

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Departamento de Físico-Química

Dissertação de Mestrado

**Equilíbrio de Fase Líquido-Líquido Entre
Poli(etilenoglicol) e Hidrocarbonetos
Aromáticos**

Autor

Walcyr Sant'Anna Jr

Orientador

Edvaldo Sabadini

Campinas, 24 de agosto de 2001

IQ-17 – 9:00h

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

Sa59e Sant'Anna Junior, Walcyr.
Equilíbrio de fase líquido-líquido entre poli (etileno glicol) e hidrocarbonetos aromáticos / Walcyr Sant'Anna Junior. -- Campinas, SP: [s.n], 2009.

Orientador: Edvaldo Sabadini.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Teoria de *Flory-Huggins*. 2. Diagramas de fase.
3. Ponto de névoa. 4. PEG. I. Sabadini, Edvaldo.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: Liquid-liquid phase equilibrium of poly (ethylene glycol) and aromatics hydrocarbons

Palavras-chaves em inglês: Flory-huggins theory, Phase diagrams, Cloud point, PEG

Área de concentração: Físico-Química

Titulação: Mestre em Química na área de Físico-Química

Banca examinadora: Edvaldo Sabadini (orientador), Watson Loh (IQ-UNICAMP), Edvani Curi Muniz (DQ-UEM)

Data de defesa: 24/08/2001

Agradecimentos:

Agradeço a minha mãe pela atenção, amor e carinhos dispensados, apesar da distância. Agradeço ao meu pai por ter me incentivado a conseguir tudo que eu sempre quis.

Agradeço ao Professor Edvaldo, pela orientação, pela paciência, pela amizade, pelos bons conselhos etc...

Agradeço a Ana Luísa pelo apoio incondicional, por ter me posto nos eixos, pelo amor e respeito sempre presentes.

Agradeço aos meus queridos amigos Mauro e João (L3A), por mostrarem que para amizade não há distancia, apesar de acharem que dava para concluir a Tese em uma semana.

Agradeço aos meus ex-sogros pela incomensurável prestatividade.

Agradeço ao Luiz pelas longas conversas sobre os mais variados temas e por me ajudar com a Teoria de Flory.

Agradeço aos colegas do laboratório Melissa, Rita, Karol, Mika, Déia, Nara, Chuchu, Bandeirão, Gaúcho, Vascão, Josias, Amarildo, pela excelente convivência.

Aos amigos Ana Lúcia, à Adriana, ao Carlinhos, à Nadia, ao Fabrício.

À tia Vilma e ao tio Elio por serem um pouco pais para mim,

Ao tio Braz pela ajuda financeira antes da bolsa, sem a qual seria impossível trilhar este caminho.

Agradeço ao Teko por quase nunca ter latido.

Agradeço aos funcionários do IQ, principalmente a Bel, o André e o Fontana.

Agradeço à Professora Solange por resolver o meu problema de matrícula.

Agradeço à Capes pelo suporte financeiro

E finalmente agradeço ao amigo Julio que me perturbou durante anos para corrigir a dissertação e finalmente homologar o meu título.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica

Mestrado em Físico-Química	UNICAMP	-	24/08/2001
Bacharelado em Química	UNICAMP	-	07/1998

-
- Participação no 16th IUPAC Congress of Calorimetry and Thermodynamics (**Halifax – Canada – 05-11/08/2000**).
 - Participação no Simpósio Internacional de Calorimetria e Termodinâmica (**1998**).
 - Estágios realizados:
 - Tratamento de Resíduos Químicos (determinação de metais pesados e resíduos orgânicos não identificados) – 07/97 – 08/98 (Bolsa – CNPq);
 - Estudo de Processos de Reciclagem de PET – 08/96 – 05/97 (Bolsa – CNPq);
 - Estudo da Reatividade de Fulereo C-60 com Complexos de Cobre 11/95 – 07/96;
 - Auxiliar técnico em laboratório e ensino – 05/94 – 04/95 (Bolsa – SAE).
-

Atuação Docente

Local	Período
Curso ZAP	02/2008 – atual
Novo Anglo – Paulínia	02/2006 – atual
Integral – Indaiatuba	02/2001 – atual
Integral – Vinhedo	02/2001 – atual
COC – Mogi-Guaçu	02/2001 – atual
COC – Mogi-Mirim	02/2001 – atual
COC – Holambra	02/2002 – atual
Integral – Itu	02/2002 – 01/2008
Integral – Santa Bárbara D’oeste	02/2002 – 01/2005
Colégio Litterattus – Itatiba	01/2002 – 01/2003
Anglo – Tatuí	08/2001 – 01/2002

Resumo:

Este trabalho envolve o estudo do equilíbrio de fase líquido-líquido apresentado pelo sistema poli(etileno glicol), (PEG) e hidrocarbonetos aromáticos (HA). Os diagramas de fase são do tipo UCST (*upper critical solution temperature*), sendo que o grau de miscibilidade é fortemente dependente da massa molar do PEG e do número de CH₂ presentes na cadeia alifática das moléculas dos HA. Também são mostrados estudos realizados com os isômeros o, m, e p-xileno e n e iso-propil benzeno, permitindo, nestes casos, verificar a influência da posição do substituinte e da estrutura da cadeia alifática na miscibilidade deste sistema. Os diagramas foram obtidos a partir de medidas visuais de turbidez (ponto de névoa) para as diferentes soluções poliméricas. Neste trabalho procuramos discutir os aspectos entálpicos e entrópicos que levam à separação de fases. O modelo de Flory-Huggins para soluções poliméricas foi utilizado para determinar os parâmetros de interação PEG- HA.

Abstract:

This work is concerned with the liquid-liquid phase equilibrium shown by a system composed of poly(ethylene glycol) [PEG] and aromatic hydrocarbons [AH]. The diagrams were obtained by cloud point titration. Studies were carried out using o, m, p-xylene isomers and normal and iso-propyl benzene isomers, in order to verify the influence of the substituent position and of the aliphatic chain structure on the miscibility of the system. The phase diagrams obtained are of the UCST (*upper critical solution temperature*) class. The miscibility is strongly dependent on PEG molar weight and on the number of CH₂ units of the aliphatic chain. The Flory-Huggins model for polymeric solutions was employed to determine the PEG-AH interaction parameters. The enthalpic and entropic contribution which lead to phase separation are discussed.

Índice

1 – Introdução	
1.1 – Aspectos Gerais.....	1
1.2 – Termodinâmica de Polímeros em Solução.....	2
1.3 – Teoria de Flory-Huggins.....	8
2 – Objetivos.....	16
3 – Experimental	
3.1 –	
Materiais.....	17
3.2 – Aparelhos e equipamentos.....	17
3.3 –	
Purificações.....	17
3.4 – Caracterizações.....	17
3.5 – Obtenção dos Diagramas.....	18
3.6 – Infravermelho.....	18
4 - Resultados e Discussões	
4.1 – Pureza dos Reagentes e Determinação das Massas molares do PEG.....	19
4.2 – Efeito do Tamanho da Cadeia Lateral do Solvente.....	23
4.3 – Efeito da forma da Cadeia Lateral do Solvente.....	27
4.4 – Efeito da Posição dos Radicais no Anel Aromático.....	30
4.5 – Termodinâmica do Equilíbrio de fases.....	33
4.6 – Parâmetro de Flory-Huggins.....	38
4.7 – Espectroscopia de infravermelho.....	44
4.8 – Efeito da Água na Temperatura de Miscibilidade do Sistema PEG- HA.....	46
5 – Conclusões.....	48
6 – Bibliografia.....	49

1- Introdução:

1.1 Aspectos gerais:

Os poli(etilenoglicóis) PEG, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ englobam uma série de polímeros da série homóloga dos poliéteres, de baixa e média massa molar todos solúveis em água.

Estes compostos apresentam uma rara combinação de propriedades que os qualificam para uma grande variedade de aplicações. São conhecidas aplicações para os PEG em cromatografia, na agricultura, nas indústrias de tintas, vernizes e cimentos, na medicina, em produtos farmacêuticos e cosméticos, em processos biotecnológicos, etc...¹

O comportamento físico-químico do PEG em sistemas orgânicos e, principalmente aquosos tem sido extensivamente estudado. O PEG é o único da série homóloga dos poliéteres que é bastante solúvel em água a temperatura e pressão ambientes. Alguns pesquisadores sugerem que as estruturas de pontes de H das moléculas de água não são muito alteradas quando as moléculas de PEG estão solvatadas, existindo assim, certa similaridade de geometria e distâncias de ligação entre as moléculas de água e os grupos éteres da cadeia polimérica^{2,3}

Em determinadas condições de temperatura e pressão, soluções de PEG apresentam equilíbrio líquido-líquido, com temperatura crítica máxima e mínima, semelhante ao equilíbrio para o sistema água/nicotina.⁴

O sistema ternário PEG/água/X, (onde X = sais, dextrana, etc...) é muito estudado principalmente porque este tipo de sistema é utilizado em processos que envolvem separações de material biológico⁵. Em comparação aos sistemas aquosos, existem poucos trabalhos sobre equilíbrios líquido-líquido entre PEG e solventes orgânicos.

Em estudos realizados por Sabadini⁶, observou-se existência de equilíbrio líquido-líquido para os sistemas PEG/hidrocarbonetos aromáticos. Estudos envolvendo estes diagramas podem servir de modelos que permitam uma melhor compreensão da miscibilidade de sistemas que envolvem blendas poliméricas de

PS/PEO^{7,8}. Destaca-se ainda a possibilidade do uso de tais sistemas em processos de separação, análogos aos usados nos sistemas aquosos.

Este trabalho envolve um estudo sistemático sobre o equilíbrio de fases líquido-líquido entre PEG de massas molares entre 200 e 1000g/mol com alguns hidrocarbonetos aromáticos. Os diagramas de fases obtidos são do tipo “upper critical solution temperature – UCST”, descritos pelo modelo de Flory-Huggins.

Faremos uma rápida revisão sobre as equações matemáticas envolvidas na termodinâmica de polímeros em solução utilizando o referido modelo.

1.2– Termodinâmica de Polímeros em solução^{9,10}:

O estudo de soluções poliméricas, pode ser realizado segundo uma série de teorias. Neste trabalho nos basearemos, como mencionado anteriormente, na teoria de Flory e Huggins. Esta teoria se fundamenta na teoria das soluções regulares, criada por Hildebrand e Scatchard, baseados nos estudos de von Laar, o primeiro cientista utilizar o modelo de retículo (Fig. 1.1) para estudar soluções.

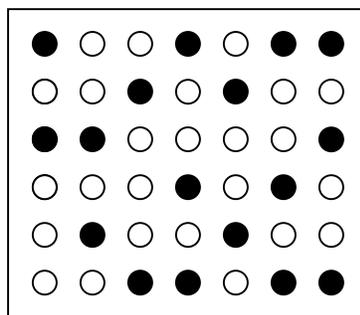


Figura 1.1: Modelo do retículo para uma mistura binária com componentes de baixa massa molar

Para podermos utilizar o modelo do retículo, em uma solução regular, assumiremos que as moléculas de soluto e solvente apresentam o mesmo tamanho e que, soluto e solvente são apolares, de forma que o volume total da solução é a soma dos volumes de soluto e solvente.

a) Cálculo da Entropia de mistura ($\Delta_{mix}S$)

Soluto e solvente podem assumir diversas configurações diferentes no retículo. Sendo n_0 o número de posições no retículo e n_1 e n_2 o número de moléculas de soluto e solvente, respectivamente, podemos calcular o número de possíveis configurações P como:

$$P = \frac{n_0!}{n_1! \cdot n_2!} \quad \text{Eq. - 01}$$

Pela equação de Boltzmann temos:

$$S = k \ln P \quad \text{Eq. - 02}$$

$\Delta_{mix}S = 0$ para a configuração, onde soluto e solvente estão puros. Assim o $\Delta_{mix}S$ pode ser calculado como:

$$\Delta_{mix}S = -k(\ln n_0! - \ln n_1! - \ln n_2!) \quad \text{Eq. - 03}$$

utilizando a aproximação de Stirling ($\ln n! = n \ln n - n$) obtemos:

$$\Delta_{mix}S = -k(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \quad \text{Eq. - 04 .}$$

onde x_1 e x_2 são as frações molares de soluto e solvente. A equação 4 pode ser escrita em termos molares:

$$\frac{\Delta_{mix}S}{N} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{Eq. - 05}$$

onde N é o número de mols dos dois componentes, ou seja $N = n_1 + n_2$.

b) A Cálculo da entalpia de mistura $\Delta_{mix}H$

Para o cálculo da entalpia de mistura levaremos em consideração que a o processo de dissolução é composto basicamente por três passos: a quebra das interações entre as moléculas do solvente e do soluto e a formação das interações soluto-solvente. Desta forma calcularemos a entalpia de mistura assim:

$$\frac{\Delta_{mix}H}{N} = \left(\sqrt{\Delta_{vap}H_1} - \sqrt{\Delta_{vap}H_2} \right)^2 x_1 x_2 \quad \text{Eq. - 6}$$

$$\frac{\Delta_{mix}H}{N} = B(x_1 \cdot x_2) \quad \text{Eq. - 7}$$

Onde $\Delta_{vap}H_1$ e $\Delta_{vap}H_2$ são as energias de vaporização dos componentes 1 e 2 puros e $B = \left(\sqrt{\Delta_{vap}H_1} - \sqrt{\Delta_{vap}H_2} \right)^2$.

c) Cálculo da energia livre de mistura $\Delta_{mix}G$

A energia livre de mistura para uma solução regular é obtida pela equação :

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S \quad \text{Eq. - 8}$$

$$\frac{\Delta_{mix}G}{N} = Bx_1x_2 + RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad \text{Eq. - 9}$$

A Figura 1.2 nos mostra o efeito do aumento do fator B na relação com a energia livre, na mistura. As curvas **a**, **b** e **c**. são côncavas, indicando miscibilidade total, já as curvas **d** e **e** apresentam dois pontos de mínimo e 2 pontos de inflexão centrais simétricos.

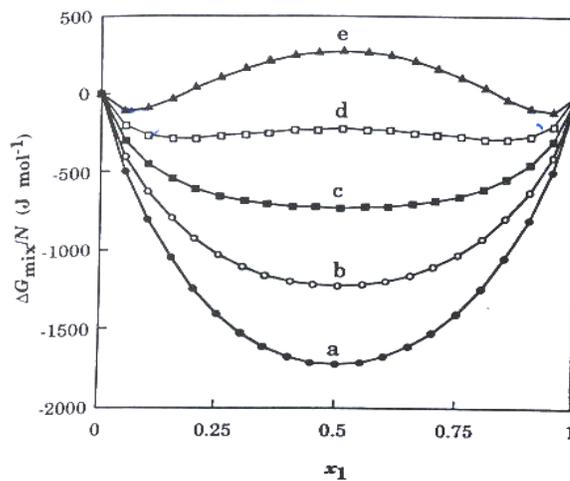


Figura 1.2: Comportamento da Energia Livre de mistura a 300K de acordo com a Equação - 9 para os seguintes valores de B: a) $B = 0$; b) $B = 2000 J \cdot mol^{-1}$; c) $B = 4000 J \cdot mol^{-1}$; d) $B = 6000 J \cdot mol^{-1}$; e) $B = 8000 J \cdot mol^{-1}$.

