mesma linha de argumentação Goutev e colaboradores²³, baseados em resultados de espectroscopia Raman, reafirmaram algumas das proposições iniciais de Kjellander e Florin. Segundo eles, a entropia negativa de mistura teria origem na estruturação da água em volta da cadeia e de determinadas transformações estruturais da cadeia polimérica.

Em outro modelo, desenvolvido por Karlström e colaboradores, foi proposto que a diminuição de solubilidade em função da temperatura seria dependente apenas de mudanças conformacionais do polímero. Esse modelo foi desenvolvido a partir de estudos de deslocamento químico de RMN C^{13} dos grupos CH_2 do PEO²⁴ e a partir de cálculos usando a teoria de Flory-Huggins²⁵ e de mecânica quântica^{26, 27}. As conformações das unidades EO foram divididas em dois tipos basicamente, as de maior e de menor momento de dipolo. A temperaturas baixas, foi mostrado que a população das conformação *trans-gauche-trans*, *tgt*, das ligações O-C-C-O, seria maior do que de outras conformações. Em temperaturas maiores, a população de outras conformações aumentaria em detrimento da conformação *tgt*. Também foi constatado que quanto maior a constante dielétrica do solvente maior a estabilização da conformação *tgt*, pois essa conformação teria um grande momento de dipolo. A estabilização do polímero portanto, dependeria do solvente e do número das conformações *tgt*, e essas seriam proporcionais à temperatura.

Em outros estudos²⁸ foi constatado que o PEO é capaz de separar fases tipo LCST mesmo em outros solventes, como formamida e o mesmo foi observado por Saeki¹⁷ para o sistema de PEO em t-butilacetato. Esse solvente é incapaz de realizar ligações de hidrogênio e mesmo assim, esse sistema apresenta separação de fases do tipo LCST. Frente a essas observações, Lindman e Karlström²⁹ afirmaram que os modelos que prevêem a

desestruturação da camada de solvatação do PEO, como causa do comportamento LCST, não são totalmente corretos. Outro ponto que esses autores destacaram é que na faixa de temperatura em que se observa miscibilidade entre PEO e água, (0 a 180°C), a água apresenta mudanças estruturais. Comentaram que a estruturação da água diminui progressivamente e torna-se desprezível acima de 160°C.

Como resultado da estabilização das conformações *tgt*, na literatura é frequentemente afirmado, que o PEO em solução aquosa, possui uma estrutura helicoidal^{30, 31, 32, 33, 34}. No trabalho de Yang e colaboradores³⁵, por exemplo, espectros de espalhamento Raman foram obtidos de PEO 8000 g.mol⁻¹ no estado sólido, no estado líquido e em solução aquosa a 50 % m/m. Observaram que os espectros no estado sólido e no fundido eram muito diferentes indicando importantes mudanças conformacionais do polímero quando fundido. Contudo, o espectro obtido do polímero em solução aquosa apresentava características intermediárias aos outros dois, indicando que o PEO em solução preservaria parte das conformações *tgt-helicoidal* que são presentes no estado sólido³⁶.

A partir das idéias estruturais de Florin, geralmente é afirmado que o PEO tem essa estrutura como resultado da acomodação desse polímero na estrutura hexagonal da água. Inclusive trabalhos de simulações de dinâmica molecular^{37, 38} têm sido usados para prever que o PEO em água possui uma estrutura helicoidal. Contudo, Smith e colaboradores³⁹, afirmaram que a proposta sobre a estrutura helicoidal do PEO é inconsistente. Afirmaram que essa conformação é possível quando a população *trans* da ligação C-C é zero e dizem que isso não é observado experimentalmente^{24, 40}.

O número de águas de solvatação por EO do PEO, em solução aquosa, também é muito discutido na literatura, pois seu valor depende da técnica experimental⁴¹ utilizada. Geralmente é afirmado que a solvatação do EO ocorre com 1^{42, 43}, 2⁴⁴, 3⁴⁵ ou até 6²⁰ moléculas de água. Branca e colaboradores^{46, 47}, por exemplo, baseados em resultados de espalhamento de neutrons, discutiram que em solução aquosa de PEO, haveriam três diferentes tipos de moléculas de água, classificados de acordo com a mobilidade dessas moléculas. As do primeiro tipo, seriam moléculas que teriam a mesma mobilidade do polímero, e que possivelmente estariam localizadas no interior da hélice³⁷. As do segundo tipo, seriam aquelas que teriam mobilidade semelhante a um estado supercongelado e portanto, pertenceriam à camada de solvatação do polímero, e as do terceiro tipo, teriam

mobilidade igual ao do solvente puro e portanto, não pertenceriam à camada de solvatação do polímero.

1.5 Soluções de PEO em solventes orgânicos

Em analogia às soluções aquosas, os primeiros modelos para a estrutura do PEO em solventes orgânicos sugeriam que o PEO não deveria possuir uma estrutura helicoidal em solventes que não fossem estruturados como a água. Contudo, a partir da década de 80, os modelos propostos para a estrutura do PEO nesses solventes evoluíram. A partir de algumas evidências experimentais de que determinados solventes orgânicos polares também poderiam estabilizar a conformação *tgt* das ligações O-C-C-O, recentemente, na literatura, é sugerido que o PEO em solução de determinados solventes orgânicos polares, teria uma estrutura parcialmente helicoidal.

Na década de 60, Parsons e colaboradores⁴⁸, por exemplo, estudaram a conformação do PEO 300 e 400 em CHCl_3 e benzeno através da análise de alguns resultados obtidos com espectroscopia de IV e RMN ^1H . Eles constataram que nessas soluções esses oligômeros retinham a conformação *gauche* da ligação C-C e que a desorganização da cadeia ocorreria por conformações da ligação C-O que não são normalmente encontradas em uma solução aquosa.

Mas por outro lado, Karlström em 1985²⁵ verificou experimentalmente que a estrutura conformacional *gauche* da ligação C-C e a *trans* da ligação C-O são predominantes na água e em solventes orgânicos como clorofórmio.

Begum e colaboradores⁴⁹ estudaram algumas características conformacionais do PEO dimetil éter, $(\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3)$ sendo $n = 1$ a 4) em metanol e em tetracloreto de carbono, usando a espectroscopia IV. Observaram que aumentando a fração molar do solvente, a preferência pelas conformações *gauche* e *trans* das ligações C-C e C-O em metanol aumentava, enquanto em tetracloreto de carbono observaram o oposto. Os resultados em metanol são semelhantes com o que é observado em soluções aquosas e consistentes em relação aos efeitos das interações eletrostáticas e capacidade de formação de ligações de hidrogênio entre PEO e solvente. A partir dessas observações afirmaram que as ligações de hidrogênio e as interações eletrostáticas do solvente têm importantes

contribuições para a estabilização de determinadas conformações do PEO.

Em dois trabalhos recentes de Matsuura e colaboradores^{23, 50}, a partir de estudos com espectroscopia Raman e IV, concluíram que a estabilização da conformação *gauche* da ligação C-C depende principalmente da formação de ligações de H entre o PEO e o solvente polar e não necessariamente das interações eletrostáticas.

Em outro trabalho também foi observado que em soluções de PEO em formamida⁵¹ o PEO apresentaria mudanças conformacionais em função da concentração, semelhantes às soluções de PEO em metanol e em água, mas por outro lado, foi observado que soluções de PEO em benzeno^{45, 52} teriam comportamento semelhante às soluções de PEO em tetracloreto de carbono.

1.6 Partição do PEO em sistemas bifásicos de água e solvente orgânico polar

Freqüentemente o PEO é reconhecido como um dos polímeros mais hidrofílicos já conhecidos, porém, ele pode ser extraído de uma solução aquosa para uma fase orgânica contendo clorofórmio ou diclorometano, por exemplo. Na obra de Bailey⁵³ é afirmado que a extração para a fase orgânica é entropicamente dirigida pois, no clorofórmio, o PEO assumiria conformações aleatórias. Possivelmente essa afirmação surgiu de um contexto em que as propostas de Florim, Blandamer e Parsons ainda eram aceitas sem restrições. Em água o PEO teria uma estrutura helicoidal como resultado de sua acomodação na estrutura hexagonal da água, mas em solventes não estruturados como clorofórmio ou diclorometano, o PEO poderia assumir conformações aleatórias e com isso, haveria ganho de entropia na transferência desse polímero da fase aquosa para a orgânica.

Contudo, Bailey em nenhum momento discute a questão da variação de entropia da água ^{de solvatação do PEO.} Como já discutido anteriormente, o PEO tem a capacidade de estruturar a água e portanto, a sua extração teria um efeito oposto, ou seja, haveria um aumento de entropia da água possivelmente pela liberação das moléculas de água de solvatação. Baseando-se nas recentes evidências de que os solventes CHCl_3 e CH_3OH seriam capazes de estabilizarem as conformações *tg-helicoidal* das ligações O-C-C-O, é de se colocar em dúvida a argumentação de Bailey de que a extração do PEO à fase orgânica seja uma consequência exclusiva das mudanças conformacionais da cadeia do polímero.

1.7 Soluções de PEO em sistemas ternários

Soluções aquosas de PEO assim como soluções de PEO em determinados solventes orgânicos, na presença de um terceiro componente, também podem apresentar separação de fases líquido-líquido. Em soluções aquosas, esse terceiro componente pode ser um outro polímero, como por exemplo dextrana¹ ou poli(óxido propileno)⁵⁴, ou um sal, geralmente de origem inorgânica (Na_2SO_4 por exemplo). Em soluções de PEO em solventes orgânicos esse terceiro componente pode ser um solvente orgânico do tipo alifático ou aromático.

Recentemente, em nosso grupo de pesquisa, alguns sistemas ternários aquosos de PEO e dextrana, ou eletrólitos (NaCl , Na_2SO_4 ou LiSO_4), foram amplamente estudados com o propósito de se investigar alguns dos processos que direcionam esses sistemas à separação de fases⁵⁵. Através de medidas calorimétricas foi possível constatar que a separação de fases ocorre com um aumento de entalpia e portanto, a separação desses sistemas é um fenômeno entropicamente dirigido. Analisando esses resultados foi possível propor que possivelmente, a partir da interação entre PEO/ion, o aumento de entropia estaria associada à liberação de moléculas de água de solvatação desses dois componentes.

Soluções de PEO formadas com misturas de solventes orgânicos (CHCl_3 e n-heptano ou CH_3OH e n-heptano) também separam fases em determinadas condições temperatura e composição. Nesses sistemas orgânicos, geralmente o hidrocarboneto tem o papel de um agente precipitador e por isso, é usualmente chamado de não solvente. Em uma solução de PEO e CHCl_3 por exemplo, a diferença entre uma separação de fases líquido-líquido e a precipitação do polímero é a quantidade de não solvente adicionada. Essa característica permite, por exemplo, a aplicação desses sistemas desde a um simples processo de purificação do polímero, como à aplicação em outros processos mais complexos, a exemplo de processos de formação de blendas⁵⁶, em processos de fracionamento de polímeros^{57, 58}, e em processos de preparação de membranas^{10, 59, 60}.

Devido à versatilidade desses sistemas, recentemente com a colaboração de nosso grupo de pesquisa, foi desenvolvido um processo para a reciclagem de catalisadores de um sistema de catálise homogênea⁶¹. No sistema foram testados um catalisador de Wilkinson e

de um outro complexo de rodio na hidrogenação do hexeno-1. Realizando essa reação em CH_2Cl_2 ou CH_3OH foi possível provocar a separação de fases adicionando o PEO e n-heptano. O catalisador e o produto da reação particionaram em fases distintas e com isso foi possível separar as fases e reiniciar o ciclo com a fase contendo o catalisador. Esses sistemas, aplicados a esses processos, apresentam diversas vantagens, entre elas a não necessidade de água para operação, fácil intercâmbio entre sistema homogêneo e heterogêneo, e uso de reagentes relativamente comuns e de baixo custo.

2. Objetivo

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a solvatação do PEO em um meio aquosos e orgânico como estratégia para explicar e compreender o fenômeno de separação de fases líquido-líquido de sistemas ternários, e o fenômeno da partição em sistemas bifásicos contendo água e um solvente orgânico polar. A principal metodologia para estudar a solvatação do PEO foi a determinação das energias de interação entre PEO e os diferentes solventes, utilizando as técnicas calorimétricas de solução e de diluição.

3. Experimental

3.1 Materiais

3.1.1 Oligômeros e polímeros

Os oligômeros e polímeros utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 1, que contém massa molar, procedência e estado físico a 25°C.

Tabela 1: Massa molar, procedência e estado físico dos polímeros a 25°C

Oligômero ou polímero	Massa molar nominal (g.mol ⁻¹)	Procedência	Estado Físico (25°C)
PEO 200	200	Aldrich	Líquido
PEO 300	300	Aldrich	Líquido
PEO 400	400	Sigma	Líquido
PEO 600	600	Riedel	Líquido
PEO 1000	1000	Aldrich	Sólido
PEO 1500	1500	Aldrich	Sólido
PEO 3350	3350	Sigma	Sólido
PEO 10000	10000	Sigma	Sólido
PEO 20000	20000	Merck	Sólido
PEO dimetil éter 500	500	Aldrich	Líquido
PEO dimetil éter 2000	2000	Aldrich	Sólido
PEO 35000	35000	Fluka	Sólido
PVP 10000	10000	Aldrich	Sólido

Na tabela 2 estão listados os copolímeros bloco utilizados neste trabalho, sendo mostrado a massa molar, número de unidades EO e PO por molécula, procedência e estado físico a 25°C.

Tabela 2: Massa molar, número de unidades EO e PO por molécula, procedência e estado físico a 25°C.

Copolímero bloco	Massa molar (g.mol ⁻¹)	n EO	n PO	Procedência	Estado físico a 25° C
F 38	4800	2 x 38	17	ICI	Sólido
F 68	8350	2 x 76	30	ICI	Sólido
F 88	11800	2 x 107	42	ICI	Sólido
F 108	14000	2 x 127	50	ICI	Sólido
P 105	6500	2 x 37	58	ICI	Sólido
P 103	4950	2 x 17	62	ICI	Líquido

3.1.1.1 Secagem e purificação

Os oligômeros e polímeros líquidos ou pastosos foram secos utilizando peneira molecular de 4 Å, adicionando a peneira ao polímero aquecido a 4h, a 60°C⁶². As peneiras moleculares foram ativadas em uma mufla, a 400°C, durante 24h. Os polímeros sólidos foram secos a vácuo, durante 3h e sob aquecimento de 60°C.

Os oligômeros poli(óxido de etileno) dimetil éter 500 e 2000 foram purificados. Para isso, 50 mL do produto foi solubilizado em 200 mL de água deionizada (padrão Mili-Q) e em seguida, o produto foi extraído com 4 frações de CH₂Cl₂ de 50 mL. Reunindo as frações orgânicas, o solvente foi extraído em um rotoevaporador e em seguida, o produto foi seco a vácuo, durante 24h. Em seguida, uma amostra desse produto foi analisada com a espectroscopia de IV e nenhuma banda de absorção em 3400 cm⁻¹ foi observada, indicando a ausência de poli(etileno glicol)⁶³.

Como procedimento de quantificação de água residual ainda presente após os procedimentos de secagem, foram preparadas duas soluções de PEO 200 e 3350, em clorofórmio, a 10 % m/m para análise de água residual com a técnica de titulação de *Karl Fischer*. Com a análise foi determinado que o PEO continha ainda aproximadamente

0,008% de água residual e com essa água residual o PEO foi usado nos experimentos.

3.1.2 Purificação dos solventes orgânicos

Os solventes utilizados foram tratados e purificados com os seguintes procedimentos: o diclorometano (Synth) foi refluxado com CaCl_2 (ativado a 170°C , 24h), durante 24h, destilado sob atmosfera de N_2 , e acondicionado com peneira molecular ativada; o clorofórmio e o clorobenzeno (Synth) foram lavados com H_2O e depois secos com K_2CO_3 , e em seguida, refluxados na presença de P_2O_5 e CaCl_2 , durante 2h e destilados; o metanol foi refluxado com CaO (ativado por 3h a 800°C) por 48h, filtrado e destilado com 2g de aparas de Mg e 0,5g de I_2 para cada litro de solvente, e acondicionado em peneira ativada⁶⁴.

Os solventes cicloexano, n-pentano, n-decano, piridina, 1,2-dicloroetano, tetraidrofurano, tolueno, acetonitrila, acetato de etila e etanol, todos de padrão analítico, foram usados sem prévio tratamento.

3.2 Determinação de massa molar, M_n , com a técnica de osmometria de pressão de vapor (VPO)

As medidas de osmometria de pressão de vapor foram realizadas a 55°C no instrumento de marca *Kmer*, utilizando o benzil, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$, ($210,23 \text{ g mol}^{-1}$), como padrão e tolueno como solvente. As soluções de polímero foram preparadas na faixa de concentração de 2 a 16 g kg^{-1} usando o tolueno como solvente. A massa molar de média numérica, M_n , foi determinada a partir da razão entre as inclinações das curvas sinal x concentração do padrão e do polímero⁶⁵. Os polímeros usados foram o PEO 400, PEO dimetil éter 500 e 2000 g mol^{-1} e os valores de M_n obtidos estão representados na Tabela 3.

Tabela 3: Massa molar de média numérica, M_n , dos oligômeros ou polímeros PEO 400, PEO dimetil éter 500 e 2000.

Oligômero ou polímero	$M_n / \text{g mol}^{-1}$
PEO 400	407 ± 55
PEO dimetil éter 500	522 ± 55
PEO dimetil éter 2000	2070 ± 55

3.3 Titulação de *Karl Fischer*

As fases orgânicas dos sistemas bifásicos de água/solvente orgânico contendo PEO foram analisadas para determinação da quantidade de água dissolvida nessa fase. Para isso, foi utilizando um titulador de *Karl Fischer*, marca Orion AF8. Em cada determinação, foi utilizado aproximadamente 1 a 3 mL da fase orgânica, e cada experimento foi realizado em triplica. O quantidade de água determina em um experimento típico foi de 0,1 a 0,6 %.

3.4 Determinação da solubilidade de PEO em solventes orgânicos

Foram preparadas soluções saturadas de PEO nos seguintes solventes: diclorometano, clorofórmio, metanol, etanol, acetonitrila, tetraidrofurano (THF), tolueno, acetato de etila e n-heptano. As soluções foram acondicionadas em banho termostático a $25,0^\circ\text{C}$. Amostras das soluções saturadas foram extraídas após 25, 30 e 35 dias após terem sido preparadas e levadas a estufa, a 60°C , durante 24 horas, para evaporação do solvente.

Para a verificação da validade desses resultados, as solubilidades do PEO 3350 em CH_2Cl_2 , em CHCl_3 e em CH_3OH foram determinadas com um outro procedimento. Soluções diluídas desse polímero foram preparadas, e foram acondicionadas em banho termostático a $25,0^\circ\text{C}$, mas cada sistema foi deixado aberto para a evaporação gradativa do solvente. Após 10 dias, foi recolhido uma amostra de sobrenadante para secagem em estufa

e determinação da massa residual do polímero. Os resultados obtidos de ambos os procedimentos foram coincidentes dentro dos intervalos de reprodutibilidade de cada procedimento.

Foram realizados também testes de determinação da massa residual do polímero a partir de uma solução de PEO e CH_2Cl_2 , de concentração conhecida, para verificação da eficiência do método de secagem. Foi observado que o método é exato e reprodutível, pois a reprodutibilidade do método encontrada foi de $\pm 1\%$ e sempre foi observado que o valor de massa esperado se encontrava dentro desse intervalo.

3.5 Determinação das temperaturas de turvação de soluções poliméricas

As temperaturas de turvação de soluções poliméricas, na faixa de 1 a 50 % m/m, foram determinadas visualmente. A taxa de variação de temperatura da solução foi fixada a $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Esse procedimento produz resultados que concordam com a norma ASTM D2024-5⁶⁶. As soluções eram resfriadas a essa taxa até o aparecimento da turvação. Como contra prova, alguns experimentos foram realizados com o aquecimento da solução, para a obtenção de algumas temperaturas de desturvação (as soluções eram resfriadas até a separação de fases e em seguida eram aquecidas a taxa de $1\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até o aparecimento da fase homogênea). Com um ou outro procedimento foram obtidos resultados de reprodutibilidade melhor que $0,5\text{ }^\circ\text{C}$, para as medidas realizadas a temperaturas acima de $0\text{ }^\circ\text{C}$, e reprodutibilidade melhor que $3\text{ }^\circ\text{C}$, para as medidas realizadas a temperaturas inferiores a $-15\text{ }^\circ\text{C}$.

3.6 Obtenção de diagramas de fases de sistemas ternários

Os diagramas de fases de sistemas ternários foram obtidos pelo método de titulação turbidimétrica. Esse método foi realizado através da titulação de uma solução de polímero com o não solvente até o aparecimento de turvação permanente da solução. As soluções de polímero e o não solvente foram previamente termostatizados a $25,0\text{ }^\circ\text{C}$, durante 24h.

Alguns diagramas também foram obtidos através da determinação dos pontos de

desturvamento. Para isso foram preparadas soluções de polímero com excesso de não solvente, em seguida esses sistemas foram titulados com o solvente até o ponto de desaparecimento permanente da turvação. Os resultados obtidos com ambos os métodos foram idênticos, o que indica que qualquer um desses métodos pode ser usado para a obtenção dos diagramas de fases dos sistemas estudados.

Os diagramas de fases também foram obtidos em outras temperaturas. Em temperaturas inferiores a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, as soluções de polímero foram previamente termostatizadas em um banho composto de uma mistura de acetona e gelo seco, cuja estabilidade térmica era de $\pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.7 Determinação da composição das fases (*tie lines*)

Diagramas de fases de alguns sistemas ternários também foram determinados através da determinação das composições das fases. Para cada sistema ternário escolhido, foram preparados 3 a 4 sistemas bifásicos de composições diferentes, e com volume total não inferior a 10 mL. Após 48 h de repouso em um banho termostático a $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, as duas fases eram separadas manualmente com uma pipeta *pasteur* e imediatamente pesadas. De cada fase eram separadas 2 alíquotas; uma era destinada à análise do n-heptano, pela técnica de cromatografia gasosa, e a outra alíquota era destinada para a determinação da massa residual do polímero, após a evaporação dos solventes. A concentração do solvente clorado foi determinada por diferença, devido à dificuldade em analisar, via cromatografia gasosa, os solventes clorados. Com a determinação das composições de ambas as fases, foi possível calcular o balanço de massa geral de cada sistema e esse sempre foi inferior a $\pm 2\%$.

A análise cromatográfica foi realizada com o cromatógrafo a gás *Hewlett Pakard* modelo 5890 Series II com integrador *Hewlett Pakard* modelo 3395. As condições de operação do equipamento foram as seguintes:

- padrão interno: cicloctano
- temperatura do injetor: 200°C
- temperatura do detetor de ionização de chama: 250°C

- rampa de aquecimento: temperatura inicial 50°C durante 5 min, seguido de aquecimento, a taxa de 10°C min⁻¹, até 100°C
- coluna tipo HP5
- pressão coluna: 50kPa
- volume de injeção: 0,5µL
- gás de arraste: H₂

3.8 Calorimetria de solução

Pela técnica de calorimetria de solução foi possível determinar as entalpias de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$, do PEO 3350 g.mol⁻¹ em diferentes solventes orgânicos: CH₂Cl₂, CHCl₃ e CH₃OH.

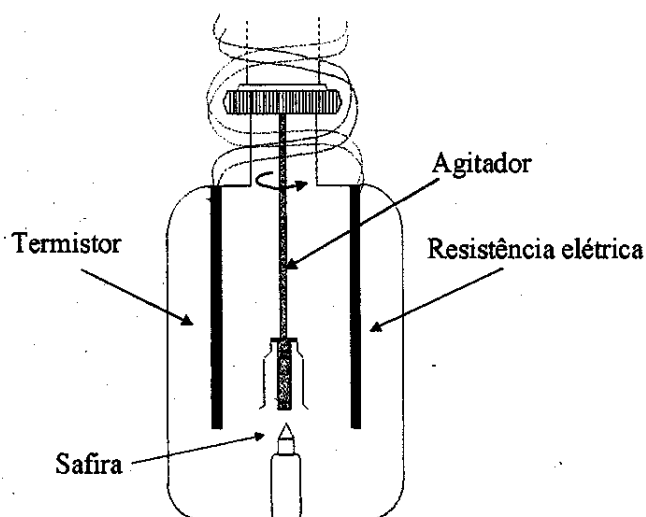


Figura 6: Ilustração esquemática do calorímetro *Thermometric 2225*.

Para isso foi usado o calorímetro de solução *Thermometric 2225*. Este calorímetro é constituído de um vaso de vidro *Pyrex* de 100 mL, de um sensor de temperatura (termistor), de uma resistência elétrica e de um agitador. Na Figura 6 é mostrada uma ilustração esquemática do vaso reacional desse calorímetro.

Neste calorímetro, o agitador tem dupla função: homogeneizar o meio e prender a ampola de vidro. Essa ampola possui aproximadamente 1 mL de volume e pode armazenar até 0,5 g de amostra. A amostra deve estar livre de impurezas e umidade. A ampola, contendo uma massa conhecida de amostra, é selada em uma maçarico previamente

adaptado ao fim.

Para a realização de um experimento nesse equipamento é necessário carregar o vaso com a solução de interesse e alojar a ampola selada no agitador. Com o sistema montado e termostaticamente equilibrado, o experimento é inicializado quebrando a ampola. O agitador é móvel e permite o deslocamento da ampola sobre uma safira presa ao fundo do vaso reacional. O efeito térmico decorrente do processo é monitorado com o registro da temperatura do vaso reacional no tempo. O calor do processo é calculado a partir do produto da variação de temperatura do vaso com a capacidade calorífica do sistema. Com a calibração elétrica é possível determinar a capacidade calorífica do sistema antes e após o evento⁶⁷. Ela é realizada via trabalho elétrico da resistência situada no vaso calorimétrico.

