

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ESTUDO DA TERMODINÂMICA DE PARTIÇÃO DE POLÍMEROS
HIDROSSOLÚVEIS EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS
AQUOSOS/ORGÂNICOS

ALUNO: ROGÉRIO CÔRTE SASSONIA

ORIENTADOR: PROF. DR. WATSON LOH

CAMPINAS
MARÇO DE 2004

UNIDADE	I. Q.
Nº CHAMADA	+UNICAMP
	279e
V	EX
TOMBO BC	65809
PROC.	FE-86-05
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	30/9/05
Nº CPD	

181810 - 365654

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNICAMP

Sa79e

Sassonia, Rogério Côrte.

Estudo da termodinâmica de partição de polímeros hidrossolúveis em sistemas líquidos bifásicos aquosos/orgânicos / Rogério Côrte Sassonia. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Watson Loh.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Termodinâmica. 2. Partição. 3. Calorimetria. 4. Poli (óxido de etileno) – PEO. I. Loh, Watson. II. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Thermodynamics of partitioning of hydrophilic polymers in aqueous / organic biphasic systems.

Palavras-chave em inglês: Thermodynamics, Partitioning, Calorimetry, Poly (ethylene oxide) – PEO.

Área de concentração: Físico Química.

Titulação: Mestre em Físico Química.

Banca examinadora: Prof. Dr. Watson Loh, Profa. Dra. Denise Freitas Siqueira Petri, Prof. Dr. Edvaldo Sabadini.

Data de defesa: 02/03/2004.

Aos meus pais, Vito Galdino Sassonia e Maria do Carmo Côrte Sassonia, que não somente me deram a vida, mas, que por amor, se sacrificaram estes anos para que eu aperfeiçoasse meus estudos.

Com amor e gratidão, dedico este trabalho.

Infalível Criador, que dos tesouros da Vossa sabedoria, tiraste as hierarquias dos Anjos colocando-as com ordem admirável no céu; distribuístes o universo com encantável harmonia, Vós que sois a verdadeira fonte da luz e o princípio supremo da sabedoria, difundi sobre as trevas da minha mente o raio do esplendor, removendo as duplas trevas nas quais nasci: o pecado e a ignorância.

Vós que tornaste fecunda a língua das crianças, tornai erudita a minha língua e espalhai sobre os meus lábios a vossa bênção. Concede-me a acuracidade para entender, a capacidade de reter, a sutileza de relevar, a facilidade de aprender, a graça abundante de falar e de escrever. Ensina-me a começar, rege-me a continuar e perseverar até o término. Vós que sois verdadeiro Deus e verdadeiro homem, que vive e reina pelos séculos dos séculos. Amém.

Oração para os Estudos

São Tomás de Aquino

AGRADECIMENTOS

Ao Deus que alegra minha juventude e a Nossa Senhora Auxiliadora, Intercessora de todas as Graças.

Aos meus pais, Vito Galdino Sassonia e Maria do Carmo Côrte Sassonia pela vida, educação e conselho.

Ao Prof. Dr. Watson Loh pela sua competente e zelosa orientação.

À Priscilla pelo auxílio dedicado na realização dos experimentos.

A todos os colegas do Laboratório I 114 pelo apoio e companheirismo.

Aos funcionários do Instituto de Química pela excelência dos serviços prestados.

Ao meu cunhado Marciel Vilalta, que ao lado de sua esposa Carina Vilalta, me ajudaram em tudo que foi preciso e lhes estavam ao alcance.

Ao CNPq e a Fapesp pelo financiamento deste projeto.

Em especial, “a todos aqueles que me ajudaram a por debaixo dos pés o erro, e entre os braços a verdade”.

Extraído da obra Luz e Calor – I Parte, Doutrina VIII do Pe. Manuel Bernardes.

CURRICULUM VITAE

ROGÉRIO CÔRTE SASSONIA

Instituto de Química - (Lab. I 114), Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP, Brasil.

rsassonia@iqm.unicamp.br

FORMAÇÃO ACADÊMICA

⇒ **MESTRADO EM FÍSICO-QUÍMICA:** *"Estudo da termodinâmica de partição de polímeros hidrossolúveis em sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos"*

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Início: fevereiro de 2002.

Conclusão prevista: março de 2004.

⇒ **BACHAREL EM QUÍMICA**

Universidade Estadual de Campinas – SP.

Conclusão: dezembro de 2001.

EXPERIÊNCIA INTERNACIONAL

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR STRAHLENCHEMIE – Mülheim/Ruhr - Alemanha.

Área de atuação: estágio na síntese de moléculas com atividade farmacológica.

Período: setembro a dezembro de 2000.

47th INTERNATIONAL SCIENCE AND ENGINEERING FAIR - Tucson – Arizona – USA / 1996 - apresentando o trabalho "Obtainment of natural red dye from beetroot for application in foods".

PATENTE

PI9802148 - Processo de Produção de Corantes a partir da Beterraba - Menção Honrosa no XXIV Concurso Nacional do Invento Brasileiro – "Prêmio Governador do Estado - 1998" – São Paulo – SP / 1998.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

- ⇒ SASSONIA, R. C., BERNARDES, J. S., LOH, W. "*Partition of poly(ethylene oxide) and poly(vinylpyrrolidone) in aqueous / organic biphasic systems*", 11th. International Conference on Surface and Colloid Science - Foz de Iguaçu - PR / 2003 (apresentação oral).
- ⇒ SASSONIA, R. C., BERNARDES, J. S., LOH, W. "*Estudo da partição de poli(óxido de etileno) e poli(N-vinil-2-pirrolidona) em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos*", 26ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - Poços de Caldas - MG / 2003.
- ⇒ SASSONIA, R. C., NETO, G. O., KUBOTA, L. T., SOTOMAYOR, M. D. P. T., GUEDES, M. C. S. "*Construção e avaliação de um biossensor para glicose: aplicação na determinação de glicose em alimentos*", 10º Encontro Nacional de Química Analítica – Santa Maria – RS / 1999.
- ⇒ SASSONIA, R. C., M. C. S. GUEDES "*Obtenção de corante de beterraba e avaliação de sua estabilidade para aplicação em alimentos*", VII Congresso Interno de Iniciação Científica da Unicamp – Campinas SP / 1999.

PARTICIPAÇÃO EM PROGRAMA DE ESTÁGIO DOCENTE

Participação no Programa de Estágio Docente II realizado no primeiro semestre de 2003 na disciplina Química Geral 100 junto aos Professores Fernando Galembeck e Gilson Dias.

OUTRAS ATIVIDADES DE DESTAQUE

- ⇒ Menção Honrosa no 38º Concurso Cientistas de Amanhã realizado na 47ª Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC) – São Luis – MA / 1995.
- ⇒ Indicação ao Troféu Fumagalli 1991 concebido pela Rockwell do Brasil – “Divisão Fumagalli” – Limeira – SP / 1992.

LÍNGUA ESTRANGEIRA

Inglês: fluente.
Alemão: Básico.

ATIVIDADE COMPLETAR

Estudo da História e Filosofia das Ciências e da Filosofia Escolástica.

- ⇒ Artigos na Revista Eletrônica da Unicamp de Jornalismo Científico ComCiência - Radar da Ciência - <http://www.comciencia.br/radar/frameradar.htm>

RESUMO

Título: Estudo da Termodinâmica de Partição de Polímeros Hidrossolúveis em Sistemas Líquidos Bifásicos Aquosos / Orgânicos.

Autor: Rogério Côrte Sassonia.

Orientador: Prof. Dr. Watson Loh.

Palavras chave: Termodinâmica, partição, calorimetria, poli(óxido de etileno) (PEO), poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), poliacrilamida.

Recentemente, Spitzer e colaboradores (*J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12448) estudando a partição do poli(óxido de etileno), PEO, nos sistemas bifásicos água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno calcularam os valores da variação da entropia, $\Delta_t S$, na sua transferência da fase aquosa para a fase orgânica e comprovaram que sua partição para a fase do clorofórmio ou diclorometano era entropicamente dirigida. Neste cálculo usaram os valores da variação da entalpia de transferência, $\Delta_t H$, obtidos através de medidas calorimétricas, e da variação da energia de Gibbs de transferência, $\Delta_t G$, obtida a partir de medidas do coeficiente de partição (K) do PEO da fase aquosa para a fase orgânica.

Este último trabalho, por sua vez, levantou uma série de questões quanto aos efeitos das interações polímero - solvente e polímero - polímero nos parâmetros termodinâmicos de partição do PEO e outros polímeros hidrossolúveis. Estas questões motivaram o presente trabalho no qual se procurou avaliar o efeito da massa molar do polímero (como forma de verificar o efeito da contribuição de grupos terminais, no caso do PEO) e das interações polímero - solvente e polímero - polímero, avaliando, respectivamente, o efeito da mudança na temperatura, que, como se é conhecido, afeta a qualidade de solvatação do polímero pelo solvente, e da concentração de polímero nos sistemas bifásicos.

Neste trabalho foi verificado que a contribuição das hidroxilas terminais ao caráter hidrofílico do PEO deixa de ser efetiva no processo de partição a partir de diferentes valores de massa molar, dependendo do sistema em estudo. Também foi verificado que o PEO é ainda mais efetivamente extraído para a fase orgânica com a elevação da temperatura o que é favorecido tanto pela sua melhor solvatação na fase orgânica quanto pela sua pior solvatação na água. Verificou-se a influência da concentração de polímero no processo de transferência do PEO nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano, sem, contudo, constatá-la nos sistemas contendo PVP.

Outros polímeros hidrofílicos foram estudados, como PVP e poliacrilamida, e apresentaram partição oposta ao PEO, com grande preferência pela fase aquosa.

Neste trabalho foi estabelecida uma metodologia para a determinação direta da variação da entalpia de transferência aliando a simplicidade do procedimento de preparação das amostras com as vantagens da titulação calorimétrica de permitir medidas numa faixa maior de temperatura, de modo mais rápido e com necessidade de menores quantidades de polímero comparado à calorimetria de solução.

ABSTRACT

Title: Thermodynamics of Partitioning of Hydrophilic Polymers in Aqueous / Organic Biphase Systems.

Author: Rogério Côrte Sassonia.

Adviser: Prof. Dr. Watson Loh.

Keywords: Partitioning thermodynamics, hydrosoluble polymers, calorimetry.

Recently, Spitzer and co-workers (J. Phys. Chem. B 2002, 106, 12448) studied the partitioning of poly(ethylene oxide), PEO, in biphasic systems containing water and chloroform, dichloromethane and chlorobenzene. They calculated entropy changes for the transfer of PEO from water to chloroform and dichloromethane phases, revealing that this process is controlled by entropy. This calculation was performed using data on Gibbs energies of transfer, obtained from determined partition coefficients, and enthalpies of transfer, derived from calorimetric measurements on enthalpies of solution. That investigation raised a series of doubts about the possible effects from polymer-solvent and polymer-polymer interactions to the thermodynamics of partitioning.

These questions motivated the present work, which aimed at the evaluation of effects from polymer molar mass (related to the assessment of contributions from its end groups) and from polymer-solvent and polymer-polymer interactions. The contributions from these interactions were assessed, respectively, by changes in temperature (which is known to affect the solvation of these polymers), and in polymer concentration.

This work determined that the contribution from the end hydroxyl groups of PEO vanishes at different molar masses, depending on the system under investigation. Moreover, it revealed that PEO is more favourably extracted to the organic phases as temperature increased, what is explained both by a worsening in polymer hydration as well as to a better PEO solvation in the organic phases. Polymer concentration was found to affect the partitioning of PEO, but no significant effect was verified for PVP.

Other hydrophilic polymers such as PVP and poly(acrylamide) were investigated and their partitioning preference favoured the aqueous phase, opposed to that of PEO.

The present investigation also validated an alternative methodology for direct determination of enthalpies of transfer in such systems, using calorimetric titration. This procedure is simpler, faster and uses smaller amounts of polymers than the use of solution calorimetry.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS	xix
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	
1.1- Sistemas Líquidos Bifásicos	3
1.2- Termodinâmica de Partição em Sistemas Líquidos Bifásicos	5
1.3- Dimensões de Macromoléculas em Solução	8
1.4- Parâmetros de Afinidade entre Polímero e Solvente	12
1.5- O Efeito da Temperatura na Dissolução e Inchamento de Polímeros	18
1.6- Partição de Polímeros em Sistema Líquidos Bifásicos Aquosos / Orgânicos - Contexto do Tema	19
CAPÍTULO II – OBJETIVOS	25
CAPÍTULO III – PARTE EXPERIMENTAL	
3.1- Materiais	29
3.2- Metodologia	30
3.2.1 Determinação dos Coeficientes de Partição do PEO	30
3.2.2 Determinação dos Coeficientes de Partição do PVP	37
3.2.3 Determinação do Coeficiente de Partição da Poliacrilamida	42
3.2.4 Determinação da Entalpia de Transferência do PEO	42
CAPÍTULO IV – RESULTADOS	
4.1- Valores dos Coeficientes de Partição do PEO	53
4.1.1 Sistema Água / Clorofórmio	53
4.1.2 Sistema Água / Diclorometano	58

4.1.3 Sistema Água / Clorobenzeno	62
4.2- Valores das Variações da Entalpia de Transferência do PEO	64
4.3- Valores dos Coeficientes de Partição do PVP	66
4.4- Valores dos Coeficientes de Partição da Poliacrilamida	67

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1- Valores dos Coeficientes de Partição	71
5.1.1 Efeito do Balanço Entre as Unidades EO e Hidroxila Terminal no Processo de Partição do PEO	72
5.1.2 Efeito das Interações Polímero - Solvente no Processo de Partição do PEO	76
5.1.3 Efeito das Interações Polímero - Polímero no Processo de Partição do PEO e PVP	79
5.2- Termodinâmica de Partição Do PEO	83
5.2.1 Valores das Entalpias de Transferência do PEO	83
5.2.2 Determinação da Variação da Energia Livre de Transferência	84
5.2.3 Cálculo da Entropia de Transferência	85
5.2.4 Estudo dos Parâmetros Termodinâmicos de Partição do PEO	85

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES

91

CAPÍTULO VII – ETAPAS FUTURAS DA CONTINUAÇÃO DESTE TRABALHO

95

CAPÍTULO VIII – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

99

LISTA DE ABREVIATURAS

SÍMBOLOS

LATINOS:

A_2 : segundo coeficiente virial

a_i : atividade da espécie i

C^* : concentração crítica

K : coeficiente de partição

R : constante dos gases (= 8,314 J mol⁻¹ K⁻¹)

$\langle r^2 \rangle^{1/2}$: distância extremo a extremo

quadrática média

$\langle s^2 \rangle^{1/2}$: raio de giração quadrático médio

T : temperatura termodinâmica

X_i : fração molar do componente i

GREGOS:

α : fator de expansão

δ : parâmetro de solubilidade de Hildebrand

$\Delta_{mis}H$: variação da entalpia de mistura

$\Delta_{sol}H_i^\circ$: variação da entalpia padrão de
solução da espécie i

$\Delta_i G$: variação da energia de Gibbs de
transferência

$\Delta_i H$: variação da entalpia de transferência

$\Delta_i S$: variação da entropia de transferência

$[\eta]$: viscosidade intrínseca

μ_i° : potencial químico padrão da espécie i

μ_i : potencial químico da espécie i

ϕ_i : fração volumétrica do componente i

χ : parâmetro de interação ou parâmetro de
Flory-Huggins

ABREVIATURAS

EO: óxido de etileno

FA: fase aquosa

FO: fase orgânica

LCST: temperatura consoluta inferior

PEO: poli(óxido de etileno)

PVP: poli(N-vinil-2-pirrolidona) / polivinilpirrolidona

UCST: temperatura consoluta superior

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1- SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS

A distribuição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis tem sido um importante tema de investigação tanto teórica quanto experimental. O primeiro estudo sistemático da partição de solutos em sistemas líquidos bifásicos, que permitiu o desenvolvimento de uma teoria capaz de prever o comportamento destes sistemas, foi realizado por Berthelot e Jungfleisch em 1872¹. Estudando a partição de I₂ e Br₂ no sistema bifásico água / dissulfeto de carbono e a distribuição de ácidos orgânicos no sistema água / éter etílico, descreveram pela primeira vez o princípio fundamental de que a razão das concentrações de um soluto distribuído entre dois solventes imiscíveis era constante e não dependia do volume relativo das fases do sistema². Contudo, verificaram que certos sistemas não obedeciam esta “regra”, mesmo em soluções diluídas.

Neste aspecto, em 1891, Nernst³ enfatizou o fato de que o coeficiente de partição deveria manter-se constante somente no caso da partição de uma única espécie molecular entre as duas fases. Fatores como a dimerização da espécie estudada na fase orgânica ou sua ionização na fase aquosa deveriam ser usados na correção dos valores da sua concentração em suas respectivas fases. Deste modo, verificou-se que o coeficiente de partição do ácido benzóico no sistema água / benzeno era corretamente expresso pela equação:

$$\sqrt{C_{(FO)}}/C_{(FA)} = \text{constante} \quad \text{Eq. (1)}$$

onde $C_{(FO)}$ é a concentração de ácido benzóico na fase orgânica (encontrado principalmente na forma de dímero), $C_{(FA)}$ é a concentração de ácido benzóico na fase aquosa e a constante obtida é resultante do coeficiente de partição do

monômero de ácido benzóico e da constante de dimerização deste ácido na fase orgânica. Uma vez que, nas concentrações empregadas, a maior parte do ácido benzóico na fase orgânica forma dímeros, a concentração de monômero nesta fase é proporcional à raiz quadrada da sua concentração total nesta fase.

No aspecto tecnológico, os sistemas líquidos bifásicos constituem importantes processos de extração. Desde tempos remotos, têm sido usados no isolamento de produtos naturais. Dentre outras importantes aplicações estão a extração e/ou análise de poluentes, a purificação de biomoléculas e a reciclagem de catalisadores homogêneos. Na área da reciclagem de catalisadores, sistemas líquidos bifásicos formados pela adição de poli (óxido de etileno), PEO, a uma mistura homogênea de heptano e diclorometano ou heptano e metanol mostraram-se eficientes na separação dos produtos e na reciclagem dos catalisadores testados ⁴, com a possibilidade de ser estendido ao sistema heptano e clorofórmio ⁵. Também são descritos na literatura sistemas multifásicos (três e quatro fases) que pela maior faixa de polaridades e propriedades químicas abrangidas pelas fases, são mais seletivos, comparados aos sistema água / óleo e aquosos bifásicos, podendo ser ajustados a diferentes propósitos ⁶.