Os pontos de inflexão, nas curvas **d** e **e**, dados por

$$\left[\left(\frac{d^2 \frac{\Delta_{mix}G}{N}}{dx_1^2} \right) \right] = 0,$$

são chamados de pontos spinodais, os quais definem os limites da metaestabilidade termodinâmica.

Entre os pontos spinodais, a segunda derivada de $\Delta_{mix}G$ em relação a x_1 é negativa, resultando em um sistema instável, no que diz respeito a alguma flutuação na composição e temperatura. A região spinodal apresenta-se como uma etapa precursora da separação de fases. Nesta região há a formação de uma morfologia bicontínua muito fina, mas com ambos os componentes em fase

contínua. Esta morfologia aumenta gradualmente com a temperatura até a separação de fases, no ponto conhecido como binodal.

Os pontos binodais tem uma tangente comum no gráfico $\Delta_{mix}G$ em função de x_1 . O equilíbrio (nos pontos binodais) está de acordo com a condição que diz

que o potencial químico $(\mu_i = \left(\frac{dG}{dn_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}})$ é igual para um determinado

componente em ambas as fases (Fig.1.3)

$$\mu_1^\alpha - \mu_1^o = \mu_1^\beta - \mu_1^o \quad \text{Eq. -10}$$

e

$$\mu_2^\alpha - \mu_2^o = \mu_2^\beta - \mu_2^o \quad \text{Eq. -11}$$

onde α e β representam duas fases em equilíbrio químico.

O cálculo dos potenciais químicos pode ser feito por intermédio do método mostrado graficamente na Fig. 3, que é derivado da equação fundamental da termodinâmica:

$$\frac{\Delta_{mix}G}{N} = x_1(\mu_1 - \mu_1^o) + x_2(\mu_2 - \mu_2^o) \quad \text{Eq. - 12}$$

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad \text{Eq. - 13 (Gibbs-Duhem)}$$

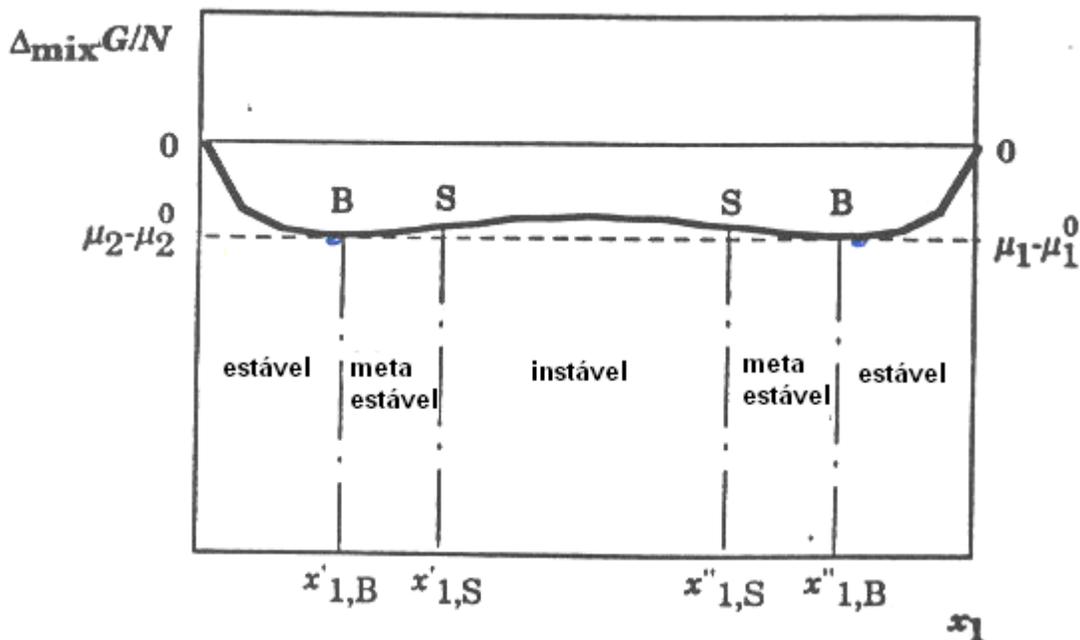


Figura 1.3: Gráfico da variação da Energia Livre em função da composição (x_1) de acordo com o modelo das soluções regulares, mostrando as concentrações binodal e spinodal. O potencial químico dos dois pontos binodais é obtido pelo método do intercepto como 5 mostrado.

As equações 14 e 15 podem ser obtidas a partir das equações 12 e 13:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \frac{\Delta_{mix}G}{N} + x_2 \frac{d(\Delta_{mix}G/N)}{dx_1} \quad \text{Eq. - 14}$$

$$\mu_2 - \mu_2^0 = \frac{\Delta_{mix}G}{N} + x_1 \frac{d(\Delta_{mix}G/N)}{dx_2} \quad \text{Eq. - 15}$$

Nestes casos simétricos (Figuras 2 e 3) os pontos binodais são dados por dois pontos de mínimo. A curva binodal é curva de equilíbrio que delimita o sistema homogêneo do heterogêneo. Na faixa de concentração entre os pontos binodal e spinodal a curvatura da energia livre é positiva e a solução é metaestável com flutuações na sua composição. Nucleação e crescimento são associados com a separação de fases e apenas um dos componentes, forma uma fase contínua.

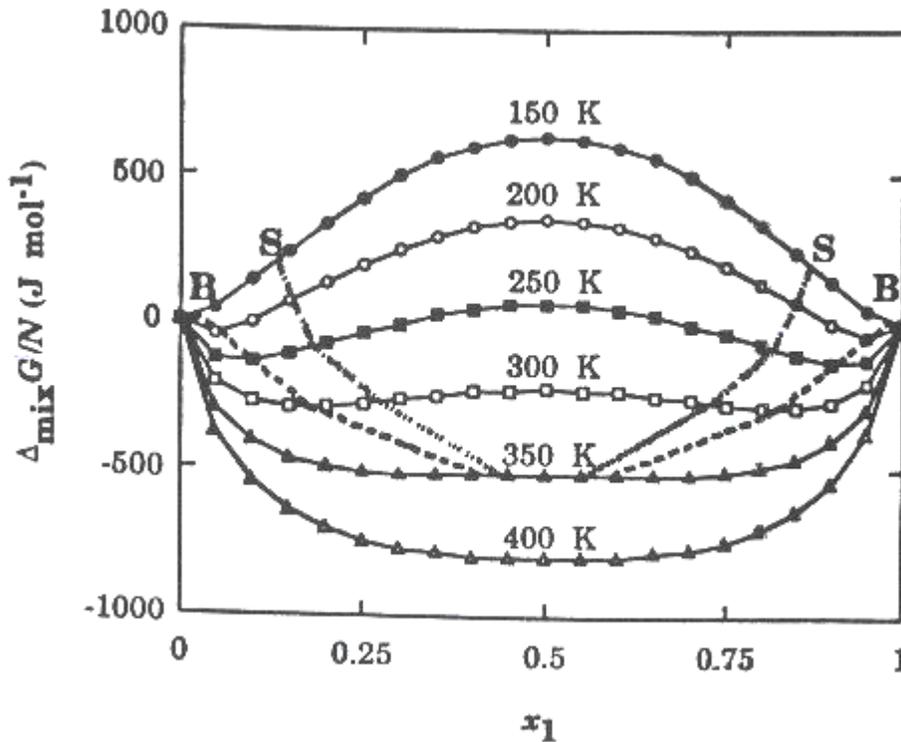


Figura 1.4: A energia livre de mistura é mostrada para diferentes temperaturas com B fixo em 6000Jmol^{-1} . As linhas binodal e spinodal estão indicados na figura.

A figura 1.4 mostra como varia a energia livre molar de mistura quando mantemos fixo o termo entálpico B e variamos a temperatura. A baixas temperaturas, quando o termo entrópico é pequeno, a separação de fases 6

prevalece, entretanto quando a temperatura supera 350K a miscibilidade ocorre em qualquer composição.

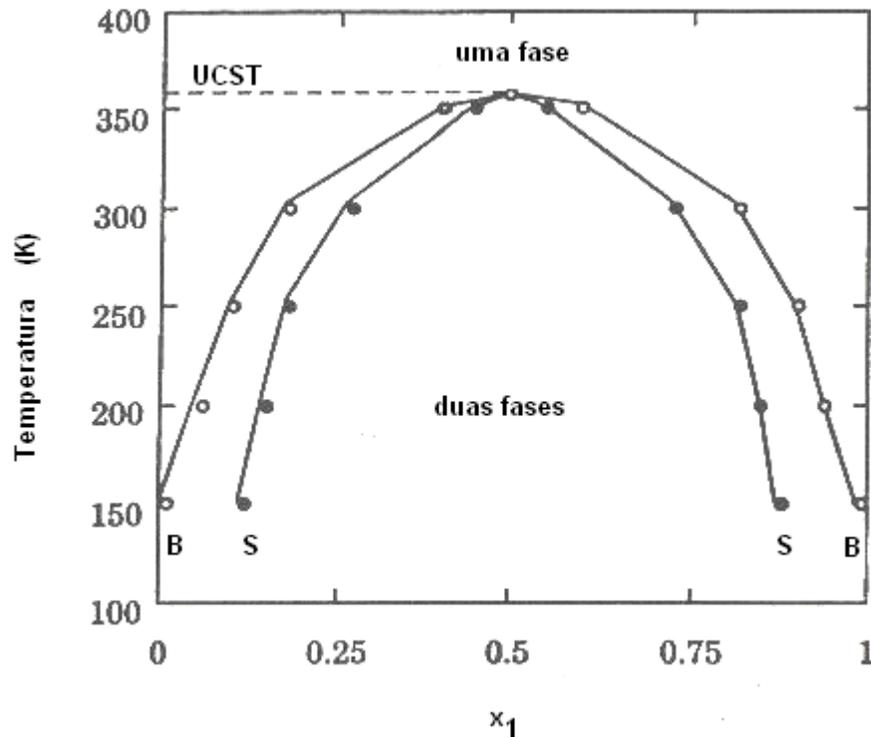


Figura 1.5: Diagrama de fases construído a partir dos dados da Figura 4 mostrando as curvas binodal e spinodal, bem como o ponto crítico (UCST).

As linhas binodais e spinodais da Figura 1.4 estão presentes na Figura 1.5 que apresenta um diagrama de fases de temperatura em função de composição. Este tipo de diagrama é típico para misturas de substâncias cujas moléculas são pequenas e também em muitos casos de soluções poliméricas. As curvas binodal e spinodal se encontram no ponto crítico (UCST). A temperaturas superiores a este ponto há miscibilidade em todas as composições da solução. A temperatura crítica é atingida pela aplicação da seguinte condição para a função da energia livre:

$$\left(\frac{d^3 \Delta_{mis} G / N}{dx_1^3} \right) = 0 \quad \text{Eq. - 16}$$

Há também soluções cuja temperatura crítica é mínima e outras com temperaturas críticas máxima e mínima, mas estas não farão parte deste estudo.

Teoria de Flory-Huggins:

A aproximação para soluções regulares não é válida para soluções contendo polímeros, entretanto, como já foi dito no início do capítulo, esta serve como base para o seu estudo. Esta teoria foi introduzida por Flory e Huggins em 1942 baseados na Teoria do Retículo. A variação de entalpia de mistura para o sistema polímero-solvente é similar à de soluções regulares. A variação da entropia de mistura, entretanto, sofre grande redução devido à conectividade da cadeia polimérica. Fig. 1.6

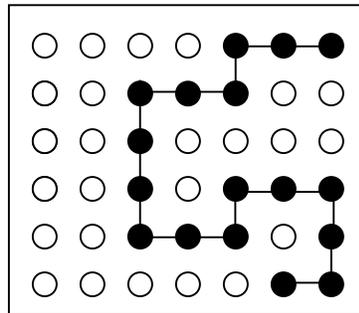


Figura 1.6: Modelo do retículo para uma mistura binária de um polímero e um solvente de baixa massa molar

Neste tratamento a cadeia do polímero pode ser considerada como consistindo de y segmentos, de mesmo tamanho que a molécula do solvente.

Desejamos inicialmente calcular a entropia configuracional total da solução polimérica que resulta de uma variedade de caminhos para arranjar as moléculas de polímero e solvente. Tomaremos como referência o solvente puro e o polímero ordenado como um cristal perfeito. As moléculas do polímero serão adicionadas sucessivamente no retículo que consiste de $n_0 = n_1 + yn_2$ células que são ocupadas pela solução, n_1 e n_2 são os números de moléculas de solvente e polímero respectivamente e y é o número de segmentos. Para encontrar o número total P de arranjos, o número de caminhos no qual cada molécula de polímero pode ser inserida no retículo será estimada. Supondo que i seja o número de moléculas de polímero que já tenham sido inseridas previamente e aleatoriamente no retículo, resta um total de $n_0 - yi$ células vagas nas quais pode-se colocar o primeiro g

segmento da molécula $i + 1$, onde y_i é o total de segmentos ocupados até a inserção da i -ésima molécula do polímero ($y_i = \sum n_i$). Seja z o número de coordenação do retículo, ou seja, o número de células que o segundo segmento pode ocupar. O segundo segmento, da i -ésima primeira molécula, poderia ser colocado em qualquer dos z sítios da célula ocupada pelo primeiro segmento exceto, é claro, naquelas onde já se encontrar algum segmento de polímero previamente adicionado. Seja f_i a probabilidade de uma célula adjacente a primeira célula ocupada pelo segmento $i + 1$ ser ocupada. O número de células com possibilidade de receber o segundo segmento será: $z(1 - f_i)$, (Fig.1.7)

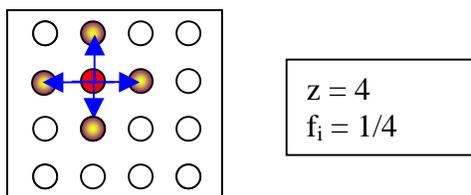


Figura 1.7: Esquema do retículo quando é adicionado o primeiro segmento (em vermelho) da i -ésima primeira molécula de polímero.