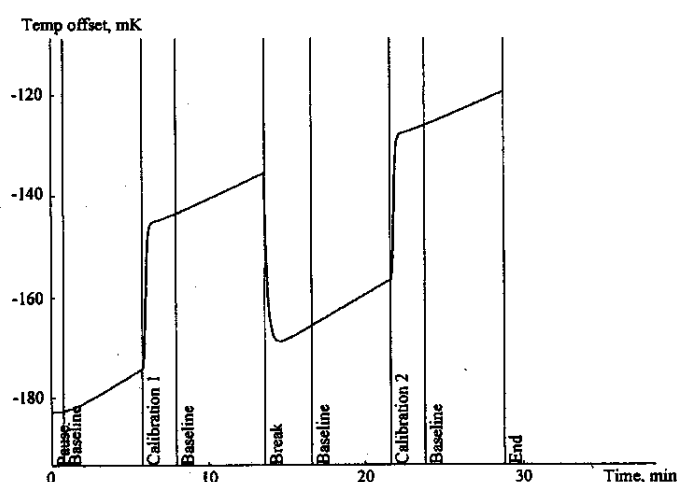


Figura 7: Variação da temperatura em função do tempo do vaso calorimétrico em um experimento típico de determinação de entalpia de solução.

Um exemplo do registro de um experimento de determinação de entalpia de solução é mostrado na Figura 7. Esse experimento foi realizado com duas calibrações elétricas, uma antes e outra após a quebra da ampola⁶⁸. O fenômeno observado foi endotérmico. O experimento foi realizado a -140 mK em relação à temperatura do banho mantido a $25,0000$ °C.

Na determinação das entalpias de solução em sistemas contendo solventes orgânicos foi necessário considerar a energia de quebra de uma ampola vazia no solvente orgânico. Foi descontado o valor médio do calor de quebra de uma ampola vazia em solvente

orgânico da energia de quebra das ampolas contendo PEO. O valor médio do calor de quebra de uma ampola vazia em CHCl_3 foi de $(0,38 \pm 0,02)$ J, em CH_2Cl_2 foi de $(1,38 \pm 0,04)$ J, em CH_3OH foi de $(0,20 \pm 0,03)$ J e em clorobenzeno foi de 30 mJ. O calor típico de um experimento de quebra de uma ampola contendo PEO nesses solventes foi superior a 5 J.

3.8.1 Calibração química do calorímetro de solução

A dissolução de KCl em água é extensivamente usada para calibração de calorímetros de solução. A entalpia de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$ (298,15K), de valor igual a $17,47 \pm 0,07 \text{ kJ mol}^{-1}$, é padronizada para uma solução em que a proporção KCl/ H_2O vale 1/2000⁶⁹, e a entalpia de diluição infinita, $\Delta_{\text{dil}}H^\infty$ é padronizada em $17,217 \text{ kJ mol}^{-1}$ ⁷⁰.

As ampolas foram preparadas com aproximadamente 0,07g de KCl (Merck) seco a vácuo por 3h. O efeito térmico de cada dissolução foi aproximadamente de 13 J.

A entalpia de diluição infinita do KCl foi obtida, $\Delta_{\text{sol}}H^\infty = 17,31 \pm 0,03 \text{ kJ mol}^{-1}$, sendo que este valor é o valor médio de 5 experimentos independentes. Esse valor obtido é plenamente satisfatório pois os intervalos de incerteza desse valor e do reportado por Wagman e colaboradores⁷⁰ se sobrepõem.

3.9 Titulação calorimétrica

Para os experimentos de titulação calorimétrica foi utilizado um calorímetro de condução de calor *Thermometric 2277*⁷¹. Esse calorímetro tem sensibilidade para medir fluxo de calor na ordem de μW . O equipamento possui um banho de água (60 L), controlado termostaticamente com precisão de $0,0001^\circ\text{C}$, que é usado para envolver 4 diferentes calorímetros de condução, que operam independentemente. Cada calorímetro possui dois compartimentos, uma para a cela de referência (ampola) e outra para a cela de reação. Na Figura 8 pode ser visualizada uma ilustração esquemática de um banho termostatizador e uma unidade de calorimétrica.

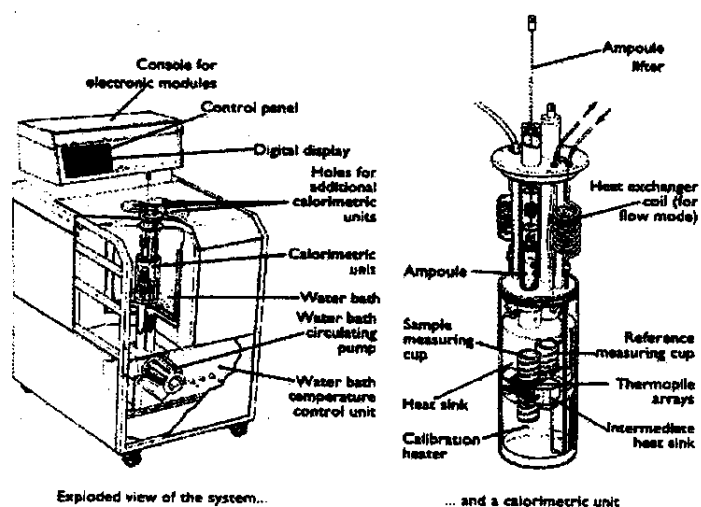


Figura 8: Ilustração esquemática de um banho termostatizador, a esquerda, e uma unidade calorimétrica, a direita.

Um experimento típico consiste na injeção automatizada de amostras líquidas na cela de reação, de volumes que podem variar de 1 a 100 μL , via capilares de aço inoxidável, de 0,15 mm de diâmetro interno, acopladas em seringas *gas-tight Hamilton*. Os eventos térmicos que ocorrem na cela de reação são detectados com sensíveis termopilhas.

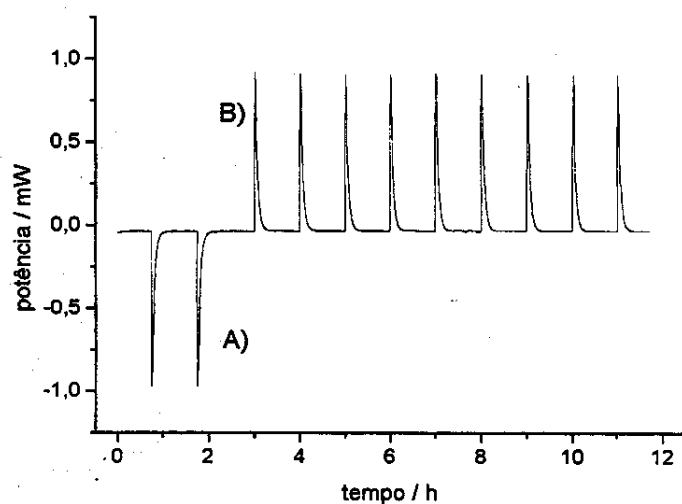


Figura 9: Curva potência x tempo de um experimento calorimétrico, baseado em duas calibrações elétricas A), seguidas de 9 diluições seqüências B).

Uma curva de potência x tempo de um experimento calorimétrico típico é mostrado a Figura 9. São observadas em A) duas calibrações elétricas seguidas de 9 diluições sequências em B). A obtenção da curva é baseada no registro da potência do fenômeno termoquímico ou termofísico no tempo. A integração da curva potência no tempo fornece o calor trocado no evento. Sinais positivos de potência resultam de fenômenos endotérmicos e sinais negativos resultam de fenômenos exotérmicos.

3.9.1 Calibração elétrica e química do calorímetro

Experimentos de calibração elétrica somam muitas facilidades de manuseio ao calorímetro. Em um calorímetro de condução ideal, o calor produzido na cela de reação é transferido quantitativamente para a vizinhança⁷². Normalmente, o fluxo de calor é monitorado pelas termopilhas, interpostas entre a cela de reação e a vizinhança. A diferença de potencial elétrico, U , criado nas termopilas, é proporcional à taxa de fluxo de calor, dq/dt . A constante de proporcionalidade entre U de dq/dt , ε é fornecida pela calibração elétrica,

$$P = dq/dt = \varepsilon U \quad (11)$$

A quantidade de calor gerada no fenômeno é dada pela integração da equação (11):

$$q = \varepsilon \int U dt \quad (12)$$

Freqüentemente, a calibração elétrica precisa ser verificada com processos padrões de calibração química⁷³. Um deles é a diluição de solução de propanol-1 a 10,00 % m/m⁷⁴. Olofsson e colaboradores reportam que a entalpia de diluição (integral), extrapolado para condição de diluição infinita, $\Delta_{dil}H^\infty$, é igual a $(-1572 \pm 44) \text{ J mol}^{-1}$.

Realizando o mesmo experimento de diluição desta solução de propanol-1 foi obtido que $\Delta_{dil}H^\infty = (-1679 \pm 13) \text{ J mol}^{-1}$. Esse resultado comparado com o reportado por Olofsson e considerando dois desvios padrões para cada medida nota-se que os intervalos

têm intercessão e com isso verifica-se que o calorímetro está calibrado quimicamente.

3.9.2 Determinação das entalpias de diluição de soluções de PEO 3350 g mol⁻¹ em solventes orgânicos polares: CH₂Cl₂, CHCl₃ e CH₃OH

Foram obtidas as entalpias de diluição de PEO 3350 g mol⁻¹ em três diferentes solventes: CH₂Cl₂, CHCl₃ e CH₃OH. Experimentalmente, a seringa era carregada com a solução concentrada de polímero enquanto a cela de reação era carregada com 2,00 mL de solvente puro. O volume de cada adição foi de 5 a 50 µL. As concentrações das soluções de polímero são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Concentrações das soluções de PEO 3350 em três diferentes solventes orgânicos polares, em porcentagem m/m.

Solução da seringa	Porcentagem de PEO 3350 g mol ⁻¹
Solução 1, contendo CH ₃ OH	31,76
Solução 2, contendo CH ₂ Cl ₂	30,55
Solução 3, contendo CHCl ₃	25,69

3.9.3 Determinação das entalpias de diluição de soluções de PEO 3350 g mol⁻¹ em misturas de um solvente orgânico polar com n-heptano

As entalpias de diluição de soluções de PEO 3350 g mol⁻¹ também foram obtidas em misturas de solvente orgânico polar com n-heptano. Experimentalmente, a seringa era carregada com a solução concentrada de polímero enquanto a cela de reação era carregada

com 2,00 mL da mistura de solventes orgânicos. O volume das adições foi de 5 a 50 μL . As composições das soluções de polímero são mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Composições das soluções de PEO 3350 g mol^{-1} , expressas em porcentagem de massa m/m.

Solução da seringa	Porcentagem de PEO 3350 g mol^{-1}	Porcentagem de solvente polar	Porcentagem de n-heptano
Solução 1 , contendo CH_3OH	17,12	53,91	28,97
Solução 2, contendo CH_2Cl_2	18,91	61,90	19,19
Solução 3, contendo CHCl_3	17,42	67,81	14,77

As proporções entre polímero e solvente orgânico polar foram mantidas constantes tanto nos experimentos de diluição em sistema binário como nos experimentos de diluição em sistemas ternários. Assim foi possível comparar entalpias de diluição do polímero na presença ou não do n-heptano.

Esses experimentos foram realizados com o máximo de cuidado para manter idêntica as proporções de solvente polar e n-heptano nas soluções da seringa e da cela de reação. Com uma alíquota de uma solução de solvente polar e n-heptano preparava-se a solução de polímero e com a outra alíquota carregava-se a cela de reação do calorímetro. Se esse cuidado não fosse tomado, seria observado um efeito térmico resultante tanto da diluição do polímero como da mistura dos solventes orgânicos.

3.9.4 Determinação das entalpias de diluição de n-heptano em solventes orgânicos polares e em soluções de PEO 3350 com solventes orgânicos polares

Foram realizadas diluições de n-heptano em soluções de PEO 3350 g mol^{-1} e em solventes orgânicos puros: CH_2Cl_2 e CHCl_3 . Nesse experimentos, as diluições foram

realizadas até concentrações próximas da separação de fases. As celas de reação foram carregadas com 2,00 mL de solução de polímero ou solvente puro (CH_2Cl_2 ou CHCl_3). Na Tabela 6 são mostradas as concentrações das soluções de PEO 3350 g mol^{-1} usadas nesses experimentos. As concentrações das soluções 1 e 2 foram padronizadas entre si, mantendo-se sempre constante a proporção entre número de mol de EO e solvente polar.

Tabela 6: Concentrações das soluções de PEO 3350 em três diferentes solventes orgânicos polares, em porcentagem m/m.

Solução da cela de reação	Porcentagem de PEO 3350 g mol^{-1}
Solução 1, contendo CH_2Cl_2	23,63
Solução 2, contendo CHCl_3	18,05

3.10 Determinação dos coeficientes de partição do poli(óxido de etileno) em misturas binárias de água e um solvente orgânico polar

Foram preparados sistemas bifásicos com 3 ou 5 mL de água deionizada (padrão Milli-Q) e 3 ou 5 mL de solução de polímero em solvente orgânico a 14 % m/m. Após agitação mecânica em um gerador de vórtice, durante aproximadamente 1 min, os sistemas eram acondicionados em um banho termostático para repouso, durante 48 h e a $25,0^\circ\text{C}$. Após esse período, esses sistemas foram centrifugados a 3000 rpm, durante 20 min, sendo em seguida novamente acondicionados no banho termostático, durante 6 h. Em seguida a fase aquosa era extraída manualmente, pesada, e em seguida era separada uma alíquota para a determinação da massa residual do polímero. A fase orgânica também era pesada, em seguida era extraída uma alíquota para determinação da massa residual do polímero. Esta alíquota era destinada para secagem em uma estufa a 60°C , durante 24 h. Os procedimentos de evaporação de solventes foram anteriormente testados com soluções de polímeros de concentrações conhecidas e os resultados obtidos tiveram uma diferença de

aproximadamente de $\pm 1\%$ do valor esperado.

Esse procedimento foi previamente testado para a verificação da existência ou não de erros sistemáticos em função da concentração do polímero, do tempo de equilíbrio, e do modo de preparação das soluções de polímeros. Os testes foram realizados com medidas de coeficiente de partição com soluções de polímero em outras concentrações, 1, 5, 10, 20 % m/m, com diferentes tempos de repouso, 1, 2, 4 e 10 dias, e também invertendo a ordem de dissolução do polímero (ora dissolvendo-o em 3,0 mL de solvente orgânico e adicionando 3,0 mL de água, ora dissolvendo-o primeiro na água em seguida, adicionando o solvente orgânico).

Independentemente do método, a reprodutibilidade das medidas foi de $\pm 2\%$. Em geral, essa reprodutibilidade era resultante de uma média de 3 a 5 medidas e em sistemas que apresentavam o coeficiente de partição menor que 100. Porém, quando o coeficiente de partição medido apresentava valor maior que 100, a reprodutibilidade do método possuía um intervalo maior, até $\pm 30\%$. Nestes casos, cada ponto representa a média de 15 a 20 experimentos independentes.

Os valores dos coeficientes de partição, K , foram calculados a partir da razão entre as frações molares dos monômeros óxido de etileno, EO, em cada uma das fases. Na equação 13, $n_{EO(org)}$, representa o número de monômeros EO presentes na fase orgânica, $n_{EO(aq)}$, o número de monômeros EO presentes na fase aquosa, $n_{T(org)}$, o número total de mol dos componentes presentes na fase orgânica e, $n_{T(aq)}$, o número total de mol dos componentes presentes na fase aquosa.

$$K = \frac{X_{EO(org)}}{X_{EO(aq)}} = \frac{n_{EO(org)}}{n_{EO(aq)}} \frac{n_{T(aq)}}{n_{T(org)}} \quad (13)$$

A quantidade de água dissolvida nas fases orgânicas foi determinada pela técnica de titulação de *Karl Fischer*. Foi utilizado aproximadamente 1mL a 3 mL da fase orgânica de cada sistema para a realização da medida. Cada valor obtido representa a média de no mínimo 3 experimentos.

3.10.1 Determinação das entalpias de transferência de PEO nos sistemas bifásicos de água e um solvente orgânico polar

As entalpias de transferência de PEO 200 e 3350 g mol⁻¹ e PEO dimetil éter 500 e 2000 g mol⁻¹ foram obtidas para os sistemas bifásicos água/solvente orgânico. Para isso, foram determinadas as entalpias de solução do polímero em cada uma das fases separadamente, usando o calorímetro de solução *Thermometric 2225*.

Primeiramente, era preparado um sistema bifásico com 24,0 g de PEO, 120,0 mL de água deionizada e 120,0 mL de solvente orgânico. Após repouso, a 25,0 °C, durante 48 h, era extraída uma alíquota de 100,0 mL da fase aquosa, que era acondicionada no vaso calorimétrico, e a seguir, era determinada a entalpia de solução do PEO nessa fase. Em seguida, a solução do calorímetro era trocada pela fase orgânica e então era medida a entalpia de solução do PEO na fase orgânica. Esses experimentos foram realizados em duplicata.

4. Resultados e Discussão

4.1 Solubilidade do PEO 3350 e 35000 g.mol⁻¹ em diferentes solventes orgânicos a 25,0 °C.

Na Tabela 7 são apresentados dados de solubilidade de PEO 3350 e 35000 g mol⁻¹ em diferentes solventes orgânicos. É observado que a solubilidade do PEO 3350 diminui na seguinte ordem dos solventes: CH₂Cl₂ > acetonitrila > CHCl₃ > CH₃OH > clorobenzeno > THF > tolueno > acetato de etila > etanol > n-heptano. A solubilidade do PEO 35000 segue uma tendência semelhante, porém a sua solubilidade é significativamente menor do que a solubilidade do PEO 3350.

Nessa mesma Tabela são apresentados os valores dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand, δ , e volume molar desses solventes. Na literatura⁷⁵, o parâmetro de solubilidade do PEO 3400 g mol⁻¹ é 19-20 (10⁶ Pa)^{1/2}.

Tabela 7: Solubilidade PEO 3350 e 35000 g mol⁻¹ em diferentes solventes orgânicos polares, parâmetros de solubilidade de Hildebrand, δ , e volume molar⁷⁵ a 25,0 °C.

Solvente	Solubilidade PEO 3350 g mol ⁻¹ / % m/m	Solubilidade PEO 35000 g mol ⁻¹ / % m/m	δ / (10 ⁶ Pa) ^{1/2}	Volume molar / cm ³ mol ⁻¹
CH ₂ Cl ₂	63 ± 5	50 ± 6	19,8	64
Acetonitrila	61,0 ± 0,2	*	24,6	52
CHCl ₃	50,6 ± 0,7	45 ± 1	19	81
CH ₃ OH	33 ± 2	3,2 ± 0,7	29,7	41
Clorobenzeno	33,3 ± 0,2	19 ± 1	19,5	102
THF	3 ± 2	*	18,6	81
Tolueno	0,58 ± 0,04	*	18,2	107
Acetato de etila	0,25 ± 0,03	0,04 ± 0,03	18,2	98
Etanol	0,14 ± 0,07	*	26,1	58
n-heptano	0,11 ± 0,09	*	15,3	148
Piridina	*	*	21,9	81
1,2- dicloroetano	*	*	20,1	79

*solubilidades não determinadas

Conforme Barton⁷⁵, esses parâmetros podem ser aplicados à soluções de polímeros, considerando que a miscibilidade entre dois componentes é favorecida quando mais próximos forem seus parâmetros de solubilidade. São definidos como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva. A densidade de energia coesiva é a quantidade de energia por unidade de volume da substância. Uma excelente aproximação de δ para um solvente qualquer é a sua entalpia de vaporização. Logo, δ é calculado da seguinte forma:

$$\delta = [(\Delta_{\text{vap}}H_i - RT)/V_i]^{1/2} \quad (14)$$

sendo que $\Delta_{\text{vap}}H_i$ e V_i são a entalpia de vaporização e o volume molar do solvente, respectivamente.

Analisando esses parâmetros é observado que este modelo pode ser usado para prever a alta solubilidade do PEO em solventes como CHCl_3 e CH_2Cl_2 e a baixa solubilidade do PEO em n-heptano e tolueno, por exemplo.

Contudo, esse modelo falha ao prever a solubilidade de PEO em CH_3OH e etanol, por exemplo. Segundo esse modelo, o PEO deveria ser mais solúvel em etanol do que em CH_3OH pois PEO e etanol possuem os parâmetros de solubilidade mais próximos. Portanto, segundo essa aproximação, a interpretação da solubilidade do PEO nos solventes estudados é uma interpretação de caráter apenas qualitativo.

4.2 Estudo dos diagramas de fases de sistemas binários de PEO e um solvente orgânico polar

A miscibilidade de sistemas binários de PEO e solventes polares foi investigada em função da temperatura, da massa molar do polímero e da concentração do polímero. Na Figura 10 são mostrados os diagramas de fases dos sistemas contendo PEO 3350 g mol^{-1} e um solvente polar: CH_3OH , CHCl_3 e CH_2Cl_2 . Na Figura 11 são mostrados os diagramas de fases dos sistemas contendo PEO de diferentes massas molares.

Nas Figuras 10 e 11 é observado que os diagramas de fases são do tipo UCST. Analisando somente os diagramas da Figura 10 é verificado que a separação de fases do sistema PEO 3350 em CH_3OH ocorrem em temperaturas maiores do que a separação de fases dos sistemas PEO 3350 em CHCl_3 e PEO 3350 em CH_2Cl_2 , respectivamente. Soluções aquosas de PEO, por exemplo, apresentam separação de fases do tipo UCST e LCST^{17, 76}.

Em sistemas de comportamento do tipo UCST é associado um caráter exotérmico à separação de fases^{17, 77}. Uma separação de fases exotérmica está associada a uma contribuição entálica favorável do balanço energético entre as interações

polímero/polímero, solvente/solvente que são formadas e polímero/solvente que são desfeitas nesse processo.

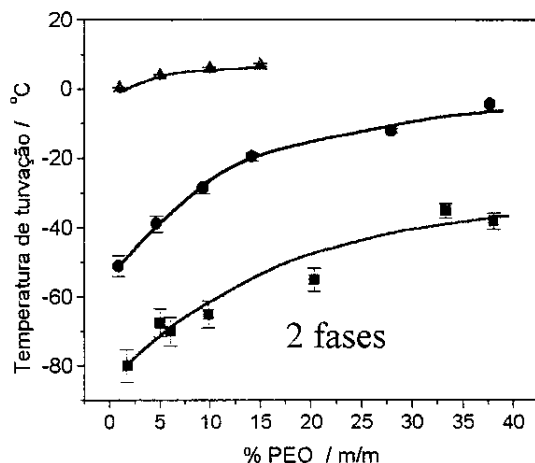


Figura 10: Diagramas de fases dos sistemas binários ■ PEO 3350/CH₂Cl₂, ● PEO 3350/CHCl₃, e ▲ PEO 3350/CH₃OH.

As interações de PEO e solventes orgânicos polares também foram significativamente discutidas em outros trabalhos através da determinação de parâmetros de interação de Flory-Huggins. Para isso, usaram a técnica de cromatografia de fase reversa onde o polímero era a fase estacionária. No trabalho de N. H. Kim e colaboradores⁷⁸ por exemplo, foram obtidos valores de χ entre PEO 150000 g mol⁻¹ e CH₃OH e CHCl₃, respectivamente 1,9 e -0,76. No trabalho de M. Galin⁷⁹ foram obtidos valores de χ entre PEO 6000 g.mol⁻¹ e CHCl₃ e CH₂Cl₂, respectivamente -0,52 e -1,25.

Quanto menor o valor do parâmetro de interação mais favorável é a interação polímero/solvente. Portanto, analisando os valores de χ obtidos nesses dois trabalhos também foi verificado que a interação PEO/CH₃OH é termodinamicamente menos favorável do que as interações PEO/CHCl₃ e PEO/CH₂Cl₂, respectivamente.

Contudo, deve-se ter um cuidado ao se comparar os resultados experimentais desses dois trabalhos com os estudos sobre a miscibilidade de PEO realizadas nesse projeto. Isso pois cada trabalho foi realizado em condições experimentais muito diferentes um do outro. Na técnica de cromatografia de fase reversa, χ foi determinado geralmente em temperaturas maiores que 70 °C e em frações molares de polímero praticamente iguais a 1, enquanto os

estudos de miscibilidade deste trabalho foram realizados com soluções diluídas de polímeros e em temperaturas inferiores a 0 °C. Portanto, com os resultados de N. H. Kim e M. Galin são obtidas apenas mais algumas evidências qualitativas de que a solvatação do PEO pelo CH₃OH é menos favorável termodinamicamente que a solvatação do PEO pelo CHCl₃ e CH₂Cl₂, respectivamente.

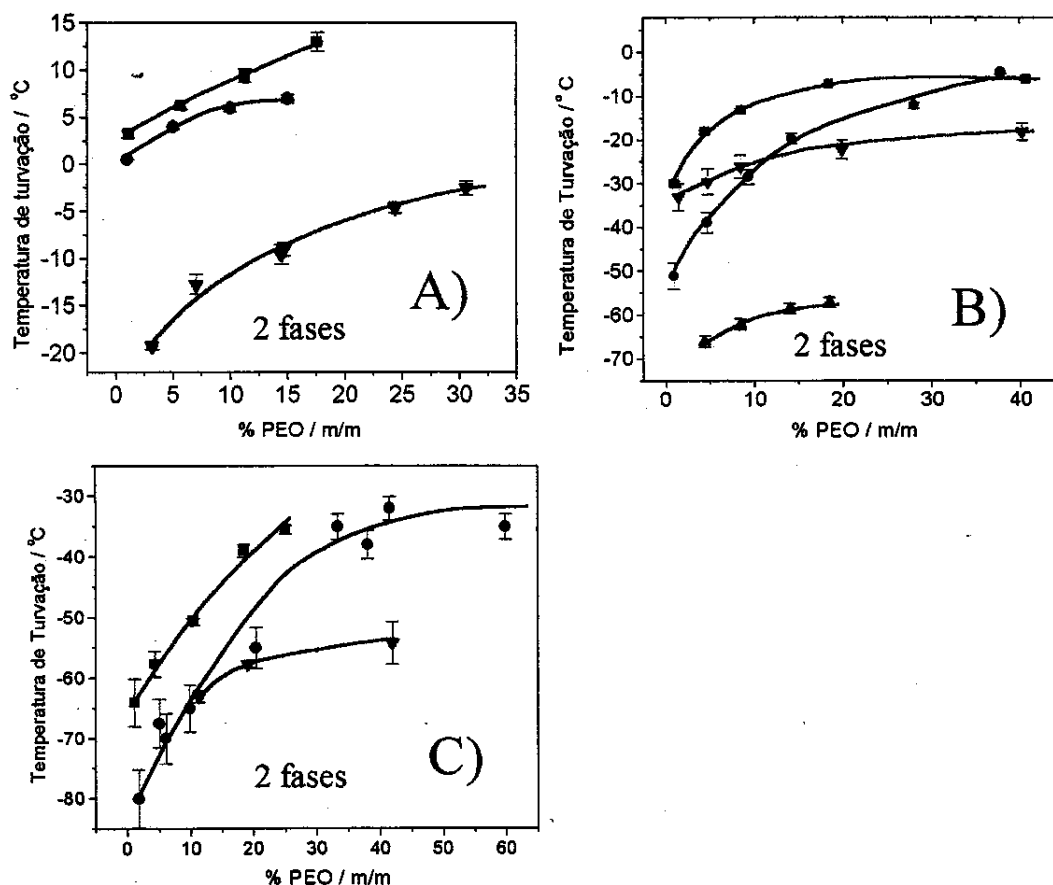


Figura 11: Efeito da massa molar do PEO nos diagramas de fases dos sistemas binários de PEO em CH₃OH (A), em CHCl₃ (B), em CH₂Cl₂ (C). Polímeros: ▲ PEO 200 g mol⁻¹, ▼ PEO 1000 g mol⁻¹, ● PEO 3350 g mol⁻¹, ■ PEO 10000 g mol⁻¹.