Na purificação de biomoléculas os sistemas aquosos bifásicos têm grande importância ^{7, 8}. Estes sistemas têm sido usados com sucesso na separação de várias entidades biológicas, tais como células, organelas e proteínas ^{9, 10}. Nos sistemas aquosos bifásicos, proteínas e outros materiais sensíveis podem ser separados com pequeno risco de desnaturação ⁹.

Os fatores e os mecanismos que governam a partição de solutos e partículas em sistemas líquidos bifásicos são fundamentais na interpretação e aplicação destes sistemas ⁸. Dados sobre a hidrofobicidade relativa de determinados compostos orgânicos podem ser obtidos analisando sua partição

em sistemas água / octanol. A hidrofobicidade dos compostos orgânicos é provavelmente uma das propriedades físico-químicas mais relevantes na química médica, e é amplamente usada na análise da relação quantitativa estrutura-atividade para aplicações farmacológicas (no modelamento de medicamentos), ambientais e bioquímicas ^{8, 11}.

1.2- TERMODINÂMICA DE PARTIÇÃO EM SISTEMAS LÍQUIDOS BIFÁSICOS

A Variação da Energia de Gibbs de Transferência

O potencial químico de uma espécie “*i*” na fase aquosa (FA) e na fase orgânica (FO) é dado, respectivamente, pelas equações:

$$\mu_i^{FA}(T, p, a_i) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i^{FA} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\mu_i^{FO}(T, p, a_i) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i^{FO} \quad \text{Eq. (3)}$$

Na Eq. (2), μ_i^{FA} é o potencial químico da espécie “*i*” na fase aquosa, $\mu_i^{FA,\circ}$ é o potencial químico padrão da espécie “*i*” nesta mesma fase, ambos nas condições especificadas (T, p, a_i), e, a_i^{FA} sua atividade nesta fase. Na Eq. (3), μ_i^{FO} é o potencial químico da espécie “*i*” na fase orgânica, $\mu_i^{FO,\circ}$ é o potencial químico padrão desta mesma espécie na fase orgânica, ambos nas condições especificadas, e, a_i^{FO} é sua atividade nesta fase. Lembrando que, a fase aquosa está saturada de solvente orgânico e a fase orgânica de água.

Considerando soluções diluídas ideais, as atividades da espécie “*i*” podem ser substituídas pela sua fração molar. Deste modo, tem-se que:

$$\mu_i^{FA}(T, p, a_i) = \mu_i^{FA,\circ}(T, p) + RT \ln X_i^{FA} \quad \text{Eq. (4)}$$

$$\mu_i^{FO}(T, p, a_i) = \mu_i^{FO,\circ}(T, p) + RT \ln X_i^{FO} \quad \text{Eq. (5)}$$

Quando as duas fases estão em equilíbrio, o potencial químico da espécie “*i*” é igual nas duas fases. Desta maneira, pode-se escrever que:

$$\mu_i^{FO,\circ} - \mu_i^{FA,\circ} = -RT \ln \frac{X_i^{FO}}{X_i^{FA}} \quad \text{Eq. (6)}$$

$$\Delta_i G^\circ (i, FA \rightarrow FO) = \mu_i^{FO,\circ} - \mu_i^{FA,\circ} \quad \text{Eq. (7)}$$

onde $\Delta_i G^\circ (i, FA \rightarrow FO)$ é a variação na energia de Gibbs padrão necessária para a transferência de um mol da espécie “*i*” da fase aquosa para a fase orgânica. O coeficiente de partição, K , é definido como a razão da fração molar da espécie “*i*” na fase orgânica dividida pela sua fração molar na fase aquosa, Eq. (8). Para polímeros, a fração molar é calculada considerando-se a massa molar do monômero, por exemplo, (EO) no caso do PEO.

$$K = X_i^{FO} / X_i^{FA} \quad \text{Eq. (8)}$$

Neste trabalho, K foi definido conforme a Eq. (8). Contudo, K também pode ser definido em termos da razão da concentração molar ou molal da espécie “*i*” na fase orgânica pela sua concentração molar ou molal na fase aquosa. O potencial químico expresso nestes termos, mesmo em soluções diluídas, depende do volume molar do solvente, conforme apontado por Cratin ¹².

Do mesmo modo que para a energia de Gibbs, podem ser definidas a variação da entalpia e entropia padrão de transferência. Assim, $\Delta_i H^\circ$ é a variação

da entalpia padrão necessária para a transferência de um mol da espécie “*i*” da fase aquosa para a fase orgânica e $\Delta_i S^\circ$ é a variação da entropia padrão para a transferência de um mol desta mesma espécie da fase aquosa para a fase orgânica.

A Variação da Entalpia de Transferência

A determinação de $\Delta_i H$ permite obter um valor de energia que reflete o quanto são diferentes as energias de solvatação da espécie “*i*” entre as duas fases¹³.

Medidas diretas de $\Delta_i H$ foram propostas por vários autores, contudo, trazem algumas desvantagens práticas¹⁴. O método preferido para a medida da entalpia de transferência é pela medida dos calores de solução nas duas fases separadas, assim:

$$\Delta_i H_{(i,FA \rightarrow FO)}^\circ = (\Delta_{sol} H_i^\circ)_{FO} - (\Delta_{sol} H_i^\circ)_{FA} \quad \text{Eq. (9)}$$

onde $(\Delta_{sol} H_i^\circ)_{FO}$ é a entalpia padrão de solução da espécie “*i*” na fase orgânica e $(\Delta_{sol} H_i^\circ)_{FA}$ é a entalpia padrão de solução da espécie “*i*” na fase aquosa.

Um outro modo de obter a entalpia padrão de transferência é utilizar a equação de van't Hoff. Assumindo que a variação da entalpia molar padrão é independente da temperatura no intervalo estudado, tem-se que:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_i H^\circ}{RT^2} \quad \text{Eq. (10)}$$

Deste modo, é possível calcular a variação entalpia de transferência pela medida dos valores de K em diferentes temperaturas. O gráfico de $\ln K$ contra $1/T$ deve ser linear com o coeficiente angular da reta interpolada igual a $-\Delta_r H^\circ/R$. Em muitos casos, a dependência entre a entalpia e a temperatura é pouco significativa e o gráfico é razoavelmente retilíneo. Na prática, o método é um tanto impreciso, mas muitas vezes o único disponível.

A Variação da Entropia de Transferência

Tendo-se os valores de $\Delta_r G^\circ$ e $\Delta_r H^\circ$ a variação da entropia padrão de transferência pode ser calculada pela equação:

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad \text{Eq. (11)}$$

1.3- DIMENSÕES DE MACROMOLÉCULAS EM SOLUÇÃO

Sendo que as dimensões de uma macromolécula são afetadas por características intrínsecas e extrínsecas, suas dimensões podem ser classificadas em:

Dimensões não-perturbadas: são aquelas influenciadas somente pelos comprimentos de ligação e ângulos de ligação da macromolécula. As dimensões não-perturbadas são alcançadas quando as interações polímero-polímero, polímero-solvente e solvente-solvente são semelhantes, ou seja, não existe

interação preferencial. Esta condição é definida como condição teta, θ , e depende do sistema polímero-solvente e da temperatura.

Dimensões perturbadas: são as dimensões da cadeia em um determinado solvente onde ocorrem interações intermoleculares entre polímero e solvente, diferentes entre si.

As dimensões não-perturbadas de uma macromolécula em solução não podem ser definidas de forma absoluta, porque a forma de novelo molecular altera-se em função das interações entre polímero e solvente. O tamanho molecular varia de molécula para molécula, mesmo com estruturas e massas molares idênticas. Portanto, pode ser definido somente em termos de propriedades médias ¹⁵.

Polímeros com cadeias relativamente flexíveis tendem a se enovelar e podem ser representados por um novelo aleatório ¹⁶. Os principais desenvolvimentos quantitativos do modelo de novelo aleatório de polímeros flexíveis começaram em 1934 com os trabalhos de E. Guth e H. F. Mark ¹⁷ e W. Kuhn ¹⁸.

As dimensões deste novelo dependerão substancialmente das interações entre polímero e solvente. Quando existe uma boa interação entre polímero e solvente, as moléculas de solvente penetram facilmente no novelo, expandindo-o.

Os principais parâmetros que definem o tamanho molecular de uma macromolécula linear em solução são:

Distância extremo a extremo quadrática média $\langle r^2 \rangle^{1/2}$

Raio de giração quadrático médio $\langle s^2 \rangle^{1/2}$

A Figura 1 mostra uma representação de um novelo molecular simples para uma macromolécula linear. O centro de gravidade da macromolécula está localizado no ponto “O”. O raio de giração s , corresponde à distância média quadrática entre o centro de gravidade “O” e a superfície da esfera que contém o novelo. Este parâmetro caracteriza uma partícula de qualquer formato. O termo r , chamado vetor extremo a extremo, é definido como o vetor que liga as duas extremidades de uma cadeia polimérica linear em uma dada conformação particular¹⁹. O termo r restringe-se às macromoléculas lineares.

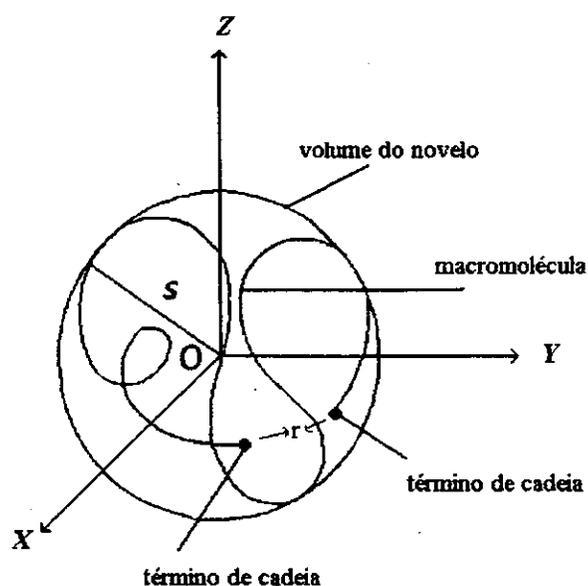


Figura 1: Representação esquemática de um novelo macromolecular.

A distância extremo a extremo quadrática média $\langle r^2 \rangle^{1/2}$ é dada pela Eq. (12).

$$\langle r^2 \rangle^{1/2} = \langle r^2 \rangle_0^{1/2} \alpha \quad \text{Eq. (12)}$$

onde $\langle r^2 \rangle_0$ é a distância extremo a extremo quadrática média entre as extremidades da cadeia, medida em condições não-perturbadas, e α é o fator de expansão.

A determinação de dimensões não-perturbadas pode ser feita a partir de medidas de viscosidade e espalhamento de luz de soluções diluídas de polímeros²⁰.

Cada macromolécula em uma solução muito diluída, em um bom solvente, possui uma tendência a excluir todas as outras do volume que ela ocupa. A partir deste fenômeno é definido o termo volume excluído, o qual é o resultado da repulsão entre moléculas do polímero devido a requisitos espaciais¹⁵.

O Fator de Expansão (α): uma medida da qualidade de solvatação de um solvente

O fator de expansão é também função da qualidade do solvente. Se o polímero está em um bom solvente, o fator de expansão, α , é maior que a unidade. Isto significa que as dimensões perturbadas reais são maiores do que as dimensões não-perturbadas.

O fator de expansão aumenta com a massa molar. Isto ocorre porque o número de interações não compensadas entre os segmentos da cadeia aumenta com o número de segmentos quando a temperatura é maior do que a temperatura teta.

Com relação à temperatura, em um mau solvente, α deve aumentar com o aumento da temperatura em sistemas que apresentam temperatura consoluta superior (UCST). Já para um bom solvente, os valores de α devem diminuir com

o aumento da temperatura. Para um solvente atérmico ($\Delta_{mix}H = 0$), α deve ser independente da temperatura ¹⁶.

1.4- PARÂMETROS DE AFINIDADE POLÍMERO – SOLVENTE

A variação na energia de Gibbs de mistura $\Delta_{mix}G$ na formação de uma solução é dada pela diferença entre a energia de Gibbs da solução e a energia de Gibbs dos seus componentes antes da dissolução, Eq. (13).

$$\Delta_{mix}G = G - \sum_i G_i^* \quad \text{Eq. (13)}$$

onde G é a energia de Gibbs que caracteriza o estado da solução e G_i^* representa as energias de Gibbs de cada componente i (puro) da solução. A variação da entalpia de mistura $\Delta_{mix}H$ e a variação da entropia de mistura $\Delta_{mix}S$ são definidas do mesmo modo, Eqs. (14) e (15), respectivamente:

$$\Delta_{mix}H = H - \sum_i H_i^* \quad \text{Eq. (14)}$$

$$\Delta_{mix}S = S - \sum_i S_i^* \quad \text{Eq. (15)}$$

A maioria dos procedimentos teóricos para obter expressões para $\Delta_{mix}G$ começam com a construção de um modelo da mistura. O modelo é, então, analisado usando-se técnicas de termodinâmica estatística. A natureza e a sofisticação de diferentes modelos variam dependendo do nível das aproximações na mecânica estatística e do rigor matemático das aproximações que são introduzidas invariavelmente no cálculo. J. P. Flory e M. L. Huggins

desenvolveram, independentemente, no começo da década de 1940, um modelo que descreve o sistema polímero – solvente como a estrutura de um retículo ¹⁶. A teoria é notavelmente simples; explica corretamente (pelo menos qualitativamente) um grande número de observações experimentais, e, serve como ponto de partida para muitas outras teorias mais sofisticadas ¹⁶.

A teoria de Flory-Huggins, como ficou conhecida, é baseada na separação do $\Delta_{mix}G$ em um termo entálpico e um termo entrópico, de acordo com a Eq. (16):

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S \quad \text{Eq. (16)}$$

A entropia de mistura, $\Delta_{mix}S$, é calculada a partir do número de arranjos possíveis das moléculas em um retículo, enquanto a entalpia de mistura, $\Delta_{mix}H$, é calculada pelas mudanças nas energias de interação entre as superfícies das moléculas durante o processo de mistura ¹⁶.

O desenvolvimento detalhado de cada termo pode ser verificado na literatura ^{16, 21, 22}. A combinação dos termos entrópico e entálpico leva à seguinte expressão para $\Delta_{mix}G$, Eq. (17):

$$\Delta_{mix}G = RT(n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_1 \phi_2 \chi_{12}) \quad \text{Eq. (17)}$$

onde n_1 e n_2 são os números de moles do solvente e do polímero, e, ϕ_1 e ϕ_2 , suas frações volumétricas, respectivamente. O último termo nesta expressão é o parâmetro adimensional, χ_{12} , que ficou conhecido como parâmetro de interação ou parâmetro de Flory-Huggins. Na forma mais simples da teoria de Flory-Huggins, o parâmetro χ_{12} é independente da concentração, e não depende de ϕ_1 ou ϕ_2 ¹⁶.

1.4.1 O Parâmetro De Flory-Huggins (χ): Uma Medida da Interação entre Polímero e Solvente

O parâmetro de interação χ desempenha um papel importante na teoria de soluções de polímero. Ele fornece uma medida da afinidade termodinâmica de um solvente por um polímero, ou uma medida da qualidade do solvente. Quanto menor o valor de χ , melhor será este solvente termodinamicamente. Para maus solventes, χ pode alcançar valores maiores que um, e, para bons solventes, χ pode ser negativo. Baseado nos valores de χ , os solventes podem ser classificados como: solvente ideal (condição teta, θ) ($\chi = 1/2$), bom solvente ($\chi < 1/2$) e mau solvente ($\chi > 1/2$). O parâmetro χ é empírico e somente pode ser determinado experimentalmente.

A teoria original de Flory-Huggins assume que χ não deve variar com a massa molar e concentração do polímero. Contudo, descobriu-se que χ depende destas variáveis. Muito frequentemente, χ aumenta drasticamente com a concentração de polímero, particularmente nos casos de maus solventes. Outras vezes, χ comporta-se de modo independente da concentração, principalmente no caso de bons solventes. Em poucos casos, principalmente em sistemas bastante exotérmicos, isto é, que liberam calor na mistura, χ decresce com a concentração.

De acordo com a teoria original de Flory-Huggins, χ é inversamente proporcional à temperatura.

Outros parâmetros que podem ser usados na avaliação da afinidade entre um polímero e um solvente são o segundo coeficiente virial, A_2 , o parâmetro de

solubilidade de Hildebrand, δ , a pressão de inchamento e o coeficiente de expansão, α , já discutido no item 1.3.

1.4.2 O segundo Coeficiente Virial (A_2): uma medida da compatibilidade entre solvente e polímero

O potencial químico de um solvente (A) pode ser expresso em termos da pressão osmótica Π_{osm} . Para um líquido incompressível a relação entre Π_{osm} e μ é dada por:

$$V_A \Pi_{osm} = (\mu_A^\theta - \mu_A) \quad \text{Eq. (18)}$$

onde V_A representa o volume molar do solvente, A . Expandindo a pressão osmótica em termos da concentração de soluto $C_B = n_B/V$

$$\Pi_{osm} = RTc_B(1 + A_2c_B + \Lambda) \quad \text{Eq. (19)}$$

O segundo coeficiente virial, A_2 , é uma medida da compatibilidade entre solvente e polímero. Por esta razão, um valor positivo e grande de A_2 indica um bom solvente para o polímero, enquanto um valor pequeno (algumas vezes negativo) mostra que o solvente é relativamente ruim.

O segundo coeficiente virial pode ser relacionado ao parâmetro de Flory-Huggins pela equação:

$$A_2 = \left(\frac{1}{2} - \chi \right) v_2^2 / V_1^* \quad \text{Eq. (20)}$$

onde v_2 é o volume específico do polímero, V_1^* é o volume molar do solvente e χ (o parâmetro de Flory) uma medida da energia de interação por mol de solvente dividido por RT ¹⁶.

O segundo coeficiente virial depende, dentre outros fatores, da natureza do solvente, da temperatura e da massa molar do polímero. Sendo que, seu valor cresce com a elevação da temperatura em sistemas que apresentam temperatura consoluta superior (UCST) e decresce com o aumento da massa molar do polímero.