O número esperado de células capazes de receber o terceiro segmento será $(z - 1)(1 - f_i)$, pois uma das células adjacentes ao segundo segmento está ocupada pelo primeiro, como ilustra a Figura 1.8

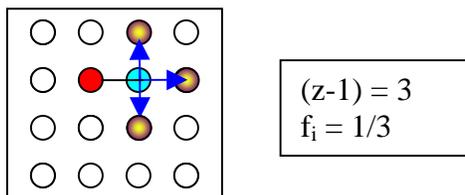


Figura 1.8: Esquema do retículo quando é adicionado o segundo segmento (em azul), da i -ésima primeira molécula de polímero.

Para cada um dos segmentos seguintes o número de possibilidades de alocar um próximo segmento pode ser dado $(z - 1)(1 - f_i)$, desconsiderando configurações pouco prováveis, como aquela onde um outro segmento que já foi posto na rede ocupe um dos sítios vicinais, como no exemplo abaixo (Fig.1.9) onde a cadeia ficaria tensionada para atingir esta configuração.

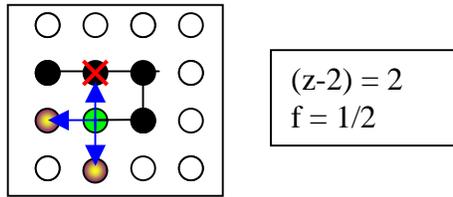


Figura 1.9: Esquema do retículo quando é adicionado um segmento qualquer (em verde) da i -ésima primeira molécula de polímero, quando este se encontra em um conformação pouco provável.

Então o número de arranjos possíveis para a i -ésima primeira molécula será:

$$v_{i+1} = (n_0 - y_i) \cdot z(z-1)^{y-2} (1-f_i)^{y-1} \quad \text{Eq. - 17}$$

O número de diferentes modos de arranjar todas as moléculas do polímero será

$$P_2 = \frac{v_i!}{n_2!} \quad \text{Eq. -18}$$

O termo $n_2!$ Foi introduzido porque as diferentes moléculas de polímero são indistinguíveis

A fração de posições vazias é $1 - f_i = \frac{n_0 - xn_i}{n_0}$. Substituindo-se este resultado na

equação 17, obtém-se:

$$v_{i+1} = (n_0 - y_i)^x \cdot \frac{(z-1)^{y-1}}{n_0} \quad \text{Eq. - 19}$$

Válida, somente, para soluções muito diluídas, ou seja, $n_0 \gg y$.

$$v_{i+1} = \frac{(n_0 - y_i)!}{(n_0 - y_{i+1})!} \cdot \left(\frac{z-1}{n_0}\right)^{y-1} \quad \text{Eq. - 20}$$

inserindo 18 em 20

$$P_2 = \left(\frac{z-1}{n_0}\right)^{n_2(y-1)} \frac{1}{n_2!} \frac{(n_0 - y)!(n_0 - 2y)!(n_0 - 3y)! \dots (n_0 - ny)!}{(n_0 - 2y)!(n_0 - 3y)! \dots [n_0 - y(n_2 + 1)]!} \approx \left(\frac{z-1}{n_0}\right)^{n_2(y-1)} \frac{n_0!}{(n_0 - yn_2)!n_2!} \quad \text{Eq. - 21}$$

A entropia da solução é calculada pela equação de Boltzmann ($S = k \ln P_2$)
 Inserindo nesta equação a aproximação de Stirling ($\ln x! = x \ln x - x$) e considerando
 $n_0 = n_1 + y n_2$

$$S = K \left[-n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + y n_2} \right) - n_2 \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + y n_2} \right) + n_2 (y - 1) \ln \left(\frac{z - 1}{e} \right) \right] \text{Eq. - 22}$$

É comum considerar que este estado tenha sido alcançado por duas diferentes etapas. (Fig. 1.10)

- a) a desorientação das moléculas do polímero (formação do polímero amorfo)
- b) a dissolução do polímero amorfo no solvente.

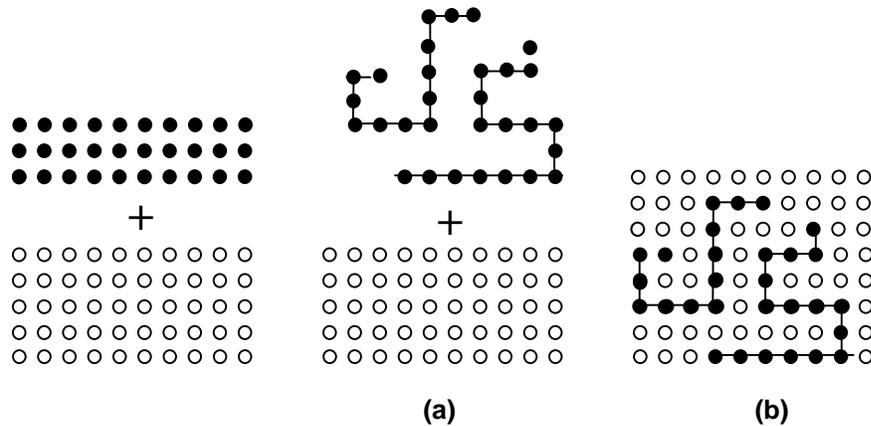


Figura 1.10: Representação esquemática dos passos (a) e (b) da desorganização e dissolução de um polímero.

Nosso interesse está focado na etapa **b**. O aumento de entropia obtido quando as moléculas são desorientadas, etapa **a**, é subtraído do aumento de entropia total (Eq. 22), para se obter a entropia de mistura, etapa **b**. A entropia da etapa **a** é obtida fazendo-se $n_1 = 0$ na equação 22. Deste modo

$$\Delta_{mix} S = K \left[-n_1 \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + y n_2} \right) - n_2 \ln \left(\frac{y n_2}{n_1 + y n_2} \right) \right] \text{Eq. - 23}$$

Considerando que $v_1 = n_1/(n_1+n_2)$ e que $v_2 = n_2/(n_1+n_2)$ onde v_1 e v_2 são as frações volumétricas de solvente e polímero respectivamente obtemos:

$$\Delta_{mix} S = K(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \text{ Eq. - 24}$$

Convertendo em termos molares, em que $N = N_1 + N_2$:

$$\frac{\Delta_{mix} S}{N} = R \left(v_1 \ln v_1 + \frac{v_2}{y} \ln v_2 \right) \text{ Eq. - 25}$$

A entalpia de mistura é calculada considerando as energias de interação entre as moléculas de solvente e os segmentos de soluto. Considere um segmento de soluto circundado por $v_1 z$ vizinhos de moléculas do solvente e $v_2 z$ vizinhos de segmentos de soluto. (Fig. 1.11-a) a energia de interação é $v_1 z w_{12} + v_2 z w_{22}$. A rede consiste de $n v_2$ segmentos de soluto cada um interagindo desta maneira. A energia de interação total (H_2) será :

$$H_2 = \frac{1}{2} n_0 v_2 (v_1 z w_{12} + v_2 z w_{22}) \text{ Eq. - 26}$$

$$H_1 = \frac{1}{2} n_0 v_1 (v_1 z w_{11} + v_2 z w_{12}) \text{ Eq. - 27}$$

Do mesmo modo (Fig. 1.11-b), a energia de interação para as moléculas do solvente, H_1 será:

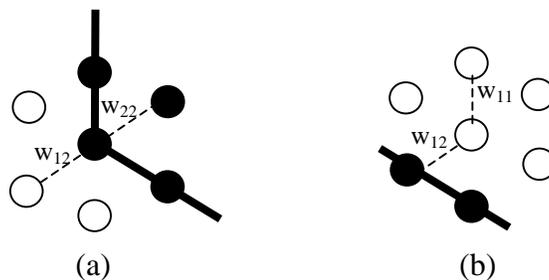


Figura 1.11: Ilustração esquemática das interações entre moléculas do solvente (brancas e do polímero (pretas)

Vamos considerar as mudanças na energia de interação acompanhando o processo de mistura (1+2) A entalpia de mistura será:

$$\Delta_{mix} H = H_1 + H_2 - (H_{01} + H_{02}) \text{ Eq. - 28}$$

$$\Delta_{mix}H = \frac{1}{2}n_0z[v_2(v_2w_{22} + v_1zw_{12}) + v_1(v_1w_{11} + v_2w_{12}) - v_1w_{11} - v_2w_{22}] \text{ Eq. - 29}$$

Em que o termo $H_{01} = 1/2 n v_1 z w_{11}$ e $H_{02} = 1/2 n v_2 z w_{22}$ são as energias de interação características dos estados puros.

Inserindo a relação $v_1 + v_2 = 1$

$$\Delta_{mix}H = \frac{1}{2}n_0z v_1 v_2 (2w_{12} - w_{11} - v_2 w_{22}) \text{ Eq. - 30}$$

e definindo

$$\Delta w_{12} = w_{12} - \frac{1}{2}(w_{11} + v_2 w_{22}) \text{ Eq. - 31}$$

temos

$$\Delta_{mix}H = n_0z v_1 v_2 \Delta w_{12} = n z v_1 v_2 \Delta w_{12} \text{ Eq. - 32}$$

Quando as interações 1,2 são mais fortes que as interações 1,1 e 2,2 tanto Δw_{11} e $\Delta_{mix}H$ são negativos e o processo de mistura é exotérmico. Se as interações 1,1 e 2,2 são mais fortes que as interações 1,2 Δw_{12} e $\Delta_{mix}H$ são positivos e o processo é endotérmico. O caso intermediário, quando $\Delta_{mix}H$ e Δw são zero, é chamado de mistura atérmico.

A Equação 32 pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta_{mix}H = RT \chi_{12} N_1 v_2 \text{ Eq. - 33}$$

na qual $\chi_{12} = \frac{z \Delta w_{12}}{RT}$ é chamado de parâmetro de interação. A equação 33 pode ser reescrita na forma:

$$\frac{\Delta_{mix}H}{N} = RT \chi_{12} v_1 v_2 \text{ Eq. - 34}$$

em que $N = N_1 + N_2 x$

Uma combinação das equações 25 e 34 determina a variação de energia livre de mistura.

$$\frac{\Delta_{mix}G}{N_1} = RT \left(v_1 \ln v_1 + \frac{v_2}{y} \ln v_2 \right) + \chi_{12} v_1 v_2 \quad \text{Eq. - 35}$$

É mais comum expressar a equação 35 em termos do potencial químico do solvente puro (μ_1^o) e em solução (μ_1) ¹⁰

$$\frac{\Delta_{mix}G}{N_1} = (\mu_1 - \mu_1^o) = RT \ln v_2 + \left(1 - \frac{1}{y} \right) v_2 + \chi_{12} v_2^2 \quad \text{Eq. 36}$$

O potencial químico do soluto é expresso pela Equação 37.

$$\mu_2 - \mu_2^o = RT [\ln v_2 - (y-1)(1-v_2) + \chi_{12} y (1-v_2)^2] \quad \text{Eq. - 37}$$

No caso de um sistema composto por um polímero e um solvente, as condições para equilíbrio entre duas fases são expressas pela igualdade de potencial químico, isto é:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^\alpha \\ \mu_2 &= \mu_2^\alpha \end{aligned} \right\}$$

Em que α é adotado como designação para a fase menos concentrada.

O parâmetro de interação χ_{12} pode ser determinado considerando a condição insipiente para a separação de fase:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial v_2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial v_2} \right)_{T,P} = 0 \quad \text{Eq. - 38}$$

considerando a Equação 37 e usando a notação de que a composição do soluto nas fases α e β são respectivamente v_2^α e v_2^β (sendo que v_2^α é a notação de para a fase mais diluída), e a igualdade:

$$\left(\frac{\partial \mu_2^\alpha}{\partial v_2^\alpha} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_2^\beta}{\partial v_2^\beta} \right)_{T,P} \quad \text{Eq.39}$$

obtem-se:

$$\left(\frac{1}{y} \right) \ln \left(\frac{v_2^\beta}{v_2^\alpha} \right) + (v_2^\beta - v_2^\alpha)(1-y) - \chi_{12} (v_2^\beta - v_2^\alpha) [2 - (v_2^\beta + v_2^\alpha)] = 0 \quad \text{Eq.40}$$

considerando a relação entre as frações volumétricas $\gamma = \frac{v_2^\beta}{v_2^\alpha}$ e rearranjando a

equação 40 tem-se:

$$\left(\frac{1}{y}\right) \ln \gamma + v_2^\alpha \left(\frac{v_2^\beta}{v_2^\alpha} - 1\right) \left(1 - \frac{1}{y}\right) - \chi_{12} v_2^\alpha \left(\frac{v_2^\beta}{v_2^\alpha} - 1\right) \left[2 - v_2^\alpha \left(\frac{v_2^\beta}{v_2^\alpha} + 1\right)\right] = 0 \quad \text{Eq.41}$$

dividindo os dois lados da igualdade por v_2^α :

$$\left(\frac{1}{y v_2^\alpha}\right) \ln \gamma + (\gamma - 1) \left(1 - \frac{1}{y}\right) - \chi_{12} v_2^\alpha (\gamma - 1) [2 - v_2^\alpha (\gamma + 1)] = 0 \quad \text{Eq.42}$$

isolando o termo χ_{12} :

$$\chi_2 = \frac{(\gamma - 1) \left(1 - \frac{1}{y}\right) + \left(\frac{1}{y v_2^\alpha}\right) \ln \gamma}{(\gamma - 1) [2 - v_2^\alpha (\gamma + 1)]} \quad \text{Eq.43}$$

$$\chi_2 = \frac{(\gamma - 1) \left(1 - \frac{1}{y}\right) + \left(\frac{1}{y v_2^\alpha}\right) \ln \gamma}{2\gamma - 2 - v_2^\alpha \gamma^2 - v_2^\alpha \gamma + v_2^\alpha \gamma + v_2^\alpha} \quad \text{Eq.44}$$

$$\chi_2 = \frac{(\gamma - 1) \left(1 - \frac{1}{y}\right) + \left(\frac{1}{y v_2^\alpha}\right) \ln \gamma}{2(\gamma - 1) - v_2^\alpha (\gamma^2 - 1)} \quad \text{Eq.45}$$

Assim determinando os valores de v_2^α e v_2^β para uma dada temperatura, é possível determinar χ_{12} .

2 - Objetivos

Desenvolver um estudo sistemático sobre o equilíbrio de fase líquido-líquido com oligômeros $\text{HO}(-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_y$ (PEG) e hidrocarbonetos aromáticos, através da construção de diagramas de fase.

Verificar os efeitos da variação do tamanho e da forma da cadeia alifática e da posição relativa dos grupos alifáticos em isômeros dos solventes aromáticos.

Analisar a miscibilidade do sistema considerando as possíveis interações entre os componentes da mistura e determinar o parâmetro de interação χ_{12} por intermédio da Teoria de Flory-Huggins.