Na Figura 11 é observado o efeito da massa molar do PEO nos sistemas contendo CH₃OH (Figura 11 A), CHCl₃ (Figura 11 B) e CH₂Cl₂ (Figura 11 C). Na faixa de massa molar estudada, de 200 a 10000 g mol⁻¹, é observado que o sistema contendo o polímero de maior massa molar apresenta separação de fases em temperaturas maiores do que nos sistemas onde o polímero é de menor massa molar.

A variação de miscibilidade de um sistema em função da massa molar do polímero é explicada satisfatoriamente pela Teoria de Flory-Huggins. Essa teoria prevê que a entropia de mistura de um sistema é diretamente proporcional ao número de todas as possíveis combinações com que moléculas de polímero e solvente podem ser arranjadas. Ou seja, sistemas contendo polímeros de menor massa molar possuem um maior número de combinações, e portanto, a contribuição entrópica para a mistura desse sistema é maior do que em um sistema que contém um polímero de maior massa molar. Isso pode ser melhor compreendido ao se analisar a equação 1 que define a entropia de mistura de uma solução de polímero. Segundo essa equação, a entropia de mistura é diretamente proporcional ao número total de moléculas de polímero. Em sistemas de mesma fração volumétrica, maior o número de macromoléculas quando menor for a massa molar do polímero e portanto, maior é a entropia desse sistema e consequentemente a miscibilidade.

No sistema contendo CHCl_3 , Figura 11 B, é observado um comportamento anormal das temperaturas de separação de fases dos sistemas contendo PEO 3350 e PEO 1000. Na faixa de concentrações 0 a 15 % é observado que o sistema contendo PEO 1000 separa fases em temperaturas maiores do que o sistema contendo PEO 3350. A princípio, foi levantada uma hipótese de que a origem dessa anormalidade seria a presença de água no sistema de PEO 1000/ CHCl_3 . Contudo, esse mesmo comportamento novamente foi observado após repetição dos procedimentos de secagem do polímero e do solvente e também mudando a procedência do polímero. Inicialmente, foi usado PEO 1000 do fabricante Aldrich e posteriormente do fabricante Riedel-DE Hæn. Portanto, apesar desses esforços, esse comportamento ainda não foi totalmente esclarecido.

No sistema de PEO 1000 em CH_2Cl_2 não foi observado turvação em concentrações inferiores a 10 % m/m. Isso foi igualmente observado nos sistemas contendo PEO 1000 do fabricante Aldrich como do fabricante Riedel-DE Hæn.

Nos sistemas de PEO 200 em CH_3OH e em CH_2Cl_2 também não foi observado turvação até temperaturas de -85°C . A temperatura de resfriamento máxima permitida em um banho de acetona e gelo seco impediu a obtenção desses diagramas em temperaturas inferiores a -85°C .

4.3 Estudo dos diagramas de fases de sistemas ternários contendo PEO/solvente orgânico polar/não solvente

4.3.1 Efeito da natureza do solvente orgânico polar

Diagramas de fases dos sistemas ternários PEO 3350/solvente polar/n-heptano foram obtidos com diferentes solventes polares, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , 1-2 dicloroetano, clorobenzeno, piridina e CH_3OH , pelo método de titulação turbidimétrica. Esses diagramas são representados na Figura 12 e foram calculados a partir da fração molar dos componentes sendo que a fração molar do PEO foi calculada a partir do número de moles das unidades EO. As linhas que unem os pontos da Figura 12 foram traçadas manualmente apenas para orientar a leitura dos diagramas.

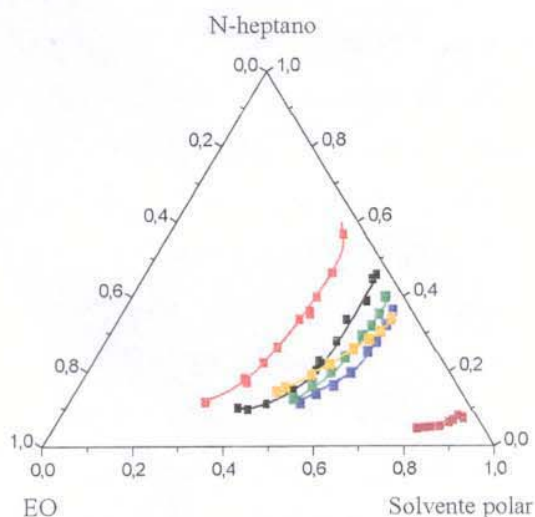


Figura 12: Efeito da natureza do solvente polar no sistema de PEO 3350/solvente/n-heptano, a 25 °C. Diagrama de fases calculado a partir das frações molares dos componentes (para o PEO a fração molar foi calculada a partir do número de moles das unidades EO); solventes: CHCl_3 ; CH_2Cl_2 ; 1,2-dicloroetano; clorobenzeno; piridina; CH_3OH .

Nessa figura é observado que a miscibilidade dos sistemas varia com a natureza do solvente polar, ou seja, a miscibilidade aumenta na seguinte ordem: $\text{CH}_3\text{OH} < \text{piridina} <$

clorobenzeno e 1,2-dicloroetano $< \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3$. Nesses sistemas, a miscibilidade de cada sistema depende de quanto são favoráveis termodinamicamente as interações que cada solvente polar estabelece com o PEO e com o n-heptano.

A partir da teoria de Flory-Huggins para soluções de polímeros, a miscibilidade de um sistema ternário composto de um polímero, um solvente e um não solvente dependerá de fatores como os volumes molares dos componentes, e os parâmetros de interação solvente/não solvente (χ_{23}), polímero/solvente (χ_{12}) e polímero/não solvente (χ_{13}). A influência desses parâmetros qualitativamente pode ser resumida da seguinte forma^{80, 81, 82}

- o parâmetro de interação polímero/não solvente (χ_{13}) tem uma grande contribuição para a determinação da área de imiscibilidade de um diagrama ternário. Para altos valores de χ_{13} implica que o ponto de intercessão da curva binodal com o eixo do polímero e não solvente ocorre a altas concentrações do polímero.

- considerando a interação polímero/solvente (χ_{12}) a miscibilidade aumenta quanto mais favorável for essa interação, e o mesmo ocorre para a interação solvente/não solvente (χ_{13}), quanto mais favorável for essa interação maior será a miscibilidade.

- quando polímeros e solventes têm alta interação, a miscibilidade diminui quando a interação solvente/não solvente tiver pouca afinidade.

- contudo, há casos que miscibilidade aumenta quando as interações polímero/solvente e solvente/não solvente são ambas favoráveis, (menores valores de χ_{12} e χ_{13}).

No estudo dos sistemas binários, tópicos 4.1 e 4.2, as interações de PEO e os solventes polares CH_3OH , CH_2Cl_2 e CHCl_3 foram significativamente discutidas. Através das medidas experimentais de solubilidade foram encontradas evidências que a interação PEO/ CH_2Cl_2 é mais favorável termodinamicamente do que as interações PEO/ CHCl_3 e PEO/ CH_3OH , respectivamente.

Em relação aos sistemas ternários foi observado que a miscibilidade do sistema PEO/ CHCl_3 /n-heptano é maior do que a miscibilidade do sistema PEO/ CH_2Cl_2 /n-heptano e portanto, possivelmente não é a interação PEO/solvente polar que determina a extensão da miscibilidade desses sistemas ternários. Possivelmente as contribuições das interações solvente/não solvente são tão importantes quanto as interação PEO/solvente para a

miscibilidade desses sistemas.

4.3.2 Efeito da natureza do não-solvente (hidrocarboneto)

Diagramas de fases para o sistema PEO 3350/ CH_2Cl_2 /não-solvente também foram obtidos com diferentes não solventes: cicloexano, n-pentano, n-heptano e n-decano; todos a 25 °C. Isso foi realizado para também se estudar o efeito do não solvente sobre o equilíbrio de fases líquido-líquido, mostrado na Figura 13.

Nessa figura é observado que a miscibilidade desses sistemas varia com a natureza e a massa molar do não solvente. Relativamente, o sistema contendo cicloexano é mais miscível do que os sistemas que contêm os solventes alicíclicos, e também é verificado que a miscibilidade diminui quando a massa molar do hidrocarboneto da série de n-alkil aumenta. Ou seja, a miscibilidades dos sistemas decrescem na ordem cicloexano > n-pentano > n-heptano > n-decano, possivelmente por que as interações PEO/não solvente e solvente/não solvente tornam-se menos favoráveis.

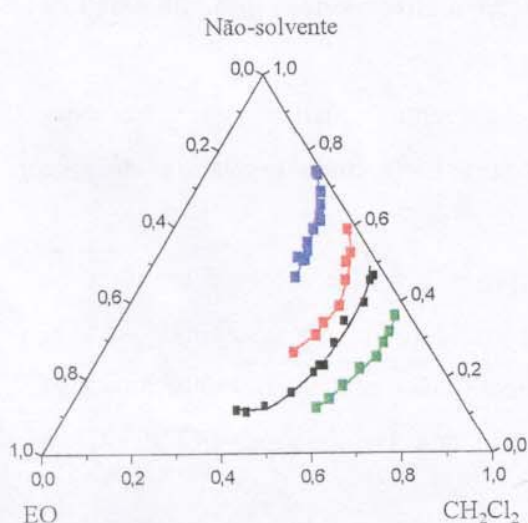


Figura 13: Efeito da natureza do não solvente no sistema ternário PEO 3350/ CH_2Cl_2 /não solvente, a 25 °C. O diagrama de fases foi calculado a partir das frações molares dos componentes; solventes: ■ cicloexano; ■ n-pentano; ■ n-heptano; ■ n-decano.

Uma discussão qualitativa de como as interações entre PEO/não solvente variam

com a natureza e massa molar do hidrocarboneto pode ser realizada a partir do trabalho de Al-Saigh⁸³. Nesse trabalho foram determinados alguns parâmetros de interação χ_{13} entre PEO e alguns alcanos, através do uso da cromatografia em fase reversa. O PEO, de diferentes massas molares, foi usado como fase estacionária e os alcanos como eluentes. Os parâmetros de Flory-Huggins χ foram determinados em condição de diluição infinita, na faixa de temperatura 67 a 130°C, e alguns desses parâmetros estão listados na Tabela 8.

Os valores dos parâmetros apresentados são todos positivos e crescentes com a massa molar do alcano, porém, diminuem com o aumento de temperatura. Segundo o modelo de Flory-Huggins, quanto maior é o valor desse parâmetro mais desfavorável é a interação PEO e não solvente. Com isso, é verificado que a interação PEO e hidrocarboneto torna-se mais desfavorável com o aumento da massa molar do alcano e da mesma forma também é observado que a miscibilidade dos sistemas ternários diminui com o aumento da massa molar do não solvente. Por isso, possivelmente a interação PEO/hidrocarboneto tem uma importante contribuição sobre a miscibilidade dos sistemas apresentados na Figura 13.

Tabela 8: Parâmetros de interação χ PEO4000/alcano nas temperaturas 67, 107 e 127 °C⁸³.

alcano	67°C	107°C	127°C
n-pentano	1,10	0,66	0,49
n-hexano	1,76	1,36	1,07
n-heptano	2,08	1,67	1,17
n-octano	2,23	1,71	1,34
n-nonano	*	1,79	1,53
n-decano	*	1,93	1,70

* parâmetros não determinados

Contudo, os valores de χ_{13} obtidos por Al-Saigh foram determinados em uma faixa de temperatura diferente da temperatura em que foi estudado o efeito da massa molar do não solvente. Por isso, a discussão realizada a partir desse trabalho tem apenas um caráter

qualitativo.

4.3.3 Efeito da massa molar do polímero na miscibilidade dos sistemas ternários PEO/solvente orgânico polar/n-heptano

Foi verificado também o efeito da massa molar do PEO na miscibilidade dos sistemas ternários PEO/solvente orgânico polar/n-heptano em diferentes temperaturas. Para isso foram obtidos os diagramas de fases dos sistemas ternários contendo os polímeros PEO 10000, 3350, 200 g mol⁻¹ e o dietilenoglicol. No sistema PEO/CHCl₃/n-heptano, o efeito de massa molar foi verificado a 25,0 e a -15 °C, Figuras 14 A e 14 B; no sistema PEO/CH₂Cl₂, o efeito foi verificado a 25,0 e a -50°C, Figuras 14 C e 14 D; e no sistema PEO/CH₃OH/n-heptano, o efeito foi verificado a 25,0 e a +50°C, Figuras 14 E e 14 F.

Com a análise destes diagramas, *a priori*, é observado que o efeito de massa molar sobre a miscibilidade desses sistema é praticamente inexistente. Mesmo com significativas diferenças do número de macromoléculas entre um sistema e outro, (n na equação 1), a faixa de massa molar é restrita e por isso pode não ser suficiente para esses efeitos aparecerem.

A 25,0 °C, por exemplo, as miscibilidades relativas entre os sistemas contendo os polímeros PEO 10000, 3350 e 200 são praticamente idênticas tanto nos sistemas contendo CHCl₃, CH₂Cl₂ e CH₃OH. O PEO 200 é oligômero de 5 unidades EO enquanto o PEO 10000 é um polímero que possui 227 unidades EO. O PEO 10000 possui praticamente 45 vezes mais unidades EO que o PEO 200 e pelo que é observado, essa diferença não é significativa nos sistemas deste estudo.

Alguns testes com PEO 600000 g mol⁻¹ em CH₂Cl₂/n-heptano foram realizados mas sem grande sucesso. Pretendeu-se verificar o efeito de massa molar com esse polímero construindo a curva de equilíbrio de fases, mas isso não foi possível realizar com o método da titulação turbidimétrica, pois a alta viscosidade da solução de PEO 600000/CH₂Cl₂ impedia uma eficiente mistura dessa solução com o n-heptano titulado.

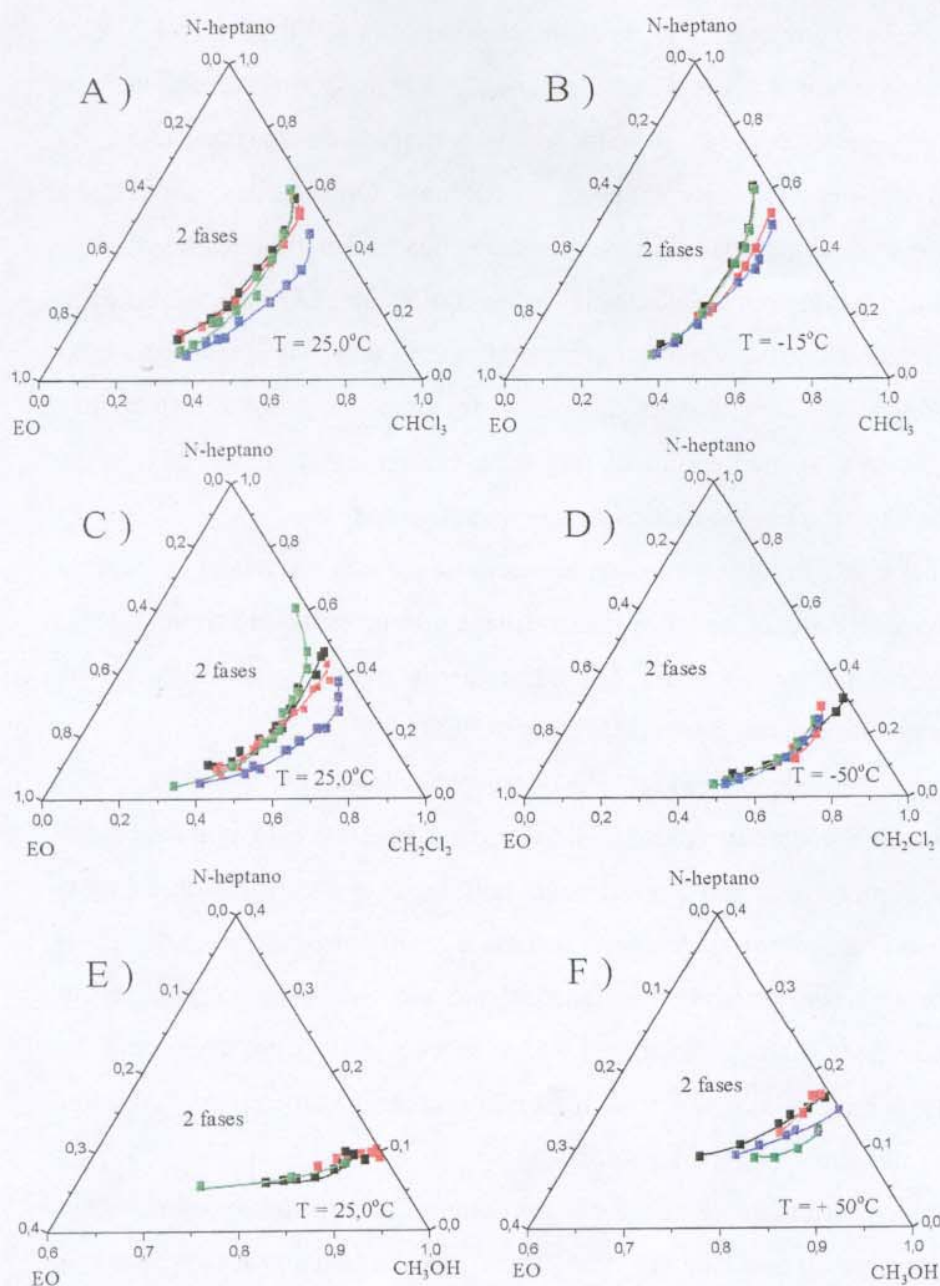


Figura 14: Efeito da massa molar do PEO nos sistemas ternários contendo CHCl_3 , CH_2Cl_2 e CH_3OH , em diferentes temperaturas: Figuras A, C e E $25,0^\circ\text{C}$; Figura B -15°C ; Figura D $+50^\circ\text{C}$. Polímeros: ■ PEO 10000 g mol^{-1} ; ■ PEO 3350 g mol^{-1} ; ■ PEO 200 g mol^{-1} ; ■ dietilenoglicol. Todas as composições foram calculadas a partir da fração molar dos componentes (para o PEO a fração molar foi calculada a partir do número de moles das unidades EO).

Essas constatações são coerentes com as afirmações de van de Witte⁸⁰ e H. K. Lee⁸⁴ sobre os efeitos de massa molar sobre sistemas ternários contendo polímero/solvente/não solvente. Segundo eles, geralmente as influências da variação da massa molar, da distribuição de massas molares, e do volume molar do polímero sobre a miscibilidade são praticamente desprezíveis se comparadas com as influências dos parâmetros de interação.

No conjunto dos estudos sobre o efeito da massa molar do PEO na miscibilidade desses sistemas também investigamos o comportamento dos sistemas contendo dietilenoglicol. Esta molécula é composta de duas unidades óxido de etileno, EO, e duas hidroxilas terminais, ou seja, o dietilenoglicol tem uma caráter polar maior do que os oligômeros e polímeros de óxido etileno usados nos demais sistemas.

Nas Figuras 14 A e 14 C é observado que a miscibilidade dos sistemas que contêm dietilenoglicol é relativamente menor do que a miscibilidade dos sistemas que contêm PEO. Possivelmente isso ocorre porque as interações entre dietilenoglicol e solvente e não solvente são diferentes do que em um sistema que contém PEO.

Estas interações podem ser analisadas sob o aspecto entrópico e outro entálpico. Entropicamente, um sistema contendo dietilenoglicol é mais favorável do que um outro sistema contendo um polímero de maior massa molar pois maior é a entropia de mistura, porém, se é observado que a miscibilidade desse sistema é relativamente menor do que a dos outros, possivelmente neste sistema as interações que são estabelecidas para a sua formação são entalpicamente menos favoráveis. Em função disso, possivelmente as hidroxilas terminais do dietilenoglicol têm uma importante contribuição no balanço geral das interações que são formadas neste sistema ternário.

O efeito dos grupos terminais de polímeros no comportamento de alguns sistemas binários já foi significativamente estudada por B. A. Wolf⁸⁵. Neste trabalho foi verificado a influência de diferentes grupos terminais (-OH, -CH₃, -COOH) do poli(óxido propileno) nas medidas de temperatura de turvação de sistemas binários contendo esse polímero e dimetilsiloxano. Observou que a influência da natureza química do grupo terminal tornou-se desprezível quando o polímero usado continha mais de 100 monômeros. Porém, em analogia aos sistemas ternários contendo PEO, é verificado que os sistemas ternários estudados são menos sensíveis ao efeito dos grupos terminais, pois o comportamento de um sistemas contendo PEO de 5 unidades (PEO 200) é semelhante a um sistema que contém

PEO de 227 unidades EO (PEO 10000).

O efeito dos grupos terminais na miscibilidade de alguns sistemas ternários também foi verificado, utilizando PEO com um outro grupo funcional. Para isso, alguns diagramas de fases, contendo PEO dimetil éter 500 g mol^{-1} , foram determinados. Na Figura 15 A, o diagrama do sistema PEO dimetil éter/ CHCl_3 /n-heptano é comparado com o diagrama do sistema PEO 200/ CH_2Cl_2 /n-heptano, e na figura 15 B, a mesma comparação é realizada nos sistemas de CH_2Cl_2 .

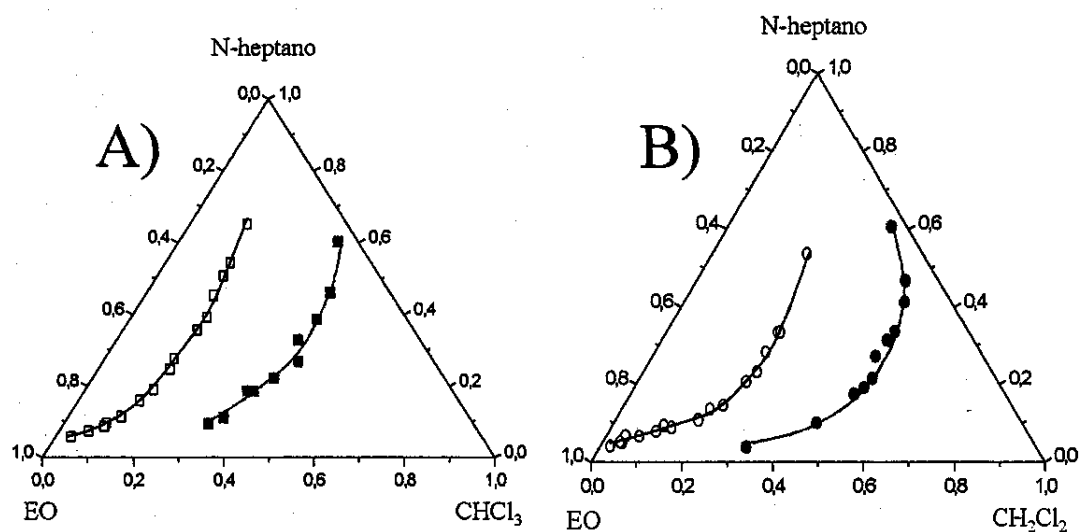


Figura 15: Efeito do grupo terminal do PEO nos seguintes sistemas ternários: $\square$ PEO dimetil éter 500/ CHCl_3 /n-heptano, $\blacksquare$ PEO 200/ CHCl_3 /n-heptano, $\circ$ PEO dimetil éter 500/ CH_2Cl_2 /n-heptano, $\bullet$ PEO 200/ CH_2Cl_2 /n-heptano. Temperatura $25,0^\circ\text{C}$.

Na análise dos diagramas da Figura 15 é verificado que a miscibilidade desses sistemas ternários aumenta significativamente quando os hidrogênios terminais do PEO são substituídos pelos grupos CH_3 . Isso é verificado tanto nos sistemas que contêm CHCl_3 como CH_2Cl_2 .

O PEO dimetil éter 500 g mol^{-1} é um oligômero de poli(óxido de etileno) que possui 11 unidades EO e dois grupos terminais do tipo $-\text{OCH}_3$, enquanto que o PEO 200 g mol^{-1} é um oligômero que contém 5 unidades EO e dois grupos terminais $-\text{OH}$. Esses dois oligômeros possuem massas molares diferentes mas como foi verificado

anteriormente, o efeito de massa molar do oligômero/polímero é praticamente desprezível sobre a miscibilidade desses sistemas. Portanto, possivelmente o aumento de miscibilidade destes sistemas ocorre por causa da substituição dos grupos terminais do PEO.

4.3.4 Análise das composições das fases dos sistemas bifásicos de PEO/solvente orgânico polar/n-heptano

Em alguns sistemas bifásicos as composições das fases em equilíbrio (linhas de amarração ou *tie lines*) foram determinadas a 25,0°C. Os sistemas estudados foram PEO 3350/CH₂Cl₂/n-heptano, Figura 16 A, PEO 10000/CHCl₃/n-heptano e PEO 10000/CH₂Cl₂/n-heptano, Figuras 16 B e 16 C, respectivamente. Nessas figuras também foram mostrados os diagramas de fases obtidos pelo método de titulação turbidimétrica (pontos em forma de triângulos na Figura 16). A obtenção de um mesmo diagrama através de duas técnicas permitiu a comparação desses dois métodos e com isso foi possível verificar que ambos são concordantes. A vantagem do método da análise das fases permite obter o diagrama de fases e a composição de cada uma das fases mas é um método que necessita um longo tempo para a sua execução. Por outro lado, o método da titulação turbidimétrica é um método rápido mas é incapaz de fornecer a composição de cada uma das fases e nem fornecer informações sobre as composições ternárias próximas dos lados do diagrama ternário.