1.4.3 O Parâmetro de Solubilidade de Hildebrand, δ ,

A energia coesiva, E , de um material, é o aumento na energia interna por mol de material se todas as interações intermoleculares são desconsideradas. A densidade de energia coesiva (CED), Eq. (21), é a energia necessária para desfazer todas as ligações físicas intermoleculares em uma unidade de volume de material ²³.

$$CED = E/V = (\Delta_{vap}H - RT)/V \quad \text{Eq. (21)}$$

onde $\Delta_{vap}H$ é a entalpia de vaporização.

O parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva ²⁴, como mostra a Eq. (22):

$$\delta = (E/V)^{1/2} \quad \text{Eq. (22)}$$

A miscibilidade entre dois componentes é favorecida quanto maior for a proximidade dos seus parâmetros de solubilidade. Baixos valores de δ são

característicos de substâncias apolares, enquanto que valores altos indicam substâncias com grande momento de dipolo, ou capazes de formar ligações hidrogênio ¹⁵. Contudo, as previsões a partir dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand são feitas com a ausência de quaisquer interações específicas, especialmente ligações hidrogênio. Também não são considerados fatores morfológicos (cristalinidade) e ligações cruzadas ²⁴.

1.4.4 Pressão de Inchamento

Soluções com alta concentração de um polímero são basicamente soluções de um componente de baixa massa molar em um polímero ou, em outras palavras, um polímero inchado. A experiência é conduzida confinando a amostra em um compartimento com paredes rígidas, contendo apenas um orifício para a adição do solvente. Assim, o inchamento do polímero ocorre sem aumento do volume, e a pressão exercida sobre estas paredes é denominada pressão de inchamento.

Quanto maior for a interação polímero solvente, maior será a tendência do solvente de passar para a solução (solvente dissolvido no polímero) e maior será então a pressão de inchamento ¹⁵.

1.5- O Efeito da Temperatura na Dissolução e Inchamento de Polímeros

A solubilidade de um polímero muda com a temperatura. Os sistemas polímero - solvente geralmente apresentam diagramas de fase característicos, com temperaturas críticas ¹⁵. Exemplos são sistemas polímero - solvente que apresentam temperatura consoluta superior (UCST) ou temperatura consoluta inferior (LCST). A Figura 2 ilustra estes dois casos. Nos sistemas UCST, o aquecimento conduz a formação de soluções homogêneas. (Figura 2-A).

Há casos em que o aquecimento produz separação de fase. Estes sistemas apresentam comportamento do tipo LCST (Figura 2-B). Sistemas que possuem interações fortes do tipo ligação hidrogênio entre polímero – solvente costumam apresentar este comportamento. À temperatura mais baixa, a forte interação polímero - solvente permite uma boa miscibilidade entre eles. Quando aquecido, as interações do tipo ligação hidrogênio são rompidas devido à mobilidade térmica. Isto resulta em separação de fase.

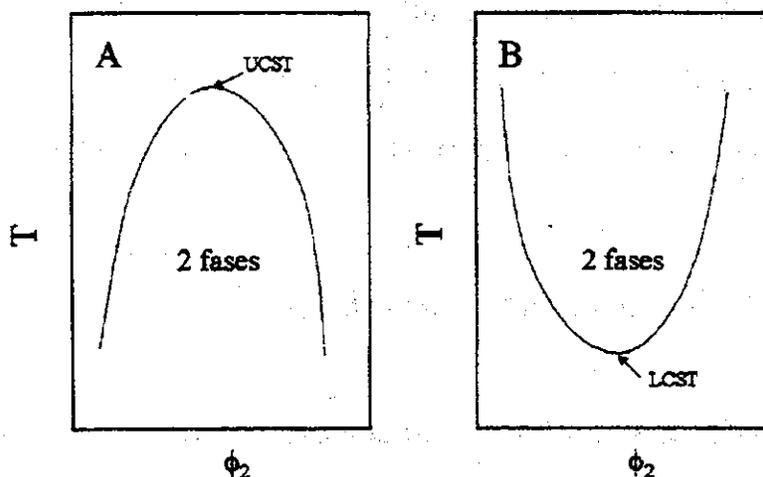


Figura 2: Diagramas de fases de sistemas binários em função da temperatura e composição.

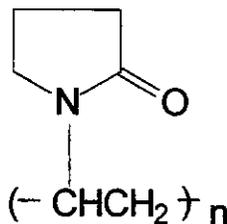
1.6- PARTIÇÃO DE POLÍMEROS EM SISTEMA LÍQUIDOS BIFÁSICOS AQUOSOS / ORGÂNICOS – CONTEXTO DO TEMA

O poli(óxido de etileno) (PEO) e a poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP), cujas estruturas químicas estão representadas na Figura 3, são polímeros lineares, solúveis em água em uma larga faixa de massas molares e concentrações. Esta elevada solubilidade em água contribui para o grande interesse tecnológico destes polímeros pelas indústrias, por exemplo, farmacêutica e de cosméticos ²⁵.



poli(óxido de etileno)

PEO



poli(N-vinil-2-pirrolidona)

PVP

Figura 3: Estrutura química do poli(óxido de etileno) e da poli(N-vinil-2-pirrolidona).

Além da sua alta solubilidade em água, estes polímeros também apresentam a capacidade de serem significativamente solúveis em solventes orgânicos polares. Esta capacidade peculiar de solubilidade está relacionada ao balanço existente entre as interações hidrofóbicas e hidrofílicas das suas unidades constituintes.

Para o PEO, o balanço ocorre entre as interações hidrofóbicas exercidas pelas unidades metileno, $-\text{CH}_2-$, e as interações hidrofílicas dos oxigênios das unidades oxietileno e das hidroxilas terminais, sendo que, a importância da

contribuição destas últimas diminui conforme o grau de polimerização (n) aumenta ²⁶. Dependendo da massa molar, as cadeias de óxido de etileno podem ser chamadas de poli(etileno glicol) ou poli(óxido de etileno), sendo que a primeira denominação é atribuída às cadeias onde existe uma grande contribuição das hidroxilas terminais nas suas características físico-químicas ²⁷. No PVP, o balanço ocorre entre as unidades metileno hidrofóbicas e o grupo imida altamente hidrofílico.

Apesar da sua alta solubilidade em água, o PEO é preferencialmente extraído para a fase orgânica em um sistema bifásico composto por água e clorofórmio ou água e diclorometano. Esta característica, inusitada para um polímero hidrossolúvel, é utilizada em várias metodologias de extração de espécies biológicas ^{28, 29, 30} e na análise quantitativa dos seus resíduos presentes em ambientes aquáticos ^{31, 32}.

Em 1976, Bailey ³³ afirmou que a partição do PEO para a fase orgânica era dirigida pelo aumento da sua entropia conformacional, uma vez que, em água, teria uma estrutura helicoidal, mas, em solventes como clorofórmio e diclorometano, poderia assumir conformações aleatórias.

Através dos valores da variação da entalpia de transferência do PEO para a fase orgânica, $\Delta_t H$, obtidos através de medidas calorimétricas, e da variação da energia de Gibbs de transferência, $\Delta_t G$, obtida a partir de medidas do coeficiente de partição (K) do PEO para a fase orgânica nos sistemas bifásicos água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno, Spitzer e colaboradores ³⁴ calcularam os valores da sua entropia de transferência. Estes últimos resultados comprovaram que sua partição para a fase do clorofórmio ou diclorometano era entropicamente dirigida. Contudo, novos dados sobre a sua conformação em solventes orgânicos, colocaram em dúvida o fato do aumento entrópico ser causado exclusivamente pela sua desestruturação na fase orgânica

^{35, 36}. Karlström ³⁶ obteve dados experimentais que mostraram que a estrutura conformacional do PEO observada em solução aquosa também é predominante em clorofórmio.

A partir destas observações, era necessário verificar, então, que outro fenômeno, associado à transferência do PEO para a fase orgânica, causava o aumento entrópico. Neste sentido, Spitzer e colaboradores ³⁴ propuseram que o mesmo seria causado pela liberação das moléculas de água de solvatação do PEO pelas moléculas do solvente orgânico.

Para verificar a validade da sua proposição, além dos valores da variação entalpia, energia livre e entropia de transferência do PEO para a fase orgânica, mediram o incremento da solubilidade da água na fase orgânica devido à presença do polímero.

Através dos dados de entalpia, verificaram que os processos de transferência do polímero, nos três sistemas estudados, eram endotérmicos. Pelos valores dos coeficientes de partição, verificaram que no sistema água / clorobenzeno, diferentemente dos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano, o polímero particionava-se preferencialmente para a fase aquosa. Apesar da significativa solubilidade do PEO neste solvente (aproximadamente $33,3 \pm 0,2 \% m / m$ ³⁴). No mais, foi constatado que a solvatação do PEO pela água quando extraído para a fase orgânica diminuía. Verificou-se que a razão do número de moléculas de água de excesso pelo número de unidades EO na fase orgânica era menor do que o valor do número de moléculas de água por unidade de EO em água, descrito na literatura ³⁷.

A partir destes resultados, sugeriram que o PEO podia ser extraído da água para fases orgânicas, quando os solventes orgânicos envolvidos fossem capazes de interagir com as unidades EO, de modo a deslocar as moléculas de água de solvatação do polímero, acontecimento associado a um aumento entrópico,

suficiente para compensar a perda na energia de solvatação (variação da entalpia de transferência positiva). Esta capacidade de deslocamento das moléculas de água foi atribuída a capacidade doadora de ligações hidrogênio do solvente orgânico para os átomos de oxigênio dos grupos EO. O fato do clorobenzeno não formar ligações hidrogênio efetivas com as unidades EO do PEO explicaria o fato do polímero não ser extraído para esta fase.

O modelo proposto por Spitzer e colaboradores ²⁷, por sua vez, levanta uma série de questões quanto à sua validade na explicação da partição de outros polímeros hidrossolúveis em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos. Neste aspecto, surgiram questões sobre as forças envolvidas no mecanismo de partição do PVP. Resultados preliminares, obtidos pelo nosso grupo, indicavam que, este último, diferentemente do PEO, não era extraído para a fase orgânica (clorofórmio ou diclorometano). Estas questões motivaram o presente trabalho no qual se procurou avaliar os efeitos das interações polímero – solvente e polímero - polímero nos processos de partição do PEO e PVP.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Este trabalho tem o propósito de contribuir para o entendimento do processo de partição de polímeros hidrossolúveis em sistemas bifásicos aquosos / orgânicos através da determinação e avaliação da variação da entalpia, da entropia e da energia de Gibbs do processo de transferência destes polímeros entre estas fases.

Objetivos Específicos:

Verificar como a natureza química de certos polímeros hidrossolúveis e solventes, bem como, as interações polímero - solvente e polímero - polímero afetam os parâmetros termodinâmicos estudados. Foram investigados os polímeros hidrossolúveis poli(óxido de etileno), (PEO), poli(N-vinil-2-pirrolidona), (PVP) e poliacrilamida nos sistemas bifásicos água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno. Foram avaliados o efeito da massa molar do polímero (como forma de verificar o efeito da contribuição de grupos terminais, no caso do PEO), das interações polímero - solvente e polímero - polímero, avaliando, respectivamente, o efeito da temperatura, que, como se é conhecido, afeta a qualidade de solvatação do polímero pelo solvente, e da concentração de polímero nos sistemas bifásicos.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1- Materiais

Polímeros

Os polímeros usados neste trabalho foram: poli(N-vinil-2-pirrolidona), de massas molares nominais 1×10^4 e $5,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, poliacrilamida $1,5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, ambos adquiridos da Aldrich, e poli(óxido de etileno). Os polímeros foram usados sem prévio tratamento. As diversas massas molares de poli(óxido de etileno) usadas e seus respectivos fornecedores e estados físicos a 25°C estão listados na Tabela 1.

Tabela 1: Massa molar nominal, procedência e estado físico a 25°C do poli(óxido de etileno) usado neste trabalho.

Massa Molar Nominal (PEO) (g mol^{-1})	Procedência	Estado Físico a 25°C
$3,0 \times 10^2$	Aldrich	Líquido
$6,0 \times 10^2$	Riedel	Líquido
1×10^3	Aldrich	Sólido
$1,5 \times 10^3$	Aldrich	Sólido
$3,35 \times 10^3$	Sigma	Sólido
1×10^4	Sigma	Sólido
$3,5 \times 10^4$	Fluka	Sólido

Solventes

Em todos os experimentos foi usada água desionizada (padrão Milli-Q).

Os solventes orgânicos usados foram diclorometano, clorofórmio e clorobenzeno com padrão analítico e adquiridos da Merck. Testes realizados mostraram que estes solventes não apresentavam contaminação com ácido.

3.2- Metodologia

3.2.1 Determinação dos Coeficientes de Partição do PEO

Preparação dos Sistemas Bifásicos

Este estudo foi realizado para diferentes massas molares de PEO nos sistemas água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno. Os sistemas foram preparados pela mistura de água e uma solução de PEO em solvente orgânico. Para verificar o efeito de interações polímero - polímero na energia livre de transferência foram preparados sistemas bifásicos contendo diferentes quantidades de PEO. Para isto, os sistemas bifásicos foram preparados pela mistura de água e soluções de PEO em solvente orgânico com diferentes concentrações, a saber, 0,5, 2 e 14% m / m. A concentração de polímero em um sistema bifásico foi padronizada como a sua concentração inicial na fase orgânica.

As Tabelas 2, 3 e 4 mostram, respectivamente, os volumes das fases aquosa e orgânica dos sistemas bifásicos água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno preparados para a determinação dos coeficientes de partição do PEO de diferentes massas molares. Foram usados volumes maiores de uma determinada fase para fornecer uma quantidade maior da amostra usada para a quantificação da fração molar do PEO nesta fase. Este procedimento foi usado nos sistemas onde a partição do polímero era pequena para uma determinada fase.

Tabela 2: Volume das fases aquosa e orgânica do sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares de poli(óxido de etileno).

Massa Molar do PEO (g mol⁻¹)	Fase Aquosa (mL)	Fase Orgânica ¹ (mL)
300 e 600	12	12
1,5 x 10 ³ e 3,35 x 10 ³	15	12
1 x 10 ⁴ e 3,5 x 10 ⁴	16	8

1- Solução de poli(óxido de etileno) em clorofórmio contendo 0,5 e 14 % de polímero em massa.

Tabela 3: Volume das fases aquosa e orgânica do sistema água / diclorometano para diferentes massas molares de poli(óxido de etileno).

Massa Molar do PEO (g mol⁻¹)	Fase Aquosa (mL)	Fase Orgânica ¹ (mL)
300, 600 e 1,5 x 10 ³	12	12
3,35 x 10 ³ , 1 x 10 ⁴ e 3,5 x 10 ⁴	16	8

1- Solução de poli(óxido de etileno) em diclorometano contendo 0,5 e 14 % de polímero em massa.

Tabela 4: Volume das fases aquosa e orgânica do sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares de poli(óxido de etileno).

Massa Molar do PEO (g mol⁻¹)	Fase Aquosa (mL)	Fase Orgânica ¹ (mL)
300, 600, 1,5 x 10 ³ , 3,35 x 10 ³ , 1 x 10 ⁴ e 3,5 x 10 ⁴	8	16

1- Solução de poli(óxido de etileno) em clorobenzeno contendo 14 % de polímero em massa.

Os sistemas foram preparados em tubos de vidro de 25 mL com tampa. Após a adição de cada uma das fases, os sistemas eram agitados mecanicamente em um gerador de vórtice durante aproximadamente 1 min. Em seguida, eram deixados em repouso num banho termostaticado durante pelo menos uma semana (tempo de equilíbrio). Os coeficientes de partição foram determinados

para as temperaturas de 5 e 45 °C. As quantidades das fases usadas em cada tubo permitiam a retirada de alíquotas suficientes para uma ou duas medidas.

Foram tomados cuidados na padronização do modo de preparação e no tempo de equilíbrio dos sistemas bifásicos visto que tais variáveis podiam afetar os valores dos coeficientes de partição. Para isto, foram realizados testes comparando-se os valores dos coeficientes de partição para tempos de equilíbrio maiores do que uma semana, a saber, 10 e 20 dias, e, também, invertendo-se a ordem de dissolução do polímero (dissolvendo-o, primeiramente na água, e, acrescentando-se, em seguida, o solvente orgânico). Os testes realizados mostraram não haver desvios significativos na reprodutibilidade das medidas para as condições avaliadas.

Determinação da Fração Molar do PEO nas Fases Orgânica e Aquosa pelo Método da Pesagem

Decorrido o tempo de equilíbrio, a fase superior (aquosa) era extraída com uma pipeta automática até próximo da sua interface com a fase orgânica e acondicionada em um frasco de vidro. Uma alíquota desta fase era pesada e levada para estufa a 60 °C durante 24 h.

Foi verificado se não havia perdas de massa devido à degradação do polímero durante a evaporação do solvente. Para isto, alíquotas de soluções de polímero de concentrações conhecidas foram evaporadas nas condições das amostras e as massas de polímero recuperadas tiveram uma diferença em torno de 1% do valor esperado para todos os solventes usados.

A diferença da massa da alíquota com a massa residual de PEO, obtida após a secagem, fornecia a massa de água contida na alíquota. Foi considerado que a quantidade de solvente orgânico na fase aquosa não era significativa para todos os sistemas preparados.

Para a retirada da alíquota da fase orgânica, primeiramente, extraía-se cuidadosamente o restante da fase aquosa. Em seguida, introduzia-se a agulha metálica de uma seringa de vidro até o fundo do tubo e sugava-se uma alíquota da fase orgânica. A alíquota recolhida era transferida para um frasco de vidro, pesada e deixada durante 24 h em um banho de areia cuja temperatura encontrava-se ao redor de 60 °C. Uma região intermediária, próxima a interface, sempre permanecia, para evitar o risco de contaminação de uma fase com a outra.

A diferença da massa da alíquota com a massa residual de PEO, obtida após a secagem, fornecia a massa de solvente orgânico contida na alíquota. Foi considerado que a quantidade de água contida na fase orgânica não era significativa para todos os sistemas bifásicos preparados.