3- Experimental:

3.1 – Materiais:

Foram utilizados neste trabalho, dietilenoglicol (DEG), trietileno glicol (TEG) Carlo Erba e polietileno glicóis com massa molar nominal 200 (Sigma), 300 (Merck), 400 (Merck), 600 e 1000 (Riedel de Haen) g.mol⁻¹; benzeno (Merck), tolueno (Merck), etilbenzeno (Riedel de Haen), propilbenzeno e isopropilbenzeno (cumeno) (Merck), orto, meta e para-xilenos (Merck), peneira molecular (Merck), sílica gel (Merck).

3.2 – Aparelhos e equipamentos

- Termômetro digital (Bernant/600-1040) com termopar – tipo K
- Placa de agitação e aquecimento
- Osmômetro de pressão de vapor (Knauer)
- Espectrofotômetro de Infravermelho (FTIR-1600 Perkin-Elmer)
- Cromatógrafo Líquido de Alta Eficiência (HPLC) HP-1090 série II

3.3 – Purificações

Todos os PEGs foram previamente secos por tratamento com peneira molecular de 4Å (Merck) por 5 dias a temperatura ambiente. O processo de secagem foi avaliado por espectroscopia de infravermelho. Benzeno, metilbenzeno, etilbenzeno, isopropilbenzeno (cumeno), orto, meta e para-xileno foram purificados por passagem em coluna de sílica. Propilbenzeno (Aldrich) foi lavado três vezes com porções de ácido sulfúrico concentrado para remover impurezas coloridas. Este procedimento foi seguido de lavagem com água para remover os traços de ácido. Posteriormente foi seco com CaCl₂ filtrado e estocado com peneira molecular 4Å.

3.4 – Caracterizações:

As massas molares foram determinadas por osmometria de pressão de vapor (Osmômetro Knauer), seguindo a metodologia descrita por Sabadini¹²

3.5 – Obtenção dos Diagramas

As temperaturas de miscibilidade para cada solução foram determinadas visualmente pela observação dos pontos de névoa (cloud points) durante o resfriamento ou o aquecimento das soluções. Os valores mostrados nos diagramas representam uma média de três valores medidos independentemente usando um termômetro digital com termopar, com precisão de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

As soluções foram aquecidas sob agitação vigorosa em banho de glicerina e resfriadas ao ar.

Devido a diferença de entre as temperaturas máximas atingidas na obtenção dos diagramas a velocidade de resfriamento era diferente. A temperaturas superiores a 50°C a turvação era rápida e ocorria simultaneamente em toda a extensão do tubo de ensaio. Entretanto, a temperaturas mais baixas, o resfriamento era mais lento e formava-se um gradiente de temperatura no tubo mesmo com agitação vigorosa. Foi adotado então como critério para a determinação do ponto de névoa a primeira turvação na região onde se encontrava a ponta do termômetro.

Nas medidas realizadas a temperaturas inferiores à ambiente as soluções foram resfriadas pela evaporação de álcool etílico adicionado a superfície externa do tubo de ensaio ou em banho de gelo e aquecidas ao ar. Nestes processos foi observada uma forte dependência entre o ponto de névoa e a presença de água no sistema, o que reforçou a necessidade de um rigoroso processo de secagem, além de cuidados no processo de resfriamento do sistema.

3.6 – Infravermelho:

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR-1600 Perkin-Elmer, com 16 varreduras (scans), com resolução de $4,0\text{ cm}^{-1}$, em uma faixa de $400\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Para obtenção dos espectros foram usados filmes capilares de PEG 200 e metil benzeno entre as janelas de CaF_2 . As amostras foram obtidas após a separação de fases em uma faixa de fração molar de 0 a 0,6 à temperatura de 20°C .

4 - Resultados e Discussão:

A miscibilidade do sistema PEG/HA varia em função da massa molar do PEG, e de parâmetros moleculares (como número de unidades $-CH_2-$, posição, estrutura) do HA. Neste trabalho procuramos mostrar como estes parâmetros afetam o equilíbrio de fases. Assim trataremos cada um dos parâmetros separadamente e analisaremos posteriormente os aspectos gerais.

4.1 Pureza dos Reagentes e Determinação das massas molares dos PEG:

A presença de impurezas pode resultar em diagramas de fase incorretos. A presença de água mesmo em pequenas quantidades pode, como veremos adiante, alterar significativamente a temperatura de miscibilidade do sistema PEG/HA.

Todos os solventes aromáticos foram passados através de uma coluna de sílica gel para remover possíveis impurezas e mantidos com peneira molecular. A pureza dos solventes foi certificada a partir de experimentos cromatográficos e por espectrometria de massa.

A osmometria de pressão de vapor é uma técnica muito adequada para a determinação de M_n para os polímeros na faixa de M_n que trabalhamos¹². Uma vez que os diagramas de fases envolvem a temperatura de miscibilidade em função da fração em volume (v), então o conhecimento preciso da massa molar torna-se importante.

Na Figura 4.1 estão apresentados os resultados obtidos do efeito osmótico (Δr) em função da molalidade para o benzilo e para os PEG em função da massa em gramas por quilograma de solvente. Os dados são reprodutíveis e mostram que o efeito osmótico varia linearmente com a concentração na faixa estudada. Os valores de massas molares médios obtidos estão muito próximos dos valores nominais. Este resultado indica que o processo de secagem dos PEG usando peneira molecular foi eficiente.

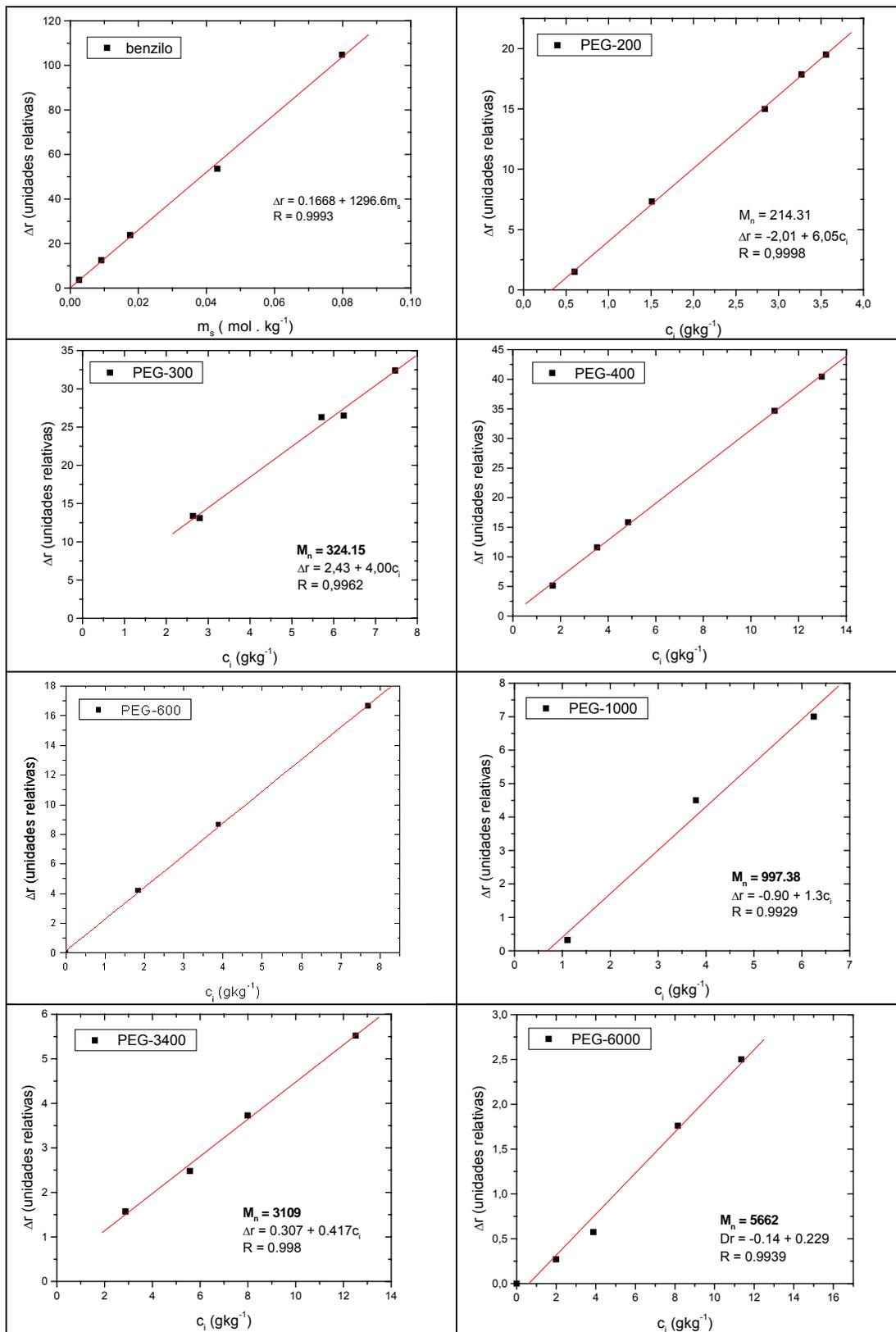


Figura 4.1 – Gráficos da magnitude do efeito osmótico (Δr) em função da concentração: molar para o benzil e g(soluto)/kg(solvente) para os PEG.

A metodologia utilizada na determinação das massas molares foi a mesma descrita na referência 12, e consiste na divisão do coeficiente angular do efeito osmótico em função da concentração, do PEG pelo do benzilo . Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Valores de massa molar média (M_n) e o desvio em relação à massa molar nominal

Polímero	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	desvio / %
PEG-200	214	7
PEG-300	324	7
PEG-400	417	4
PEG-600	600	0
PEG-1000	997	0
PEG-3400	3109	9
PEG-6000	5668	6

O número médio de unidades monoméricas dos PEG podem ser obtidos da divisão da massa molar média por 44g, que é o valor da massa molar do mero. A distribuição de massas molares estão apresentados a seguir(Fig. 4.2)¹

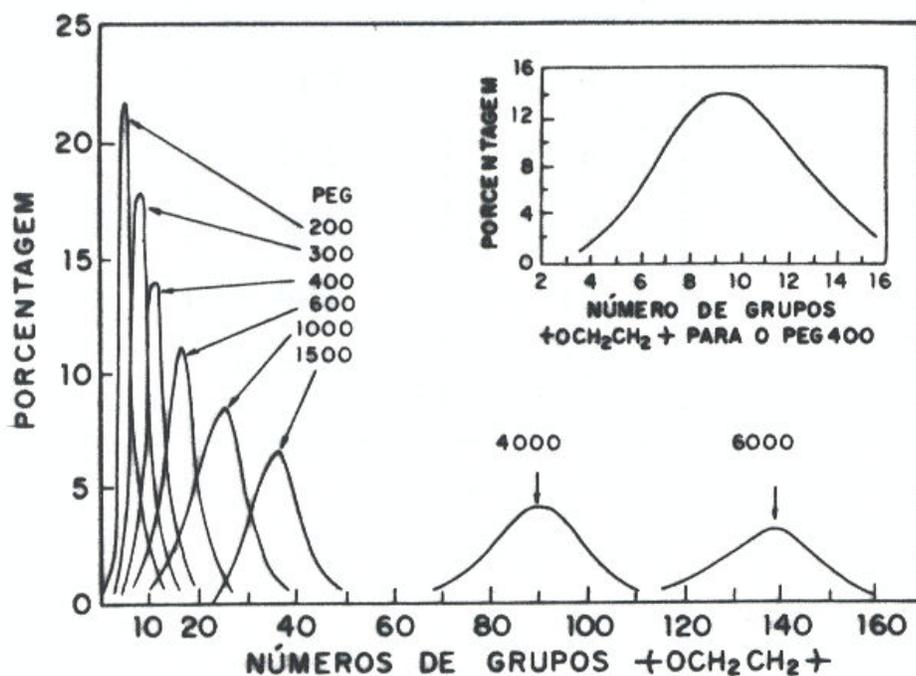


Figura 4.2 Distribuição de Poisson das massas molares de alguns PEG¹

Os valores médios de número de unidades monoméricas (y) para os PEG estudados estão apresentados na tabela 4.2:

Tabela 4.2:

Polímero	Nº médio de unidades monoméricas
PEG – 200	4
PEG – 300	6
PEG – 400	9
PEG – 600	13
PEG – 1000	22

4.2 - Efeito do Tamanho da Cadeia Alifática do HA:

Neste estudo foram obtidos diagramas de fases para cada um dos PEG com HA, variando-se o número de $-CH_2-$ da cadeia alifática lateral de 0 a 3; isto é do benzeno ao propil benzeno.

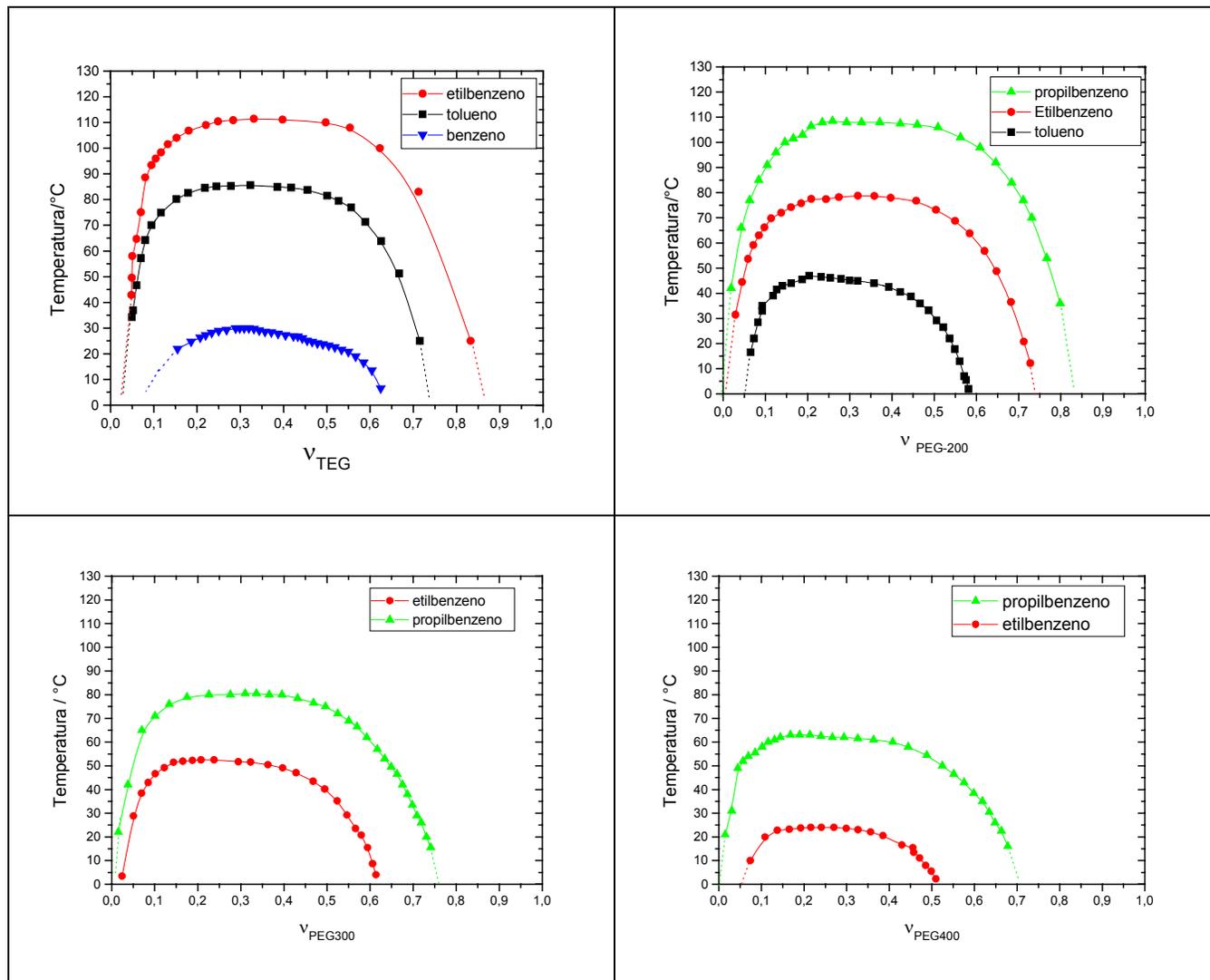


Figura 4.3 : Diagramas de fases para diferentes PEGs variando o tamanho da cadeia alifática lateral do HA .