Na Figura 16 A, o diagrama de fases foi construído com a análise das fases de 4 sistemas bifásicos de composições indicadas pelos pontos 1, 2, 3 e 4. As composições das fases superiores dos respectivos sistemas estão indicadas pelos pontos 1S, 2S, 3S e 4S, e a composição das fases inferiores estão indicadas pelos pontos 1I, 2I, 3I e 4I. As linhas que unem os pontos 1S e 1I, 2S e 2I sucessivamente, são chamadas de linhas de amarração.

Anteriormente já foi comentado que a verificação se a separação de fases ocorre em um regime associativo ou segregativo pode ser realizada, qualitativamente, através da verificação das inclinações das linhas de amarração. Na Figura 5 B foi representado um diagrama de um sistema em que os componentes A e C têm comportamento segregativo. Nessa figura nota-se que as linhas de amarração são paralelas ao eixo A-C daquele

diagrama.

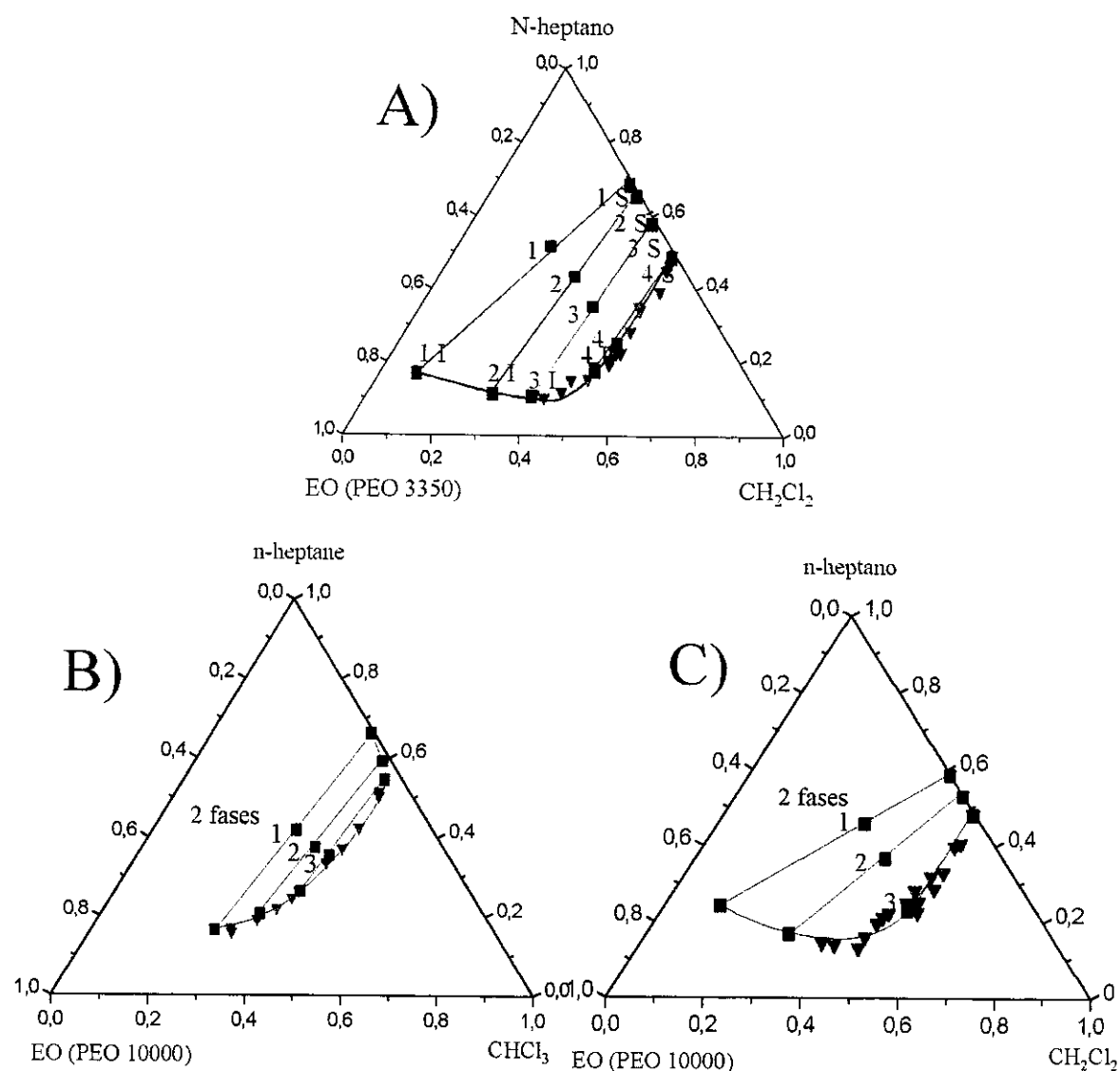


Figura 16: Diagramas de fases de sistemas ternários: A) PEO 3350/ CH_2Cl_2 /n-heptano; B) PEO 10000/ CHCl_3 /n-heptano; C) PEO 10000/ CH_2Cl_2 /n-heptano; obtidos pelo método de análise das fases (■) e pelo método de titulação turbidimétrica (▼). Temperatura 25,0 °C.

Nas Figuras 16 A e 16 B é observado que as linhas de amarração são significativamente paralelas ao eixo n-heptano/EO, indicando um comportamento segregativo entre o polímero e o não solvente. Porém, no diagrama da figura 16 C, é

observado que a inclinação das linhas de amarração varia com a composição do sistema. A variação da segregação entre o PEO e o n-heptano no sistema PEO 10000/CH₂Cl₂/n-heptano indica que os parâmetros de interação binários, χ_{ij} , são dependentes da concentração dos componentes desse sistema¹².

As composições das fases do sistema PEO 3350/CH₂Cl₂/n-heptano estão representadas na Tabela 9. As composições foram calculadas em fração molar dos componentes presentes em cada fase sendo para o PEO a fração molar foi calculada a partir do número de moles das unidades EO. As fases superiores e inferiores de cada sistema bifásico foram indicadas com a denominação “S” e “I”, respectivamente.

Tabela 9: Composição das fases superior (S) e inferior (I) do sistema PEO 3350/CH₂Cl₂/n-heptano, calculadas em fração molar.

Identificação da fase	x CH ₂ Cl ₂	x n-heptano	x EO
1 S	0,316	0,684	0,0004
2 S	0,286	0,712	0,001
3 S	0,386	0,613	0,0007
4 S	0,476	0,524	0,0004
1 I	0,570	0,233	0,197
2 I	0,499	0,159	0,342
3 I	0,401	0,177	0,422
4 I	0,136	0,290	0,573

Na coluna “x EO” da Tabela 9 é verificado que as frações molares de EO nas fases superiores são relativamente pequenas, enquanto nas fases inferiores são relativamente maiores. Na coluna “x n-heptano” é observado que a fração molar do n-heptano nas fases superiores é a maior do que as outras frações. Com estes resultados é constatado que o polímero é significativamente segregado pelo n-heptano mas não o contrário. Nas fases

inferiores é observado que a presença do n-heptano é significativa.

A análise das fases desses sistemas também permitiu determinar a proporção entre o solvente polar, o não solvente e as unidades EO em cada uma das fases, mostradas na Tabela 10. Com isso, foi possível verificar o número de moléculas de solvente que possivelmente solvata uma unidade EO em cada uma das fases, e verificar se a solvatação do EO ocorre ou não com um número constante de moléculas de solvente.

Tabela 10: Proporção entre os componentes nas fases, calculada a partir razão do número de mols dos componentes presentes em cada uma das fases.

Identificação da fase	(n n-heptano) / (n EO)	(n CH ₂ Cl ₂) / (n EO)	(n n-heptano) / (n CH ₂ Cl ₂)
1 S	572	613	0,933
2 S	361	268	1,35
3 S	237	112	2,11
4 S	788	430	1,83
1 I	0,520	1,50	0,346
2 I	0,204	0,757	0,270
3 I	0,185	0,493	0,375
4 I	0,222	0,123	1,80

Analisando a proporção CH₂Cl₂/EO das fases 1I a 4I não é observado uma proporção definida entre solvente e polímero nas fases ricas em polímero. Além disso essa proporção varia de 1,5 a 0,12 e isso mostra que a solvatação do EO ocorre com muito poucas moléculas de solvente. Na composição da fase 4I (fase rica em polímero) por exemplo, é observado que há mais moléculas de não solvente do que moléculas de solvente polar. De modo geral não é observado uma proporção definida entre qualquer um dos componentes dos sistemas em qualquer uma das fases.

4.3.5 Efeito da temperatura no equilíbrio de fases do sistema PEO/solvente polar/n-heptano

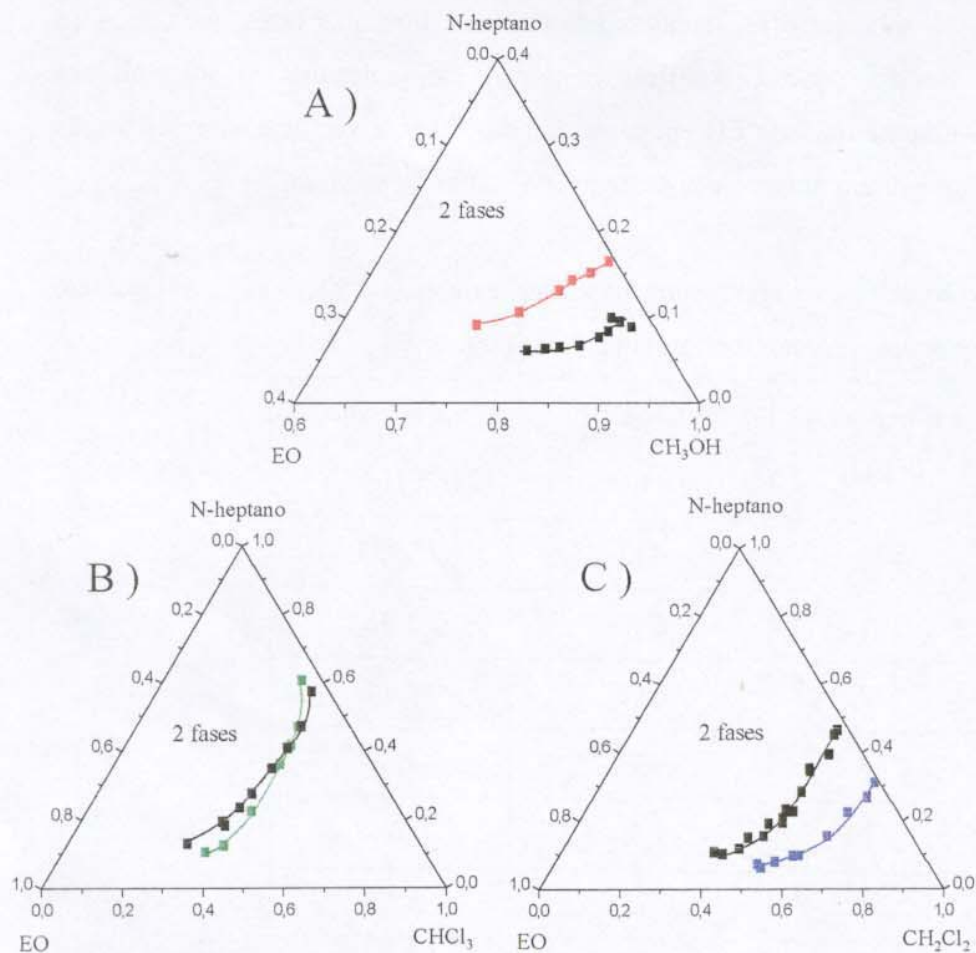


Figura 17: Efeito da temperatura no equilíbrio de fases do sistema PEO 3350/solvente polar/n-heptano. Temperaturas: ■ 50°C, ■ 25°C, ■ -15°C, ■ -50°C.

Os diagramas de fases dos sistemas ternários contendo PEO 3350 em diferentes temperaturas são apresentados na Figura 17. Nos sistemas contendo CH₃OH a faixa de temperatura investigada foi de 50 a 25 °C, Figura 17 A; nos sistemas contendo CHCl₃ foi de 25 a -15 °C, Figura 17 B; e nos sistemas contendo CH₂Cl₂ foi de 25 a -50 °C, Figura 17 C.

Nos sistemas CH₃OH e CH₂Cl₂ é observado que a miscibilidade diminui quando a temperatura também diminui e em CHCl₃ também é observado um comportamento semelhante, porém, somente na região do diagrama de maior concentração de polímero.

Este mesmo estudo foi realizado com polímeros de outras massas molares, PEO 200 e 10000, e os mesmos resultados obtidos para o PEO 3350 também foram observados com estes polímeros.

A diminuição de miscibilidade dos sistemas ternários com o abaixamento da temperatura é concordante com os prévios resultados obtidos com os estudos dos sistemas binários de PEO e solvente polar. A separação de fases destes sistemas é favorecida com o abaixamento da temperatura, indicando que este processo possui um caráter exotérmico.

No estudo do efeito da temperatura sobre os sistemas ternários foi constatado que o sistema PEO 3350/ CHCl_3 /n-heptano, a temperaturas inferiores a -25°C , pode apresentar separação de fases sólido-líquido, quando a fração molar do PEO é maior que 10%. Nessas condições, a separação sólido-líquido desse sistema é um processo termodinamicamente mais favorável do que a separação líquido-líquido. Na Figura 18 é apresentado um diagrama ternário genérico no qual é representado a coexistência de um equilíbrio de fases sólido-líquido (ou solubilidade) e um líquido-líquido.

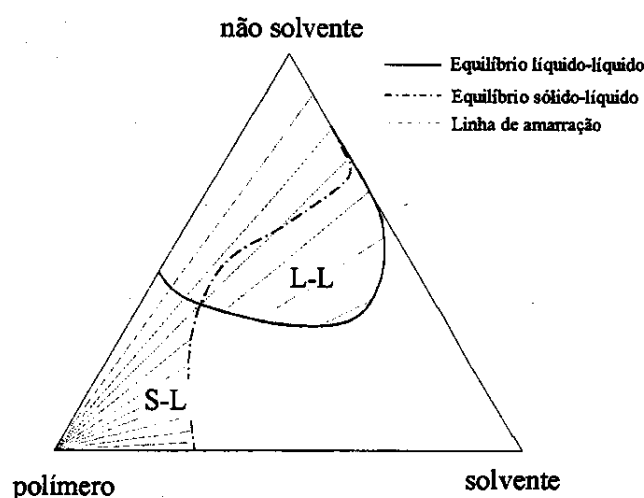


Figura 18: Representação genérica de um equilíbrio líquido-líquido e um equilíbrio sólido-líquido de um sistema ternário.

Segundo P. van de Witte e colaboradores^{80, 81}, a coexistência desses equilíbrios depende da entalpia de fusão do polímero e dos valores dos parâmetros de interação χ_{ij} . Segundo ele, a área do equilíbrio sólido-líquido é maior quanto mais positiva for a entalpia

de fusão do polímero (ou seja, quanto mais exotérmico for o processo de cristalização). Essa área aumenta quando χ_{12} e χ_{13} também aumentam e χ_{23} diminui.

O sistema de PEO 3350/ CHCl_3 /n-heptano apresenta separação sólido-líquido a temperaturas inferiores a -25°C , possivelmente por que os parâmetros de interação variam com a temperatura com a mesma tendência descrita acima.

A separação sólido-líquido não pode ser confundida com a solidificação do solvente pois a separação sólido-líquido observada ocorre em uma temperatura muito acima da temperatura de fusão do solvente, que é de -63°C para o CHCl_3 ⁹⁶.

4.3.6 Sistemas ternários contendo copolímeros bloco do tipo PEO-PPO-PEO

Foi verificado também que copolímeros bloco do tipo poli(óxido de etileno)-poli(óxido propileno)-poli(óxido de etileno), PEO-PPO-PEO, induziam a separação de fases em misturas de CH_2Cl_2 e n-heptano.

Esse tipo de polímero pode ser produzido com diferentes massas molares, sendo possível variar, independentemente, os tamanhos de cada bloco PEO ou PPO. Além disso, o grupo PPO possui solubilidade muito mais restrita em água do que o grupo PEO e por essas qualidades, esse tipo de polímero em água apresenta características surfatantes, como abaixamento de tensão superficial e capacidade de auto agregação. Em função dessas propriedades esses polímeros são largamente utilizados na indústria relacionada à química de colóides.

Com copolímeros bloco também é possível obter sistemas bifásicos líquido-líquido de diferentes miscibilidades, dependendo da proporção EO/PO. Essas propriedades podem ampliar a empregabilidade desses copolímeros à química coloidal em solventes orgânicos. Frente a isso foi realizado um estudo sistemático dos equilíbrios líquido-líquido em função da massa molar e da proporção EO/PO desses copolímeros, além de se determinar o efeito da temperatura e da natureza do solvente polar.

4.3.6.1 Efeito da massa molar dos copolímeros bloco PEO-PPO-PEO nos equilíbrios líquido-líquido

O efeito da variação da massa molar do copolímero bloco PEO-PPO-PEO nos diagramas de fases ternário copolímero/ CH_2Cl_2 /n-heptano e copolímero/ CHCl_3 /n-heptano foi investigado. Para isso, diagramas de fases foram obtidos para uma série de copolímeros de diferentes massas molares mas de composição EO/PO constante. Os copolímeros usados foram F 38, F 68, F 88 e F 108. Esses copolímeros são compostos de 80 % em massa de EO e 20 % de PO.

O efeito da massa molar também foi investigado em diferentes temperaturas, 25 e -25°C para os sistemas contendo CHCl_3 , e 25 e -50°C para os sistemas contendo CH_2Cl_2 . Os resultados podem ser visualizados na Figura 19. As composições dos diagramas ternários foram calculadas em termos de fração molar dos componentes, sendo que a composição dos copolímeros foi calculada em termos de fração molar dos monômeros EO e PO.

A análise dos diagramas da Figura 19 revela que o efeito da massa molar do copolímero não é significativo para os sistemas contendo CHCl_3 e CH_2Cl_2 , tanto a 25 como a -50°C . De modo geral, o efeito da massa molar é desprezível na faixa de massa molar estudada, 4800 a 14000 g mol^{-1} . Este comportamento é coerente com os prévios resultados obtidos com o estudo do efeito da massa molar do PEO nos sistemas ternários.

De modo semelhante ao observado com os sistemas de PEO/ CHCl_3 /n-heptano, os sistemas contendo copolímeros bloco também apresentam separação de fases sólido-líquido em temperaturas inferiores a -25°C . Isso pode ser verificado na Figura 19 B.

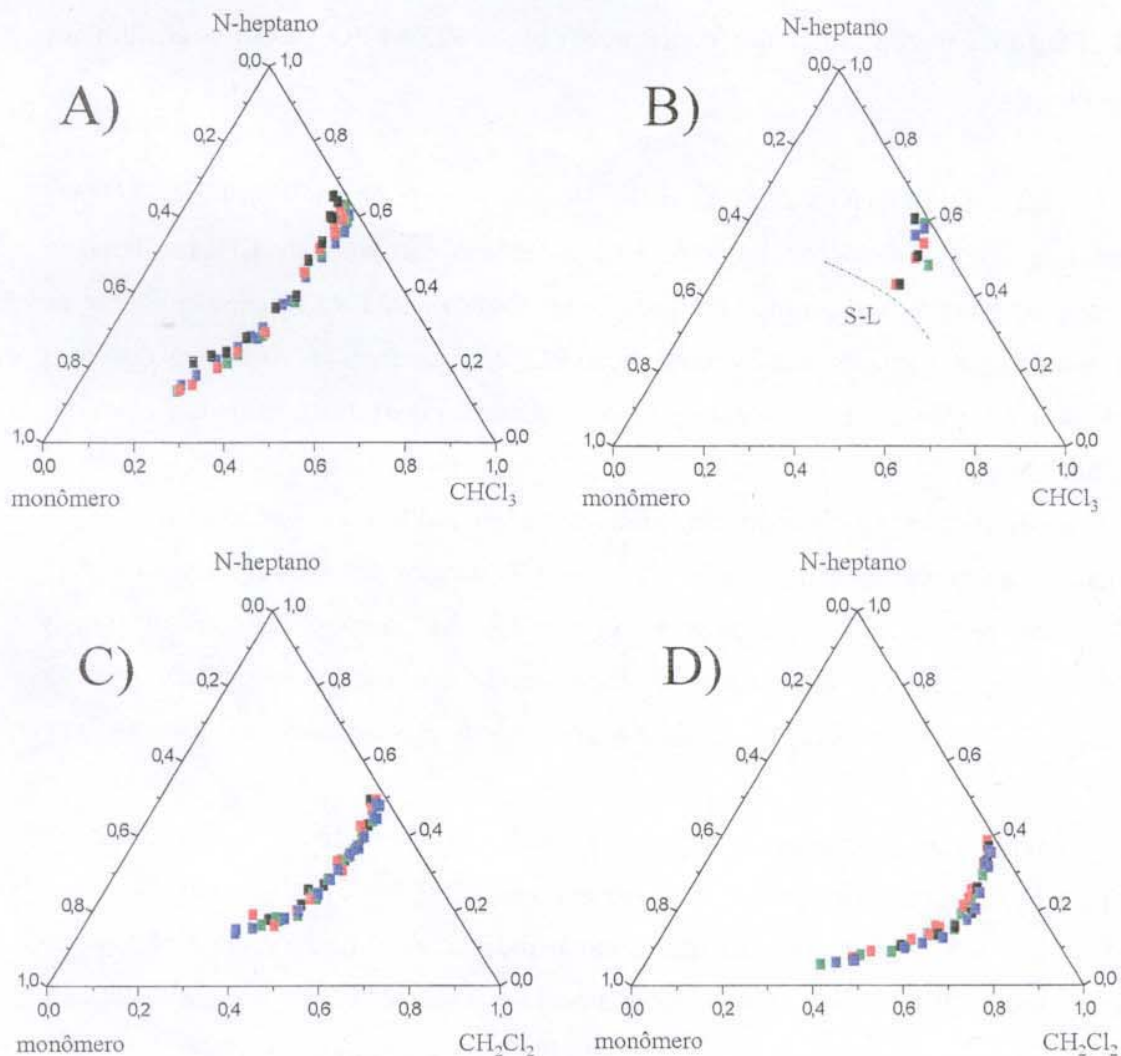


Figura 19: Efeito da massa molar dos copolímeros bloco da série F 38, F 68, F 88 e 108 no equilíbrio de fases dos sistemas ternários. A) copolímero/CHCl₃/n-heptano a 25⁰C; B) copolímero/CHCl₃/n-heptano a -25⁰C; C) copolímero/CH₂Cl₂/n-heptano a 25⁰C; D) copolímero/CH₂Cl₂/n-heptano a -50⁰C. Copolímeros: ■ F 38; ■ F 68; ■ F 88; ■ F 108. A linha tracejada (.....) indica o equilíbrio de fases sólido/líquido. As composições foram calculadas a partir das frações molares dos componentes, sendo que a composição do copolímero foi calculada a partir das frações molares dos monômeros EO e PO.

4.3.6.2 Efeito da proporção EO / PO dos copolímeros nos equilíbrios de fases dos sistemas ternários

Neste estudo foi verificado o efeito da proporção EO / PO dos copolímeros bloco sobre os equilíbrios de fases dos sistemas copolímero/ CHCl_3 /n-heptano e copolímero/ CH_2Cl_2 /n-heptano. Os copolímeros usados foram F 108, P 105 e P 103 pois são copolímeros de diferentes proporções EO/PO (contêm respectivamente, 80, 50 e 30 % de massa de EO). O efeito também foi verificado em diferentes temperaturas, 25 e -25°C para os sistemas contendo CHCl_3 , e 25 e -50°C para os sistemas com CH_2Cl_2 . Esses resultados podem ser visualizados na Figura 20. As composições dos diagramas ternários foram calculadas a partir da fração molar dos componentes, sendo para o copolímero foi considerado a fração molar dos segmentos EO e PO.

Nesse estudo foi verificado que a miscibilidade destes sistemas aumenta na seguinte ordem: F 108 < F 105 < P 103. Ou seja, a miscibilidade é proporcional a quantidade relativa de PO presente no copolímero. Com isso, foi observado que o grupo PO é relativamente compatível (comportamento não segregativo) com o hidrocarboneto. A interação PO e n-heptano é relativamente favorável a ponto de não se observar separação de fases em um sistema contendo poli(óxido propileno) (PPO) em substituição do copolímero bloco. Esse teste foi realizado com o sistema PPO 2000/ CH_2Cl_2 /n-heptano, a uma proporção de 1 g do polímero, 2,00 mL de CH_2Cl_2 e 30 mL de n-heptano.

Nas temperaturas de -25°C e -50°C , também foi observado que a miscibilidade dos sistemas aumenta na ordem F 108 < P 105 < P 103 mas o efeito é menos pronunciado do que a 25°C . Isso pode ser observado se as Figuras 20 A e 20 B forem comparadas com as Figuras 20 C e 20 D, respectivamente.