Determinação da Fração Molar de PEO nas Fases Orgânica e Aquosa pelo Método Espectrofotométrico

O método da pesagem não foi usado nas fases cuja secagem das alíquotas forneciam massas residuais de polímero inferiores a 1 mg. Um método quantitativo mais sensível para a determinação de PEO encontrado na literatura foi o desenvolvido por Childs³⁸ e confirmado por Sims e colaboradores³⁹. Este método, quatrocentas vezes mais sensível que a determinação por pesagem, foi

utilizado na quantificação de massas residuais de polímero entre $2,5 \times 10^{-3}$ e 1 mg. O método se baseia em medidas espectrofotométricas de um complexo formado em solução aquosa entre o PEO e $I_2 / I^- / Ba^{2+}$.

Foi verificado, inicialmente, se o método recuperava quantidades de PEO conhecidas obtidas pelo mesmo método de secagem que seria utilizado na sua determinação residual por pesagem. Os resultados obtidos tiveram uma diferença de $\pm 4\%$ do valor esperado.

A realização das análises espectrofotométricas para a quantificação do PEO nas fases cuja secagem das alíquotas forneciam massas residuais de polímero insuficientes para o uso do método da pesagem seguiu o procedimento abaixo, conforme descrito na literatura ³⁸.

Primeiramente, adicionou-se água nos frascos contendo as alíquotas de PEO secas. O volume de água adicionado devia ser adequado para produzir uma solução de PEO dentro da faixa analítica do método. Este volume era obtido acrescentando-se, primeiramente, o volume de água mínimo necessário para a análise, e, quando a concentração obtida estivesse acima da faixa analítica do método, faziam-se correções do volume de água adicionado a fim de se obter soluções mais diluídas e dentro da faixa analítica para as outras amostras.

Em seguida, eram separados 2 mL da solução em um outro frasco, ao qual eram adicionados 0,5 mL de uma solução ácida de bário (preparada pela dissolução de 5 g de $BaCl_2$ [Carlo Erba] em 100 mL de uma solução 1 mol L^{-1} de HCl) e 0,5 mL de uma solução de I_2 / I^- (preparada pela dissolução de 0,0810 g de iodo ressublimado [Rothly] e 0,1440 g de iodeto de potássio [Merck] em 100 mL de água desionizada). A solução resultante era agitada e imediatamente transferida para uma cubeta de quartzo Hellma de caminho óptico de 1 cm a qual era introduzida em um espectrofotômetro BECKMAN DU 640 B e a absorvância da solução medida a 535 nm. As soluções de bário e iodo, o compartimento da

cubeta no espectrofotômetro e a sala onde eram realizadas as análises foram mantidos a 18 °C para evitar a volatilização do iodo.

A concentração da amostra era obtida usando-se uma curva analítica para cada massa molar de PEO preparada a partir de soluções referência contendo 10 / 7,5 / 5,0 / 3,75 / 2,5 e 1,25 $\mu\text{g g}^{-1}$. A Figura 4 mostra curvas analíticas típicas para a quantificação de diferentes massas molares de PEO e a Tabela 5 os valores dos parâmetros das equações de ajuste e coeficientes de correlação para as respectivas curvas.

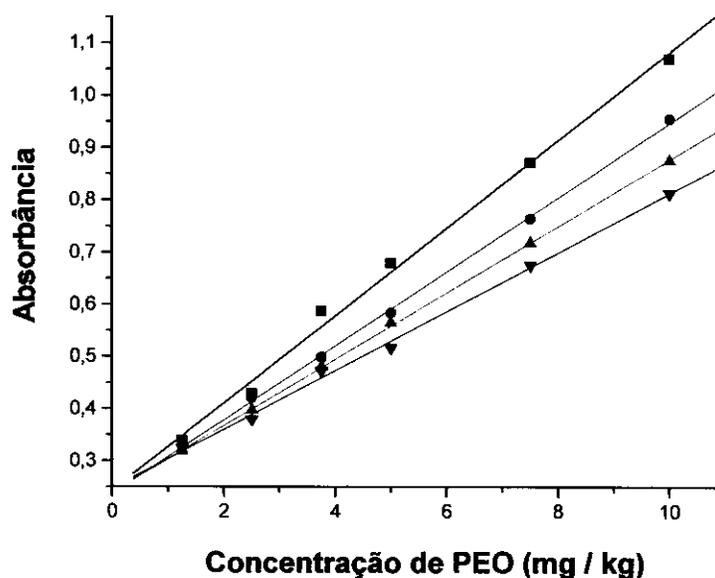


FIGURA 4: Curvas analíticas típicas para a quantificação de diferentes massas molares de PEO: ■ PEO $1,5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, ● PEO $3,35 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$, ▲ PEO $1 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, ▼ PEO $3,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$.

Tabela 5: Valores dos parâmetros das equações de ajuste e coeficientes de correlação para as curvas analíticas apresentadas na Figura 4. (n = 6)

Massa Molar do PEO (g mol ⁻¹)	Parâmetros de correlação para a equação: Absorbância = A + B * Concentração		Coeficiente de Correlação
	A	B	
1,5 x 10 ³	0,24 ± 0,02	0,084 ± 0,003	0,997
3,35 x 10 ³	0,237 ± 0,006	0,071 ± 0,001	0,999
1 x 10 ⁴	0,240 ± 0,003	0,0637 ± 0,0004	0,999
3,5 x 10 ⁴	0,248 ± 0,009	0,056 ± 0,002	0,998

3.2.2 Determinação dos Coeficientes de Partição do PVP

Preparação dos Sistemas Bifásicos

Este estudo foi realizado para o de PVP de massa molar 1 x 10⁴ e 5,5 x 10⁴ g mol⁻¹ nos sistemas água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno. Os sistemas foram preparados pela mistura do solvente orgânico e uma solução aquosa de PVP. As medidas foram realizadas a 25 °C.

Foram tomados cuidados na padronização do modo de preparação e no tempo de equilíbrio dos sistemas bifásicos visto que tais variáveis podiam afetar os valores dos coeficientes de partição. Os testes realizados mostraram não haver desvios significativos na reprodutibilidade das medidas para tempos de equilíbrio maiores do que uma semana ou pela inversão na ordem de dissolução

do polímero na preparação dos sistemas bifásicos, isto é, dissolvendo-o, primeiramente no solvente orgânico, e, acrescentando-se, em seguida, a água.

A Tabela 6 mostra os volumes das fases aquosa e orgânica usados na preparação dos sistemas bifásicos para a determinação dos coeficientes de partição do PVP.

Tabela 6: Volume das fases aquosa e orgânica em cada um dos sistemas bifásicos preparados para a determinação dos coeficientes de partição do PVP 1×10^4 e $5,5 \times 10^4$ g mol⁻¹.

Sistema Bifásico	Fase Aquosa ¹ (mL)	Fase Orgânica (mL)
Água / clorofórmio	6	14
Água / diclorometano	6	14
Água / clorobenzeno	4	17

1- Solução aquosa de poli(N-vinil-2-pirrolidona) com 5, 10, 15 e 28 % de polímero em massa.

Como nos sistemas bifásicos contendo PEO, pretende-se avaliar o efeito das interações polímero - polímero na variação da energia de Gibbs de transferência partindo-se de diferentes concentrações iniciais de PVP na fase aquosa, a saber, 5, 10, 15 e 28 % m / m. A concentração de polímero em um sistema bifásico foi padronizada como a sua concentração inicial na fase aquosa.

Determinação da Fração Molar do PVP nas Fases Orgânica e Aquosa pelos Métodos da Pesagem e Espectrofotométrico

As amostras referentes aos primeiros testes para a determinação da fração molar do PVP na fase orgânica tinham quantidades de polímero abaixo do limite pelo qual poderiam ser quantificadas pelo método da pesagem. O método da pesagem não foi usado nas fases cuja secagem das alíquotas forneciam massas residuais de polímero inferiores a 1 mg.

Deste modo, foi implementado o método espectrofotométrico para a determinação de PVP descrito por Levy e Fergus⁴⁰. A fração molar do PVP na fase aquosa foi determinada por pesagem seguindo o mesmo procedimento usado para o PEO.

O princípio do método espectrofotométrico baseia-se na reação do PVP com o complexo I_2 / I^- . A reação ocasiona uma considerável intensificação da cor deste complexo que permite determinar pequenas quantidades de PVP em solução aquosa. A faixa analítica deste método encontra-se entre 5 e 35 mg kg⁻¹.

Foi verificado, inicialmente, se o método recuperava quantidades de PVP conhecidas obtidas pelo mesmo método de secagem que seria utilizado na sua determinação residual. Para isto, foram preparadas soluções de concentrações conhecidas de PVP em todos os solventes utilizados na preparação dos sistemas bifásicos. Foram retiradas e pesadas alíquotas destas soluções e, logo em seguida, levadas para estufa a 60 °C durante 24 h. Os resultados obtidos tiveram uma diferença de $\pm 4\%$ do valor esperado.

Do mesmo modo que na determinação por pesagem na quantificação de PEO, foram retiradas alíquotas das fases aquosa e orgânica, que eram, posteriormente, pesadas e secas nas mesmas condições. Para a quantificação

espectrofotométrica do PVP residual após a secagem, adicionou-se uma quantidade suficiente de água nos frascos para formar uma solução aquosa dentro da faixa analítica do método. A evaporação das fases era necessária para a eliminação de todo solvente orgânico presente.

Em seguida, separou-se 1 mL da solução em um outro frasco, ao qual eram adicionados 200 μL de uma solução do complexo I_2 / I^- (preparada pela dissolução de 0,0810 g de iodo ressublimado [Rothly] e 0,1440 g de iodeto de potássio [Merck] em 100 mL de água desionizada). A solução resultante era agitada e imediatamente transferida para uma cubeta de quartzo Hellma de caminho óptico de 1 cm a qual era introduzida em um espectrofotômetro BECKMAN DU 640 B e a absorbância da solução medida a 500 nm. A solução do complexo I_2 / I^- , o compartimento da cubeta no espectrofotômetro e a sala onde se realizavam as análises foram mantidos a 18°C para evitar a volatilização do iodo.

A concentração da amostra era obtida usando-se uma curva analítica para cada massa molar de PVP preparada a partir de soluções referência contendo 5, 10, 15, 20, 27,5 e 35 $\mu\text{g g}^{-1}$. A Figura 5 mostra curvas analíticas típicas para a quantificação de PVP de massas molares 1×10^4 e $5,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ e a Tabela 7 os valores dos parâmetros das equações de ajuste e coeficientes de correlação para estas curvas.

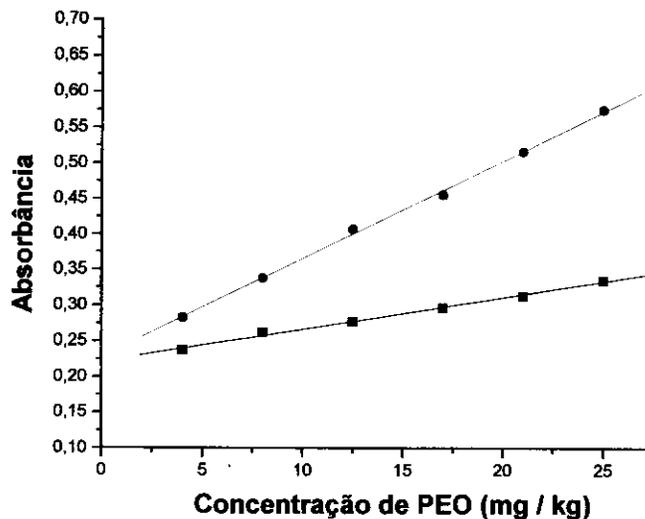


FIGURA 5: Curvas analíticas típicas para a quantificação de diferentes massas molares de PVP: ● PVP $5,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ e ■ PVP $1 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$.

Tabela 7: Valores dos parâmetros das equações de ajuste e coeficientes de correlação para as curvas analíticas apresentadas na Figura 5. (n = 6)

Massa Molar do PVP (g mol ⁻¹)	Parâmetros de correlação para a equação: Absorbância = A + B * Concentração		Coeficiente de Correlação
	A	B	
1×10^4	$0,222 \pm 0,003$	$0,0045 \pm 0,0004$	0,997
$5,5 \times 10^4$	$0,229 \pm 0,004$	$0,0137 \pm 0,0003$	0,999

3.2.3 Determinação do Coeficiente de Partição da Poliacrilamida

Para a determinação dos coeficientes de partição da poliacrilamida foram preparados sistemas bifásicos contendo 10 mL de uma solução aquosa 56% m / m de poliacrilamida $1,5 \text{ kg mol}^{-1}$ e 10 mL de diclorometano. As medidas foram realizadas a 25°C e foi utilizado o método da pesagem. O procedimento para a retirada das alíquotas de cada fase, sua secagem e pesagem foi o mesmo usado nos sistemas bifásicos contendo PEO. Não foi possível a determinação residual de poliacrilamida na fase orgânica pelo método da pesagem para sistemas preparados a partir de soluções mais diluídas de poliacrilamida.

3.2.4 Determinação da Entalpia de Transferência do PEO

Instrumentação

As medidas da entalpia de transferência foram realizadas em um calorímetro de titulação isotérmica VP - ITC MicroCal Inc. (Northampton, Massachusetts, USA). A Figura 6 mostra o Módulo VP – ITC juntamente com um desenho de sua vista frontal e o computador responsável pelo seu controle operacional.

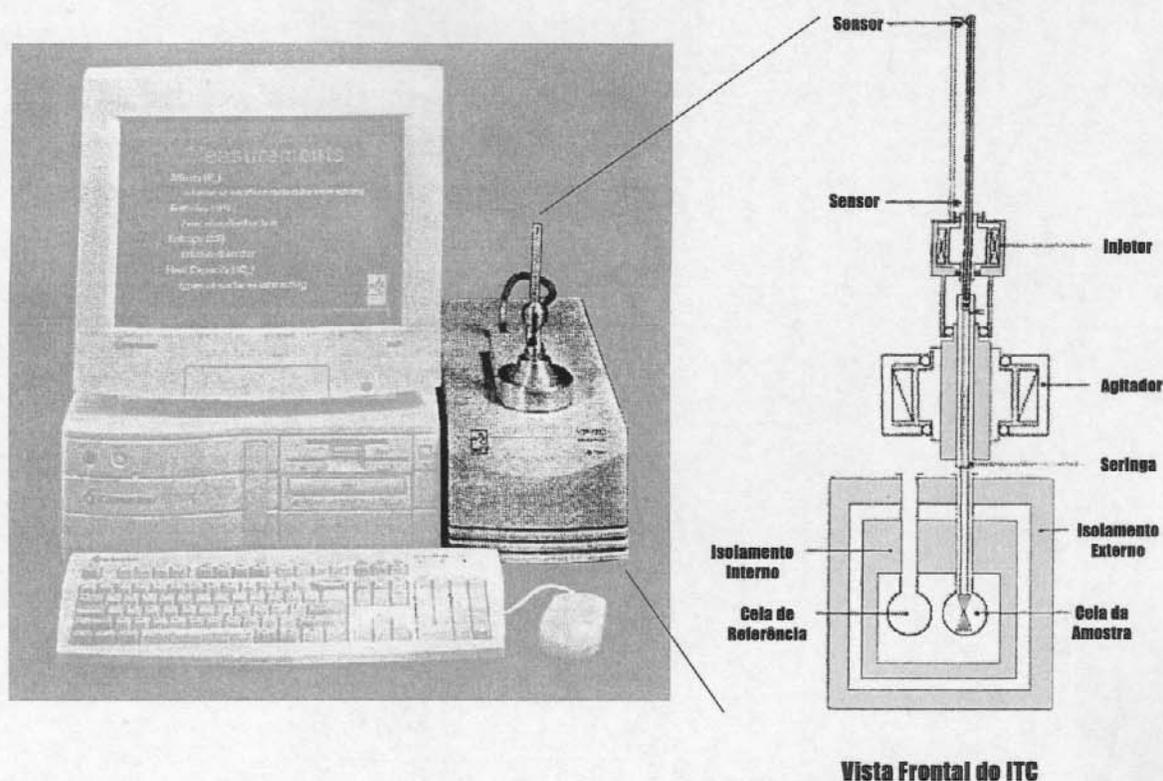


Figura 6: Calorímetro de titulação isotérmica VP - ITC MicroCal.

O VP - ITC mede diretamente o calor liberado ou absorvido em amostras líquidas como resultado da mistura de duas quantidades conhecidas de reagentes. Ele é composto por um par de celas idênticas (Hastelloy® Alloy C 276, 1,4 mL) com o formato de moeda, com longos e estreitos tubos de acesso através dos quais referência e amostra são introduzidas e retiradas com o auxílio de seringas com agulha longa. Uma seringa que gira em torno do seu próprio eixo injeta e subseqüentemente mistura os reagentes na cela da amostra. A mistura dos reagentes ocorre devido ao formato helicoidal da extremidade da seringa⁴¹. A Figura 7 mostra a seringa e os detalhes da sua extremidade responsável pela mistura dos reagentes.

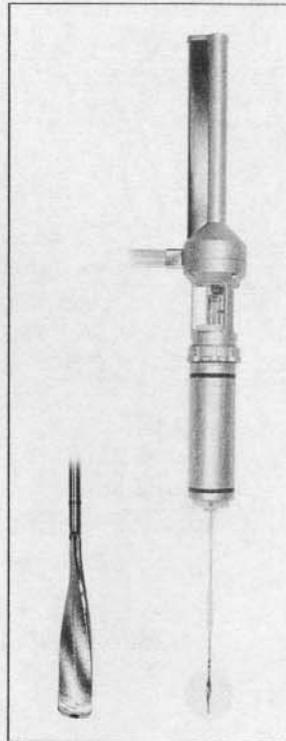


Figura 7: Seringa do calorímetro de titulação isotérmica VP - ITC MicroCal. No destaque: detalhe do formato helicoidal da extremidade da seringa que fica em contato com a amostra e é responsável pela mistura dos reagentes.

Durante um experimento, um circuito de auto compensação mantém nula a diferença de temperatura entre a cela da referência e a cela da amostra (calorímetro de compensação de calor). Na ausência de reação, a energia de compensação é constante. Este valor constitui a linha de base. Uma injeção que resulta na liberação de calor no interior da cela da amostra irá diminuir temporariamente a energia de compensação aplicada na cela da referência. O oposto é verdadeiro para reações endotérmicas. A integração da diferença da energia aplicada em relação ao tempo de duração do pico fornece o calor decorrente da reação. O calor liberado ou absorvido é proporcional à quantidade de reagente injetado ⁴².