Os diagramas obtidos (Figura 4.3) mostram que para o mesmo PEG (ou para o TEG) o aumento do número de grupos CH_2 do HA leva a uma redução na região de miscibilidade. Destes oligômeros apenas o trietileno glicol (TEG) é imiscível com o benzeno. Este resultado indica que o sistema apresenta separação de fases, mesmo quando as moléculas de HA não possuem grupos alifáticos. No entanto, a temperatura máxima obtida para o TEG/benzeno é em 23

torno de 20°C abaixo do que seria esperado se a mesma diferença entre etil benzeno e tolueno fosse mantida entre tolueno e benzeno. De certa forma, este é um resultado que mostra o efeito da substituição de um grupo alquila no anel aromático nas interações entre HA e TEG. Não foi possível obter o diagrama de fase para TEG com propil benzeno, devido às elevadas temperaturas atingidas para tornar o sistema miscível.

Foi estudado também o sistema dietileno glicol/benzeno (Fig.4.4). Não foi possível a obtenção do diagrama completo devido ao relativamente baixo ponto de ebulição do benzeno. No entanto, mesmo com o diagrama incompleto foi possível notar que a mesma tendência observada para o TEG e para os PEG 200, 300 e 400 se mantém. É interessante observar que a redução do número de grupos éteres de 2 para 1 (do TEG para o DEG) gera a maior diferença entre as temperaturas máximas, mantido o solvente. Isto deve estar relacionado com fatores entálpicos, ou seja, com a maior energia necessária para o rompimento das pontes de hidrogênio no DEG.

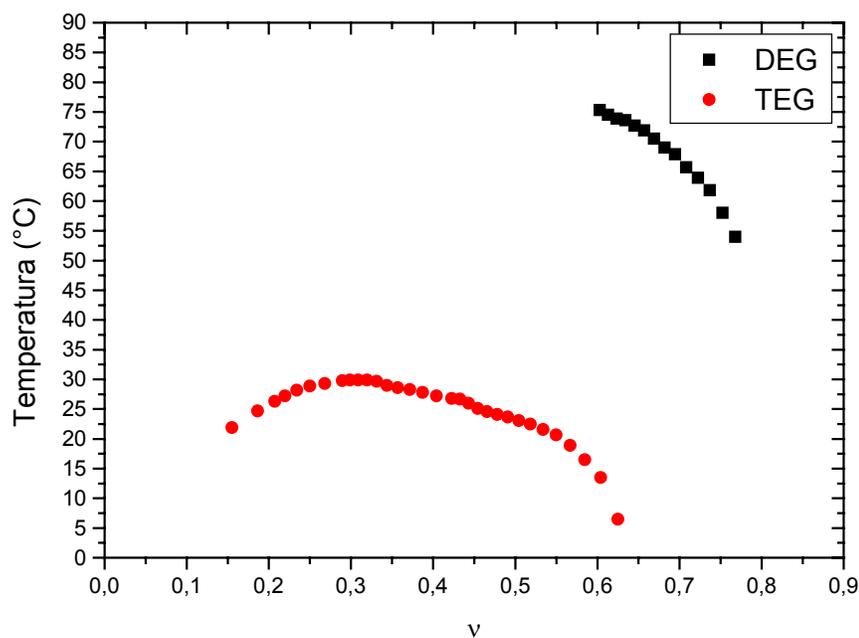


Figura 4.4 – Diagrama de fases fração volumétrica em função da temperatura para dietilenoglicol(DEG) e trietileno glicol (TEG) com benzeno.

Se considerarmos a temperatura máxima como um parâmetro para verificar a tendência de separação de fase, conforme apresentado na Figura 4.5 poderemos analisar diretamente os fatores moleculares que contribuem para esse efeito.

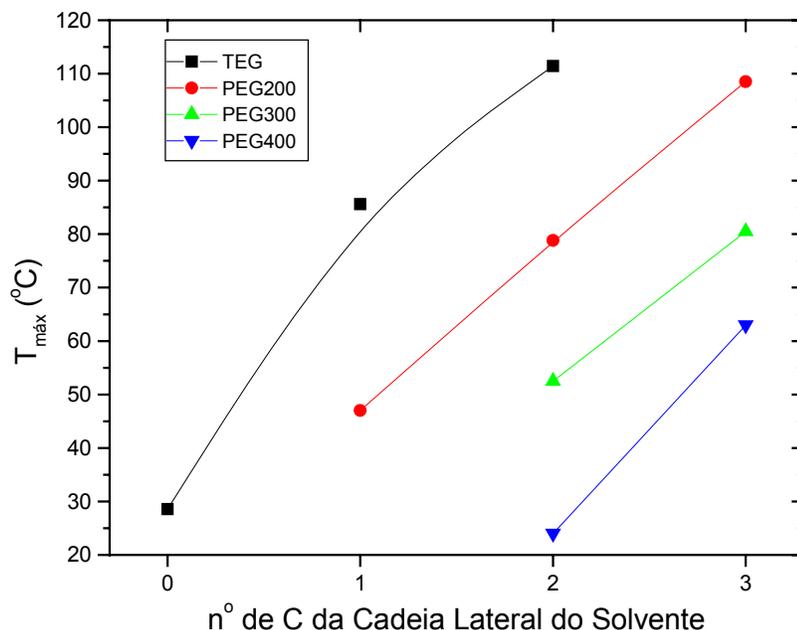


Figura 4.5: Relação entre o número de carbonos da cadeia lateral do solvente e a máxima temperatura de miscibilidade para o sistema PEG-HA.

Observa-se que para o mesmo HA, a miscibilidade aumenta para os PEG de maior massa molar. A partir destes resultados, pode-se considerar a miscibilidade em relação à interação entre as moléculas de PEG e HA. A proporção de hidroxilas terminais do PEG diminui em relação aos grupos éteres, com o aumento da massa molar. Este resultado indica que, a princípio, o principal fator que leva à separação de fases está relacionado com a presença dos grupos CH_2 do HA e das hidroxilas do PEG.

O gráfico da Figura 4.5 contém todas as combinações juntas e a análise do mesmo sugere que as linhas para cada um dos PEG são aproximadamente paralelas (o ponto para o benzeno apresenta um desvio já comentado) sendo que o espaçamento entre as mesmas parece diminuir a medida que se aumenta a massa molar do PEG.

Neste ponto podemos considerar de forma simplificada, as possíveis interações entre as moléculas de PEG e HA, que formam as duas fases α e β .

A fase α , mais diluída em PEG, deve conter as moléculas do polímero interagindo, apenas, com as moléculas do solvente. Neste caso é possível supor que as moléculas de PEG formem pontes de hidrogênio intramolecular. 25

Na fase β as moléculas de PEG devem formar pontes de hidrogênio intermoleculares.

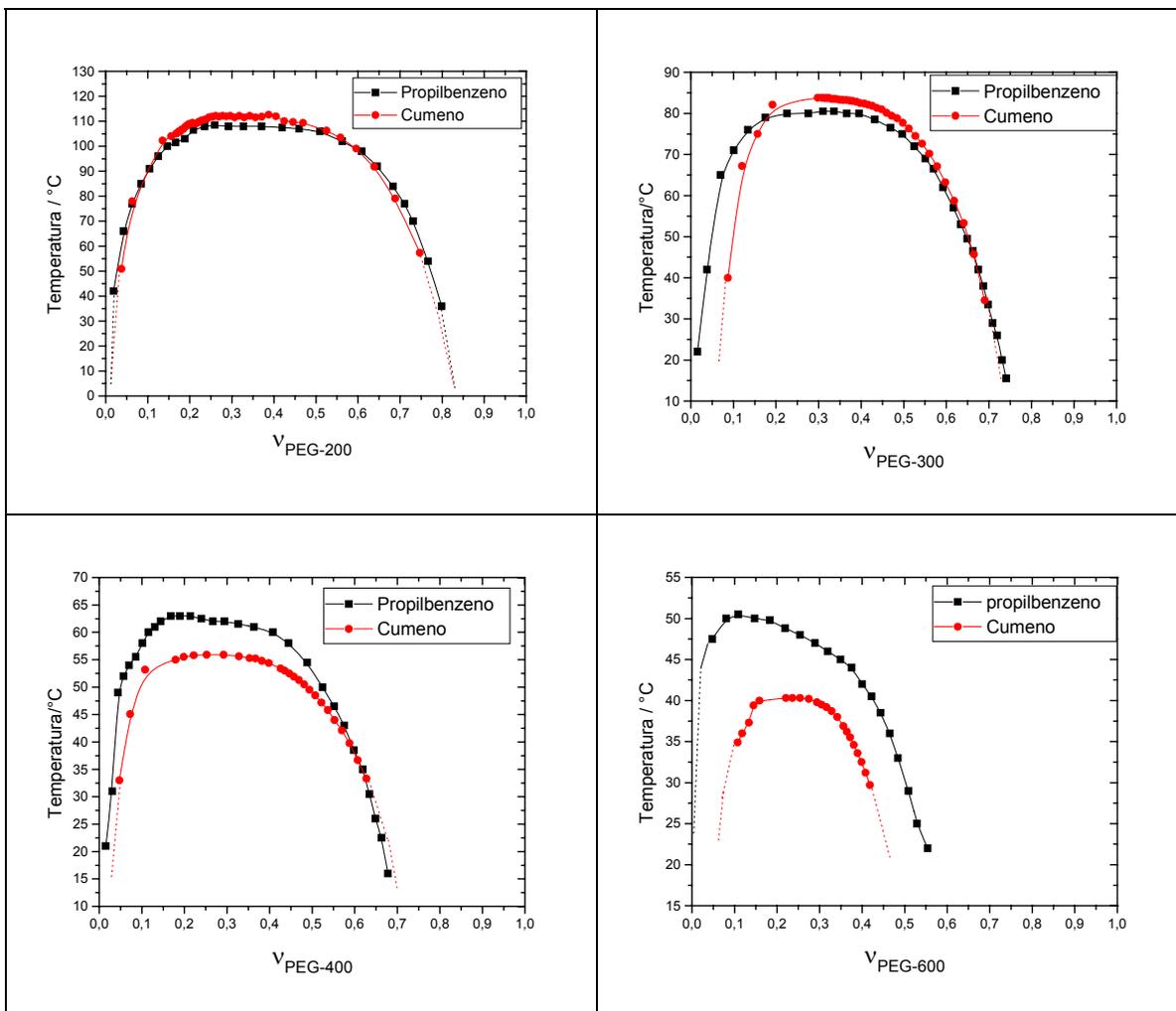
Para ocorrer a dissolução das moléculas de PEG em HA (fase α) as seguintes etapas poderiam ser descritas:

- a) *rompimento das pontes de hidrogênio intermoleculares nas moléculas de PEG e van der Waals entre os grupos éteres.*
- b) *rompimento das interações de van der Waals entre as moléculas de HA (formação da cavidade)*
- c) *interação das moléculas de PEG com as moléculas de HA. As interações poderiam ser entre os grupos —OH terminais e dos grupos éteres com o anel aromático.*

As mudanças na massa molar do PEG e no grupo alifático do HA alteram a intensidade e a extensão das interações intermoleculares das três etapas.

4.3 - Efeito da forma da Cadeia Lateral do Solvente:

Neste estudo os isômeros do HA, n- e iso-propil benzeno (cumeno), foram utilizados para verificar a influência da estrutura da cadeia alifática sobre a



miscibilidade do sistema.

Figura 4.6 – Diagramas de fases para diferentes PEG variando a forma da cadeia alifática lateral do HA.

Os diagramas apresentados na Figura 4.6 mostram um efeito interessante. Para os PEG de menor massa molar (200 e 300) os diagramas praticamente se equivalem; sendo que para o cumeno a região de miscibilidade é ligeiramente menor. Entretanto os resultados obtidos para os PEG 400 e 600 mostram uma inversão neste efeito. O n-propil benzeno passa a ter uma região de menor miscibilidade e a diferença entre as temperaturas máximas passa a ser mais pronunciada (Fig.4.7).

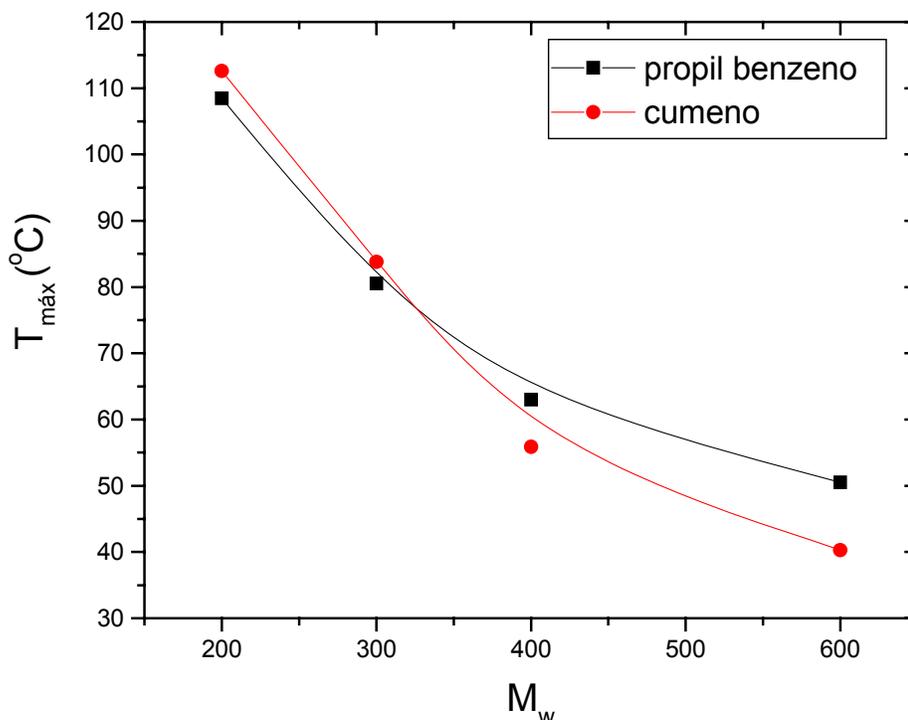


Figura 4.7: Relação entre forma da cadeia lateral do solvente e a máxima temperatura de miscibilidade para o sistema PEG-HA.