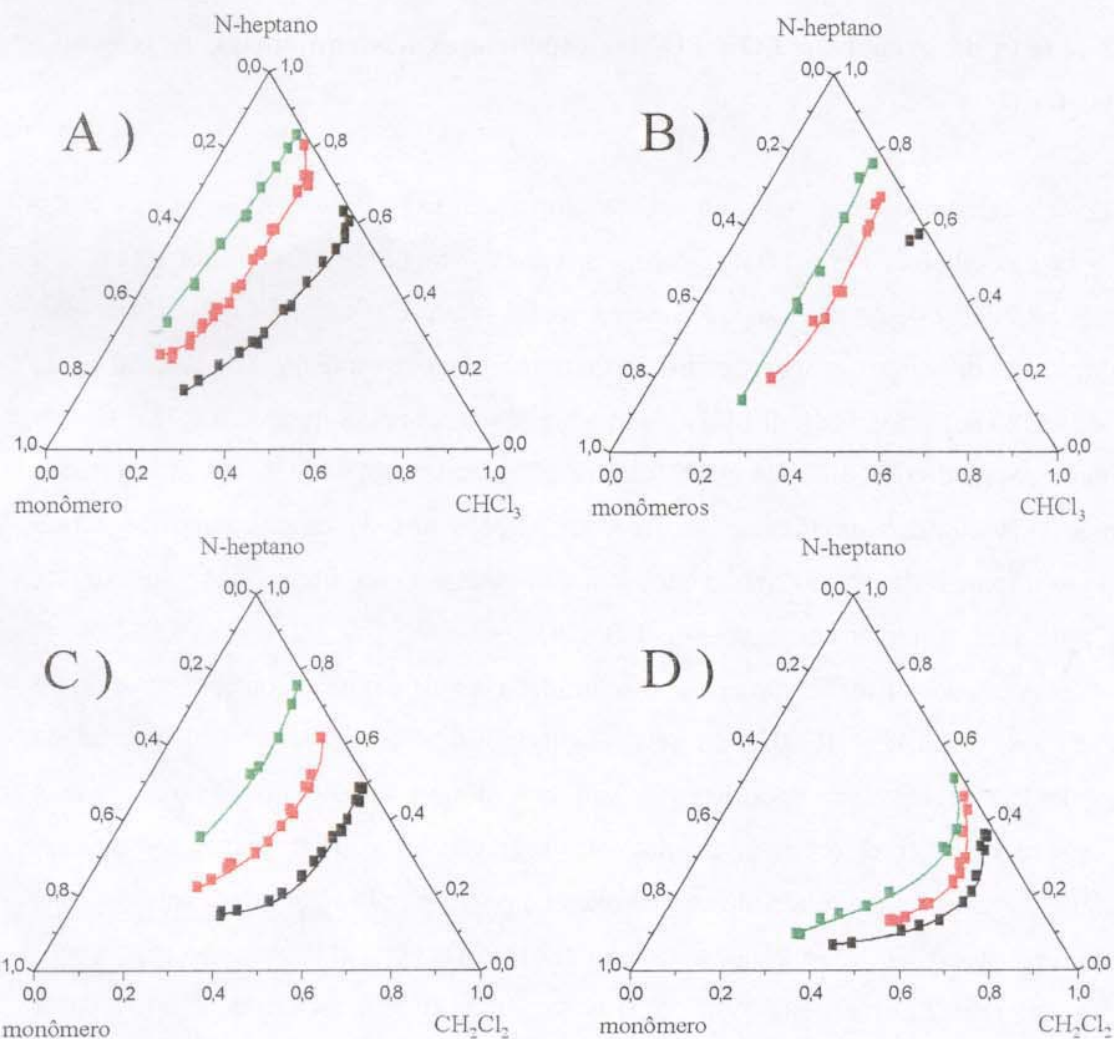


Figura 20: Efeito da proporção EO / PO da série F 108, P 105 e P 103 sobre os equilíbrios de fases dos seguintes sistemas ternários: A) copolímero/ CHCl_3 /n-heptano a 25°C ; B) copolímero/ CHCl_3 /n-heptano a -25°C ; C) copolímero/ CH_2Cl_2 /n-heptano a 25°C ; D) copolímero/ CH_2Cl_2 /n-heptano a -50°C . Copolímeros: ■ F 108; ■ P 105; ■ P 103. As composições foram calculadas a partir das frações molares dos componentes, sendo que a composição do copolímero foi calculada a partir das frações molares dos monômeros EO e PO.

Na comparação dos equilíbrios de fases dos sistemas contendo PEO 3350 e F 108, Figura 21, não é possível detectar diferenças de miscibilidade entre os sistemas que contêm esses polímeros. O copolímero F 108 possui uma massa molar de 14.000 g mol^{-1} sendo que 20 % da massa do copolímero é composto de PO (correspondendo 50 monômeros PO por

macromolécula). Essa quantidade de PO presente no copolímero talvez não é suficiente para causar diferenças de miscibilidade entre os sistemas ternários que contêm o PEO e o copolímero.

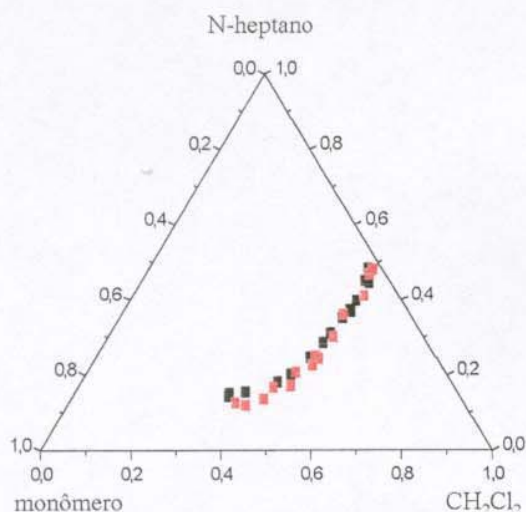


Figura 21: Comparação entre as curvas de equilíbrio de fases dos sistemas PEO 3350/ CH_2Cl_2 /n-heptano e F 108/ CH_2Cl_2 /n-heptano a 25 °C.

4.3.6.3 Efeitos da temperatura nos equilíbrios de fases dos sistemas ternários copolímero/solvente polar/n-heptano

O efeito da temperatura foi determinado sobre os equilíbrios de fases dos diagramas ternários contendo F 38, F 68, F 88, F 108, P 105 e P 103. A faixa de temperatura estudada foi de -50 a 25 °C nos sistemas contendo CH_2Cl_2 e de -25 a 25 °C nos sistemas contendo CHCl_3 . Abaixo de -25 °C foi observada a precipitação do polímero nos sistemas contendo CHCl_3 . Na Figura 22, os resultados mais representativos são mostrados, com referência aos copolímeros F 38 e F 108 (de mesma proporção EO/PO mas diferentes massas molares) e ao P 103 (de massa molar semelhantes ao F 38 mas de proporção EO/PO diferentes).

Com a análise dos resultados foi constatado que a separação de fase de todos os sistemas ternários é um processo que é favorecido com o abaixamento da temperatura. O mesmo comportamento já foi constatado para os sistemas PEO/ CH_2Cl_2 /n-heptano e PEO/ CHCl_3 /n-heptano.

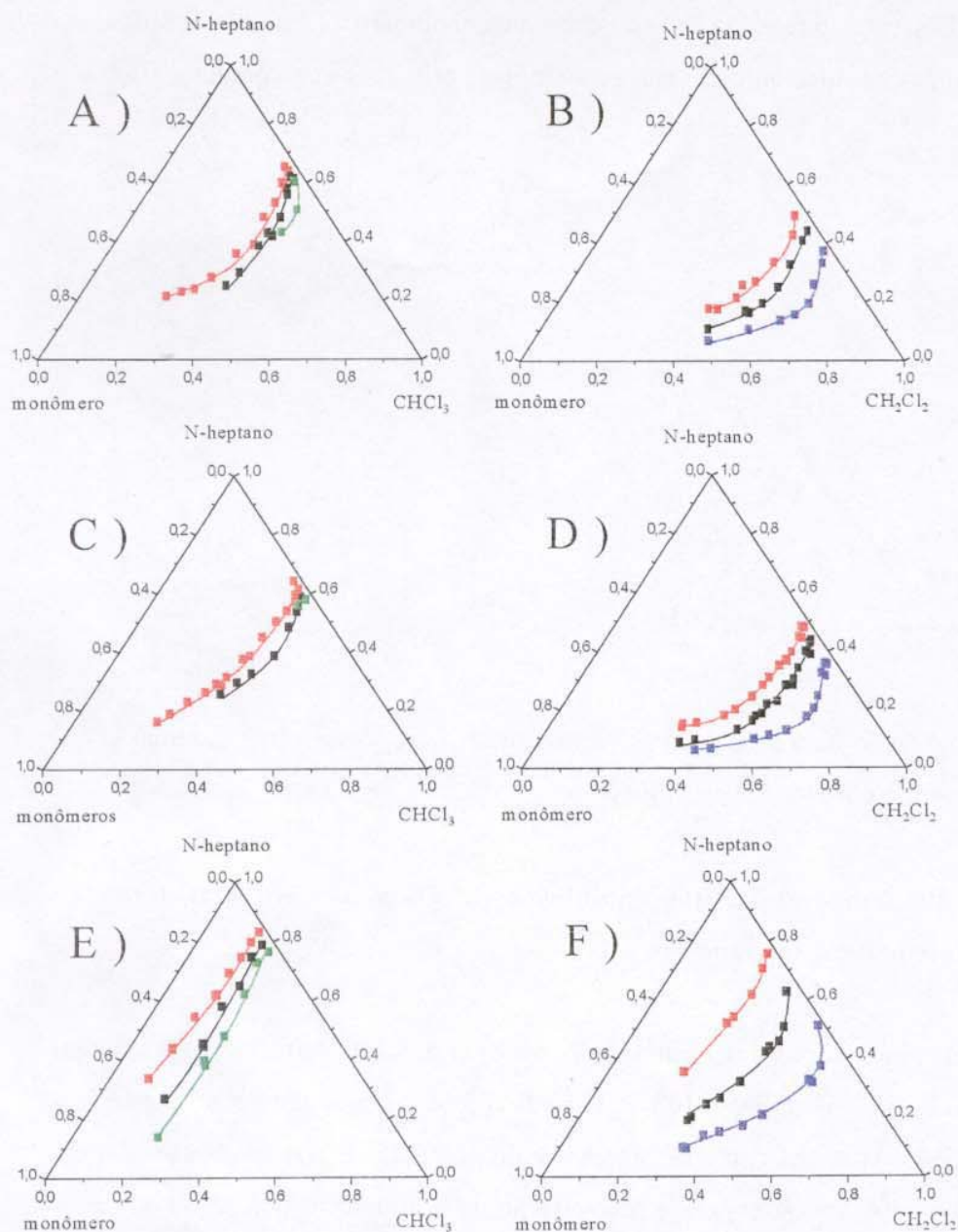


Figura 22: Efeito da temperatura no equilíbrio de fase de sistemas ternários contendo a série de copolímeros bloco F 38, F 108 e P103 e os solventes polares CH_2Cl_2 e CHCl_3 . Diagramas: A) F 38/ CHCl_3 /n-heptano; B) F 38/ CH_2Cl_2 /n-heptano; C) F 108/ CHCl_3 /n-heptano; D) F 108/ CH_2Cl_2 /n-heptano. Temperaturas: $\blacksquare$ 25°C; $\blacksquare$ -15°C; $\blacksquare$ -25°C e $\blacksquare$ -50°C. As composições foram calculadas com as fração molar dos componentes, sendo que a composição do copolímero foi calculada a partir da fração molar dos monômeros EO e PO.

Comparando os sistemas contendo CHCl_3 e CH_2Cl_2 o efeito da temperatura é maior quando o solvente polar é o CH_2Cl_2 . Nos sistemas contendo CHCl_3 , o efeito da temperatura é semelhante para os copolímeros F 38 e F 108, Figuras 22 A e 22 C respectivamente, mas maior quando o sistema contém P 103, Figura 22 E. Isso mostra que o efeito da temperatura é maior em copolímeros de menor proporção EO/PO mas semelhante em copolímeros de massa molar diferentes. O mesmo é observado para os sistemas de F 38 e F 108 com CH_2Cl_2 e P 103 com CH_2Cl_2 , Figuras 22 B, 22 D e 22 F, respectivamente. O efeito da temperatura no sistema P 103/ CH_2Cl_2 é maior do que nos sistemas F 38/ CH_2Cl_2 e F 108/ CH_2Cl_2 . A diminuição de miscibilidade desses sistemas ternários com o abaixamento da temperatura é concordante com os prévios resultados obtidos para os sistemas ternários de PEO.

4.3.6.4 Efeito da natureza do solvente polar

As contribuições da natureza química do solvente polar para a miscibilidade dos sistemas F 108/solvente polar/n-heptano e P 103/solvente polar/n-heptano são mostradas nas Figuras 23 A e 23 B respectivamente. O sistema que possui o CHCl_3 como solvente polar apresenta maior miscibilidade do que aquele que contém CH_2Cl_2 . Essa tendência já foi observada nos sistemas contendo PEO.

Um estudo mais detalhado envolvendo copolímeros bloco e outros solventes polares como CH_3OH está sendo realizado atualmente pela aluna de Iniciação Científica Juliana Bernardes. Este estudo envolve desde o levantamento de curvas de equilíbrio líquido-líquido, análise das composições de fases, até mesmo envolvendo outros sistemas com outros polímeros. Deste modo, se prossegue com o estudo destes sistemas que foi iniciado neste trabalho.

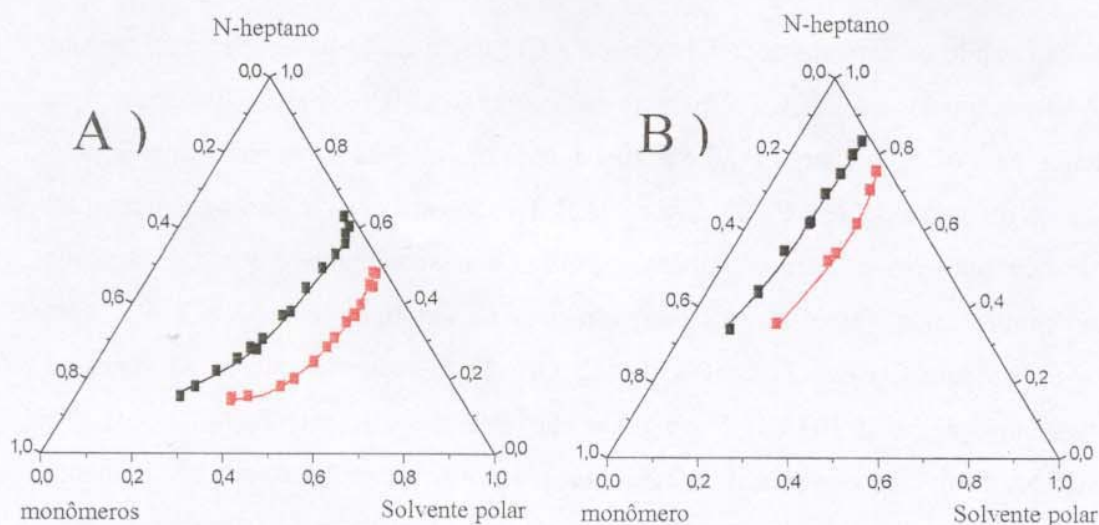


Figura 23: Efeito da natureza do solvente nos sistemas ternários: A) de F 108/solvente polar/n-heptano, e B) P 103/solvente polar/n-heptano, a 25°C. Solventes: ■ CHCl₃; ■ CH₂Cl₂. As composições foram calculadas com as fração molar dos componentes, sendo que a composição do copolímero foi calculada a partir da fração molar dos monômeros EO e PO.

4.3.7 Outros sistemas ternários

Continuando os estudos com sistemas ternários, em um determinado momento foi indagado se o fenômeno da separação de fases líquido-líquido com sistemas contendo PEO poderia ou não ser observado com outras misturas binárias de solventes orgânicos. Sistemas de PEO 200 com solventes orgânicos aromáticos como tolueno, etilbenzeno e n-propilbenzeno, por exemplo, podem separar em duas fases líquidas⁶².

Por esse motivo, nos sistemas ternários foram testados também outros solventes como tetraidrofurano, acetato de etila, etanol e tolueno, em substituição do solvente orgânico polar, mas não foi observado separação de fases líquido-líquido. Ao se titular uma solução de PEO 3350 de qualquer um desses solventes com o n-heptano foi observado a precipitação do polímero. Esses sistemas são exemplos de que a separação de fases sólido-líquido é preferencial à separação líquido-líquido. Possivelmente estes sistemas possuem

diagramas de fases em que a área do equilíbrio sólido-líquido é maior do que a área do equilíbrio líquido-líquido.

Nos sistemas contendo PEO/ CHCl_3 /n-heptano, a temperaturas inferiores a -25°C , também foi observada a precipitação do polímero como consequência do deslocamento do equilíbrio sólido-líquido sobre o equilíbrio líquido-líquido, em função da temperatura. Foi proposto por Van den Witte e colaboradores⁸⁰ que a área do equilíbrio sólido-líquido aumentava por que os parâmetros de interação variavam com a temperatura, ou seja, diminuindo a temperatura, foi proposto que χ_{12} e χ_{13} aumentam e χ_{23} diminui.

Em analogia, também é proposto que a precipitação do polímero ocorre, possivelmente por que a interação polímero/solvente polar dos solvente testados, não é significativamente favorável (alto valor de χ_{12}). Ou seja, possivelmente quanto menor a capacidade de solvatação do solvente polar maior será a área do equilíbrio sólido-líquido em relação à área do equilíbrio líquido-líquido de um sistema ternário.

A capacidade de solvatação dos solventes polares pode ser analisada relativamente a partir de dados de solubilidade do polímero em cada um desses solventes. Na Tabela 1 foram apresentadas as solubilidades do PEO 3350 em diferentes solventes orgânicos polares e com isso é observado que nos sistemas que ocorre separação sólido-líquido também é observado que a solubilidade do PEO no solvente polar é pequena. Porém, quando a interação polímero/solvente é relativamente favorável, como nos casos de PEO em CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CH_3OH , 1,2-dicloroetano, clorobenzeno e piridina, ocorre separação de fases líquido-líquido.

Com isso, uma indicação para novas descobertas de outros sistemas bifásicos líquidos seria analisar anteriormente a extensão da solubilidade do polímero no solvente polar. Encontrando um solvente polar em que a solubilidade do polímero seja alta e havendo miscibilidade com o não solvente possivelmente esse sistema separará em duas fases líquidas.

4.3.8 Sistemas ternários de PVP 10000/solvente polar/n-heptano

O polímero poli(n-vinil-2-pirrolidona) 10000 g mol^{-1} (PVP 10000) também forma sistemas bifásicos líquido-líquido na presença de CHCl_3 ou CH_2Cl_2 e n-heptano⁸⁶. A

estrutura da unidade (n-vinil-2-pirrolidona) é representada na Figura 24.

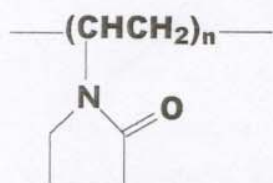


Figura 24: Representação do poli (n-vinil-2-pirrolidona), PVP.

Na Figura 25 A e 25 B são visualizados os equilíbrios de fases desses sistemas, respectivamente, a temperaturas de 25 e -50°C . Nesses sistemas foi observado que o polímero também é segregado pelo n-alcano, que a separação de fases também é favorecida com o abaixamento de temperatura e que a natureza do solvente polar pouco modifica a miscibilidade desses sistemas. Sistemas contendo PVP apresentam menores miscibilidades que os sistemas contendo o PEO 10000 e os copolímeros estudados.

Um estudo mais aprofundado com esses sistemas está sendo realizado pela aluna Juliana Bernardes como parte de seu projeto de Iniciação Científica.

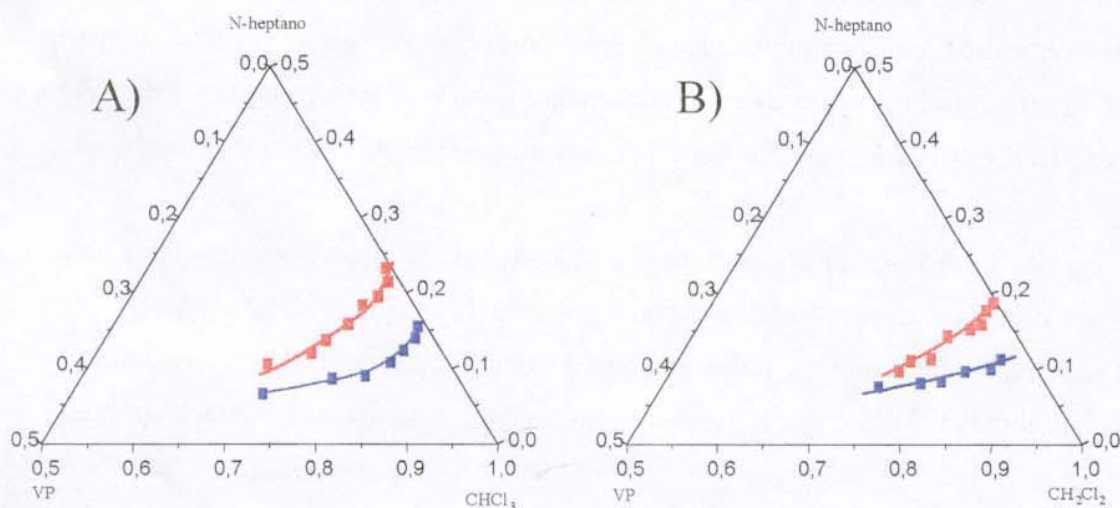


Figura 25: Diagramas de fases dos sistemas A) PVP 10000/ CHCl_3 /n-heptano, e B) PVP 10000/ CH_2Cl_2 /n-heptano em duas temperaturas: $\blacksquare$ 25°C ; $\blacksquare$ -50°C . As composições foram calculadas a partir das frações molares dos componentes, sendo que a composição do copolímero foi calculada a partir da fração molar do monômeros VP.

4.4 Calorimetria de solução

A calorimetria de solução foi a técnica experimental usada para determinação de entalpias de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$, do PEO 3350 nos solventes CHCl_3 , CH_2Cl_2 , CH_3OH e clorobenzeno e com isso determinar as contribuições entálpicas da solvatação do polímero nesses diferentes solventes. Com isso, se possível, entender os fenômenos relacionados à separação de fases dos sistemas que contêm este polímero.

Na Figura 26 são apresentadas as entalpias de solução deste polímero nestes solventes em função da concentração do polímero. É observado que todas as entalpias são positivas e são decrescentes na seguinte ordem dos solventes: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{clorobenzeno} > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3 > \text{H}_2\text{O}$.

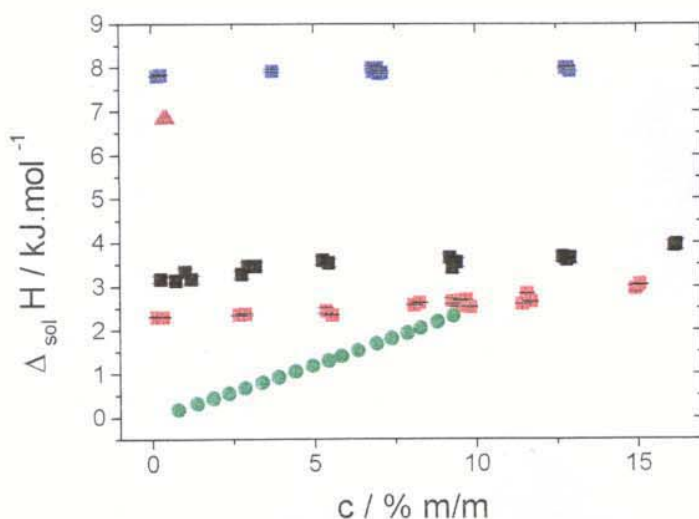


Figura 26: Entalpias de solução de PEO 3350 a 25 °C em diferentes solventes: ■ CH_3OH ; ▲ clorobenzeno; ■ CH_2Cl_2 ; ■ CHCl_3 ; ● H_2O . Os valores de $\Delta_{\text{sol}}H$ de PEO 3350 em água foram obtidas da referência⁵⁵.

Maron e Filisko⁸⁷ previamente já determinaram as entalpias de solução do PEO 6000 g mol^{-1} em CHCl_3 e CH_2Cl_2 . Os valores obtidos foram 2,28 kJ mol^{-1} em CHCl_3 e 3,70 kJ mol^{-1} em CH_2Cl_2 , na concentração de 2% de polímero. O resultado em CHCl_3 é 2% menor ao valor de $\Delta_{\text{sol}}H$ obtido nesse trabalho e o resultado em CH_2Cl_2 é 10% maior. Os

resultados são significativamente diferentes dos obtidos neste trabalho pois os intervalos de incerteza de $\Delta_{\text{sol}}H$ deste trabalho são da ordem de $\pm 1 \%$. Nos experimentos com CH_2Cl_2 , Filisko reportou a dificuldade experimental de se trabalhar com um solvente volátil como o CH_2Cl_2 . Por isso, possivelmente em seus resultados de $\Delta_{\text{sol}}H$ estão incluídos erros sistemáticos provenientes da evaporação CH_2Cl_2 . Por outro lado, nos resultados deste trabalho isso não ocorre, pois o calorímetro utilizado, não permite a evaporação do solvente. Isso permite maior confiança em resultados que foram obtidos com um equipamento tecnicamente mais avançado.

A entalpia de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$, corresponde à diferença de energia do polímero no estado sólido e na solução. Em um processo de dissolução, deve ser considerada a energia para a separação das moléculas do soluto e a energia de interação soluto/solvente, mas também para a formação de uma cavidade no líquido de volume igual ao soluto que é inserido na solução.

O processo global pode ser racionalizado como o resultante de três processos independentes, podendo ser representados da seguinte forma^{88, 89}:

$$\Delta_{\text{sol}}H = \Delta_{\text{p/p}}H + \Delta_{\text{cav}}H + \Delta_{\text{s/p}}H \quad (15)$$

sendo que $\Delta_{\text{p/p}}H$ representa a energia para separar as moléculas do polímero (processo endotérmico), $\Delta_{\text{cav}}H$ representa a energia para formar uma cavidade no solvente para inserção do polímero (processo endotérmico), e $\Delta_{\text{s/p}}H$ representa a energia de solvatação do polímero (processo exotérmico). A energia de solvatação pode ser representada como a formação de interações entre solvente e polímero.

Em uma situação de diluição infinita, $\Delta_{\text{sol}}H$ não varia em função da concentração do polímero. Nessa situação, $\Delta_{\text{sol}}H$ será resultante do balanço energético dos termos $\Delta_{\text{cav}}H$ e $\Delta_{\text{s/p}}H$ de cada sistema, uma vez que o termo $\Delta_{\text{p/p}}H$ é considerado constante. O termo $\Delta_{\text{p/p}}H$ pode ser considerado igual à entalpia de sublimação do polímero, $\Delta_{\text{sub}}H$ ⁸⁸:

Em uma situação em que não há uma separação infinita das moléculas do polímero, $\Delta_{\text{sol}}H$ varia em função da concentração do polímero. Essa variação pode ser atribuída como a resultante da variação independente dos termos $\Delta_{\text{p/p}}H$ e $\Delta_{\text{s/p}}H$. Com uma maior

concentração na solução do vaso calorimétrico, menor é a energia necessária para a separação das moléculas do polímero do estado sólido à solução, pois em solução as moléculas do polímero já não estão infinitamente separadas. Com isso, menor será a contribuição do termo $\Delta_{p/p}H$ para o valor de $\Delta_{sol}H$.