A velocidade de rotação da seringa pode ser escolhida pelo usuário e varia entre 260 e 550 rpm. A faixa de temperatura de operação está entre 2 e 80 °C⁴¹. No sistema VP – ITC, o usuário determina os parâmetros experimentais: temperatura, agitação, número e volume das alíquotas de reagente injetadas, intervalo entre as adições, velocidade de injeção e a sensibilidade de detecção. Um computador controla a execução do experimento de acordo com os dados fornecidos.

Calibração do Calorímetro de Titulação Isotérmica

Calorímetros são normalmente calibrados com aquecedores elétricos (resistências), contudo, os valores obtidos da calibração podem não ser sempre representativos do processo químico ou biológico investigado. Deste modo, a calibração elétrica precisa ser verificada com processos padronizados de calibração química⁴³. A calibração química usada no VP – ITC foi realizada pela medida da entalpia de diluição de uma solução aquosa contendo 1 % em massa de propan-1-ol (grau HPLC 99,8 % de pureza). Os resultados obtidos concordaram com o valor de referência apresentado na literatura^{43, 44}, com desvio menor do que 2%.

Metodologia das Medidas da Entalpia de Transferência

Foram determinadas as entalpias de transferência do PEO 600 e 1×10^4 g mol⁻¹ a 25 °C nos sistemas bifásicos água / clorofórmio e água / diclorometano.

Para verificar o efeito das interações polímero - polímero na entalpia de transferência, e relacioná-lo com os efeitos observados na energia livre, foram medidos sistemas bifásicos contendo diferentes quantidades de PEO, a saber, 0,5 e 14% m / m. A concentração de polímero em um sistema bifásico foi padronizada como a sua concentração inicial na fase orgânica. A preparação dos sistemas bifásicos para os experimentos de calorimetria seguiu o mesmo procedimento usado na preparação dos sistemas para a medida dos coeficientes de partição.

A estratégia usada nas medidas da entalpia de transferência do PEO foi injetar, em um sistema bifásico em equilíbrio na cela da amostra formado por volumes conhecidos das fases aquosa e orgânica, alíquotas da fase aquosa contendo uma quantidade extra de polímero. Isto é, na qual, após sua separação da fase orgânica, foi dissolvida uma quantidade de polímero além daquela resultante da partição do polímero presente no sistema depois de decorrido o tempo de equilíbrio. Para os sistemas estudados neste trabalho foram preparadas soluções de 2 a 10% m / v de polímero na fase aquosa introduzida na seringa.

O experimento foi planejado de forma que a maior quantidade possível do polímero extra, contido nas alíquotas adicionadas, fosse transferido para o conteúdo da cela calorimétrica, a fim de maximizar o calor medido, e melhorar a qualidade da medida. Para isto, a dissolução do polímero extra foi feita na fase na qual sua partição é desfavorável. Desta maneira, após a adição das alíquotas, o polímero extra particionava-se preferencialmente, e, em alguns casos, quantitativamente, para a fase presente na cela da amostra em contato com a seringa. A Figura 8 mostra um esquema de uma seringa adicionando uma alíquota da fase com excesso de PEO no sistema bifásico presente na cela calorimétrica.

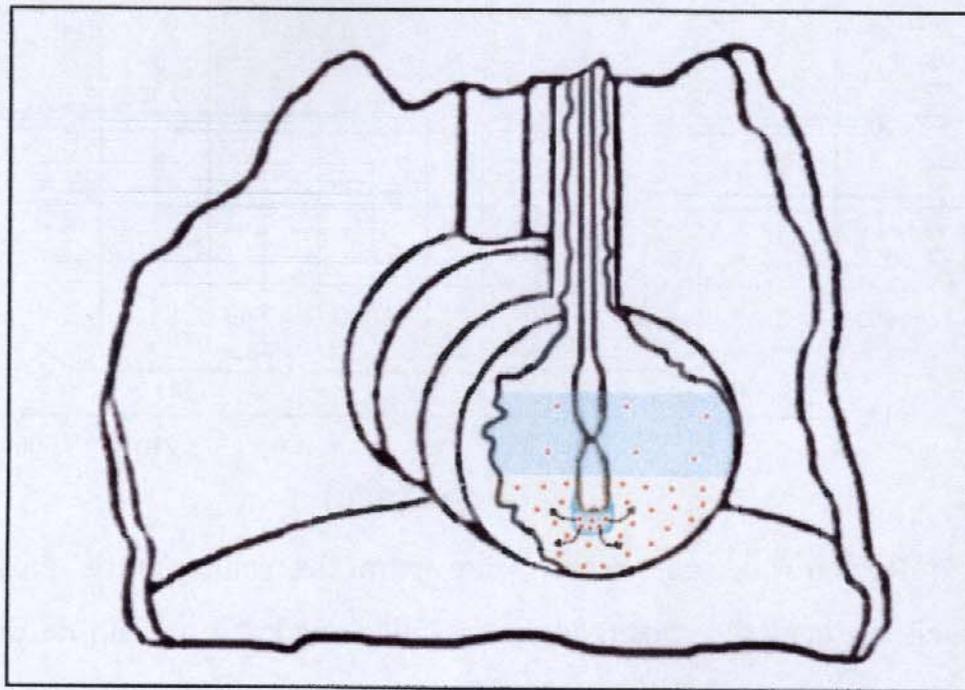


Figura 8: Injeção de uma alíquota da fase aquosa com excesso de PEO no sistema bifásico contido na cela calorimétrica.

Após as adições (3 a 15 μL), o calorímetro registrava picos cujas áreas eram proporcionais aos calores relativos a transferência de polímero das alíquotas adicionadas para a fase presente na cela da amostra em contato com a seringa. Um registro típico de um experimento para determinação da entalpia de transferência é mostrado pela Figura 9.

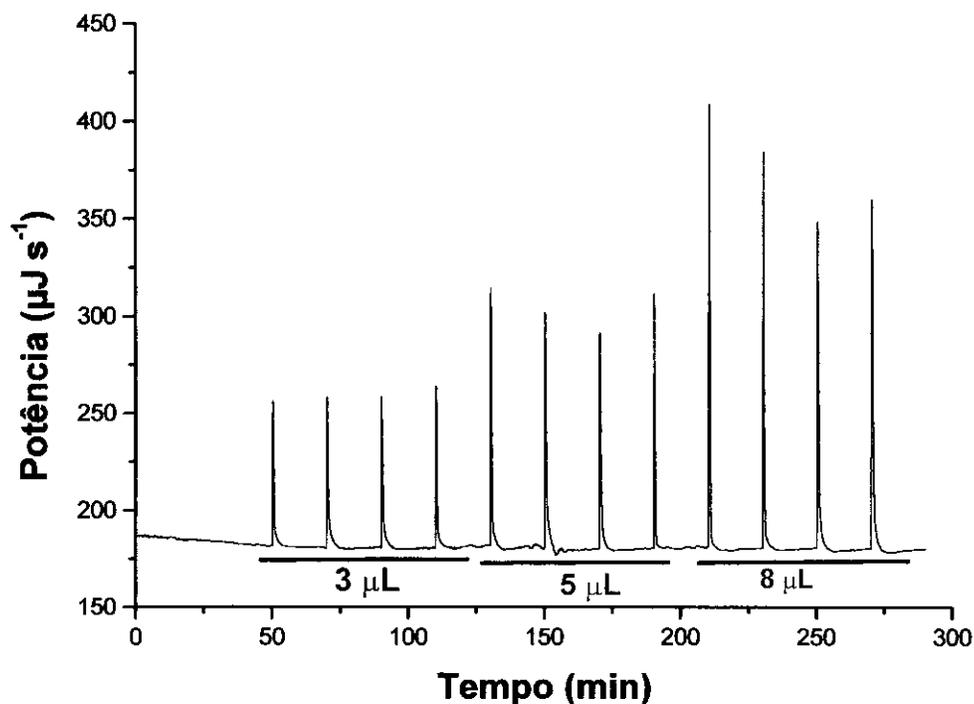


Figura 9: Registro de um experimento para determinação da entalpia de transferência no qual são mostrados picos relacionados a injeção de diferentes volumes da fase na qual foi dissolvido polímero no sistema presente na cela calorimétrica.

A quantidade de polímero transferida para o sistema contido na cela calorimétrica foi calculada a partir dos valores da concentração de polímero extra na fase contida na seringa, do volume das alíquotas injetadas, da quantidade da fase em contato com a seringa no interior da cela calorimétrica e do coeficiente de partição do polímero no sistema estudado. O valor da variação da entalpia de transferência de cada polímero nos sistemas estudados foram obtidos pela divisão do calor do processo de transferência pelo número de moles de polímero transferido em cada injeção. Sendo que este último foi calculado pela divisão da massa de polímero transferida pelo mol de uma unidade EO ($44,053 \text{ g mol}^{-1}$).

A variação da entalpia de transferência do PEO 3350 no sistema água / clorofórmio foi medida usando-se o procedimento da titulação calorimétrica e os valores médios obtidos em cada seqüência de experimentos foram reproduzíveis e comparáveis, dentro da incerteza da medida de cada método, com o determinado por Spitzer e colaboradores ³⁴ pela técnica da calorimetria de solução.

Preparação das Titulações Calorimétricas

A preparação das titulações calorimétricas tinha o seguinte procedimento: a fase na qual era dissolvido polímero era introduzida na seringa do calorímetro com o auxílio de uma seringa descartável. Em seguida, o conteúdo da seringa era purgado três vezes para a eliminação de bolhas. Para as medidas da entalpia de transferência do PEO foram adicionados na cela calorimétrica 500 μ L da fase aquosa e 500 μ L da fase orgânica. Este volume de fase orgânica era suficiente para cobrir a extremidade injetora da seringa durante o experimento de modo que as adições ocorriam no interior desta fase.

A velocidade da agitação, o volume das alíquotas injetadas e a velocidade de injeção foram otimizados para cada sistema estudado. Todos os experimentos foram realizados com a maior sensibilidade do equipamento, uma vez que seus limites de detecção eram mais adequados aos calores decorrentes dos processos de transferência para as condições usadas nas medidas. Entre cada experimento, a seringa e a cela calorimétrica eram esvaziadas e lavadas com água desionizada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS

4.1- Valores dos Coeficientes de Partição do PEO

A seguir, são apresentados os valores dos coeficientes de partição de cada sistema, separadamente, e comentários a respeito da sua variação com a temperatura e concentração de polímero.

4.1.1 Sistema Água / Clorofórmio

A Tabela 8 apresenta os valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares de PEO. Fornece, também, informações a respeito do método usado na quantificação do PEO na fase com menor quantidade deste polímero e o número de sistemas bifásicos analisados.

Tabela 8: Valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>		<i>Coeficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>	
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 300 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 % *	0,50 ± 0,01	Pesagem	3
		2 % *	0,54 ± 0,01	Pesagem	3
		7 % *	0,59 ± 0,01	Pesagem	3
		14 %	0,85 ± 0,02	Pesagem	6

Tabela 8 (continuação): Valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>		<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero</i> ¹	<i>Coeficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K</i> ²	<i>Número de amostras</i>
PEO 300 (g mol ⁻¹)	25 °C	0,5 % ³	0,73 ± 0,01	Pesagem	3
		2 % ³	0,76 ± 0,02	Pesagem	3
		7 % ³	0,96 ± 0,03	Pesagem	3
		14 % ³	1,04 ± 0,01	Pesagem	3
	45 °C	0,5 % ³	1,11 ± 0,03	Pesagem	3
		2 % ³	1,16 ± 0,04	Pesagem	3
		7 % ³	1,21 ± 0,03	Pesagem	3
		14 %	1,41 ± 0,01	Pesagem	5
PEO 600 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	3,5 ± 0,2	Pesagem	3
		14 %	3,6 ± 0,1	Pesagem	8
	25 °C	0,5 %	6,8 ± 0,2	Pesagem	3
		14 %	4,4 ± 0,1	Pesagem	8
	45 °C	0,5 %	12,2 ± 0,3	Pesagem	3
		14 %	7,1 ± 0,1	Pesagem	9

Tabela 8 (continuação): Valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			<i>Coeficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 1500 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	N. D.	-----	--
		14 %	32 ± 3	Pesagem	6
	25 °C	0,5 %	900	Espectrofotométrico	1
		14 %	41 ± 7	Pesagem	4
	45 °C	0,5 %	2040 ± 50	Espectrofotométrico	2
		14 %	250 ± 10	Pesagem	10
PEO 3350 (g mol ⁻¹)	5 °C	14 %	700 ± 300	Pesagem	6
	25 °C	0,5 %	370 ± 90	Pesagem	3
		2 % ³	800 ± 200	Pesagem	3
		7 % ³	2700 ± 200	Espectrofotométrico	3
		14 %	2400 ± 400	Pesagem	3
	45 °C	14 %	3100 ± 100	Pesagem	4

Tabela 8 (continuação): Valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorofórmio para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>		<i>Coeficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>	
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 1×10^4 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	10000 ± 5000	Espectrofotométrico	3
		14 %	2100 ± 900	Espectrofotométrico	6
	25 °C	0,5 %	N. D.	-----	--
		14 %	2800 ± 90	Pesagem	2
	45 °C	0,5 %	11000	Espectrofotométrico	1
		14 %	13000 ± 1000	Espectrofotométrico	3
PEO $3,5 \times 10^4$ (g mol ⁻¹)	5 °C	14 %	2800 ± 900	Pesagem	4
	25 °C	0,5 % ³	500 ± 100	Pesagem	3
		2 % ³	900 ± 200	Pesagem	3
		7 % ³	2800 ± 400	Espectrofotométrico	3
	45 °C	14 %	12000 ± 6000	Espectrofotométrico	3

1- Concentração inicial de polímero na fase orgânica.

2- Método para a quantificação de PEO na fase com menor quantidade deste polímero.

3- Medidas realizadas pela aluna de iniciação científica Juliana da Silva Bernardes.

N. D.- Valores não determinados.

Vale ressaltar que a quantificação do PEO em certas fases foi realizada, quando possível, pelos métodos espectrofotométrico e da pesagem e os resultados foram concordantes. Nestes casos somente foi indicado na Tabela 8 o método espectrofotométrico por ser o mais sensível.

As maiores variações dos coeficientes de partição com a temperatura ocorreram nos sistemas contendo PEO $1,5 \times 10^3$ e 1×10^4 g mol⁻¹. Quanto à concentração, a maior variação ocorreu no sistema contendo PEO 1500, tanto a 25 quanto a 45 °C, seguido dos sistemas contendo PEO 3350, 1×10^4 e $3,5 \times 10^4$.

Não foi verificada uniformidade na variação dos coeficientes de partição com a concentração de polímero no sistema, isto é, enquanto nos sistemas contendo PEO 600 e 1500 (25 e 45 °C) e 1×10^4 (5°C) o aumento da concentração de polímero causou a diminuição dos valores dos coeficientes de partição do PEO, nos sistemas contendo PEO 300 (5, 25 e 45 °C), 3350 e $3,5 \times 10^4$ (25 °C) verificou-se o efeito inverso.

Um ponto interessante a ser ressaltado é a correspondência das variações dos coeficientes de partição dos sistemas contendo PEO 600 e 1×10^4 g mol⁻¹ com as variações dos valores das suas entalpias de transferência, apresentadas na Tabela 11, causadas pelas mudanças na temperatura e concentração de polímero no sistema.

Neste aspecto, foram verificados aumentos de K com a elevação da temperatura tanto nos coeficientes de partição do PEO 600 (0,5 e 14 %) quanto nos valores das entalpias de transferência correspondentes. Ademais, do mesmo modo que os coeficientes de partição do PEO 600 a 25 °C diminuíram com o aumento da concentração de polímero no sistema, e, a 5 °C, mantiveram-se constantes, os valores das entalpias de transferência seguiram as mesmas tendências com a variação da concentração. As mesmas relações puderam ser estabelecidas para o sistema contendo PEO $1,0 \times 10^4$ g mol⁻¹.

4.1.2 Sistema Água / Diclorometano

A Tabela 9 apresenta os valores dos coeficientes de partição no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares de PEO. Fornece, também, informações a respeito do método usado na quantificação do PEO na fase com menor quantidade deste polímero e o número de sistemas bifásicos analisados.

Tabela 9: Valores dos coeficientes de partição no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			<i>Coefficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 200 (g mol ⁻¹)	25 °C	14 % ⁴	0,25 ± 0,06	Pesagem	3
PEO 300 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 % ³	0,08 ± 0,01	Pesagem	3
		2 % ³	0,14 ± 0,01	Pesagem	3
		7 % ³	0,21 ± 0,03	Pesagem	3
		14 %	0,38 ± 0,02	Pesagem	4
PEO 300 (g mol ⁻¹)	25 °C	0,5 % ³	0,28 ± 0,04	Pesagem	3
		2 % ³	0,39 ± 0,03	Pesagem	3
		7 % ³	0,46 ± 0,03	Pesagem	3
		14 % ³	0,63 ± 0,02	Pesagem	3

Tabela 9 (continuação): Valores dos coeficientes de partição no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			<i>Coefficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 400 (g mol ⁻¹)	25 °C	14 % ⁴	1,14 ± 0,03	Pesagem	3
PEO 600 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	0,47 ± 0,01	Pesagem	3
		2 %	0,46 ± 0,03	Pesagem	3
		14 %	1,7 ± 0,1	Pesagem	4
	25 °C	0,5 %	1,9 ± 0,1	Pesagem	3
		2 %	1,99 ± 0,02	Pesagem	3
		14 % ³	2,46 ± 0,01	Pesagem	3
	PEO 1,0 (kg mol ⁻¹)	25 °C	14 % ⁴	9,3 ± 0,6	Pesagem
PEO 1,5 (kg mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	29 ± 4	Pesagem	3
		2 %	25 ± 1	Pesagem	3
		14 %	18 ± 1	Pesagem	4
	25 °C	14 % ⁴	43 ± 9	Pesagem	3
PEO 3,35 x 10 ³ (g mol ⁻¹)	5 °C	14 %	130 ± 10	Pesagem	4
	25 °C	0,5 %	3400 ± 700	Espectrofotométrico	4
		14 %	175 ± 9	Pesagem	3

Tabela 9 (continuação): Valores dos coeficientes de partição no sistema água / diclorometano para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			<i>Coefficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 1 x 10 ⁴ (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	5000 ± 2000	Espectrofotométrico	4
		2 %	6000 ± 4000	Espectrofotométrico	4
		14 %	980 ± 50	Pesagem	4
	25 °C	0,5 %	1000 ± 400	Espectrofotométrico	3
		14 %	3200 ± 800	Pesagem	3
	PEO 3,5 x 10 ⁴ (g mol ⁻¹)	5 °C	14 %	2400 ± 100	Pesagem
25 °C		14 %	4000	Pesagem	1

1- Concentração inicial de polímero na fase orgânica.