Este resultado pode ser explicado a princípio, pelo efeito de impedimento estérico e/ou, pelo efeito indutivo dos grupos n-propil e iso-propil ligados ao anel aromático. Podemos considerar a questão da miscibilidade analisando as possíveis interações dos diferentes grupos das duas moléculas envolvidas.

Podemos considerar o estudo comparado entre o propil benzeno e o cumeno com o PEG 600. Neste caso o número de grupos –OH terminais é mantido constante. Assim, o que levaria a diferenciação da miscibilidade relativa com os dois HA? A miscibilidade com o PEG 200 é equivalente para os dois HA, então, a princípio, podemos pensar que a principal diferença que levaria a diferenciação no caso do PEG-600 se baseie na interação do anel aromático com os grupos éteres. Considerando cada mero do PEG como um sítio de interação, então o número de sítios de interação aumenta com o aumento na massa molar do PEG, justificando os resultados para os PEG menores e maiores. Assim a presença dos grupos alquilas pode modificar a energia desta interação, da mesma forma que a substituição de um grupo –CH₃ no benzeno leva a mudanças significativas na miscibilidade do TEG/HA. Pelos resultados, é possível que o ²⁸

grupo iso-propil aumente a densidade eletrônica no anel aromático, e desta forma, a interação com o oxigênio do grupo éter se intensifique.

A interação entre o grupo éter e o anel aromático também pode ser afetada pelo volume relativo dos grupos iso e n-propil; espera-se que a interação aumente se o grupo lateral for menos volumoso. Na Tabela 4.3, estão apresentadas as contribuições dos volumes molares dos grupos iso e n-propil a 25°C .

Tabela 4.3: Valores de contribuição de volume molar¹³

Radical	V_{molar} cm³/mol (25 °C)
Isopropil	67,5
n-propil	65,7

Aparentemente, considerando os dados da Tabela 4.3, a hipótese da mudança nas interações devido ao impedimento estérico, não explica o comportamento observado na Figura 4.6.

Os efeitos do grupo alquila do anel aromático, sobre a miscibilidade do sistema puderam ser confirmadas quando foram estudados os isômeros orto, meta e para - dimetil benzeno (xilenos), apresentados a seguir (4.4).

4.4 - Efeito da Posição dos Radicais no Anel Aromático:

Para obter mais informações sobre a interação do anel aromático do HA com os grupos éteres das moléculas de PEG, estudamos como a miscibilidade varia em função da posição do grupo CH_3 no anel aromático. Neste caso foram realizados estudos da miscibilidade dos PEG com os isômeros xilenos. Como é bem conhecido, nas reações eletrofílicas envolvendo o anel aromático, a posição relativa dos grupos $-\text{CH}_3$ produz o direcionamento dos substituintes eletrofílicos, por aumentar a densidade eletrônica em posições preferenciais no anel aromático.

Os isômeros do xileno possuem propriedades diferentes, quando estão puros e, no estado sólido, conforme pode ser observado na Tabela 4.4. Estas propriedades derivam das interações entre as moléculas. No estado líquido as propriedades não são muito diferentes, as temperaturas de ebulição e entalpias de vaporização são próximas. No estado sólido, as diferenças são marcantes, e podem estar relacionadas com a estruturação dos cristais dos xilenos, que no caso da molécula do para-xileno, possui maior simetria.

Tabela 4.4: Algumas propriedades dos isômeros do xileno

Isômeros	$T_{\text{fusão}}^{14} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{ebulição}}^{14} / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{\text{vap}}H^{13} / \text{kJmol}^{-1}$
Orto	-25 a -23	143 a 145	43,4
Meta	-48 ¹⁵	138 a 139	42,7
Para	12 a 13	138	42,4

Nos estudos realizados observaram-se diferenças significativas no comportamento dos isômeros do xileno em relação a miscibilidade com os PEG. Os diagramas de fase estão apresentados na Figura 4.8.

Em todos os casos o orto-xileno é o mais miscível e o para-xileno o menos miscível. Para o TEG e o PEG 200, da mesma forma que nos estudos apresentados em 4.2, praticamente não existe diferença de miscibilidade do para e meta-xileno; com o aumento da massa molar do PEG as diferenças na miscibilidade se acentuam.

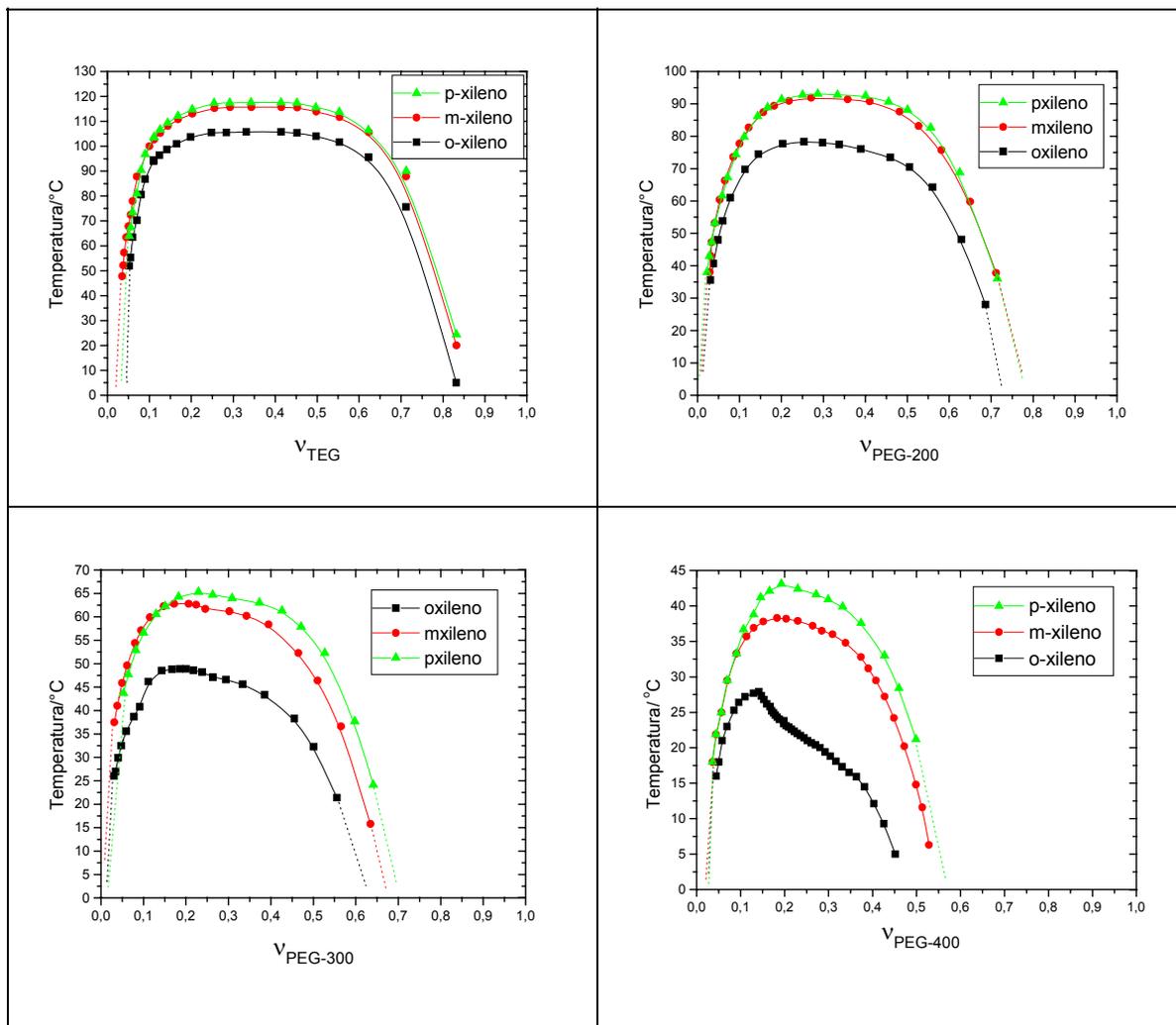


Figura 4.8 – Diagramas de fases para diferentes PEGs variando a posição do CH₃ no HA e gráfico da temperatura máxima em função da massa molar do PEG para cada uma dos isômeros do xileno .

A seguir será apresentada uma possível explicação para o comportamento observado. Quando é realizada a mistura dos componentes, conforme já apresentado, ocorrem em diferentes extensões, rompimentos de pontes de H e dipolos nas moléculas do PEG e, formação de dipolos entre as moléculas dos componentes. Concentraremos a discussão nas interações dos grupos éteres com o anel aromático.

Considerando um mesmo PEG, a interação no sítio ($\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$) é mais intensa no orto xileno. Isto pode ser devido à modificação da densidade eletrônica provocada pela presença dos grupos —CH_3 no anel. No caso do meta a interação é apenas levemente mais intensa que no para xileno. Se analisarmos o TEG, este possui dois sítios de interação. Neste caso, a diferença de energia, ³¹ considerando a soma de todas das interações (nos sítios) entre o meta e para

é pouco significativa. Com o aumento da cadeia polimérica, aumenta o número de sítios e, conseqüentemente a diferença da energia total aumenta.

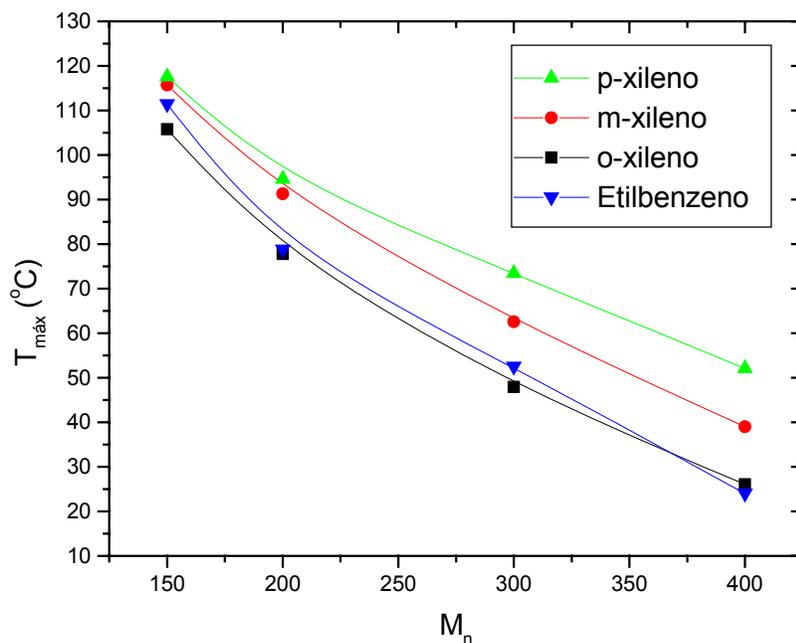


FIGURA 4.9 – Gráfico que mostra a relação entre temperatura máxima de miscibilidade e massa molar

Um fato interessante, é a comparação do efeito de uma substituição no anel em relação a duas (xilenos), mantendo-se constante o número de carbonos alifáticos (Figura 4.9).

A maior temperatura de miscibilidade para os sistemas dissubstituídos poderia a princípio ser explicada considerando o efeito indutivo do anel. Assim a aromaticidade do anel é reduzida com a segunda substituição, isto implica em uma redução da miscibilidade. No caso do orto-xileno, a temperatura é aproximadamente igual a do etilbenzeno.

4.5 – Termodinâmica de Equilíbrio de Fases:

Para misturas de PEG e benzeno é esperado que o $\Delta_{\text{mis}}H$ seja sempre positivo, o que está relacionado, principalmente, com a separação das pontes de H do PEG¹⁶; entretanto, a mistura de PEG com benzeno sempre leva à contração de volume¹⁷, indicando que as interações dos grupos éteres com os anéis aromáticos são atrativas.

Lakampal e colaboradores¹⁶ mediram as entalpias de misturas de PEG com diferentes massas molares, com benzeno, tetracloreto de carbono, metanol e etanol. Os autores observaram que a entalpia de mistura por mol de meros aumenta com o aumento da massa molar do PEG, exceto para o benzeno. Eles atribuem este resultado ao calor desprendido devido a forte interação dos grupos –OH do PEG com o solvente (metanol, etanol e tetracloreto de carbono), que relativamente são mais intensas do que com os oxigênios dos grupos éteres. Para as soluções com benzeno a energia de interação com os grupos –OH são relativamente menos intensas do que com os grupos éteres. Os autores propõem neste artigo que oxigênios dos grupos éteres formem complexos com os anéis aromáticos. A proposição se baseia em dois aspectos:

- a) *a temperaturas em torno de 27°C a mistura de PEG com benzeno apresenta significativa contribuição exotérmica, no entanto, a 48°C a entalpia de mistura é bastante endotérmica. Assim a formação de complexos seria estabilizada em menores temperaturas.*
- b) *nos complexos observados por Orye e Prausnitz¹⁸ há uma forte interação entre hidrocarbonetos aromáticos e oxigênio presente em solventes contendo carbonilas.*

Aparentemente a proposta de que a interação dos grupos éteres com o anel aromático é bastante intensa é concordante com os resultados obtidos neste trabalho. Com o aumento da cadeia do PEG, a energia necessária para romper as pontes de H é reduzida, e as interações com os grupos éteres aumenta, reduzindo o $\Delta_{\text{mis}}H$, ou seja tornando-o menos endotérmico. Apesar destas considerações, conforme discutiremos em breve, estas explicações não se

sustentam quando consideramos PEG com massas molares maiores que $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Trataremos agora dos aspectos gerais relacionados com a termodinâmica de separação de fases. Todos os diagramas obtidos são do tipo “UCST”; assim, ao aumentarmos a temperatura para uma dada mistura de PEG e HA o produto $-T\Delta_{\text{mis}}S$ supera a contribuição entálpica, que é positiva em todos os casos, levando a um valor negativo de $\Delta_{\text{mis}}G$, e a mistura torna-se miscível.