Paralelamente, com uma maior concentração também diminui a contribuição do termo $\Delta_{s/p}H$ no valor de $\Delta_{sol}H$. Com o aumento da concentração, menor é o número de moléculas de solvente disponíveis para solvatar o polímero que é inserido na solução, ou seja, $\Delta_{s/p}H$ geralmente decresce, em módulo, pois diminuem as interações efetivas entre solvente/polímero à medida que a proporção solvente/polímero também diminui. Refere-se ao módulo do valor de $\Delta_{s/p}H$ pois o valor desta energia é negativa.

Portanto, a variação de $\Delta_{sol}H$ com a concentração é em função do balanço desses dois termos e nos sistemas estudados é verificado que esse balanço é positivo. Na Figura 26 é observado uma significativa dependência do PEO em função da concentração quando o solvente é H_2O . Nos sistemas contendo CH_3OH , CH_2Cl_2 e $CHCl_3$ a dependência com a concentração também existe mas não é perceptível à análise visual das curvas da Figura 26. Realizando regressões lineares em cada uma das curvas é observado que todas as inclinações das regressões são positivas, indicando que $\Delta_{sol}H$ de todos os sistemas aumenta em função da concentração. $\Delta_{sol}H$ aumenta pois o balanço entre $\Delta_{s/p}H$ e $\Delta_{p/p}H$ é positivo, ou seja, em função da concentração o decréscimo do termo $\Delta_{s/p}H$ é maior do que do termo $\Delta_{p/p}H$. Isso significa que a solvatação do polímero diminui com o aumento da concentração.

No meio aquoso é verificado que o efeito da concentração é maior do que nos outros sistemas. Isso indica que em termos energéticos a solvatação do PEO é mais sensível à concentração do que nos sistemas orgânicos.

A entalpia de cavidade, $\Delta_{cav}H$, está associada à energia necessária para criação de uma cavidade no solvente para a inserção do soluto. Essa energia é dependente da estrutura do solvente e do tamanho da molécula do soluto⁹⁰. Uma das teorias usadas para calcular as energias de formação de cavidade, *scaled particle theory* (SPT) foi desenvolvida por Reiss e colaboradores⁹¹ e posteriormente aplicada com sucesso por Pierotti⁹² no estudo de solubilização de gases apolares em vários solventes.

A SPT é uma teoria que tem demonstrado bons resultados para prever a energia de

vaporização de líquidos, dando grande validade à teoria⁹³. Ela tem grande utilidade para calcular as energias de cavidade de solutos esféricos rígidos em líquidos esféricos rígidos. Contudo a teoria não é consistente para calcular energias de cavidade em solventes estruturados como a água, onde ocorrem interações fortes e direcionais.

De acordo com essa teoria, a entalpia de criação de cavidade de raio, $r = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$, é calculada da seguinte forma:

$$\Delta_{cav}H = \alpha RT^2 \frac{y}{(1-y)^3} \{ (1-y)^2 + 3(1-y)(\sigma_2/\sigma_1) + 3(1-2y)(\sigma_2/\sigma_1)^2 \} + pV_1 y (\sigma_2/\sigma_1)^3 \quad (16)$$

sendo α o coeficiente de expansão cúbica do solvente, R a constante dos gases ideais, T a temperatura, σ_1 e σ_2 os diâmetros moleculares do solvente e do soluto, p a pressão, $y = N_a \pi \sigma_1^3 / (6V)$, V o volume molar do solvente e N_a o número de Avogadro.

Os fatores de mais induzem incertezas ao resultados da SPT são muitas vezes as aproximações realizadas na determinação dos diâmetros moleculares do solvente principalmente, e também do soluto. No trabalho de Desrosiers e colaboradores⁹³ foi estimada a variação das entalpias de cavidade assumindo uma incerteza de $\pm 4\%$ no diâmetro molecular do solvente. Constataram que essa incerteza provocava uma variação de até 30% no valor das energias de cavidade.

Por isso, neste trabalho os diâmetros moleculares dos solventes foram calculados pelo método da soma das contribuições dos grupos funcionais ao volume de van der Waals, conforme os trabalhos de Edward⁹⁴ e Bondi⁹⁵, e a partir método do volume molar do solvente puro. Os diâmetros calculados pelo segundo método são em média 30% maiores daqueles calculados pelas contribuições de grupo ao volume de van der Waals.

A partir desses diâmetros tentou-se calcular as entalpias de cavidades mas esse cálculo somente foi possível quando foram usados os diâmetros moleculares calculados pelo primeiro método. O cálculo realizados com os diâmetros obtidos pelo segundo método resultou em um número sem sentido físico (-10^6 J) para o que corresponderia à abertura de uma cavidade. Esperava-se determinar valores positivos para estas energias e na ordem de grandeza por volta de 10^4 J. Com isso, mais uma vez foi constatado que esse modelo possui um método de cálculo de $\Delta_{cav}H$ que é extremamente sensível ao diâmetro molecular do solvente e portanto, depende do método usado para determiná-lo.

Tabela 11: Valores de volume molar (V)⁹⁶, os diâmetros moleculares do solvente e do soluto (σ_1 e σ_2) e os coeficientes de expansão cúbica dos solventes (α)⁹⁶.

Solvente	$V /$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)	σ_1 / nm	$\alpha 10^3 / \text{K}^{-1}$	$\Delta_{\text{cav}}H /$ (kJ mol^{-1})
H ₂ O	18,7	0,275	0,257	4,1
CHCl ₃	80,5	0,512	1,21	24,3
CH ₂ Cl ₂	64,0	0,474	1,39	31,7
clorobenzeno	101,7	0,568	0,94	22,9
CH ₃ OH	40,5	0,406	1,49	42,6

Sendo assim, os valores de $\Delta_{\text{cav}}H$ foram calculados assumindo as contribuições de grupo ao volume de van der Waals e são apresentados na Tabela 11. Também são apresentados os volumes molares⁹⁶, os diâmetros moleculares e os coeficientes de expansão cúbica dos solventes⁹⁶. O diâmetro do soluto foi calculado para a unidade EO do polímero, (CH₂CH₂O), e o valor encontrado foi de 0,4194 nm.

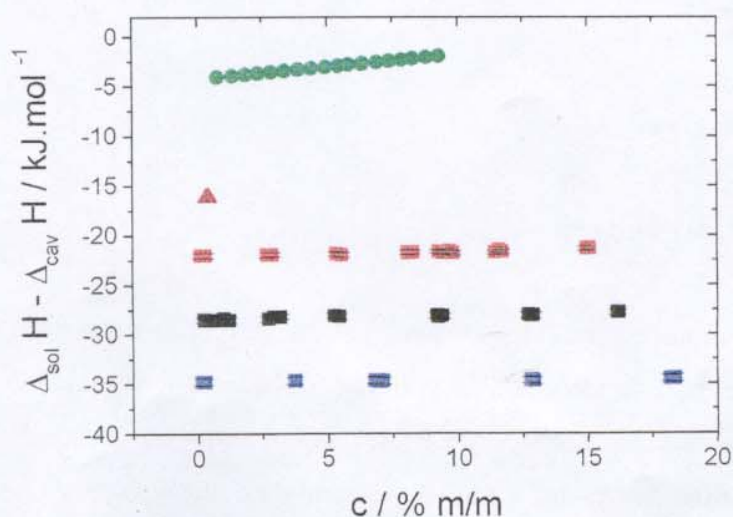


Figura 27: Entalpias de solução do PEO 3350 corrigidas em função das energias de cavidades, $\Delta_{\text{cav}}H$. ■ CH₃OH; ■ CH₂Cl₂; ■ CHCl₃; ▲ clorobenzeno; ● H₂O.

As entalpias de solução do PEO 3350, corrigidas em função das energias de cavidades, $\Delta_{cav}H$, estão representadas na Figura 27. Os valores das energias resultantes são todas negativas e decrescentes na seguinte ordem dos solventes: $H_2O > \text{clorobenzeno} > CHCl_3 > CH_2Cl_2 > CH_3OH$. A diferença entre as energias de cada sistema corresponde à diferença de $\Delta_{sp}H$ e por isso é possível determinar uma ordem crescente para as energias de solvatação do PEO nestes sistemas: $H_2O < \text{clorobenzeno} < CHCl_3 < CH_2Cl_2 < CH_3OH$.

Com esses resultados é verificado que a solvatação da água é menos energética do que a solvatação dos outros solventes orgânicos. Esta constatação, a princípio, é contrária a alguns prévios resultados calorimétricos reportados na literatura. Ohta e colaboradores⁹⁷ e Baba e colaboradores⁹⁸ por exemplo, através de medidas de entalpias de misturas e de diluição encontraram evidências de que a energia de solvatação entre PEO e água é mais negativa que a energia de solvatação entre PEO e CH_3OH .

Em relação a essas questões possivelmente a teoria SPT não é o melhor modelo para prever a entalpia de cavidade de um sistema em que o solvente é estruturado como a água. De modo geral, a interpretação dos valores de $\Delta_{sol}H$ a partir da teoria SPT deve acontecer apenas a nível qualitativo, uma vez que essa teoria foi concebida para solutos de geometria semelhante a esferas rígidas e não para polímeros.

4.5 Medidas de entalpias de diluição, $\Delta_{dil}H$

4.5.1 Entalpias de diluição em sistemas binários

Com a técnica de titulação calorimétrica foi possível realizar experimentos de diluição de alíquotas de uma solução mais concentrada de polímero em uma solução mais diluída ou no solvente puro. A vantagem dessa metodologia sobre a calorimetria de solução é a não necessidade de estimar a entalpia de cavidade, pois o processo de diluição consiste na diluição do polímero que já está na solução.

O calor correspondente à diluição dessa alíquota, dividido pelo número de monômeros EO adicionado, é a diferença entre a entalpia da solução da cela de reação

(solução que fica acondicionada dentro do calorímetro) e a entalpia da solução concentrada (solução titulante ou solução da seringa).

$$\Delta_{\text{dil}}H = H_{\text{cela}} - H_{\text{seringa}} \quad (17)$$

Ou seja, a variação de energia observada corresponde à diferença de energia entre uma solução em que as moléculas do polímero estão mais próximas uma das outras e de uma outra solução em que essas moléculas do polímero estão mais afastadas. Nesse processo, interações polímero/polímero são desfeitas e interações polímero/solvente são formadas.

Em um modelo similar ao já descrito (equação 15), o processo de diluição pode ser racionalizado como a soma de dois processos independentes:

$$\Delta_{\text{dil}}H = \Delta_{\text{p/p}}H^S + \Delta_{\text{s/p}}H \quad (18)$$

sendo que o termo $\Delta_{\text{p/p}}H^S$ representa a energia do processo para separar as moléculas do polímero em solução (processo endotérmico) e $\Delta_{\text{s/p}}H$ representa a energia do processo de solvatação (processo exotérmico).

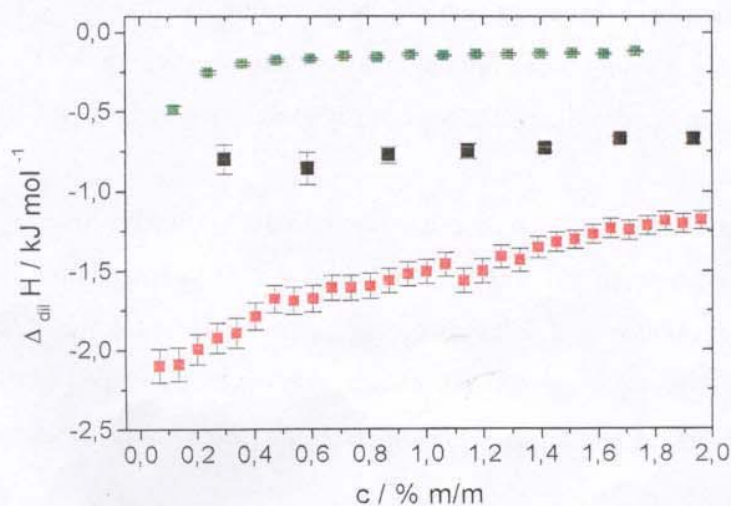


Figura 28: Entalpias de diluição de PEO 3350 em diferentes solventes: ■ CHCl₃, ■ CH₂Cl₂ e ■ CH₃OH.

Na Figura 28 são apresentadas as entalpias de diluição de PEO em diferentes solventes em função da concentração do polímero na cela de reação. As concentrações das soluções titulantes de PEO foram padronizadas 30 % m/m (Tabela 4) nos três diferentes solventes: CH₃OH, CH₂Cl₂ e CHCl₃.

As entalpias de diluição para estes três sistemas são negativas o que indica que a solvatação do polímero aumenta com a sua diluição. A medida que a concentração do polímero aumenta na cela de reação, a entalpia de diluição de cada alíquota diminui, pois possivelmente menores são as contribuições do termo $\Delta_{s/p}H$ e do termo $\Delta_{p/p}H^S$. Com o aumento da concentração, menor é o número de moléculas de solvente disponíveis na cela de reação para solvatar o polímero.

Na Figura 28 também é observado que as entalpias de diluição do PEO em CHCl₃ são significativamente menores do que $\Delta_{dil}H$ em CH₂Cl₂ e CH₃OH respectivamente. A diluição é mais exotérmica para a solução de PEO com CHCl₃, em seguida com CH₂Cl₂ e CH₃OH, respectivamente. Possivelmente isso acontece por que a solvatação em CHCl₃ é mais energética do que em CH₂Cl₂ e CH₃OH, respectivamente. Ou seja, através desses experimentos constata-se que a solvatação do polímero torna-se mais energética na seguinte ordem: CH₃OH < CH₂Cl₂ < CHCl₃.

Contudo, ao se comparar entalpias de diluição de diferentes sistemas há um problema no estabelecimento de uma referência. Para isso é necessário que as entalpias das soluções titulantes (soluções da seringa) sejam todas iguais, mas isso não acontece pois são soluções de natureza diferentes. Mesmo padronizando a concentração destas soluções (30% m/m), elas terão entalpias diferentes.

Não havendo uma referência entre um sistema e outro não há como compará-los, ou seja, não é correto atribuir uma diferença de entalpia de diluição exclusivamente à diferentes energias de solvatação. Portanto, as diferenças entre as curvas de entalpias de diluição observadas na Figura 28 existem por que as energias de solvatação são diferentes entre um sistema e outro e por que as entalpias das soluções titulantes também são diferentes.

A solução para isso seria realizar os mesmos experimentos com soluções titulantes diluídas de polímero. Nessa condição, o incremento da concentração do polímero em cada adição seria pequeno, e com isso, seria possível obter entalpias de diluição em uma faixa de

concentração extremamente diluída, possivelmente atingindo uma situação de diluição infinita. Nessa situação, não existiriam interações polímero/polímero em solução e portanto o termo $\Delta_{p/p}H^S$ seria igual a zero. Assim, seria possível comparar as energias de solvatação do polímero entre um sistema e outro.

Na tentativa de se atingir uma situação de diluição, infinita alguns experimentos de diluição de soluções a 10 % de PEO foram realizadas. Mas devido a menor quantidade de PEO que era injetada em cada adição, menor era o calor da adição, e com isso a relação sinal/ruído diminui muito a ponto de comprometer a validade dos resultados.

Se por um lado não é necessário aplicar um modelo que estima entalpias de cavidade nos resultados obtidos com a metodologia de diluição calorimétrica, por outro lado há o problema de se estabelecer uma de referência entre as soluções titulantes e o problema de se trabalhar com soluções mais diluídas de polímero. Portanto, com essa metodologia não foi possível estabelecer em qual sistema o PEO é melhor solvatado.

Contudo, se for considerado que ao resultado de um experimento de dissolução do PEO seja necessário considerar uma entalpia de criação de cavidade e que os parâmetros moleculares usados para estimar essa entalpia estejam corretos, é possível estabelecer uma ordem de aumento da energia de solvatação do PEO: clorobenzeno < CHCl_3 < CH_2Cl_2 < CH_3OH .

Concluindo, o propósito do estudo das energias de solvatação do PEO era para verificar se existia ou não coerência entre a energia de solvatação do PEO com a miscibilidade dos sistemas ternários. Antes desses resultados havia a expectativa de que a miscibilidade de um sistema ternário estava diretamente relacionada com a energia de solvatação, ou seja, maior miscibilidade quanto maior a energia de solvatação.

Foi observado que a miscibilidade aumentava na ordem CH_3OH < clorobenzeno < CH_2Cl_2 < CHCl_3 , porém essa ordem é diferente para as energias de solvatação do PEO: clorobenzeno < CHCl_3 < CH_2Cl_2 < CH_3OH . Portanto, é verificado que a miscibilidade de um sistema ternário não depende diretamente de fatores entálpicos da interação PEO e solvente polar. Um sistema ternário é um sistema muito mais complexo que um sistema binário, e a sua miscibilidade depende do balanço termodinâmico favorável de um número maior de interações, sendo que esse balanço depende de fatores entálpicos e de fatores entrópicos.

4.5.2 Entalpias de diluição em sistemas ternários

Dois estudos calorimétricos também foram realizados envolvendo sistemas ternários PEO/solvente polar/n-heptano. No primeiro, foram realizadas diluições de PEO 3350 na presença de n-heptano, e no segundo, foram realizadas diluições de n-heptano em soluções de PEO 3350 e em solventes polares até as concentrações próximas de separação de fases.

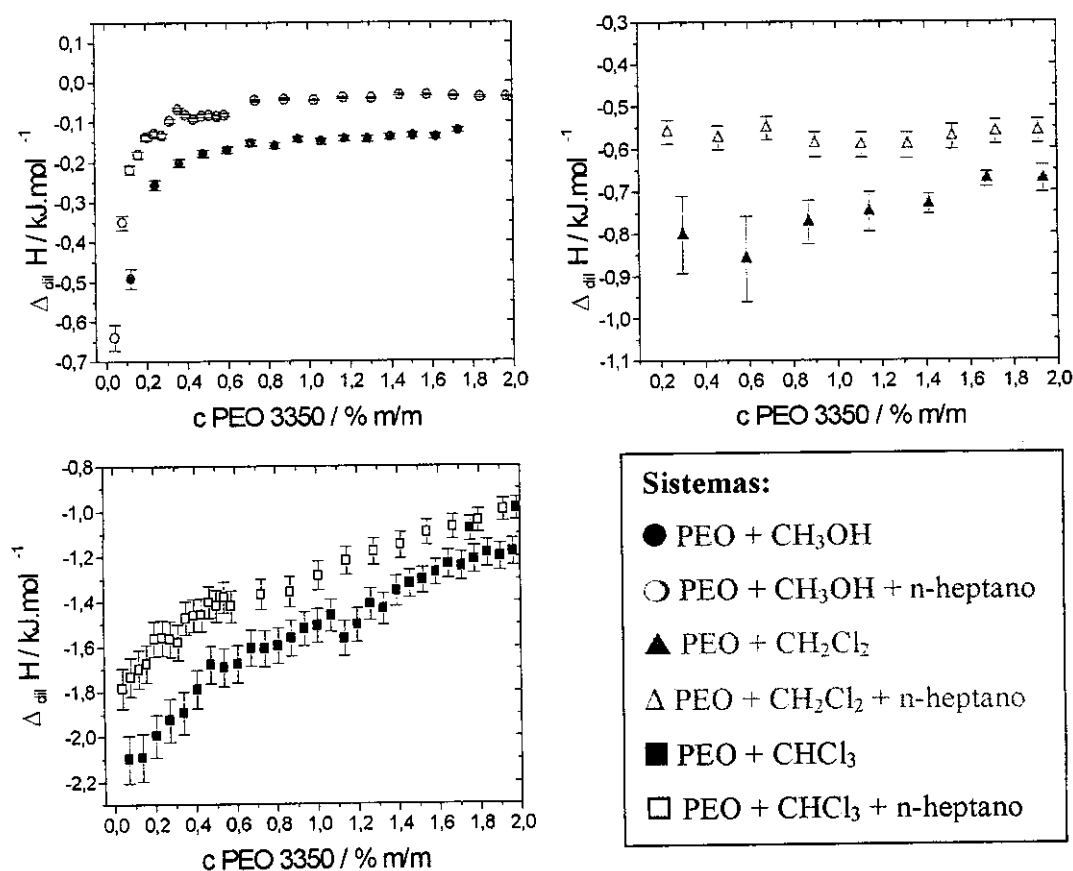


Figura 29: Entalpias de diluição de soluções PEO 3350 em solventes orgânicos polares (pontos cheios), e em mistura de solvente orgânico e n-heptano (pontos vazios).

As diluições de uma solução de PEO em mistura de solventes foram realizadas para verificar o efeito da presença do n-heptano sobre a solvatação do PEO, avaliado através de suas entalpias de diluição. Para isso, teve-se o cuidado de manter constante a proporção entre o solvente polar e n-heptano da seringa e da cela de reação. Com isso, foi garantido

que os efeitos térmicos observados eram decorrentes exclusivamente da diluição do polímero. Também, teve-se o cuidado de se manter constante a proporção entre PEO e solvente polar nessas soluções, para com isso permitir a comparação destes experimentos com os experimentos de diluição binária. As composições destes sistemas já foram mostradas na Tabela 5.

Foram estudados três sistemas: PEO 3350/CH₂Cl₂/n-heptano, PEO 3350/CHCl₃/n-heptano e PEO 3350/CH₃OH/n-heptano, e os resultados das diluições binárias e ternárias de cada sistema são comparados na Figura 29. A comparação dessas curvas permite verificar o efeito da presença do n-heptano nas energias de solvatação do polímero.

Nesta figura é observado que as diluições de soluções de PEO em sistemas ternários também são processos exotérmicos mas as entalpias são menores do que as entalpias de diluição do PEO nos sistemas binários. Isso indica que a presença do n-heptano modifica o esquema de solvatação do polímero, provavelmente com a substituição de interações mais energéticas entre polímero e solvente polar, por outras menos energéticas, entre polímero e hidrocarboneto. Isso também indica que, em todos os sistemas, a mistura solvente polar/n-heptano tem uma menor capacidade de solvatação, em termos energéticos, do que o solvente polar puro.

Esses resultados também indicam que se a diluição do PEO foi sensível à presença do n-heptano, indicando que o n-heptano também faz parte da camada de solvatação do PEO. Isso de certo modo já era esperado pois as soluções continham significativamente altas frações molares de n-heptano, na faixa de 0,2 a 0,45.

Mas é bem conhecido que em uma solução de um polímero em uma mistura de solventes, o solvente que tiver a melhor capacidade de solvatação solvatará o polímero preferencialmente^{99, 100}. Nessa condição, na camada de solvatação, proporcionalmente existirão mais moléculas de solventes ao redor do polímero do que moléculas de não solvente. Por isso, é muito provável que em sistemas de PEO/solvente polar/n-heptano o solvente polar solvata o polímero preferencialmente.

Infelizmente, com esses resultados calorimétricos não é possível mostrar que ocorre solvatação preferencial pelo solvente polar. Contudo, em outros estudos, envolvendo técnicas de cromatografia líquida e de espalhamento de luz, foram estudados, respectivamente, os sistemas de PEO/CHCl₃/etanol¹⁰¹ e PEO/nitroetano/3-metil-pentano¹⁰².

Determinaram que no primeiro sistema, o etanol solvata preferencialmente as hidroxilas terminais do PEO, enquanto no segundo sistema, observaram que a solvatação preferencial do PEO pelo nitroetano ocorre na faixa de concentração de 100 a 40%.

No outro experimento foram realizadas as titulações de n-heptano em soluções de PEO 3350. Através desses experimentos tinha-se como objetivo investigar as mudanças que ocorreriam em uma solução de PEO ao se adicionar n-heptano até a separação de fases, e se possível, determinar a variação de energia que acompanha esse processo de separação.

As variações de entalpia de diluição de n-heptano em solução de PEO 3350 em CHCl_3 , e de PEO 3350 em CH_2Cl_2 são apresentadas na Figuras 30 e 31 respectivamente. Na figura 32 são mostrados os resultados deste mesmo experimento em uma faixa de concentração de n-heptano em que o sistema separa em duas fases.

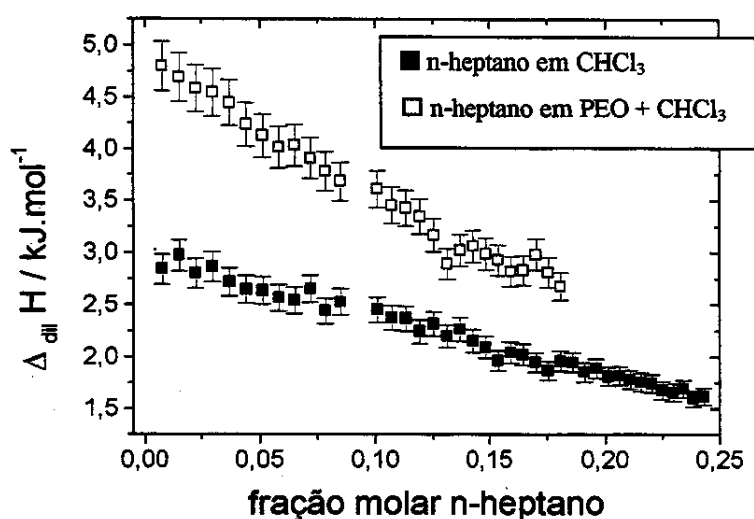


Figura 30: Entalpias de diluição de n-heptano em CHCl_3 e em solução de PEO 3350 com CHCl_3 .

Em todos os sistemas são observadas que as diluições do n-heptano são endotérmicas. Em um processo de diluição, a variação de entalpia observada é resultante do balanço entre as interações que são desfeitas (processo endotérmico) e as que são formadas (processo exotérmico). Analisando primeiramente a diluição de n-heptano nos solventes polares, percebe-se que a formação da interação n-heptano/solvente polar não compensa energeticamente o custo energético das interações n-heptano/n-heptano e solvente

polar/solvente polar que são desfeitas. Analisando a diluição em CHCl_3 e CH_2Cl_2 separadamente, é constatado que as entalpias de diluição do n-heptano em CH_2Cl_2 são maiores do que em CHCl_3 , o que indica que esse balanço de interações é menos energético em CH_2Cl_2 do que em CHCl_3 .