2- Método para a quantificação de PEO na fase com menor quantidade deste polímero.

3- Medidas realizadas pela aluna de iniciação científica Juliana da Silva Bernardes.

4- Referência [³⁴].

As maiores variações dos coeficientes de partição com a temperatura no sistema água / diclorometano coincidiram com aquelas verificadas para o sistema água / clorofórmio, a saber, nos sistemas contendo PEO 1500 e 1,0 x 10⁴ g mol⁻¹.

Contudo, quanto a concentração, a maior variação foi verificada no sistema contendo PEO $3,35 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ (25 °C). Comparado ao sistema água / clorofórmio, o sistema água / diclorometano apresentou uma maior variação dos coeficientes de partição com a concentração em um sistema contendo PEO com maior massa molar.

No sistema água / diclorometano as variações dos coeficientes de partição com a concentração de polímero também não foram uniformes. Deste modo, enquanto nos sistemas contendo PEO $1,5 \times 10^3$ (5 °C), $3,35 \times 10^3$ (25 °C) e $1,0 \times 10^4$ (5 °C) o aumento da concentração de polímero causou a diminuição dos valores dos coeficientes de partição do PEO, nos sistemas contendo PEO $3,0 \times 10^2$ e $6,0 \times 10^2$ (5 e 25 °C) e $1,0 \times 10^4$ (25 °C) verificou-se o efeito inverso.

Também foi possível relacionar as variações dos coeficientes de partição do sistema água / diclorometano contendo PEO 600 e $1,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ com as variações verificadas nos valores das suas entalpias de transferência, apresentadas na Tabela 11, causadas pelas mudanças na temperatura e concentração de polímero no sistema.

Deste modo, foram verificados aumentos com a elevação da temperatura tanto nos coeficientes de partição do PEO 600 (0,5 e 14 %) e PEO $1,0 \times 10^4$ (14 %) quanto nos valores das entalpias de transferência correspondentes. Houve, inclusive, correspondência no comportamento do sistema PEO $1,0 \times 10^4$ (0,5%), que apresentou comportamento inverso ao verificado para os demais. Isto é, no qual a elevação da temperatura causou tanto a diminuição do seu coeficiente de partição quanto da sua entalpia de transferência. As mesmas relações puderam ser estabelecidas para a variação dos coeficientes de partição com a concentração de polímero no sistema.

4.1.3 Sistema Água / Clorobenzeno

A Tabela 10 apresenta os valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares de PEO. Fornece, também, informações a respeito do método usado na quantificação do PEO na fase com menor quantidade deste polímero e o número de sistemas bifásicos analisados.

Tabela 10: Valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			<i>Coefficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 300 (g mol ⁻¹)	25 °C ³	14 %	0,03 ± 0,01	Pesagem	3
	45 °C		0,017 ± 0,002	Pesagem	4
PEO 1 x 10 ⁴ (g mol ⁻¹)	5 °C	14 %	0,0003 ± 0,0002	Espectrofotométrico	3
	25 °C ³		0,01 ± 0,01	Pesagem	3
	45 °C		0,008 ± 0,001	Pesagem	3
PEO 3350 (g mol ⁻¹)	45 °C	14 %	0,0013	Espectrofotométrico	1

Tabela 10 (continuação): Valores dos coeficientes de partição no sistema água / clorobenzeno para diferentes massas molares de PEO.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			<i>Coefficiente de partição (K)</i>	<i>Método para medida do K²</i>	<i>Número de amostras</i>
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero¹</i>					
PEO 1 x 10 ⁴ (g mol ⁻¹)	45 °C	14 %	0,0006	Espectrofotométrico	1
PEO 3,5 x 10 ⁴ (g mol ⁻¹)	25 °C ³	14 %	0,05 ± 0,04	Pesagem	3

1- Concentração inicial de polímero na fase orgânica.

2- Método para a quantificação de PEO na fase com menor quantidade deste polímero.

3- Referência [³⁴].

Os valores dos coeficientes de partição do PEO no sistema água / clorobenzeno mostram sua partição preferencial para a fase aquosa, apesar da sua significativa solubilidade em clorobenzeno (aproximadamente 33 % m / m)³⁴, em todas as temperaturas avaliadas.

Praticamente, não há variação dos valores dos coeficientes de partição deste sistema com a massa molar ou com a temperatura. Não foi avaliado o efeito da concentração de polímero nos coeficientes de partição deste sistema.

4.2- Valores das Variações de Entalpias de Transferência do PEO

A Tabela 11 apresenta os valores das variações de entalpia de transferência do PEO nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano para diferentes temperaturas e concentrações de polímero.

Tabela 11: Valores das variações de entalpia de transferência do PEO nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano. (n > 7)

<i>Características do Sistema Bifásico</i>			$\Delta_r H$ (kJ (mol EO) ⁻¹) ²	
<i>Polímero Presente, Temperatura e Concentração de polímero</i> ¹			<i>Água / Clorofórmio</i>	<i>Água / Diclorometano</i>
PEO 600 (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	0,5 ± 0,1	0,70 ± 0,04
		14 %	0,5 ± 0,1	0,8 ± 0,1
	25 °C	0,5 %	1,7 ± 0,1	2,1 ± 0,1
		14 %	1,1 ± 0,2	2,4 ± 0,2
PEO 1 x 10 ⁴ (g mol ⁻¹)	5 °C	0,5 %	4,2 ± 0,3	2,56 ± 0,04
		14 %	2,4 ± 0,2	2,4 ± 0,1
	25 °C	0,5 %	2,5 ± 0,3	2,1 ± 0,2
		14 %	2,7 ± 0,1	3,5 ± 0,2

1- Concentração inicial de polímero na fase orgânica.

2- O valor da variação da entalpia de transferência de cada polímero nos sistemas estudados foram obtidos pela divisão do calor do processo de transferência pelo número de moles de polímero transferido em cada injeção. Sendo que este último

foi calculado pela divisão da massa de polímero transferida pelo mol de uma unidade EO ($44,053 \text{ g mol}^{-1}$).

Pode-se verificar pela Tabela 11 que os valores das variações de entalpia de transferência do PEO 600 no sistema água / diclorometano (5 e 25 °C) são maiores do que os constatados no sistema água / clorofórmio, independentemente da concentração de polímero. Importa destacar, que a relação inversa foi verificada em relação aos valores dos coeficientes de partição entre estes dois sistemas.

Já para os sistemas contendo PEO 1×10^4 , a diferença entre os valores das entalpias de transferência dos sistemas água / diclorometano e água / clorofórmio variaram com a concentração de polímero e temperatura do sistema. Para os sistemas contendo a menor concentração de polímero, os valores das variações de entalpia de transferência do sistema água / diclorometano foram menores do que os constatados para o sistema água / clorofórmio, tanto a 5 quanto a 25 °C. Para aqueles contendo a maior concentração de polímero, o valor da variação da entalpia de transferência permaneceu constante a 5 °C e foi maior no sistema água / diclorometano a 25 °C.

O efeito da variação da temperatura nos valores das variações de entalpia de transferência foi maior nos sistemas contendo PEO 600, em ambos sistemas bifásicos. Enquanto o efeito da variação da concentração de polímero foi maior nos sistemas contendo o PEO de maior massa molar, embora uma variação significativa pode ser verificada no sistema água / clorofórmio contendo PEO 600 (25 °C). Deve-se ressaltar que as variações das entalpias de transferência com a temperatura e concentração de polímero seguiram as mesmas tendências constatadas para as variações dos coeficientes de partição.

4.3- Valores dos Coeficientes de Partição do PVP

A Tabela 12 apresenta os valores dos coeficientes de partição do PVP 1×10^4 e $5,5 \times 10^4$ g mol⁻¹ em diferentes sistemas bifásicos a 25 °C.

Tabela 12: Valores dos coeficientes de partição do PVP em diferentes sistemas bifásicos a 25 °C.

<i>Características do Sistema Bifásico</i>		<i>Sistema Bifásico</i>		
		Água / Clorofórmio	Água / Diclorometano	Água / Clorobenzeno
<i>Polímero Presente e sua Concentração</i> ¹	1 %	$4 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-4}$
	3 %	$1,2 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4}$	N. D.	N. D.
	5 %	$8 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	$1,00 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$
	10 %	$7 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-5}$
	15 %	$2,3 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-5}$	$8,3 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$	$4,5 \times 10^{-4} \pm 9 \times 10^{-5}$
	28 %	$6,0 \times 10^{-4} \pm 8 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-5} \pm 6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$
<i>Polímero Presente e sua Concentração</i> ¹	1 %	$4 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3} \pm 8 \times 10^{-4}$
	5 %	N. D.	N. D.	$3 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$
	10 %	$5 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4} \pm 2 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$
	28 %	$2 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4} \pm 3 \times 10^{-5}$	$4 \times 10^{-5} \pm 1 \times 10^{-5}$

1- Concentração inicial de polímero na fase aquosa.

N. D.- Valores não determinados.

Diferentemente do PEO, os coeficientes de partição do PVP no sistema água / clorobenzeno apresentaram a mesma ordem de grandeza dos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano. Comparando-se os valores dos coeficientes de partição do PVP nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano com aqueles encontrados para o PEO, em condições similares, verifica-se, que, enquanto este último particiona-se preferencialmente para a fase orgânica, o PVP particiona-se preferencialmente para a fase aquosa. A divisão dos valores médios dos coeficientes de partição do PEO $1,0 \times 10^4$ g mol⁻¹ pelo PVP de mesma massa molar mostram que estas diferentes tendências chegam à ordem de 10^7 .

Nos três sistemas bifásicos contendo PVP $1,0 \times 10^4$ g mol⁻¹ não foram observadas variações significativas nos coeficientes de partição com a variação da concentração de polímero no sistema. Já nos sistema contendo PVP $5,5 \times 10^4$ g mol⁻¹ pode-se observar uma diminuição nos valores dos coeficientes de partição com o aumento da concentração de polímero. Também não foram constatadas variações nos coeficientes de partição entre as duas massas molares de PVP estudadas, em sistemas contendo a mesma concentração de polímero.

4.4- Valores dos Coeficientes de Partição da Poliacrilamida

O valor encontrado do coeficiente de partição da poliacrilamida $1,5 \times 10^3$ g mol⁻¹ no sistema água / diclorometano foi $5,5 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-5}$ (n = 2). Resultado da mesma ordem de grandeza do coeficiente de partição do PVP $1,0 \times 10^4$ e $5,5 \times 10^4$ g mol⁻¹ neste mesmo sistema bifásico.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1- Valores dos Coeficientes de Partição do PEO

Tanto no sistema água / clorofórmio quanto no sistema água / diclorometano, em todas as temperaturas avaliadas, verificou-se o aumento do coeficiente de partição com o aumento da massa molar do PEO. Em outras palavras, verificou-se uma maior migração do PEO para a fase orgânica com o aumento da sua massa molar. Ademais, foram constatados valores mais elevados dos coeficientes de partição do PEO no sistema água / clorofórmio comparados aos valores no sistema água / diclorometano. Estas constatações haviam sido verificadas para estes sistemas em estudos a 25 °C^{1, 45}. A partição preferencial do PEO para a fase aquosa no sistema água / clorobenzeno, verificada a 25 °C¹, e a constância dos valores dos seus coeficientes de partição com a massa molar também foram verificadas a 5 e a 45 °C, a partir dos resultados deste trabalho. Alguns resultados mostraram não haver influência significativa da temperatura nos valores dos coeficientes de partição do PEO neste sistema.

Já nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano a temperatura de equilíbrio do sistema bifásico e a concentração de PEO afetaram significativamente os valores dos coeficientes de partição. Os maiores efeitos foram constatados nos sistemas contendo PEO com massas molares acima de 600 g mol⁻¹.

Foi verificado que o aumento da temperatura causou o aumento dos valores dos coeficientes de partição. Deste modo, o PEO é ainda mais efetivamente extraído para a fase orgânica com a elevação da temperatura. Já o efeito da concentração de polímero variou com o sistema bifásico e com sua temperatura de equilíbrio. Não foi avaliado o efeito da concentração de polímero nos coeficientes de partição no sistema água / clorobenzeno.

5.1.1 Efeito do Balanço entre as Unidades EO e Hidroxila Terminal no Processo de Partição do PEO

Um outro ponto interessante a ser discutido é a presença e a extensão de patamares de coeficiente de partição com o aumento da massa molar do PEO. As Figuras 10 e 11 mostram, respectivamente, os coeficientes de partição do PEO com diferentes massas molares nos sistemas água / diclorometano e água / clorofórmio para diferentes temperaturas.

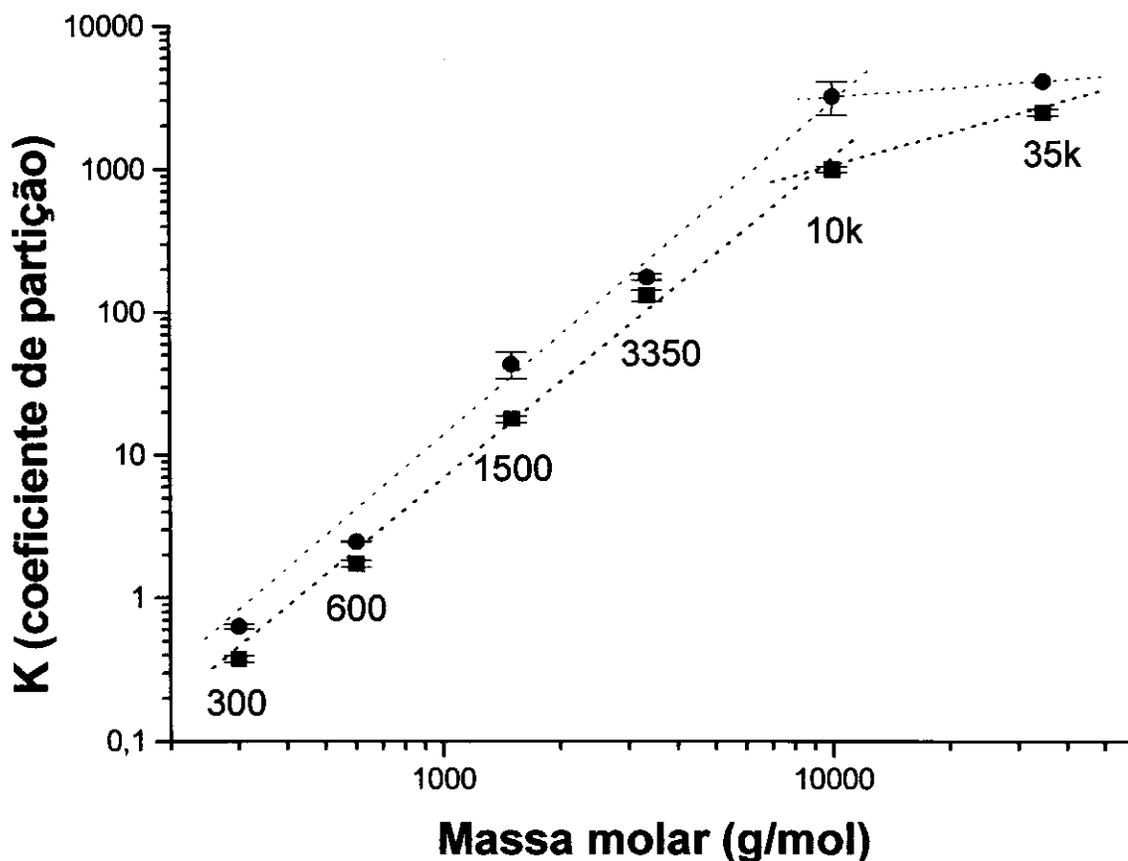


Figura 10: Valores dos coeficientes de partição do poli(óxido de etileno) no sistema bifásico água / diclorometano a 5 °C (■) e 25 °C (●).

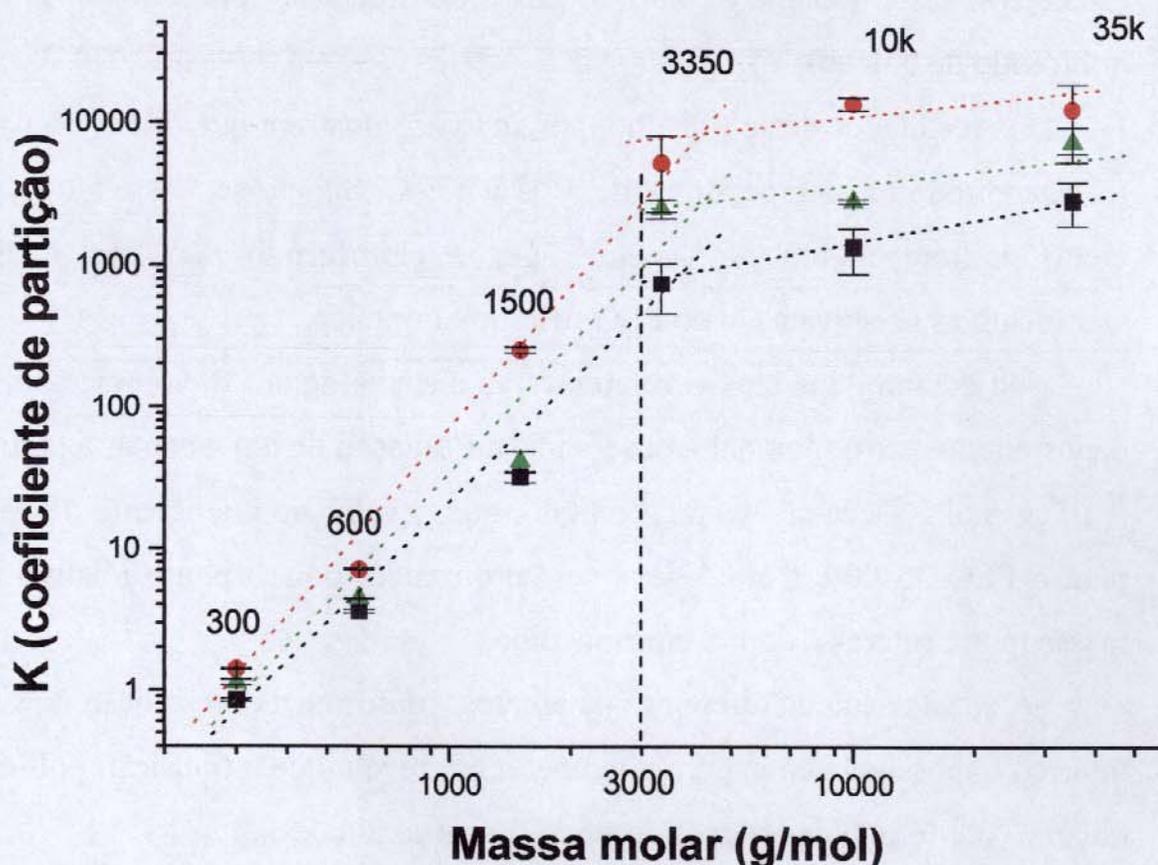


Figura 11: Valores dos coeficientes de partição do poli(óxido de etileno) no sistema bifásico água / clorofórmio a 5 °C (■), 25 °C (▲) e 45 °C (●).