A Teoria de Flory-Huggins para a separação de fases prevê, conforme apresentado no **Capítulo 1** que a temperatura crítica aumenta com a massa molar do polímero, para um mesmo solvente^{10,19,20}. Este aumento está relacionado com o menor valor da entropia configuracional para os polímeros maiores em solução, pois os graus de liberdade são menores. Assim, o número de configurações que representam os polímeros maiores em solução (para uma mesma concentração) é menor. Os resultados que obtivemos neste estudo mostram um efeito contrário ao previsto pela Teoria. Para representá-los de maneira comparativa, foi construído o gráfico da temperatura máxima requerida para tornar a mistura miscível, em função da massa molar do PEG. Os resultados estão apresentados na Figura 4.10.

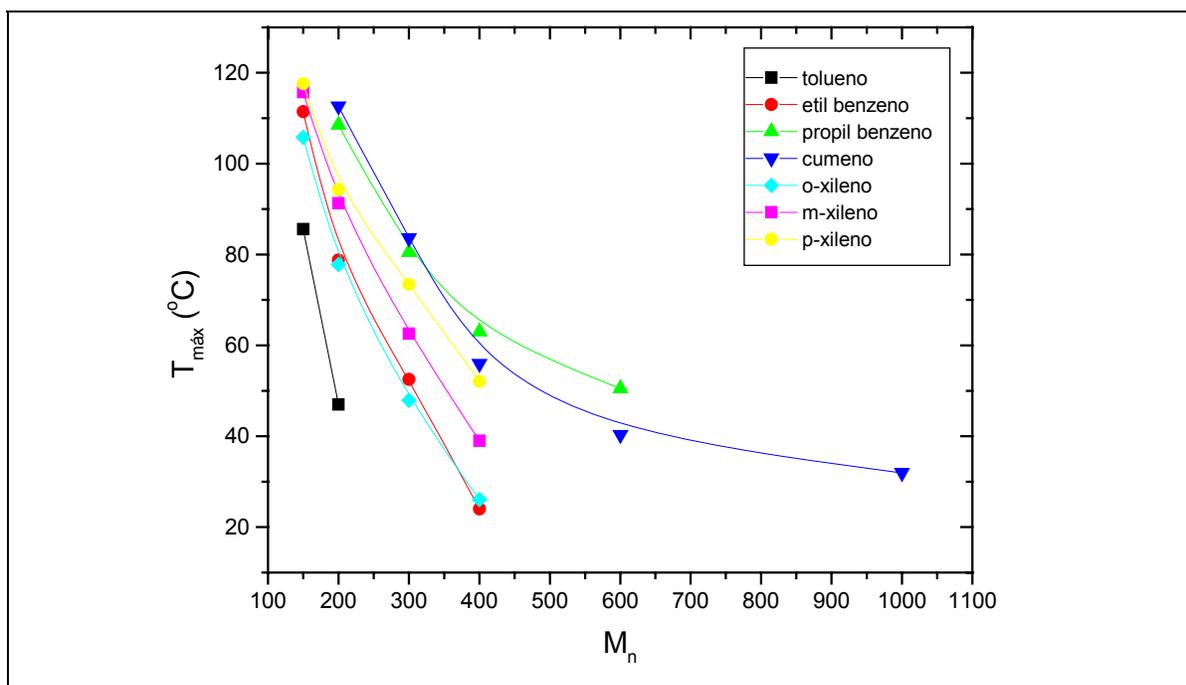


Figura 4.10: Gráfico da temperatura máxima de miscibilidade para PEG/HA para vários HA, em função da massa molar do PEG.

Este comportamento mostra que o termo entálpico é fundamentalmente quem está definindo a miscibilidade. Assim, em sistemas que possuem menores valores de $\Delta_{\text{mis}}H$, terão menores valores para a temperatura máxima. Uma vez que os PEG são pequenos, as diferenças nas entropias configuracionais, dos PEG em solução, não são suficientes para produzir o comportamento esperado pela Teoria. No entanto, analisando a Figura 4.10, nota-se que as temperaturas de miscibilidade para os sistemas PEG 600/HA (para o propil benzeno e cumeno) e PEG 1000/HA (para o cumeno) estão acima daquelas que seriam esperadas caso a tendência linear fosse seguida. Esta mudança de comportamento poderia estar relacionada com a redução da entropia, devido ao aumento do tamanho de cadeia dos PEG 600 e 1000 em relação aos menores.

A possibilidade de que a entropia configuracional seja responsável pela tendência de não linearidade da temperatura máxima para os PEG maiores nos levou a estudar os PEG-1000 (Fig. 4.11), 3400 e 6000 com o cumeno. Esperávamos obter regiões de miscibilidade menores, inclusive com o aumento da temperatura máxima. Entretanto não foi possível obter os diagramas de miscibilidade para os PEG-3400 e 6000.

O sistema PEG1000/cumeno apresenta uma região de miscibilidade na faixa de fração volumétrica entre 0.2 e 0,7). Neste diagrama, também foi observada uma outra região na parte mais concentrada em PEG-1000 ($> 0,7$), que está relacionada com a solidificação da mistura de PEG com cumeno. A temperatura de fusão do PEG 1000 puro é em torno de 39°C, sendo que a temperatura diminui à medida que a fração de cumeno aumenta. Não sabemos se este sistema forma no estado sólido duas fases, no entanto, acreditamos que esta é a situação mais provável.

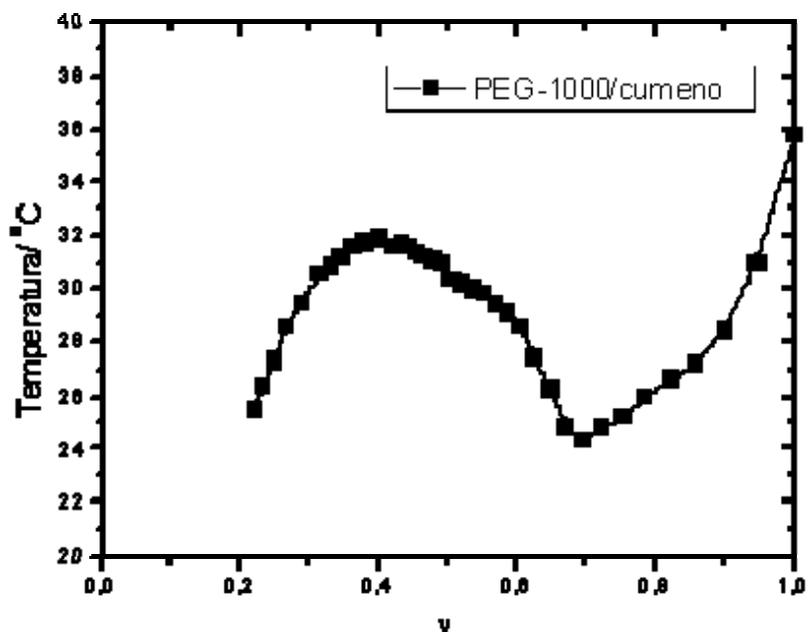


Figura 4.11 Diagrama de fases para sistema PEG-1000/cumeno

Aparentemente os PEG-3400 e 6000 solubilizam em cumeno em temperaturas relativamente elevadas (> 80) no entanto, ao resfriá-los, não é observada a turbidez característica, sendo que algumas gotículas ficam retidas nas paredes do tubo de vidro, talvez esteja ocorrendo a fusão e a solidificação dos polímeros. Ao término deste projeto, não foi possível, com os estudos realizados, chegar a uma conclusão definitiva sobre estas questões. Talvez os diagramas somente são obtidos para os PEG entre 200 e 1000. Talvez 1000, seja um “limite” de massa molar para o PEG, de forma que ainda apresente características de um glicol, contrapondo-se ao poliéter. Os resultados são, de certa forma, similares aos obtidos Loh e colaboradores²¹ para a partição de PEG entre água e diclorometano. Na faixa de massa molar (600 a $1000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ocorre uma transição no coeficiente de partição, caracterizando uma possível “perda” das características de glicol do PEG. Baseado nos resultados expostos foi então considerada a possibilidade de que o grupo $-\text{OH}$ é grande responsável pela formação dos diagramas apresentados. Com o aumento da massa molar do PEG a importância dos grupos $-\text{OH}$ reduz progressivamente. O PEG 1000 estaria numa faixa em que o polímero se comportaria mais como um poliéter. Assim a miscibilidade do PEG com o HA aumenta à medida que aumenta a massa molar do polímero,

pois a energia necessária para romper as pontes de H diminuem. Se considerarmos que a interação do grupo –OH com o anel é relativamente intensa, então a miscibilidade não aumenta após o PEG-1000 devido a extensão das interações dos grupos –OH com o anel aromático, que contribuem para o processo exotérmico, também se reduzir.

Assim para os PEG menores, a energia necessária para romper as pontes de H é muito maior do que a energia liberada na interação com o anel, quando da formação da solução. Desta forma a faixa de massa molar do PEG que produziria estes diagramas se situa entre o TEG e o PEG 1000.

Se esta consideração é correta, então como poderíamos explicar os diagramas do PEG com os isômeros xilenos?

A posição relativa dos grupos –CH₃ afetam a densidade eletrônica do anel, e podem alterar a intensidade da interação do grupo –OH. Com o anel aromático do meta e para xilenos esta alteração é pouco significativa, uma vez que estes diagramas são levemente diferentes. Desta forma, para os PEG pequenos, o ganho e energia devido a esta interação é desprezível, frente a energia necessária para romper as pontes de H dos grupos –OH, por esta razão os diagramas de miscibilidade são praticamente equivalentes. Com o aumento da massa molar do PEG, a diferença relativa entre as energias torna-se mais significativa e então a miscibilidade entre os isômeros meta e para-xileno tornam-se diferenciadas.

4.6 Parâmetros de Flory-Huggins:

Conforme apresentado os diagramas de miscibilidade para o sistema PEG/HA apresentam um comportamento inverso ao previsto pela Teoria de Flory-Huggins; pois não é observado o aumento da temperatura máxima com o aumento da massa molar do polímero. Acreditamos que isto se deve fundamentalmente a dois aspectos:

- a) Ao fato de que y (número de segmentos) é muito pequeno, portanto a entropia configuracional é pouco importante.
- b) A função mista do PEG (glicol e éter).

O uso da Teoria de soluções regulares não parece apropriado, pois as diferenças nas frações volumétricas entre PEG e o HA são significativas. Desta forma optamos pela aplicação da Teoria de Flory-Huggins, mesmo com as limitações já mencionadas. Acreditamos que o emprego da Teoria de Flory-Huggins, além de ter permitido um aprofundamento das questões teóricas envolvidas na físico-química de polímeros em solução, também permitiu, em certos momentos do trabalho, que projetássemos experimentos, como por exemplo os com os PEG 1000, 3400 e 6000 como o cumeno.

Os parâmetros de Flory-Huggins foram calculados utilizando-se a Equação 45 do item 4.1. Para o cálculo é necessário determinar v_2^α, v_2^β , obtidos diretamente dos diagramas e os valores de y . Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores de fração volumétrica do soluto nas duas fases e os valores da razão entre as frações (γ) para os diferentes sistemas, a 25^o C.

Tabela: 4.5: Tabela contendo as frações volumétricas de polímero nas fases diluída v_2^α e concentrada v_2^β e a razão entre e a razão γ entre estas frações.

Sistema	V_2^α	V_2^β	γ
Cumeno/PEG200	0.01	0.74	74
Cumeno/PEG300	0.03	0.54	18
Cumeno/PEG400	0.02	0.42	22
Cumeno/PEG600	0.02	0.20	10
Cumeno/PEG1000	0.20	0.70	3.5
Propilbenzeno/PEG200	0.01	0.77	77
Propilbenzeno/PEG300	0.01	0.58	58
Propilbenzeno/PEG400	0.01	0.41	41
Propilbenzeno/PEG600	0.01	0.23	23
o-xileno/TEG	0.05	0.80	16
o-xileno/PEG200	0.03	0.70	23
o-xileno/PEG300	0.03	0.54	18
o-xileno/PEG400	0.08	0.17	2.1
m-xileno/TEG	0.03	0.83	28
m-xileno/PEG200	0.02	0.74	37
m-xileno/PEG300	0.08	0.60	7.5
m-xileno/PEG400	0.05	0.45	9
p-xileno/TEG	0.04	0.83	21
p-xileno/PEG200	0.02	0.73	36.5
p-xileno/PEG300	0.03	0.64	21
p-xileno/PEG400	0.05	0.48	9.6

Os valores de γ estão na faixa entre 77 (que representa uma linha de amarração larga) e 2 (que representa uma linha de amarração estreita). A partir destes valores foram determinados os valores de χ_{12} para os vários PEG/HA, que estão indicados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Parâmetros de Flory-Huggins para o sistema PEG/HA a 25°C.

	BENZ.	TOL	EB	PB*	CUM	O-XIL	M-XIL	P-XIL
TEG	1,3	1,7	1,7	---	---	1,7	1,8	1,7
PEG-200	---	1,6	1,3	1,8	1,7	1,5	1,6	1,6
PEG-300	---	---	1,2	1,4	1,2	1,2	1,1	1,2
PEG-400	---	---	---	1,2	1,1	1,0	1,0	1,0
PEG-600	---	---	---	1,2	1,1	---	---	---
PEG-1000	---	---	---	---	1,0	---	---	---

Pela teoria de Flory-Huggins o parâmetro de interação se relaciona apenas com o termo entálpico, envolvido na mistura dos dois componentes. Assim, a análise dos valores obtidos para χ_{12} pode ser feita considerando a Equação 34:

$$\frac{\Delta_{mis}H}{N} = RT\chi_{12}v_1v_2$$

A entalpia de mistura será tanto maior quanto maior for χ_{12} . As considerações podem ser feitas, fixando o PEG e variando-se o HA ; ou então verificando o efeito do aumento da massa molar do PEG para um dado HA. Verifica-se por exemplo, que segundo a Teoria, χ_{12} é praticamente constante para os isômeros de xileno, no entanto, as temperaturas máximas são significativamente diferentes. Este resultado de certa forma é esperado pela simplicidade da Teoria.

A variação de χ_{12} com a massa molar do PEG (para um mesmo HA) é bastante interessante. Este estudo pode ser feito com o PEG e cumeno, uma vez que para este sistema temos um número de parâmetros significativo, tendo sido construído o gráfico, que está apresentado na Figura 4.12, de χ_{12} em função da massa molar do PEG. A curva obtida sugere um decréscimo exponencial para o sistema.