Analisando o efeito da presença PEO, é observado que as diluições do n-heptano do em solução de polímero são mais endotérmicas do que as diluições no solvente polar apenas. Isso é coerente considerando que além das interações n-heptano/n-heptano e solvente polar/solvente polar que são desfeitas, também são desfeitas interações PEO/PEO e PEO/solvente polar. Por outro lado, há a formação das interações polímero/n-heptano e n-heptano/solvente polar que, possivelmente, são menos energéticas e acabam não compensando todas as interações que são desfeitas. Ou seja, a presença do n-heptano provoca a troca de interações mais energéticas por outras menos energéticas.

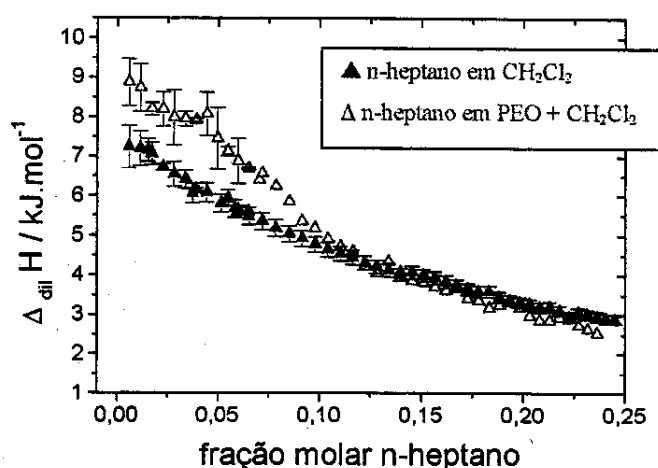


Figura 31: Entalpias de diluição de n-heptano em CH_2Cl_2 e em soluções de PEO 3350 com CH_2Cl_2 .

A diferença entre as curvas de entalpias de diluição de PEO em solvente puro ou em mistura de solvente, observada na Figura 29, já indicava que a entalpia de uma solução de polímero com n-heptano é maior que uma sem n-heptano.

Foram realizadas também diluições de n-heptano em uma faixa de concentração em que o sistema PEO 3350/ CHCl_3 /n-heptano apresenta separação de fases, Figura 32. Pretendia-se assim investigar os fenômenos térmicos decorrentes da separação de fases.

Com a investigação do efeito da temperatura foi constatado que a separação de fases é um processo favorecido com o abaixamento da temperatura, indicando um certo caráter exotérmico desse processo.

Porém, ao se analisarem os resultados da Figura 32 apenas é observado que, a partir do ponto do início da separação de fases, a entalpia de diluição do n-heptano é relativamente constante. É observado a formação de um patamar a partir do ponto de separação de fases e não é observado qualquer variação abrupta dessa tendência na faixa de concentração estudada. Com isso, é suposto que as interações do sistema, sob o ponto de vista entálpico, são modificadas de modo gradual e contínuo em função da concentração do n-heptano.

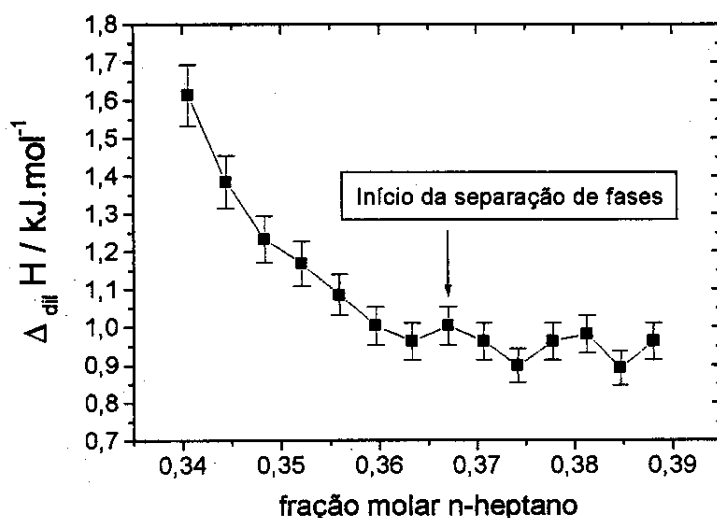


Figura 32: Entalpias de diluição de n-heptano em uma solução de PEO 3350/ CHCl_3 /n-heptano em uma faixa de concentração de n-heptano em que o sistema separa fases.

De modo geral, sabendo que a separação de fases possui um caráter exotérmico, e que, com a adição de n-heptano em uma solução de PEO e solvente polar há a substituição de interações mais energéticas por outras menos energéticas, possivelmente, o processo de separação ocorra como forma de recuperação de parte das interações mais energéticas perdidas pela presença do n-heptano.

4.6 Termodinâmica de partição de PEO em sistemas bifásicos contendo água e um solvente orgânico: CHCl_3 , CH_2Cl_2 e clorobenzeno.

Anteriormente já foi comentado que o PEO pode ser extraído de uma solução aquosa para uma fase orgânica contendo clorofórmio ou diclorometano, por exemplo. Na obra de Bailey⁵³ é afirmado que a extração para a fase orgânica é entropicamente dirigida pois nestes solventes o PEO assumiria conformações aleatórias.

A partição do PEO entre uma ou outra fase é dependente da capacidade de solvatação de cada um dos solventes que compõe as fases. Quanto maior a capacidade de solvatação do solvente maior será a partição do polímero em direção à fase deste solvente.

Tabela 13: Coeficientes de partição, K, em função da massa molar do PEO em diferentes sistemas bifásicos.

Oligômero / Polímero	K ($\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$)	K ($\text{H}_2\text{O} / \text{CHCl}_3$)	K ($\text{H}_2\text{O}/\text{clorobenzeno}$)
200	$0,248 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,03$	*
300	$0,63 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,05$	$0,03 \pm 0,01$
400	$1,14 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,1$	*
600	$2,46 \pm 0,01$	$4,44 \pm 0,06$	*
1000	$9,3 \pm 0,6$	$18,7 \pm 0,6$	$0,013 \pm 0,01$
1500	43 ± 9	84 ± 10	*
3350	175 ± 9	132 ± 36	$0,03 \pm 0,02$
10000	188 ± 35	154 ± 49	*
20000	154 ± 60	206 ± 22	*
35000	332 ± 35	197 ± 64	$0,05 \pm 0,04$
PEO 500 dimetil eter	68 ± 13	92 ± 6	*
PEO 2000 dimetil eter	209 ± 94	279 ± 81	*

* coeficientes de partição não determinados

Analisando os parâmetros de Flory-Huggins entre PEO e um solvente polar pode-se discutir o quanto é favorável a interação entre o polímero e o solvente. Anteriormente já foi mencionado que o valor do parâmetro χ entre PEO e CHCl_3 é um valor da faixa $-0,7$ a $-0,5$ ^{78, 79} e o valor de χ entre PEO e CH_2Cl_2 é $-1,25$, a 70°C . Em outro trabalho de Cogan e colaboradores¹⁰³, é relatado que o parâmetro χ entre PEO/água, a $24,9^\circ\text{C}$, é igual a $0,35$. Os parâmetros χ entre PEO e os solventes orgânicos são menores do que o parâmetro de interação de PEO e água, e portanto, há evidências experimentais que a interação de PEO e os solventes orgânicos é mais favorável termodinamicamente do que a interação do PEO com a água.

Em função disto foi realizado um estudo sistemático para a determinação de coeficientes de partição de PEO de diferentes massas molares, 200 a $350000 \text{ g mol}^{-1}$, e de PEO dimetil éter 500 e 2000 g mol^{-1} , em sistemas bifásicos contendo água e um solvente orgânico polar: CHCl_3 , CH_2Cl_2 ou clorobenzeno. Os coeficientes de partição, calculados a partir das frações molares das unidades EO presentes em cada uma das fases são apresentados na Tabela 13 e representados graficamente na Figura 33.

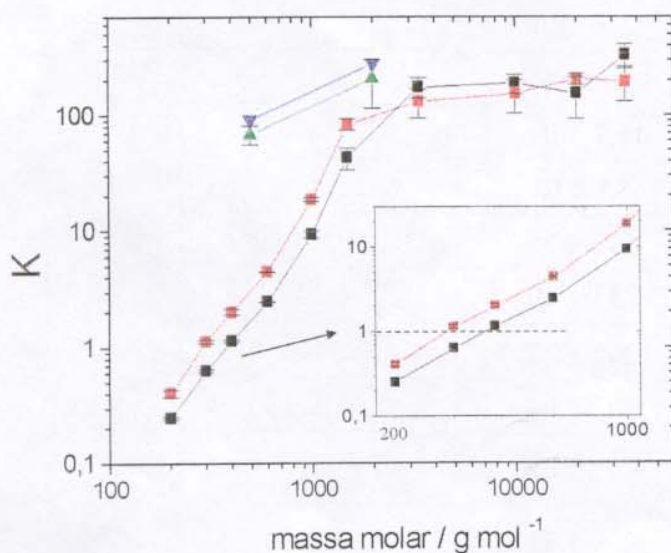


Figura 33. Coeficientes de partição do PEO nos sistemas bifásicos em função da massa molar do PEO. Sistemas: ■ PEO em $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, ■ PEO $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, ▼ PEO dimetil éter em $\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3$, ▲ PEO dimetil éter em $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Temperatura 25°C .

Analisando estes resultados é constatado que a partição do polímero é favorecida para a fase orgânica à medida que a massa molar do PEO aumenta. A partir da massa molar 300 g mol^{-1} , K é maior que 1 no sistema bifásico contendo CHCl_3 e da massa molar 400 g mol^{-1} , no sistema contendo CH_2Cl_2 .

A natureza do solvente orgânico influencia o coeficiente de partição dos polímeros na faixa de 200 a aproximadamente 1000 g mol^{-1} . Os coeficientes de partição nessa faixa são maiores quando a fase orgânica é composta de CHCl_3 . A partir da massa molar 1500 g mol^{-1} é observado que os valores de K têm uma menor dependência com a massa molar do polímero, atingindo um patamar a partir da massa molar $1500\text{-}3350 \text{ g mol}^{-1}$.

Possivelmente acima dessa massa molar, as contribuições dos grupos terminais do polímero tornam-se desprezíveis. Baseado nessa interpretação é proposto que a transição entre um poli(etileno glicol) e um poli(etileno óxido) ocorre entre 1500 e 3350 g mol^{-1} . Por outro lado, no livro de Bailey e Koleske¹⁵ é afirmado que somente os polímeros maiores que 6600 g mol^{-1} são classificados como PEO, enquanto no livro de Davidson¹⁰⁴ essa classificação somente é designada a polímeros de massas molares maiores que $100000 \text{ g mol}^{-1}$.

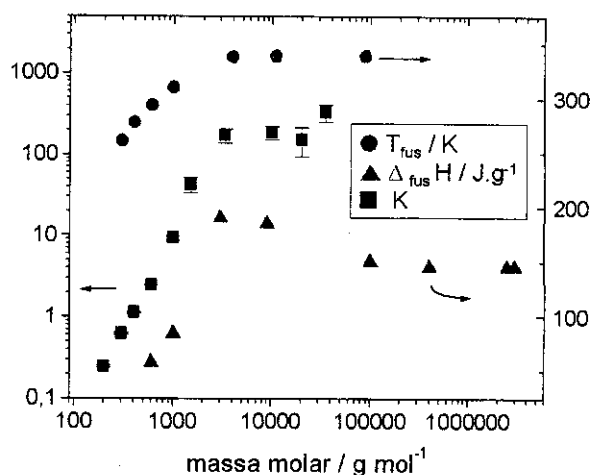


Figura 34: Entalpias¹⁰⁵ e temperaturas de fusão^{104, 105} e coeficientes de partição do PEO em função da massa molar.

Apesar de ainda não haver um consenso na literatura sobre esse assunto, há outras propriedades do PEO que apresentam uma dependência com a massa molar similar aos

coeficientes de partição determinados neste trabalho. Na Figura 34 são apresentadas as entalpias¹⁰⁵ e as temperaturas de fusão^{104, 105} do PEO em função da massa molar e são comparadas com os coeficientes de partição do sistema PEO/CHCl₃/água. A partir da massa molar 2000-3000 g mol⁻¹ há uma significativa mudança de comportamento, o que reforça o pressuposto inicial de que a transição de PEG a PEO ocorre nessa faixa de massa molar.

Analisando os coeficientes de partição dos PEO dimetil éter 500 e 2000 é verificado que na ausência das hidroxilas terminais, estes oligômeros particionam ainda mais na fase orgânica, do que os oligômeros hidroxilados de massa molar semelhante. É constatado também um efeito de massa molar entre o PEO dimetil éter 500 e o 2000 g mol⁻¹. Possivelmente a interação entre hidroxilas terminais do oligômero e a água contribuem significativamente para a partição preferencial desses na aquosa, o que indica que até a massa molar de 2000 g mol⁻¹ as hidroxilas terminais ainda são importantes. É sugerido que interações do tipo ligações de hidrogênio entre estes grupos funcionais e a água seja um dos fatores que determina esta preferência.

Anteriormente já foi verificado que a substituição dos grupos terminais do PEO, de -OH para -OCH₃, provocavam mudanças significativas nos equilíbrios de fases em sistemas ternários PEO/CHCl₃/n-heptano, Figura 15. Foi observado que a miscibilidade deste sistema aumentava quando o polímero possuía os grupos terminais -OCH₃.

Foram realizadas também algumas medidas de coeficiente de partição de PEO 300 e 3350 no sistema água e clorobenzeno, Tabela 13. Os valores de K ficaram distribuídos na faixa de 0,01 a 0,05, independentemente da massa molar do PEO. Ou seja, neste sistema o PEO particionou preferencialmente na fase aquosa, indicando que a fase orgânica tem uma capacidade de solvatação inferior à fase aquosa. Isto é verificado apesar da significativa solubilidade do PEO em clorobenzeno, que é aproximadamente 33%.

Para investigar o balanço entre as capacidades de solvatação do PEO nas fases orgânica e aquosa, foram determinadas as variações de energia livre de transferência, $\Delta_t G$, assumindo que o processo de transferência seja definido como a transferência do polímero da fase aquosa para a fase orgânica.

$$\Delta_t G = - RT \ln K \quad (19)$$

Também foram determinadas as entalpias de solução, $\Delta_{\text{sol}}H$, do PEO em cada uma das fases dos sistemas bifásicos, Tabela 14. Cada valor dessa Tabela representa a média entre dois ou três experimentos de quebra de ampola realizados em sequência. Foi possível realizar a média destes valores, pois foi verificado que $\Delta_{\text{sol}}H$ não variava com o a concentração do polímero, já que o incremento que concentração com cada quebra foi insignificante se comparado com a quantidade de polímero presente na solução do vaso calorimétrico.

Cada fase estava saturada com o segundo solvente além de conter o polímero na mesma concentração dos sistemas em que os coeficientes de partição foram determinadas. A partir dos valores de $\Delta_{\text{sol}}H$ foram calculadas as entalpias de transferência, ou seja:

$$\Delta_t H = (\Delta_{\text{sol}}H)_{\text{org}} - (\Delta_{\text{sol}}H)_{\text{aq}} \quad (20)$$

sendo que o termo $(\Delta_{\text{sol}}H)_{\text{org}}$ é a entalpia de solução do PEO na fase orgânica e o termo $(\Delta_{\text{sol}}H)_{\text{aq}}$ é a entalpia de solução do PEO na fase aquosa. A determinação de $\Delta_t H$ permite obter um valor de energia que representa o quanto são diferentes as energias de solvatação do polímero entre as duas fases¹⁰⁶.

Tabela 14: Entalpias de solução de PEO nas fases de diferentes sistemas bifásicos.

Sistema	H ₂ O / CHCl ₃		H ₂ O / CH ₂ Cl ₂		H ₂ O / clorobenzeno	
Fase	Aquosa	Orgânica	Aquosa	Orgânica	Aquosa	Orgânica
PEO 300	-5,57 ± 0,01	-4,5 ± 0,3	-5,5 ± 0,2	-3,3 ± 0,2	-5,65 ± 0,05	-2,29 ± 0,08
PEO 3350	0,62 ± 0,05	2,84 ± 0,05	0,61 ± 0,03	3,36 ± 0,09	1,34 ± 0,07	5,9 ± 0,6
PEO dimetil éter 500	-8,0 ± 0,2	-5,7 ± 0,4	-7,7 ± 0,1	-4,44 ± 0,06	*	*
PEO dimetil éter 2000	0,06 ± 0,02	2,0 ± 0,2	0,2 ± 0,1	3,1 ± 0,2	*	*

* entalpias de solução não determinadas

A partir dos dados de $\Delta_t G$ e $\Delta_t H$ foram calculadas as entropias de transferência do PEO:

$$\Delta_t S = (\Delta_t G - \Delta_t H) / T \quad (21)$$

Os resultados obtidos para $\Delta_t G$, $\Delta_t H$ e $\Delta_t S$ são apresentados na Tabela 15, sendo que os valores de $\Delta_t H$ e $\Delta_t S$ também foram representados nas Figuras 35 e 36 respectivamente. Estas grandezas foram calculadas em relação ao número de moles das unidades EO.

Tabela 15: Funções termodinâmicas de transferência, $\Delta_t G$, $\Delta_t H$, e $\Delta_t S$.

Sistema	$\Delta_t H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_t G / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_t S / \text{kJ mol}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$
PEO300/ CHCl_3	$1,1 \pm 0,3$	$-0,3 \pm 0,1$	$0,005 \pm 0,001$
PEO3350/ CHCl_3	$2,2 \pm 0,1$	$-12,0 \pm 0,7$	$0,049 \pm 0,003$
PEO300/ CH_2Cl_2	$2,2 \pm 0,4$	$1,16 \pm 0,08$	$0,004 \pm 0,002$
PEO3350/ CH_2Cl_2	$2,8 \pm 0,1$	$-12,7 \pm 0,9$	$0,053 \pm 0,003$
PEO300/ clorobenzeno	$3,4 \pm 0,1$	10 ± 1	$-0,023 \pm 0,004$
PEO3350/ clorobenzeno	$4,6 \pm 0,7$	9 ± 3	$-0,02 \pm 0,01$
Dimetil 500/ CH_2Cl_2	$3,3 \pm 0,2$	$-10,5 \pm 0,5$	$0,048 \pm 0,002$
Dimetil 500/ CHCl_3	$2,3 \pm 0,2$	$-11,2 \pm 0,2$	$0,047 \pm 0,002$
Dimetil 2000/ CH_2Cl_2	$2,9 \pm 0,3$	-13 ± 1	$0,055 \pm 0,004$
Dimetil 2000/ CHCl_3	$1,9 \pm 0,2$	$-14,0 \pm 0,9$	$0,053 \pm 0,004$

Na Tabela 15 e na Figura 35 é verificado que as entalpias de transferência são todas positivas, indicando que os processos de transferência dos polímeros estudados nos sistemas contendo CHCl_3 , CH_2Cl_2 e clorobenzeno são endotérmicos. Esses resultados indicam que as interações do PEO nas fases aquosas são mais energéticas do que nas fases orgânicas. Isso ocorre para todos os polímeros e sistemas estudados, porém, as entalpias de transferência aumentam na sequência $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{clorobenzeno}$.

Ou seja, ao se transferir o PEO da fase aquosa para a fase orgânica de CHCl_3 se desfazem interações PEO e água (processo endotérmico) e formam-se interações PEO e CHCl_3 (processo exotérmico). O balanço destas interações indica um processo endotérmico, pois as interações entre PEO e CHCl_3 são menos energéticas do que PEO e água.

Comparando a transferência do PEO entre água/ CHCl_3 e água/ CH_2Cl_2 observa-se que no último sistema o processo é mais endotérmico do que no primeiro. De acordo com esses resultados, a interação PEO e CH_2Cl_2 é, *a priori*, menos energética do que a interação PEO e CHCl_3 .

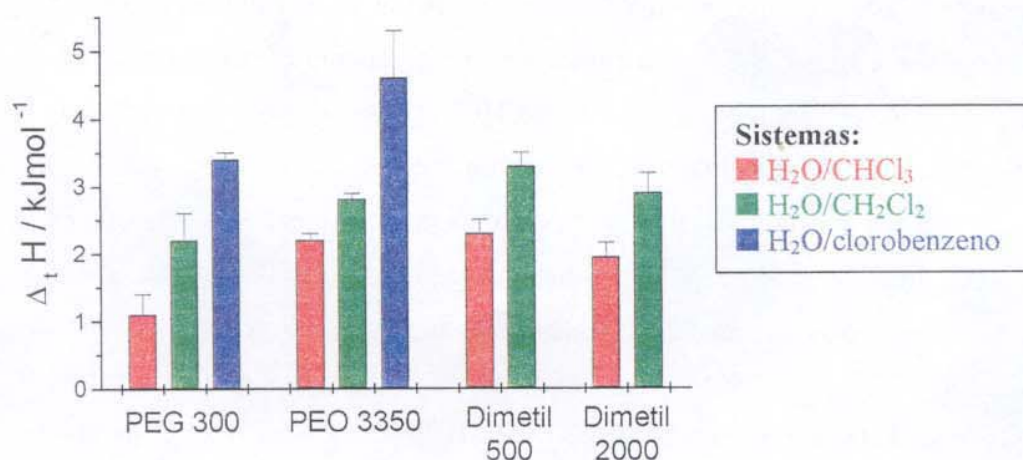


Figura 35: Entalpias de transferência da fase aquosa para a fase orgânica do PEO 300, 3350 e PEO dimetil éter 500 e 2000 g mol^{-1} , em diferentes sistemas bifásicos.

Por outro lado, através do estudo das entalpias de solução do PEO 3350 em solventes puros, foi determinado que a solvatação do PEO aumenta na ordem $\text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{OH}$. Ou seja, com estes resultados conclui-se que a solvatação do PEO pelo

CH_2Cl_2 é mais energética do que pelo CHCl_3 e esta constatação é contrária da constatação observada a partir do estudo das entalpias de transferência do PEO nos sistemas bifásicos de água/solvente orgânico.

Possivelmente com o estudo de $\Delta_t H$ nos sistemas bifásicos chega-se a uma outra ordem de energia de interação do PEO e solvente pois este estudo foi realizado a partir da determinação das entalpias de solução do PEO nas fases mutualmente saturadas com o segundo solvente. Por isso não é correto constatar por via deste estudo que a solvatação do PEO pelo CH_2Cl_2 é menos energética do que pelo CHCl_3 .

É verificado também que a transferência nos sistemas de água/clorobenzeno é mais endotérmica do que nos outros sistemas. Possivelmente isso ocorre por que a interação PEO e clorobenzeno na fase orgânica é a mas desfavorável entalpicamente. A mesma tendência já foi verificada como o estudo de $\Delta_{\text{sol}} H$ do PEO em clorobenzeno puro. Porém, os valores das entalpias em solvente puro e na fase de clorobenzeno não são iguais ($6,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ em solvente puro e $5,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ na fase). Possivelmente essa diferença ocorre pois a fase orgânica está saturada com água.

Analizando o efeito da massa molar e do grupo terminal do PEO no processo de transferência no sistema água/ CH_2Cl_2 , praticamente não é observado efeito de massa molar ou da natureza do grupo terminal. No sistema água/ CHCl_3 há uma sensível diferença para o PEO 300 em relação aos demais polímeros deste mesmo sistema.

Na Figura 36 são mostrados os valores de entropia de transferência, $\Delta_t S$, para o PEO 300, 3350, e PEO dimetil éter 500 e 2000, nos sistemas de CH_2Cl_2 , CHCl_3 e clorobenzeno. É verificado que as entropias de transferência são positivas para o polímeros estudados nos sistemas contendo CH_2Cl_2 e CHCl_3 , mas negativas em clorobenzeno. Desta forma é verificado que é verdadeira a afirmação do livro de Bailey⁵³ de que o PEO particiona preferencialmente em direção à fase orgânica (CH_2Cl_2 e CHCl_3) por razões entrópicas.

É verificado também que $\Delta_t S$ varia em função da massa molar do PEO mas é praticamente constante no sistemas que contêm PEO dimetil éter. $\Delta_t S$ nos sistemas contendo PEO 300 é significativamente menor que nos sistemas contendo PEO 3350.

O aumento de entropia observado nos sistemas contendo CHCl_3 e CH_2Cl_2 pode estar associado à perda da estrutura helicoidal do PEO quando este é extraído da água, ou à liberação de água de solvatação dos grupos EO e das hidroxilas terminais do PEO.

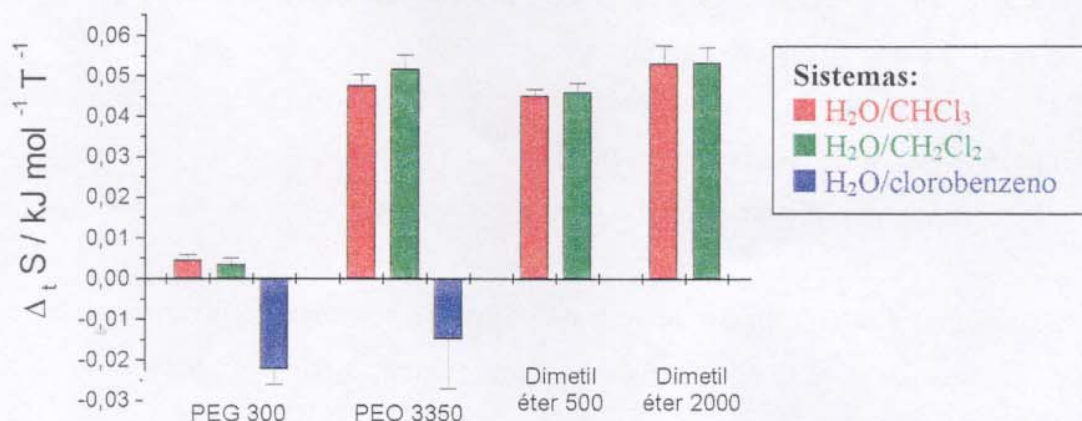


Figura 36: Entropias de transferência da fase aquosa para a fase orgânica do PEO 300, 3350 e PEO dimetil éter 500 e 2000 g mol⁻¹.