No sistema água / clorofórmio, Figura 11, observa-se um patamar a partir da massa molar 3350 g mol⁻¹ em todas as temperaturas estudadas. Spitzer e colaboradores³⁴, estudando a partição de PEO nos sistemas água / clorofórmio a 25 °C, já haviam ressaltado, que, acima da faixa de massa molar 3350-35 000 g mol⁻¹, não haveria mais mudanças nas propriedades de solvatação do PEO. A partir daquele patamar, a contribuição do caráter hidrofílico, devido às hidroxilas terminais, tornavam-se insignificantes. Estas constatações os levaram a

estabelecer este patamar como a faixa de transição poli(etileno glicol) – poli(óxido de etileno).

Os resultados deste trabalho, por sua vez, mostram que o mesmo patamar foi encontrado nas temperaturas de 5 °C e 45 °C. Sugere-se, deste modo, que o efeito da temperatura no sistema água / clorofórmio não traz mudanças significativas na solvatação do PEO pela fase orgânica.

No entanto, nas curvas referentes ao sistema água / diclorometano, pelos dados obtidos até o momento, observa-se a formação de um patamar a partir de $1 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$. Deve-se atentar, contudo, que o valor do coeficiente de partição para o PEO $35\,000 \text{ g mol}^{-1}$ deve ser confirmado, pois o ponto relativo a esta massa molar refere-se a uma única medida.

A constatação de diferentes patamares, conforme a composição do sistema bifásico e, possivelmente, com a temperatura, revela que a transição poli(etileno glicol) – poli(óxido de etileno) depende destas condições.

Sakellariou e colaboradores⁴⁶, avaliando a capacidade de cadeias de PEO em receber ligações hidrogênio (basicidade) em função da sua massa molar, concluíram que o decréscimo desta propriedade dava-se em duas etapas. Para massas molares abaixo de 3000 g mol^{-1} o decréscimo era mais acentuado comparado a cadeias maiores. Sakellariou observou em seu trabalho que a maior contribuição da basicidade da cadeia do PEO devia-se às hidroxilas terminais. Os resultados obtidos por Sakellariou e colaboradores⁴⁶ estão na Figura 12.

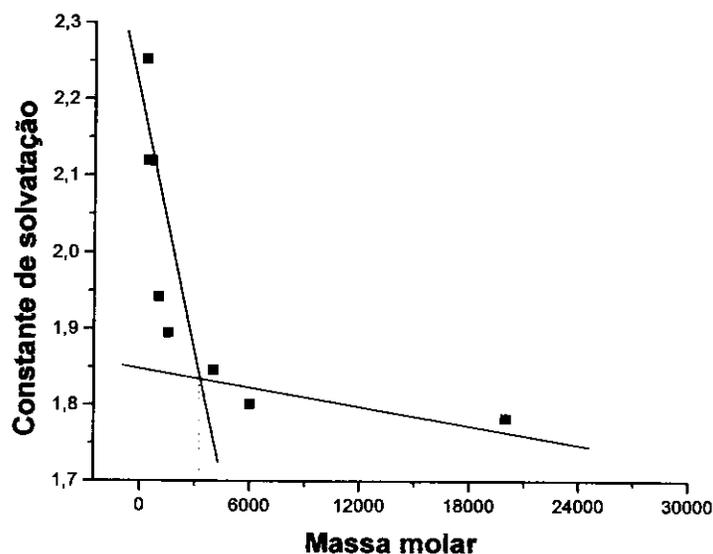


Figura 12: Variação da constante de solvatação referente a basicidade do polímero com a massa molar do (Sakellariou e colaboradores⁴⁶).

Os resultados obtidos por Sakellariou e colaboradores, por sua vez, podem ser correlacionados aos resultados deste trabalho. No gráfico da variação do coeficiente de partição do PEO com a massa molar, no sistema água / clorofórmio, Figura 12, ocorre um salto mais acentuado na elevação deste coeficiente, antes da formação do patamar, numa faixa de massa molar que inclui o limite (3000 g mol^{-1}) sugerido por Sakellariou. Segundo Sakellariou, a partir deste limite as variações da basicidade da cadeia do PEO com a massa molar são insignificantes.

5.1.2 Efeito das Interações Polímero-Solvente no Processo de Partição do PEO

Neste estudo, através da variação na qualidade de solvatação do polímero pelo solvente, causada pela variação na temperatura, procurou-se avaliar o efeito das interações polímero-solvente nos processos de partição do PEO nos sistemas bifásicos água / clorofórmio, água / diclorometano. Os resultados obtidos mostram que o PEO é mais efetivamente extraído para a fase orgânica com a elevação da temperatura.

Em um modelo para explicar a separação de fases de soluções aquosas de PEO com a elevação da temperatura, comportamento LCST, Karlström ⁴⁷ propôs que a diminuição da solubilidade do PEO na água em função da elevação da temperatura seria dependente apenas de mudanças conformacionais do polímero. As conformações das unidades EO foram divididas em dois tipos, as de maior e de menor momento de dipolo. Foi mostrado que a conformação de maior momento de dipolo era preferida em baixas temperaturas, o que aumentava sua interação com as moléculas de água. Temperaturas elevadas favoreciam a conformação de menor momento de dipolo, que, por isto, interagem mais fracamente com a água. Com base neste modelo, a migração do PEO para a fase do clorofórmio e do diclorometano poderia ser explicada pelo desfavorecimento das interações polímero-água com o aumento da temperatura.

Outros trabalhos na literatura mostram a diminuição da capacidade de solvatação do PEO pela água com a elevação da temperatura. Borchard e colaboradores ⁴⁸, por exemplo, mostraram esta diminuição através do decréscimo do segundo coeficiente virial (A_2), obtidos por espalhamento de luz estático, em soluções de PEO 20 000 g mol⁻¹, e, Hey e colaboradores ⁴⁹

através da diminuição do coeficiente de expansão utilizando medidas de viscosidade intrínseca em soluções de PEO 8 000 g mol⁻¹ na faixa de temperatura de 25 °C a 75 °C.

Em clorofórmio e diclorometano o PEO apresenta o comportamento oposto de solubilidade. A elevação da temperatura aumenta sua solubilidade nestes solventes (comportamento UCST) ⁵. Deste modo, o aumento da partição do PEO para a fase orgânica com a elevação da temperatura é tanto favorecido pela sua pior solvatação pela água quanto pela sua melhor solvatação pelo clorofórmio e diclorometano.

Tomando, agora, o fato dos valores dos coeficientes de partição do PEO serem maiores no sistema água / clorofórmio em relação ao sistema água / diclorometano, o que pode ser visto pela Figura 13, é possível propor uma relação deste comportamento e a diferença na acidez dos hidrogênios do clorofórmio e diclorometano.

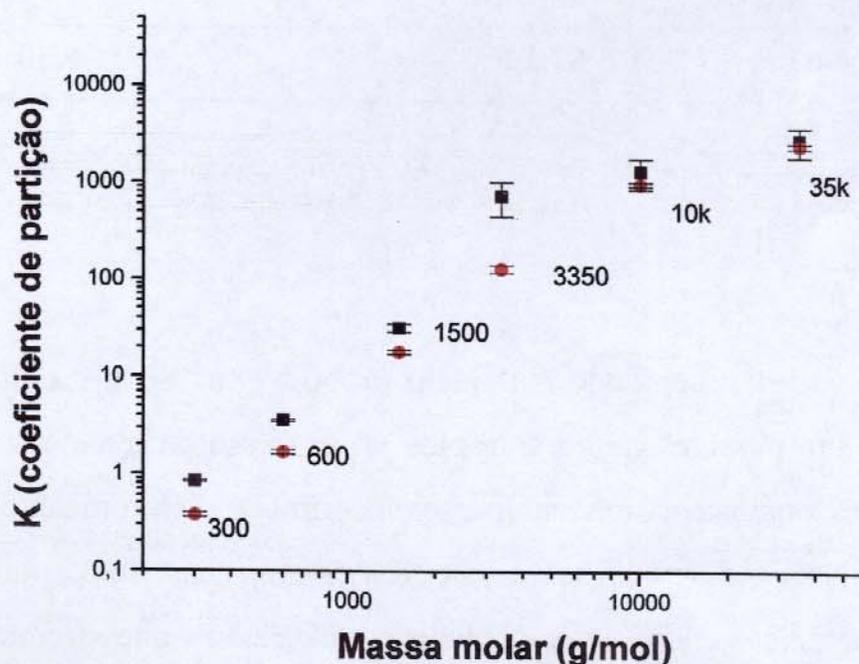


Figura 13: Valores dos coeficientes de partição do PEO nos sistemas água / clorofórmio (■) e água / diclorometano (●) na temperatura de 5 °C.

É interessante ressaltar, contudo, que a solubilidade do PEO é maior em diclorometano. Na Tabela 15 estão os valores da solubilidade do PEO $3,35 \text{ kg mol}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ em clorofórmio e diclorometano. Esta mesma tabela apresenta valores de um parâmetro de acidez na formação de ligação hidrogênio para o clorofórmio e o diclorometano estimados por Abraham e colaboradores⁵⁰.

Tabela 13: Valores da solubilidade do PEO $3,35 \text{ kg mol}^{-1}$ em clorofórmio e diclorometano a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e o parâmetro de acidez (α) destes mesmos solventes na formação de ligação hidrogênio.

SOLVENTE	Solubilidade PEO $3,35 \text{ kg mol}^{-1}$ (% m / m) ¹	(α) parâmetro de acidez na formação de ligação de hidrogênio ²
Clorofórmio	$50,6 \pm 0,7$	0,44
Diclorometano	63 ± 5	0,30

1- Referência [5].

2- Referência [50].

Neste sentido, seguindo o modelo proposto por Spitzer e colaboradores que propõe um possível ganho entrópico no processo da transferência do PEO para as fases orgânicas formadas por clorofórmio e diclorometano à liberação das moléculas de água de solvatação das vizinhanças deste polímero pelos solventes orgânicos, pode-se estabelecer a relação de que o clorofórmio por apresentar o hidrogênio mais ácido poderia formar mais facilmente ligações hidrogênio com os oxigênios das unidades EO e deslocar mais efetivamente suas

moléculas de água de solvatação, o que levaria a um maior ganho entrópico e, conseqüentemente, o favorecimento da transferência do PEO para a fase constituída deste solvente.

5.1.3 Efeito das Interações Polímero-Polímero no Processo de Partição do PEO e PVP

O estudo de possíveis interações polímero-polímero no processo de partição foi avaliado pela variação da concentração de polímero nos sistemas bifásicos estudados. Os resultados deste trabalho mostram significativas variações nos valores dos coeficientes de partição do PEO nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano com a variação da sua concentração nestes sistemas. E como já observado anteriormente, nos três sistemas bifásicos contendo PVP $1,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ não foram observadas variações significativas nos coeficientes de partição com a variação da concentração de polímero no sistema. Já nos sistema contendo PVP $5,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ pode-se observar uma diminuição nos valores dos coeficientes de partição com o aumento da concentração de polímero. A Figura 14 mostra as mudanças ocorridas nos valores dos coeficientes de partição com a concentração de polímero no sistema água / clorofórmio para massas molares similares de PEO e PVP a 25 °C.

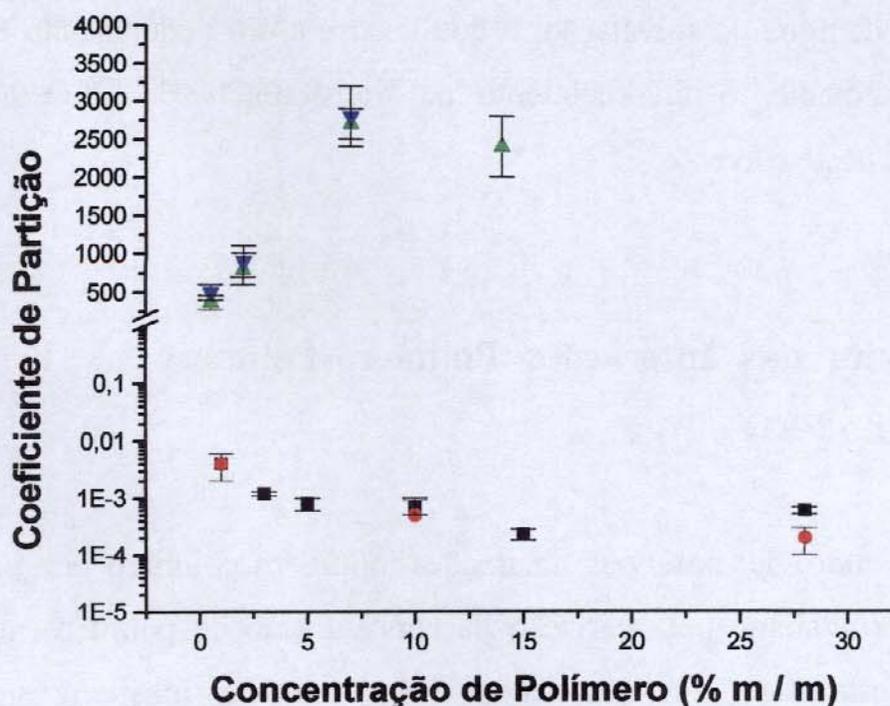


Figura 14: Valores dos coeficientes de partição com a concentração de polímero no sistema bifásico água / clorofórmio para massas molares similares de PEO e PVP: (■) PVP $1,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, (●) PVP $5,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, (▲) PEO $3,35 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ e (▼) PEO $3,5 \times 10^4$.

A concentração crítica C^* de uma solução de polímero é uma faixa de concentração na qual a soma dos volumes dos domínios ocupados pelas moléculas do polímero em solução é aproximadamente igual ao volume total da mesma solução. Acima desta concentração começam haver interpenetrações entre cadeias poliméricas⁵¹. Este parâmetro foi usado, quando possível, para avaliar possíveis interações polímero - polímero nas fases constituintes dos sistemas bifásicos estudados neste trabalho.

Os valores de C^* foram calculados usando-se a Eq. (23).

$$C^* = 1/[\eta] \quad \text{Eq. (23)}$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca. O valor da viscosidade intrínseca do PEO em água e clorofórmio a 25 °C foi calculado pela equação de Mark-Houwink, Eq. (24):

$$[\eta] = KM^a \quad \text{Eq. (24)}$$

onde K e a são constantes, e seus valores dependem da natureza do polímero e do solvente, assim como da temperatura. Esta equação descreve a dependência da viscosidade intrínseca de um polímero com sua massa molar, M .

As Tabelas 14 e 15 mostram, respectivamente, os valores das concentrações críticas do PEO e PVP em clorofórmio e água a 25 °C. Os valores das constantes K e a usadas na equação de Mark-Houwink e as viscosidades intrínsecas obtidas através desta equação para cada sistema polímero – solvente também são apresentados nestas tabelas.

Tabela 14: Valores das concentrações críticas do PEO e PVP em clorofórmio a 25 °C.

Massa Molecular Relativa	K (mL g ⁻¹)	a	$[\eta]$ (mL g ⁻¹)	C^* (% m / m)
PEO 3×10^2 ^a	0,206	0,50	3,6	19
PEO 6×10^2 ^a			5,0	13
PEO $1,5 \times 10^3$ ^a			8,0	9
PEO $3,35 \times 10^3$ ^b			11,9	6
PVP $5,5 \times 10^4$ ^a	0,0194	0,64	20,1	3

As constantes K e a são restritas a uma faixa de massas moleculares, o que restringiu sua aplicação aos valores da primeira coluna da Tabela 14.

a- Referência [⁵²] b- Referência [³³].

Tabela 14 (continuação): Valores das concentrações críticas do PEO e PVP em água a 25 °C.

Massa Molecular Relativa	K (mL g ⁻¹)	a	$[\eta]$ (mL g ⁻¹)	C^* (% m / m)
PEO 3 x 10 ² ^a	0,156	0,50	2,7	37
PEO 6 x 10 ² ^a			3,8	26
PEO 1,5 x 10 ³ ^b			6,0	17
PEO 3,35 x 10 ³ ^b			9,0	11
PVP 1 x 10 ⁴ ^a	0,0041	0,85	10,3	10
PVP 5,5 x 10 ⁴ ^a	0,0676	0,55	27,4	4

As constantes K e a são restritas a uma faixa de massas moleculares, o que restringiu sua aplicação aos valores da primeira coluna da Tabela 14.

a- Referência [⁵²] b- Referência [³³].

Foi verificado que as fases orgânicas dos sistemas bifásicos água / clorofórmio contendo PEO 1,5 x 10³ g mol⁻¹ – 14% e PEO 3,35 x 10³ g mol⁻¹ 7 e 14% continham concentrações de polímero acima da concentração crítica (C^*). Isto sugere que as variações dos coeficientes de partição ocorridas nestes sistemas podem estar relacionadas às interações polímero - polímero.

Também é interessante notar, que os valores dos coeficientes de partição dos dois sistemas contendo PEO 3,35 x 10³ g mol⁻¹ com concentrações acima da concentração crítica na fase orgânica, são praticamente iguais, como mostra a Figura 14.

Contudo, foram verificadas variações dos coeficientes de partição mesmo em sistemas onde a concentração de polímero estava abaixo da concentração crítica.

5.2- Termodinâmica de Partição do PEO

5.2.1 Valores das Entalpias de Transferência do PEO

Primeiramente, vale destacar que a estratégia usada na determinação direta da entalpia de transferência por titulação calorimétrica mostrou valores reprodutíveis e de acordo com os valores obtidos pela calorimetria de solução. Ademais, aliou a simplicidade do procedimento de preparação das amostras com as vantagens da titulação calorimétrica de permitir medidas numa faixa maior de temperatura, de modo rápido e com menor consumo de polímero comparado à calorimetria de solução.

Os valores das entalpias de transferência do PEO para todas as massas molares e temperaturas estudadas foram positivas. Isto indica que a solvatação do PEO na fase aquosa é mais favorável energeticamente do que na fase orgânica. A Figura 15 mostra os valores das entalpias de transferência do PEO nos sistemas água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno para diferentes massas molares de PEO a 25 °C.

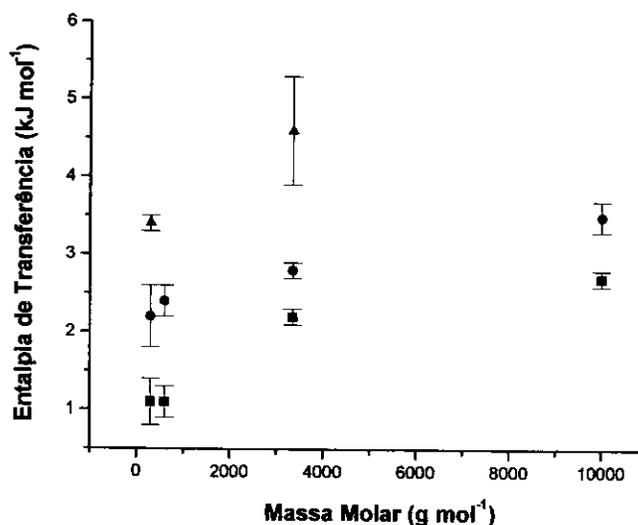


Figura 15: Valores das entalpias de transferência do PEO nos sistemas: (■) água / clorofórmio, (●) água / diclorometano e (▲) água / clorobenzeno a 25 °C.

Pode-se verificar na Figura 15 que o processo mais endotérmico acontece na transferência do PEO para a fase do clorobenzeno seguido do diclorometano e clorofórmio. Deste modo, pode-se afirmar que os maiores valores dos coeficientes de partição do PEO para a fase contendo clorofórmio são, em parte, por causa dos seus menores valores de entalpia de transferência para esta fase.

Um ponto interessante a ser destacado é a semelhança no perfil das curvas das entalpias de transferência com a massa molar (Figura 15) com aquele apresentado pelas curvas dos valores dos coeficientes de partição (Figuras 10 e 11). Deve-se notar que não foi medida a entalpia de transferência do PEO $3,5 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, o que impede a comparação completa do perfil destas curvas.

5.2.2 Determinação da Variação da Energia Livre de Transferência

Para investigar o balanço entre as capacidades de solvatação dos polímeros estudados nas fases orgânica e aquosa, foram determinadas as variações de energia de Gibbs de transferência, $\Delta_t G$, assumindo o processo como a transferência do polímero da fase aquosa para a orgânica. Lembrando que, a fase aquosa está saturada de solvente orgânico e a fase orgânica de água.

Estes valores foram obtidos a partir da substituição dos valores dos coeficientes de partição (K) na Eq. (25):

$$\Delta_t G = -RT \ln K \quad \text{Eq. (25)}$$

O coeficiente de partição, K , foi definido como a fração molar de monômero (EO) na fase orgânica dividida pela sua fração molar na fase aquosa.

5.2.3 Cálculo da Entropia de Transferência

A partir dos valores variação da entalpia e da energia de Gibbs de transferência foram calculadas as variações da entropia de transferência do PEO da fase aquosa para a fase orgânica através da Eq. (11).

5.2.4 Estudo dos parâmetros termodinâmicos de Partição do PEO

A Tabela 15 apresenta os parâmetros termodinâmicos de transferência do PEO nos sistemas água/ clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno a 25 °C.

Tabela 15: Parâmetros termodinâmicos de transferência do PEO nos sistemas água/ clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno a 25 °C.

Sistema	Concentração de polímero*	$\Delta_t G$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_t H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_t S$ kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
PEO 300 / clorofórmio	14 %	- 0,10 ± 0,03	1,1 ± 0,3	0,004 ± 0,001
PEO 600 / clorofórmio	0,5 %	- 4,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	0,021 ± 0,001
	14 %	- 3,6 ± 0,1	1,1 ± 0,2	0,016 ± 0,001
PEO 3,35 10 ³ / clorofórmio	14 %	- 19,0 ± 0,4	2,2 ± 0,1	0,071 ± 0,002
PEO 1 x 10 ⁴ / clorofórmio	14 %	-19,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1	0,074 ± 0,001

Tabela 15 (continuação): Parâmetros termodinâmicos de transferência do PEO nos sistemas água/ clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno a 25 °C.

Sistema	Concentração de polímero*	$\Delta_t G$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_t H$ kJ mol ⁻¹	$\Delta_t S$ kJ mol ⁻¹ K ⁻¹
PEO 300 / diclorometano	14 %	1,1 ± 0,1	2,2 ± 0,4	0,004 ± 0,002
PEO 600 / diclorometano	0,5 %	- 1,6 ± 0,2	2,1 ± 0,1	0,012 ± 0,001
	14 %	- 2,20 ± 0,001	2,4 ± 0,2	0,015 ± 0,001
PEO 3,35 x 10 ³ / diclorometano	14 %	- 12,6 ± 0,2	2,8 ± 0,1	0,052 ± 0,001
PEO 1 x 10 ⁴ / diclorometano	0,5 %	- 17 ± 2	2,1 ± 0,2	0,064 ± 0,005
	14 %	- 19,7 ± 0,6	3,5 ± 0,2	0,078 ± 0,002
PEO 300 / clorobenzeno	14 % ¹	8,6 ± 0,9	3,4 ± 0,1	- 0,018 ± 0,003
PEO 3350 / clorobenzeno	14 % ¹	9 ± 3	4,6 ± 0,7	- 0,013 ± 0,009

1- Referência [34].

Na Tabela 15 pode-se verificar que a transferência do PEO para os sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano apresentam valores positivos de variações de entalpia e entropia. A Figura 16 mostra os valores das entropias de transferência do PEO nos sistemas água clorofórmio e água / diclorometano a 25 °C.

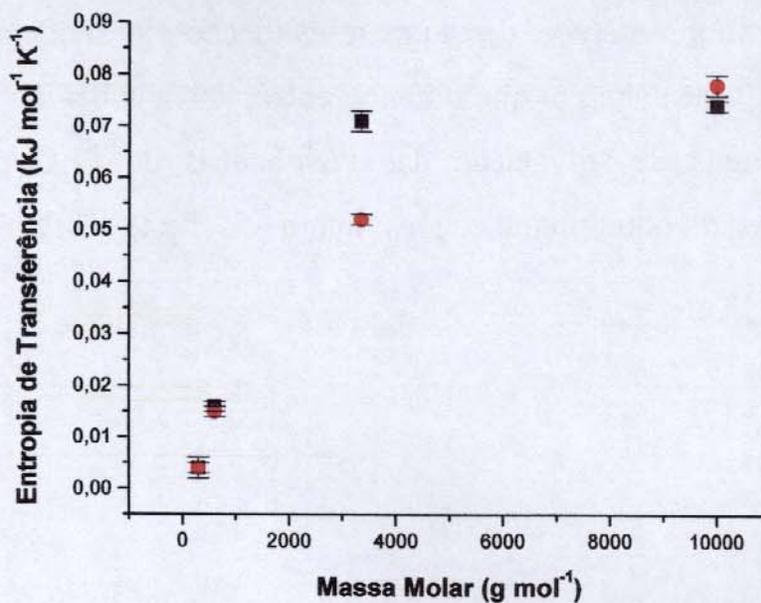


Figura 16: Valores das entropias de transferência do PEO nos sistemas: (■) água / clorofórmio, (●) água / diclorometano a 25 °C (14 % de polímero em massa).

Apesar da transferência do PEO para a fase orgânica ser desfavorável entálpicamente, há uma compensação entrópica, que torna favorável sua extração para a fase orgânica formada por clorofórmio e diclorometano. Pode-se, deste modo, afirmar que a partição do PEO para a fase orgânica é entropicamente dirigida.

Duas explicações propostas para este aumento de entropia são à perda da estrutura helicoidal do PEO quando extraído da água, como afirmado por Bailey,³³ ou à liberação de moléculas de água de solvatação dos grupos EO e das hidroxilas terminais do PEO como sugerido por Spitzer e colaboradores³⁴.

Recentes trabalhos têm, contudo, mostrado evidências de que solventes como o clorofórmio são capazes de manter, predominantemente, a estrutura conformacional do PEO.

Neste sentido, merece destaque a avaliação do modelo de Spitzer e colaboradores ³⁴ que sugerem que o ganho entrópico seja devido à liberação das moléculas de água de solvatação das vizinhanças do PEO pelos solventes orgânicos e que vem obtendo indicações favoráveis neste sentido.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

De modo geral, este trabalho trouxe contribuições na identificação das contribuições das interações polímero - solvente e polímero - polímero para o processo de partição em estudo que ajudam a compreender o balanço entre as capacidades de solvatação dos polímeros estudados nas fases orgânica e aquosa.

Os resultados obtidos mostram que a faixa de massa molar onde ocorre a transição poli(etileno glicol) – poli(óxido de etileno) depende da composição do sistema bifásico. Neste sentido, verificou-se que esta transição ocorre entre 1,5 e $3,35 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ no sistema água / clorofórmio e entre $3,35 \times 10^3$ e $1,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ no sistema água / diclorometano.

O PEO é ainda mais efetivamente extraído para a fase orgânica com a elevação da temperatura. A migração do PEO com o aumento da temperatura do sistema para a fase do clorofórmio e do diclorometano é favorecida tanto pela sua melhor solvatação nestes últimos como pela sua pior solvatação pela água.

Verificou-se a influência da concentração de polímero no processo de transferência do PEO nos sistemas água / clorofórmio e água / diclorometano, sem, contudo, constatá-la nos sistemas contendo PVP.

Foi estabelecida uma metodologia para a determinação direta da entalpia de transferência aliando a simplicidade do procedimento de preparação das amostras com as vantagens da titulação calorimétrica de permitir medidas numa faixa maior de temperatura, de modo rápido e com menor consumo de polímero comparado à calorimetria de solução.

Por fim, este trabalho traz dados sobre os coeficientes de partição do PEO e PVP nos sistemas bifásicos água / clorofórmio, água / diclorometano e água / clorobenzeno em diferentes condições, úteis em aplicações tecnológicas, em especial, nos processos de extração.

CAPÍTULO VII

ETAPAS FUTURAS DA CONTINUAÇÃO DESTE TRABALHO

O estudo completo da termodinâmica de partição em sistemas líquidos bifásicos aquosos / orgânicos de todos os polímeros propostos inicialmente não foi possível neste trabalho. Sua continuação será realizada no meu programa de doutoramento pelo desenvolvimento das seguintes linhas:

⇒ Completar o estudo termodinâmico da partição do PVP e da poliacrilamida e realizá-lo em outros polímeros com estrutura química semelhante, por exemplo, na poli(N-isopropilacrilamida).

⇒ Realizar um estudo sistemático da avaliação da influência da acidez do solvente orgânico no mecanismo de extração de polímeros hidrossolúveis.

⇒ Procurar avaliar o modelo que relaciona um possível ganho entrópico no processo de transferência do PEO para as fases orgânicas formadas por clorofórmio e diclorometano à liberação das moléculas de água de solvatação das vizinhanças deste polímero pelas moléculas do solvente orgânico.

CAPÍTULO VIII

**REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

1. Leo, A.; Hansch, C.; Elkins, D.; *Chem. Rev.* **1971**, 71, 525.
2. Berthelot e Jungfleisch; *Ann. Chim. Phys.* **1872**, 4, 26.
3. Nernst, W.; *Z. Phys. Chem.* **1891**, 8, 110.
4. da Rosa, R. G.; Martinelli, L.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Chem. Commun.* **2000**, 33.
5. Spitzer, M.; da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 375.
6. da Silva, L. H. M.; Loh, W.; *Chem. Commun.* **1998**, 7, 787.
7. Albertsson, P.-Å; *Partition of Cell Particles and Macromolecules*; 3rd ed.; Wiley; 1986.
8. Zaslavsky, B. Y.; *Aqueous Two-Phase Partitioning: Physical Chemistry and Bioanalytical Applications*; Marcel Dekker: Nova York, 1995.
9. Millqvist-Fureby, A.; Malmsten, M.; Bergenstahl, B.; *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 225, 54.
10. Li, M.; Kim, Jin-Woo; Peeples, T. L.; *J. Biotechnol.* **2002**, 93, 15.
11. Gulyaeva, N.; Zaslavsky, A.; Lechner, P.; Chait, Arnon; Zaslavsky; *J. Chromatogr., B* **2000**, 743, 187.
12. Cratin, P. D.; *Ind. Eng. Chem.* **1968**, 60, 14.
13. Beezer, A. E.; Lima, M. C. P.; Fox, G. G.; Arriage, P.; Hunter, W. H.; Smith, B. R.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1987**, 83, 2705.
14. Beezer, A. E.; Miles, R. J.; Perry, B. F. em *Thermal and Energetic Studies of Cellular Biological Systems*, James, A. M., ed.; Wright: Bristol, 1987, cap. 8.
15. Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E.; *Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e análise Térmica*, E-papers: Rio de Janeiro, 2001, cap. 2.

-
16. Chanda, M.; *Advanced Polymer Chemistry: a Problem Solving Guide*, Marcel Dekker: Nova York, 2000.
 17. Guth, E.; Mark, H.; *Monatsch. Chem.* **1934**, 65, 93.
 18. Kuhn, W.; *Kolloid Z.* **1934**, 68, 2.
 19. Andrade, C. T.; Coutinho, F. M. B.; Dias, M. L.; Lucas, E. F.; Oliveira, C. M. F.; Tabak, D. (eds.) *Compêndio de Nomenclatura Macromolecular*, E-papers: Rio de Janeiro, 2002, cap. 3.
 20. Schröder, E.; Müller, G.; Arndt, K. F.; *Polymer Characterization*, Hanser: Munique, 1989.
 21. Flory, P. J.; *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University: Ithaca, 1953.
 22. Doi, M.; *Introduction to Polymer Physics*, Clarendon: Oxford, 1997, cap. 2.
 23. Bicerano, J.; *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker: Nova York, 1993.
 24. Miller-Chou, B. A.; Koenig, J. L.; *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1223.
 25. Nemerow, N. L.; *Water-Soluble Polymers*, em “*Encyclopedia of Polymers Science and Engineering*”, Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., eds.; John Wiley & Sons: Nova York, 1989, cap. 17.
 26. Branca, C.; Faraone, A.; Maisano, G.; Magasú, S.; Migliardo, P.; Triolo, A.; Triolo, R.; Villari, V.; *J. Phys.: Condens. Matter* **1999**, 11, 6079.
 27. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, 13, 7.
 28. Orlando, S. J.; Nabavi, M.; Gharakhanian, E.; *J. Virol. Methods* **2000**, 90, 109.
 29. Evans, P. C.; Gray, J.; Wreghitt, T. G.; Alexander, G. J. M.; *J. Virol. Methods* **1998**, 73, 41.

-
30. Jaykus, L. A.; DeLeon, R.; Sobsey, M. D.; *J. Food Protection* **1995**, 58, 1357.
31. Krzysztof, T.; Szymanski, A.; Lukaszewski, Z.; *Talanta* **1999**, 50, 299.
32. Szymanski, A.; Wyrwas, B.; Szymanowska, M.; Lukaszewski, Z.; *Wat. Res.* **2001**, 35, 3599.
33. Bailey, F. E., Jr.; Koleske, J. V. *Poly(ethylene oxide)*; Academic Press: New York, 1976.
34. Spitzer, M.; Sabadini, E.; Loh, W.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12448.
35. Begum, R.; Sagawa, T.; Masatoki, S.; Matsuura, H.; *J. Mol. Struct.* **1998**, 442, 243.
36. Karlström, G.; *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 4962.
37. Moulik, S. P.; Bisal, S. R.; *J. Indian Chem. Soc.* **1993**, 70, 279.
38. Childs, C. E.; *Microchem. J.* **1975**, 20, 190.
39. Sims, G. E. C. e Snape, T. J.; *Anal. Biochem.* **1980**, 107, 60.
40. Levy, G. B.; Fergus, D.; *Anal. Chem.* **1953**, 9, 1408.
41. VP-ITC Calorímetro, MicroCal, Manual do Usuário, p. 2-3, 2001.
42. Wiseman, T.; Williston, S.; Brandts, J. F.; Lin, L.; *Anal. Biochem.* **1989**, 179, 131.
43. Brignner, L. E.; Wadsö, I.; *J. Biochem. Biophys. Methods* **1991**, 22, 101.
44. Olofsson, G.; Berling, D.; Markova, N.; Molund, M.; *Thermochim. Acta* **2000**, 347, 31.
45. Krzysztof, T.; Szymanski, A.; Lukaszewski, Z.; *Talanta* **1999**, 50, 299.

-
46. Sakellariou, P.; Abraham, M. H., Whiting, G. S.; *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272, 872.
 47. Björling, M.; Karlström, G.; Linse, P.; *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 6706.
 48. Polik, W. F.; Borchard, W.; *Macromolecules* **1983**, 16, 978.
 49. Hey, M. J.; Ilett, S. M.; Davidson, G.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 3897.
 50. Abraham, M. H.; Grellier, P. L.; Abboud, J.-L. M.; Doherty, R. M.; Taft, R. W.; *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 2673.
 51. Brostow, W.; Wolf, B. A.; *Polym. Commun.* **1991**, 32, 551.
 52. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; *Polymer Handbook*, Wiley: Nova York, 1974, IV 20 e 23.