Como já comentado anteriormente, o PEO em água teria uma estrutura helicoidal como resultado de sua acomodação na estrutura hexagonal da água ou como resultado da estabilização das conformações *tgt* das ligações O-C-C-O. Em solventes não estruturados como clorofórmio ou diclorometano, o PEO poderia assumir conformações aleatórias e com isso, haveria ganho de entropia na transferência desse polímero da fase aquosa para a orgânica.

Em relação ao outro argumento, o PEO teria a capacidade de estruturar a água, e portanto, a sua extração teria um efeito oposto, ou seja, haveria um aumento de entropia da água pela liberação das moléculas de água de solvatação.

Baseando-se em recentes evidências de que os solventes CHCl₃ e CH₃OH seriam capazes de estabilizarem as conformações *tgt-helicoidal* das ligações O-C-C-O^{25, 49}, coloca-se em dúvida a argumentação de Bailey de que o aumento de entropia no processo de extração do PEO à fase orgânica seja uma consequência exclusiva das mudanças conformacionais da cadeia do polímero.

Por outro lado, existem fortes evidências de que o aumento de entropia está associado à liberação das moléculas de água de solvatação do PEO. Nestes sistemas, a liberação das moléculas de água de solvatação produziria um efeito entrópico que compensaria o aumento de entalpia ocasionado pela dessolvatação do polímero. Possivelmente no sistema contendo clorobenzeno, o aumento da entalpia seria grande o

suficiente a ponto de não ser sompnsado pelo ganho entrópico, provavelmente por que esse solvente não é capaz de realizar ligação de H com o PEO.

De modo semelhante, os oligômeros PEO 200 e PEO 300 particionam preferencialmente na fase aquosa possivelmente por que o efeito entrópico não compensa o aumento de entalpia proveniente da dessolvatação dos grupos EO e das hidroxilas terminais.

Para estes sistemas, de modo geral, é proposto que a partição será favorável em direção à fase orgânica dependendo do balanço entre os termos $\Delta_t H$ e $T\Delta_t S$. A saída do PEO da fase aquosa é um fenômeno entropicamente favorável, mas sugere-se que a partição à fase orgânica somente ocorre se $T\Delta_t S$ compensar $\Delta_t H$. Em sistemas em que a solvatação do PEO na fase orgânica for pouco energética (clorobenzeno por exemplo), $T\Delta_t S$ não compensa $\Delta_t H$, e consequentemente, a transferência não ocorre.

4.7 Efeito *water dragging*.

Foi investigado também o incremento de solubilidade da água em CHCl_3 , em CH_2Cl_2 e em clorobenzeno, em função da presença do PEO, usando o método de titulação de *Karl Fisher*, e os resultados são mostrados na Tabela 16. Além da solubilidade normal de água no solvente orgânico, o PEO quando extraído para a fase orgânica pode levar consigo moléculas de água, possivelmente por que a dessolvatação das moléculas de água não é completa. Provavelmente as moléculas de água que são arrastadas continuam solvatando os grupos EO e as hidroxilas terminais.

Este efeito chamado de “water-dragging effect” é conhecido desde 1897, através dos relatos de Bödtker¹⁰⁷, que a solubilidade da água aumentava em éter dietílico quando se adicionava ácido oxálico. Em recentes estudos, Testa e colaboradores^{108, 109}, investigaram este efeito em sistemas bifásicos de água e CHCl_3 , acompanhando a partição de solutos orgânicos não iônicos de diversas estruturas químicas. Constataram que capacidade doadora de H e receptora de H dos solutos para realização de ligações de H são importantes para o efeito, sendo a primeira a mais importante. Neste aspecto o PEO tem uma estrutura que contém grupos funcionais doadores de H, as hidroxilas, assim como grupos de

capacidade receptora de H, os oxigênios dos monômeros óxido de etileno.

Na Tabela 16, são apresentados os valores da quantidade de água presente nas fases orgânicas em função da massa molar do PEO e da massa molar do PEO dimetil éter. Em relação à solubilidade da água nos solventes orgânicos sem o polímero, foi calculado o incremento de água na fase orgânica e esse incremento foi relacionado com o número de EO presente na fase orgânica. Assim foi obtido uma relação entre o número de águas de excesso por número de EO presente na fase orgânica. Essa relação na Tabela 16 é apresentada na coluna (n_{H_2O} / n_{EO}).

Tabela 16: Porcentagem da água na fase orgânica e proporção entre número de mol de H_2O e monômeros EO em relação à água de excesso presente na fase orgânica.

	% H_2O m/m na fase de $CHCl_3$	(n_{H_2O} / n_{EO}) excesso	% H_2O m/m na fase de CH_2Cl_2	(n_{H_2O} / n_{EO}) excesso
Sem polímero	0,101 ± 0,003		0,178 ± 0,004	
PEO 300	0,32 ± 0,06	0,18 ± 0,04	0,44 ± 0,06	0,27 ± 0,07
PEO 3350	0,51 ± 0,01	0,078 ± 0,001	0,55 ± 0,03	0,06 ± 0,05
PEO 35000	0,51 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,07 ± 0,01
Dimetil éter 500	0,56 ± 0,03	0,086 ± 0,001	0,61 ± 0,01	0,086 ± 0,01
Dimetil éter 2000	0,680 ± 0,009	0,088 ± 0,003	0,57 ± 0,02	0,086 ± 0,02

Nesta Tabela é verificado, primeiramente, que a solubilidade da água aumenta em CH_2Cl_2 e em $CHCl_3$ em função da presença do PEO, porém este aumento varia com a massa molar do polímero. Nos sistemas contendo PEO 300, a solubilidade é da ordem 0,3 a 0,4 %, e nos sistemas contendo polímero de maior massa molar, a solubilidade é da ordem de 0,5 a 0,7 %.

Nos sistemas contendo PEO 300 o aumento de solubilidade é menor que nos outros

sistemas, pois o PEO 300 não particiona totalmente na fase orgânica como os demais polímeros. O coeficiente de partição do PEO 300 em CHCl_3 é 1,1 e em CH_2Cl_2 0,6 e dos outros polímeros os coeficientes são maiores que 100, logo, menor é a quantidade de água arrastada para a fase orgânica nos sistemas que contêm PEO 300. Nos sistemas contendo clorobenzeno não foi possível medir o incremento de solubilidade de água pois a partição do PEO na fase orgânica é muito pequena.

Na Tabela 16, por outro lado, é verificado que proporcionalmente o PEO 300 carrega mais água por unidade EO do que os outros polímeros. A proporção ($n_{\text{H}_2\text{O}} / n_{\text{EO}}$) do PEO 300 nos sistemas de CHCl_3 e CH_2Cl_2 é, respectivamente, $0,18 \pm 0,04$ e $0,27 \pm 0,07$, enquanto nos outros sistemas a média é $0,08 \pm 0,01$. Possivelmente o PEO 300 carrega mais água por efeito das hidroxilas. A água que é carregada continuaria solvatando os grupos EO e as hidroxilas terminais, possivelmente com uma solvatação preferencial nos grupos OH.

De modo semelhante, Trathings e colaboradores¹⁰¹ constataram que no sistema PEO/ CHCl_3 /etanol, o etanol solvata os grupos terminais do polímero e as unidades EO de maneiras distintas. A uma concentração de 1,1%, as moléculas de etanol solvatam preferencialmente as hidroxilas terminais enquanto as moléculas de CHCl_3 solvatam preferencialmente as unidades EO. Nesse caso, constataram que a quantidade de etanol que solvata os grupos OH é 6 vezes maior que a quantidade de moléculas de etanol que solvatam os grupos EO.

O efeito *water dragging* estudado no sistema contendo PEO 300 pode ser decomposto considerando as contribuições das hidroxilas terminais e dos grupos EO. Para isso, assume-se que a contribuição das hidroxilas no efeito *water dragging* nos polímeros maiores seja desprezível (PEO 3350 e 35000) ou inexistente (para o caso do PEO dimetil éter). O valor médio da contribuição do grupo EO nestes sistemas é $0,08 \pm 0,01$ moléculas de água por unidade de EO, e descontando este valor do efeito *water dragging* do PEO 300, é constatado que a contribuição da solvatação da hidroxila é de 0,3 moléculas de água por hidroxila no sistema contendo CHCl_3 , e de 0,6 moléculas de água por hidroxila no sistema contendo CH_2Cl_2 .

Ou seja, cada mol de hidroxilas terminais do PEO 300, no sistema contendo CHCl_3 , carrega 0,3 moles de água, e no sistema contendo CH_2Cl_2 , carrega 0,6 moles de água. Isso corresponde que na fase orgânica de CHCl_3 há 4 vezes mais moléculas de água solvatando

preferencialmente as hidroxilas do PEO 300, e 8 vezes mais moléculas de água solvatando as hidroxilas do PEO na fase de CH_2Cl_2 . Essa constatação é coerente com os resultados de Testa e colaboradores^{108, 109}, quando afirmaram que são os grupos funcionais com caráter doador de H os que mais contribuem para o efeito *water dragging*.

Foi verificado experimentalmente que a solvatação do PEO pela água quando extraído para a fase orgânica diminui. Em água, como já comentado anteriormente, existiriam de 1 a 6 moléculas de água solvatando os grupos EO e nas fases orgânicas dos sistemas bifásicos foi determinado que existem $0,08 \pm 0,01$ moléculas de água solvatando o EO. Estes resultados reforçam a atribuição de que $\Delta_t S > 0$ é devido à liberação de moléculas de água de solvatação.

Segundo Malcom e colaboradores²¹, a entropia de mistura de PEO e água é negativa e segundo eles isso ocorreria por causa da estruturação da água de solvatação ao redor da cadeia. A capacidade do PEO de estruturar a água se compara ao efeito hidrofóbico que ocorre com a introdução de solutos apolares em um meio aquoso.

A água é um solvente que não interage muito bem com grupos apolares e há uma força que direciona a expulsão destes grupos do meio aquoso. As interações água/água são comparavelmente fortes devido às ligações de hidrogênio formadas entre essas moléculas. Ao introduzir uma molécula apolar neste meio há um distúrbio na estrutura formada pelas ligações de hidrogênio e uma conseqüente perda de energia de interação. Essa perda de energia pode ser minimizada se as moléculas de água se ajustarem umas com as outras ao redor do soluto, mas por outro lado, a reorganização do solvente leva a uma diminuição de entropia¹¹⁰.

A capacidade do PEO em estruturar a água é um argumento que reforça a preposição inicial de que o aumento de entropia verificado com a extração do PEO está associado à liberação das moléculas de água de solvatação.

5. Conclusões

Este trabalho compreendeu o estudo da solvatação do PEO em meio aquoso e orgânico como estratégia para compreensão do fenômeno de separação de fases líquido-líquido e o fenômeno da partição em sistemas bifásicos contendo água e um solvente orgânico polar

Com a investigação calorimétrica foi possível estabelecer uma ordem crescente para as energias de solvatação do PEO que é a seguinte: clorobenzeno < CHCl_3 < CH_2Cl_2 < CH_3OH . Contudo, foi verificado que não necessariamente uma maior intensidade da interação PEO e solvente polar corresponde a uma maior miscibilidade de um sistema ternário. Um sistema ternário é um sistema onde ocorrem várias interações entre polímero, solvente orgânico polar e não solvente, e a miscibilidade deste sistema é uma consequência do balanço termodinâmico favorável destas interações, que depende tanto de fatores entálpicos como entrópicos.

Com o estudo calorimétrico também foi possível encontrar evidências de que a adição de n-heptano a uma solução de PEO e solvente polar, causa a substituição de interações mais energéticas PEO/solvente, PEO/PEO e solvente/solvente, por outras menos energéticas, PEO/n-heptano e n-heptano/solvente. Com a constatação que a separação possui um caráter exotérmico, possivelmente o processo de separação de fases ocorre com a recuperação de parte das interações mais energéticas perdidas pela presença do n-heptano.

A partição do PEO em direção à fase orgânica no sistemas bifásicos de água/solvente orgânico ocorre com aumento de entropia que possivelmente está associado com a liberação das moléculas de água de solvatação do PEO, e não com mudanças conformacionais da cadeia do PEO, como propõe Bailey.

Com o estudo da partição em função da massa molar do PEO juntamente com dados de temperaturas e entalpias de fusão foi possível propor que a transição PEG a PEO ocorra na faixa de massa molar 1500-3350 g mol⁻¹.

6. Bibliografia

- ¹ Danner, R.P.; High, M.S.; *Handbook of Polymer Solution Thermodynamics*, American Institute of Chemical Engineers, 1993, p 20.
- ² Flory, P.J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
- ³ Gedde, U. W.; *Polymer Physics*, Chapman & Hall, 1995, p 64.
- ⁴ Cowie, J. M. G.; *Chemistry and Physics of Modern Materials*, Stanley Thones Pub, 1991, p 166.
- ⁵ Kumar, A.; Gupta, R. K.; *Fundamentals of Polymers*, McGraw-Hill, 1998, p 305.
- ⁶ Coleman M. M.; Graf, J. F.; Painter, P.C.; *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Published Company, 1991, p 21.
- ⁷ Tompa, H.; *Polymer Solutions*, Butterworths Scientific Publications, 1956, p 42.
- ⁸ Siow, K. S.; Delmas, G.; Patterson, D.; *Macromolecules*, **1972**, *5*, 29.
- ⁹ Schuhmacher, E.; Soldi, V.; Pires, A. T. N.; *J. Memb. Sci.*, **2001**, *184*, 187.
- ¹⁰ Maggioni, J. F.; Nunes, S. P.; Pires, A. T. N.; Eich, A.; Horst, R.; Wolf, B. A.; *Polymer* **1998**, *39*, 5133.
- ¹¹ Dobry, A.; Boyer-Kawenoki, F.; *J. Polym. Sci.*; **1947**, *2*, 90.
- ¹² Piculell, L.; Bergfeldt, K.; Linse, P.; *J. Phys. Chem.*; **1996**, *100*, 3680.
- ¹³ Smith, K. L.; Winslow, A. E.; Petersen, D. E.; *Ind. Eng. Chem.*, **1959**, *51*, 1361.
- ¹⁴ Lindman, B.; Khan, A.; Marques, E.; Miguel, M. G.; Piculell, L.; Thalberg K.; *Pure Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 953.
- ¹⁵ Bailey, F. E.; Koleske, J. V.; *Alkylene Oxides and their Polymers*, Marcel Dekker Inc, 1991, p 160.
- ¹⁶ Harris, J. M. ed; *Poly(ethylene glycol) Chemistry: Biotechnical and Biomedical Applications*, Plenum Press, **1992**.
- ¹⁷ Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kaneko, M.; *Polymer*, **1976**, *17*, 685.
- ¹⁸ Goldstein, R. E.; *J. Chem. Phys.*, **1984**, *80*, 5340.
- ¹⁹ Blandemer, M. J.; Fox, M. F.; Powell, E.; Stafford, J. W.; *Makromol. Chem.*, **1969**, *124*, 222.
- ²⁰ Kjellander, R.; Florin, E.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*; **1981**, *77*, 2053.
- ²¹ Malcom, G. N.; Rowlinson, J. S.; *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, *B6*, 79.

-
- ²² Lakhanpal, M. L.; Parashar, R.; *Indian J. Chem.*, **1983**, *22A*, 48.
- ²³ Goutev, N.; Ohno, K.; Matsuura, H.; *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 9226.
- ²⁴ Björling, M.; Karlström, G.; Linse, P.; *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 6706.
- ²⁵ Karlström, G.; *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4962.
- ²⁶ Andersson, M.; Karlström, G.; Linse, P.; *J. Phys. Chem.*, **1985**, *89*, 4957.
- ²⁷ Engkvist, O.; Karlström, G.; *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 1631.
- ²⁸ Wårnhein, T.; Sjöberg, M.; *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, *131*, 402.
- ²⁹ Karlström, G.; Lindman, B. em *Organized Solutions*, ed. Friberg, S. E. e Lindman, B., Marcel Dekker Inc, 1992, p 55.
- ³⁰ Branca, C.; Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, G.; Triolo, A.; Triolo, R.; Villari, V.; *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1999**, *11*, 6079.
- ³¹ Matsuura, H.; Fukuhara, K.; *J. Mol. Struct.*, **1985**, *126*, 251.
- ³² Begum, R.; Matsuura, H.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, *93*, 3839.
- ³³ Hey, M. J.; Ilett, S. M.; Davidson, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 3897.
- ³⁴ Rozemberg, M.; Loewenschuss, A.; Marcus, Y.; *Spectrochim. Acta, Part A*, **1998**, *54*, 1819.
- ³⁵ Yang, X.; Su, Z.; Wu, D.; Hsu, S. L.; Stidhan, H. D.; *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3796.
- ³⁶ Branca, C.; Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, P.; Villari, V.; *J. Mol. Liq.*, **2000**, *87*, 21.
- ³⁷ Tasaki, K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8459.
- ³⁸ Wang, R. L. C.; Kreuzer, H. J.; Grunze, M.; Pertsin, A. J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 1721.
- ³⁹ Smith, G. D.; Bedrov, D.; Borodin, O.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 9548.
- ⁴⁰ Matsuura, H.; Sagawa, T.; *J. Mol. Liq.*, **1995**, *65*, 313.
- ⁴¹ Moulik, S. P.; Bisal, S. R.; *J. Indian Chem. Soc.*, **1993**, *70*, 279.
- ⁴² Hey, M.; Ilett, S. M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, *87*, 3671.
- ⁴³ Lüsse, S.; Arnold, K.; *Macromolecules*, **1996**, *29*, 4251.
- ⁴⁴ Branca, C.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, P.; Tettamanti, E.; *Physica B*, **1999**, *270*, 350.
- ⁴⁵ Tasaki, K.; *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8922.

- ⁴⁶ Branca, C.; Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, G.; Triolo, A.; Triolo, R.; Villari, V.; *Physica B*, **2000**, 276-278, 332.
- ⁴⁷ Branca, C.; Faraone, A.; Magazù, S.; Maisano, G.; Migliardo, G.; Triolo, A.; Triolo, R.; Villari, V.; *J. Appl. Cryst.*, **2000**, 33, 709.
- ⁴⁸ Liu, K-J.; Parsons, J. L.; *Macromolecules*, **1969**, 2, 529.
- ⁴⁹ Begum, R.; Sagawa, T.; Masatoki, S.; Matsuura, H.; *J. Mol. Struct.*, **1998**, 442, 243.
- ⁵⁰ Wahab, S. A.; Matsuura, H.; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 4689.
- ⁵¹ Begum, R.; Masatoki, S.; Matsuura, H.; *J. Mol. Struct.*, **1996**, 384, 115.
- ⁵² Tasaki, K.; Abe, A.; *Polym. J.*, **1985**, 17, 641.
- ⁵³ Citado em Bailey Jr., F. E.; Koleske, J. V.; *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Marcel Dekker Inc., 1991, p 153.
- ⁵⁴ Malmsten, M.; Linse, P.; Zhang, K. -W.; *Macromolecules*, **1993**, 26, 2905.
- ⁵⁵ Da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B*; **2000**, 104, 10069.
- ⁵⁶ Valenciano, G. R.; Job, A. E.; Mattoso, L. H. C.; *Polymer*, **2000**, 41, 4757.
- ⁵⁷ Wolf, B. A.; *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 701.
- ⁵⁸ Geerissen, H.; Roos, J.; Schützeichel, P.; Wolf, B. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **1987**, 34, 271.
- ⁵⁹ Cheng, L.P.; *Macromolecules* **1999**, 32, 6688.
- ⁶⁰ Boom, R.M.; vandenBoomgaard, T.; Smolders, C.A.; *Macromolecules* **1994**, 27, 2034.
- ⁶¹ Da Rosa, R.; Martinelli, L.; da Silva, L.H.M.; Loh, W.; *Chem. Commun.* **2000**, 33.
- ⁶² Sabadini, E.; “*Estudo Físico-Químico de Polietileno Glicol com Água e Solventes Aromáticos*”; Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1993.
- ⁶³ Abribat, B.; Le Bigot, Y.; Gaset, A.; *Tetrahedron*, **1996**, 52, 8245.
- ⁶⁴ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Oxford Pergamon; 3ª ed; 1988.
- ⁶⁵ Sabadini, E.; Assano, E. M.; Atvars, T. D. Z.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, 65, 595.
- ⁶⁶ ASTM D2024-5; **1996**; 299.
- ⁶⁷ Hallen, D.; Nilsson, S. D.; Rothschild, W.; Wadsö, I.; *J. Chem. Thermodyn.*; **1986**, 18, 429.

-
- ⁶⁸ Da Silva, L. H. M.; “*Uso da Calorimetria em Estudos Físico-Químicos de Processos Responsáveis pela Formação de Sistemas Líquidos Bifásicos Contendo Poli(óxido de etileno)*”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- ⁶⁹ Günther, C.; Pfestorf, R.; Rother, M.; Seidel, J.; Zimmermann, R.; Wolf, G.; Schröder V.; *J. Therm. Anal.*; **1988**, *33*, 359.
- ⁷⁰ Wagman, D. D.; Evans, W. H.; Parker, V. B.; Schumm, R. H.; Halow, I.; Baily S. V.; Churney, K. N.; Nuttall, R. L.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1982**, *11*, 330.
- ⁷¹ Suurkuusk, J.; Wadsö, I.; *Chem. Scripta*; **1982**, *20*, 155.
- ⁷² Wadsö, I.; *Thermochim. Acta*; **1993**, *219*, 1.
- ⁷³ Wadsö, I.; Briggner, L. E.; *J. Biochem. Biophys. Meth.*; **1991**, *22*, 101.
- ⁷⁴ Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M.; *Thermochim. Acta*; **2000**, *347*, 31.
- ⁷⁵ Barton, A. F. M.; *Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*; CRC Press; Florida, 1988.
- ⁷⁶ Malcom, G. M.; Rowlinson, J. S.; *Trans. Faraday Soc.*, **1957**, *53*, 921.
- ⁷⁷ Koga, Y.; *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 5172.
- ⁷⁸ Kim, H. H.; Won, Y. S.; Choi, J. S.; *Fluid Phase Equilib.*, **1998**, *146*, 223.
- ⁷⁹ Galin, M.; *Polymer*, **1995**, *36*, 3533.
- ⁸⁰ Van de Witte, P.; Dijkstra, P.J.; van den Berg, J. W. A.; Feijen, J.; *J. Membr. Sci.*, **1996**, *117*, 1.
- ⁸¹ Van de Witte, P.; Dijkstra, P. J.; van den Berg, J. W. A.; Feijen, J.; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **1997**, *35*, 763.
- ⁸² Lai, J.-Y.; Lin, S.-F.; Wang, D.-M.; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **1998**, *36*, 607.
- ⁸³ AlSaigh, Z. Y.; *Polymer*; **1999**, *40*, 3479.
- ⁸⁴ Lee, H. K.; Kim, J. Y.; Kim, Y. D.; Shin, J. Y.; Kim, S. C.; *Polymer*, **2001**, *42*, 3893.
- ⁸⁵ Wolf, B. A.; *Pure Appl. Chem.*; **1985**, *57*, 323.
- ⁸⁶ Da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Chem. Commun.*, **1998**, 787.
- ⁸⁷ Maron, S.; Filisko, F. E.; *J. Macromol. Sci. Phys. B6*, **1976**, *1*, 79.
- ⁸⁸ Zielenkiewicz, W.; Rylík, W.; Poznanski, J.; *J. Mol. Liq.*, **2001**, *92*, 185.
- ⁸⁹ Da Silva, R. C.; Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Thermochim. Acta*, **1999**, *328*, 161.

- ⁹⁰ Costa, F. S.; Eusébio, M. E.; Redinha, J. S.; Leitão, M. L. P.; *J. Chem. Thermodyn.*; **2000**, *32*, 311.
- ⁹¹ Reiss, H.; Frisch, H. L.; Lebowitz, J. L.; *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 369.
- ⁹² Pierotti, R. A.; *Chem. Rev.*; **1976**, *76*, 717.
- ⁹³ Desrosiers, N. M.; Morel, J.-P.; *Can. J. Chem.*, **1980**, *59*, 1.
- ⁹⁴ Edward, J. T.; *J. Chem. Educ.*; **1970**, *47*, 261.
- ⁹⁵ Bondi, A.; *J. Phys. Chem.*; **1964**, *68*, 441.
- ⁹⁶ Lide, D. R.; Frederikse, H. P. R. ed; *Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 3rd ed, 1996.
- ⁹⁷ Ohta, A.; Takiue, T.; Ikeda, N.; Aratono, M.; *J. Phys. Chem.*, **1998**, *102*, 4809.
- ⁹⁸ Baba, Y.; Katayama, H.; Kagemoto, A.; *Polymer J.*, **1974**, *6*, 230.
- ⁹⁹ Solc, K.; *Order in Polymer Solutions*, Gordon and Breach Science Publishers, 1976, p 195.
- ¹⁰⁰ Masegosa, R. M.; Prolongo, M. G.; Fuentes, I. H.; Horta, A.; *Macromolecules*, **1984**, *17*, 1181.
- ¹⁰¹ Trathings, B.; Yan, X.; *J. Chromatogr. A*, **1993**, *653*, 199.
- ¹⁰² To, K.; Kim, C. A.; Choi, H. J.; *Physica A*, **1998**, *254*, 292.
- ¹⁰³ Cogan, K. A.; Leermakers, F. A. M.; Gast, A. P.; *Langmuir*, **1992**, *8*, 429.
- ¹⁰⁴ Davidson, R. L.; *Handbook of water-soluble gums and resins*, McGraw-Hill, 1980.
- ¹⁰⁵ Bartolotta, A.; Dimarco, G.; Lanza, M.; Carini, G.; *Nuovo Cimento*, **1994**, *16*, 825.
- ¹⁰⁶ Beezer, A. E.; Lima, M. C. P.; Fox, G. G.; Arriaga, P.; Hunter, W. H.; Smith, B. R.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1987**, *83*, 2705.
- ¹⁰⁷ Bödtker, E.; *Phys. Chem.*; **1897**, *22*, 505.
- ¹⁰⁸ Tsai, R. -S.; Fan, W.; Tayar, N. E.; Carrupt, P. -A.; Testa, B.; Kier, L. B.; *J. Am. Chem. Soc.*; **1993**, *115*, 9632.
- ¹⁰⁹ Fan, W.; Tsai, R.-S.; Tayar, N. E.; Carrupt, P. -A.; Testa, B.; *J. Phys. Chem.*; **1994**, *98*, 329.
- ¹¹⁰ Lindman, B.; Jönsson, B.; Holmberg, K.; Kromberg, B.; *Surfactant and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons, 1999.