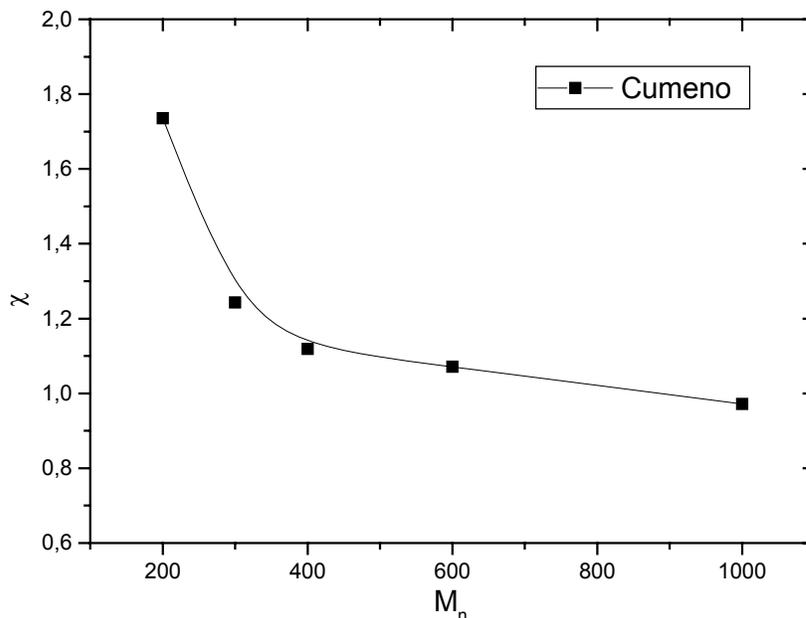


Figura 4.12: Gráfico da dependência de χ_{12} com M_n para o cumeno

A análise deste gráfico sugeriu, a princípio, que a diminuição brusca do valor de χ_{12} com a massa molar do PEG se devia à diminuição do número de grupos –OH terminais. Conforme já discutido anteriormente, o PEG 1000 teria um comportamento mais próximo de um poliéter do que de um glicol. Assim, a convergência de χ_{12} para 1,0 poderia refletir a mudança polifuncional do PEG. Se esta análise fosse correta, então o parâmetro de interação do cumeno com o grupo éter seria em torno de 1,0, enquanto que para o glicol, em torno de 1,7. Conforme discutiremos a seguir, esta conclusão não é correta.

Para compreender melhor este resultado, fizemos uma simulação, usando a Equação - 45 , procurando verificar o efeito do aumento do número de mers do polímero sobre o parâmetro de interação. Na simulação foram obtidos os valores de χ_{12} em função de y considerando duas faixas extremas para v_2^α e v_2^β , que abrangem todos os diagramas para PEG/HA:

1- $v_2^\alpha = 0,01$ e $v_2^\beta = 0,9$ (linha de amarração larga); neste caso $\gamma = 90$.

2- $v_2^\alpha = 0,01$ e $v_2^\beta = 0,2$ (linha de amarração estreita); neste caso $\gamma = 2$.

Para a simulação uma segunda consideração foi feita: de que v_2^α e v_2^β independe do número de meros, isto é, independe de y .

Com os resultados obtidos com a simulação foi construído um gráfico de χ_{12} em função de y . Neste gráfico as curvas obtidas foram comparadas com a obtida para o sistema PEG/cumeno (Fig. 4.13)

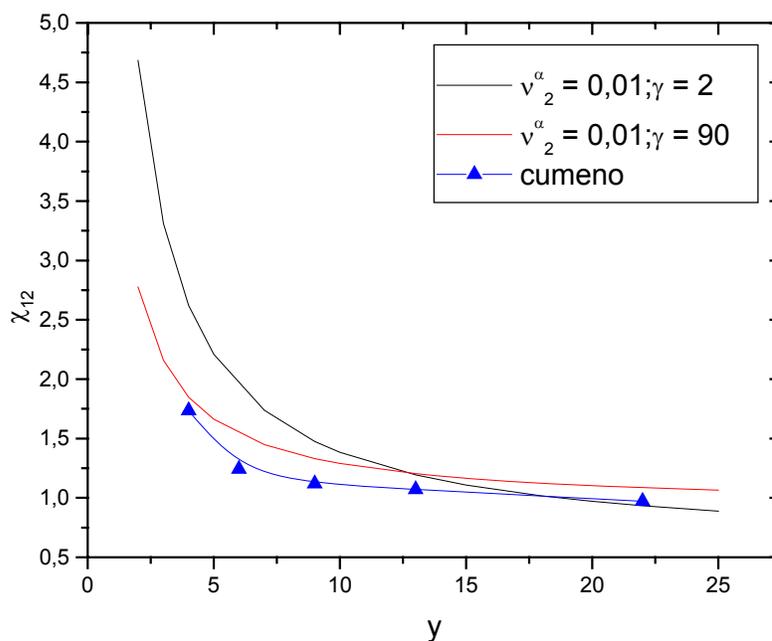


Figura 4.13: Gráfico de χ_{12} em função de y . As linhas representam as simulações comparadas com a curva pra o sistema PEG/ cumeno.

A simulação permitiu verificar que χ_{12} decresce bruscamente com o aumento de y para os dois valores de γ considerados, sendo que a variação é mais brusca para $\gamma = 2$. O valor de χ_{12} converge para valores de y maiores que 15. Isto é, segundo a Teoria, todos os sítios do polímero são iguais e quando o tamanho do polímero é da ordem de 15 vezes maior que o tamanho do sítio do solvente, o parâmetro de interação atinge um valor constante. Outro aspecto interessante é o de que o valor de χ_{12} é praticamente o mesmo, para linhas de amarração significativamente diferentes. Acreditamos que isto se deve à simplicidade do modelo de Flory-Huggins, que usa apenas um parâmetro para

representar a complexidade de interações envolvidas entre os pares de componentes das duas fases.

Podemos agora considerar o caso do cumeno. A curva obtida para este sistema está próxima das duas curvas obtidas na simulação. É conveniente destacar que diferentemente da consideração usada na simulação, no caso deste sistema, a largura da linha de amarração diminui, na medida em que y aumenta.

A partir da comparação, concluímos que o decréscimo exponencial do valor de χ_{12} para este sistema não pode ser atribuído a mudança na polifuncionalidade do PEG. O decréscimo é fundamentalmente devido à forte dependência de χ_{12} com y , que para valores de y em torno de 15, necessariamente faz convergir os valores do parâmetro.

4.7 – Espectroscopia de infravermelho das fases

Utilizamos a espectroscopia na região do infravermelho para estudar as duas fases em equilíbrio.

A banda de infravermelho associada com as vibrações do tipo estiramento para o grupo OH ligado e não ligado, podem ser utilizadas para analisar as interações entre grupos terminais de moléculas de PEG em ambas as fases.

Foram obtidos espectros de IV de PEG-200 em tolueno com diferentes composições a 20°C (Fig. 4.14). Estas composições incluíam pontos de total miscibilidade (1 e 5) e sob a linha de equilíbrio, dentro da região de duas fases (2-4) uma vez que consideramos diferentes composições de PEG e portanto o teor de -OH se modifica foi necessário fazer a normalização das intensidades das bandas para efeito de comparação. A forma das bandas para as amostras coletadas nas regiões 1 e 5 (uma fase) exibem sutis, mas reprodutíveis, diferenças. Por exemplo, a banda de absorção para 1 é sempre mais larga que para 5, revelando que na região 5 a população de OH não ligado é muito pequena. Na região entre 2 e 4, os espectros de cada fase mostram algumas interessantes diferenças, principalmente para a fase mais rica em tolueno (fase de cima). As bandas para 3 e 4 estão deslocadas para números de onda mais altos com um fraco ombro por volta de 3600cm^{-1} , indicando uma alta concentração de grupos OH não ligados²². Para a fase mais rica em metil benzeno, a banda 2 apresenta uma inesperada e importante diferença, comparada com as bandas de 3 e 4.

Considerando a linha isoterma em 20°C, a composição de ambas as fases deve ser a mesma desde que o sistema seja invariante. No entanto, se a composição de ambas as fases não varia, a estrutura das bandas também não deveria variar. A razão para este comportamento, deve estar na partição das moléculas de PEG entre as duas fases. As de menor massa molar parcionam preferencialmente na fase mais rica em PEG, enquanto que as de maior massa molar na fase rica em HA. Como a proporção de hidroxilas varia com a massa molar, com o fracionamento do PEG entre as duas fases, as bandas referentes ao estiramento do grupo OH também mudam.

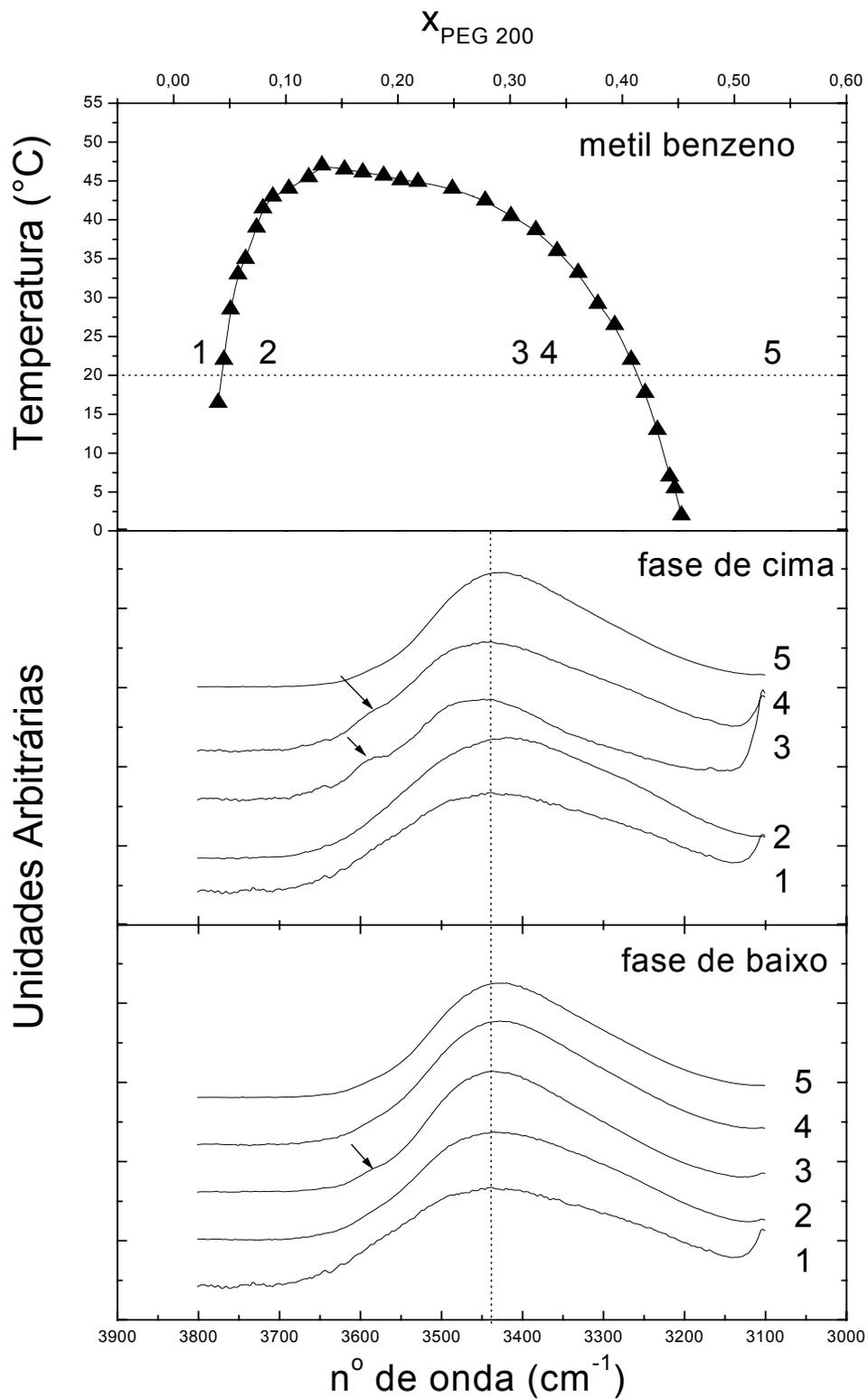


Figura 4.14: Diagrama de fases PEG-200/metil benzeno e espectro de IV (estiramento do grupo OH) de ambas as fases.

4.8 – O Efeito da Água na Temperatura de Miscibilidade do Sistema PEG-HA.

Durante a construção dos diagramas que apresentavam temperaturas inferiores a ambiente, foi possível observar um interessante efeito. Não havia reprodutibilidade nas medidas de uma triplicata, entretanto, uma tendência crescente para a temperatura se mostrava clara com as repetições dos experimentos.

Considerando que o PEG é um polímero higroscópico e que o resfriamento dos tubos de ensaio poderiam levar a condensação do vapor d'água no tubo e que a repetição deste processo poderia ser a responsável por este efeito realizou-se o um experimento para verificação desta hipótese.

Foram construídos diagramas de fases com sistema PEG-400/m-xileno com adição de quantidades pequenas e crescentes de água (Fig. 4.15).

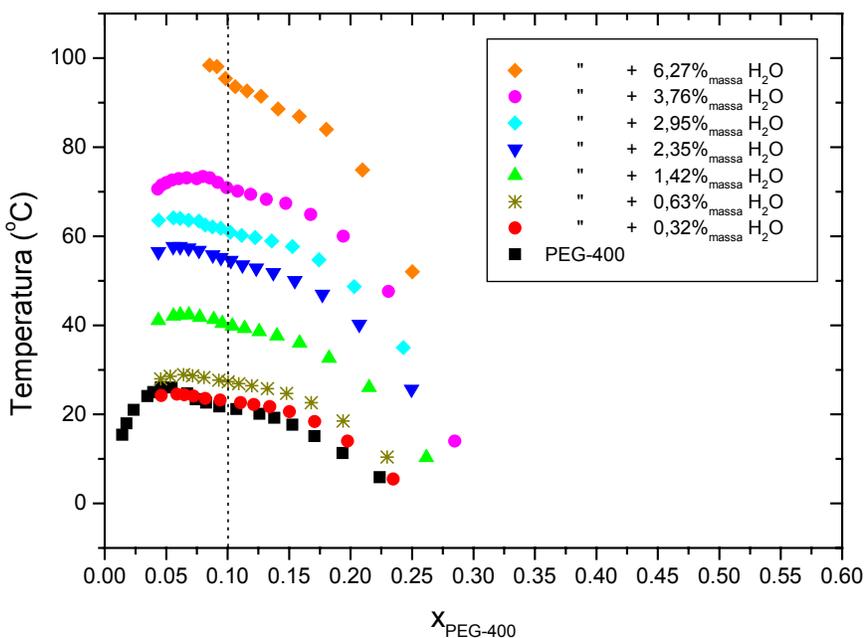


Figura 4.15 – Diagramas de fases do sistema PEG-400/m-xileno variando a quantidade de água adicionada ao sistema.

A análise da Figura 4.15 mostra um aumento da temperatura de miscibilidade à medida que a quantidade de água acrescida ao sistema aumenta. Há que se ressaltar o fato de que as quantidades de água ⁴⁶

adicionadas ao sistema são muito pequenas e que a temperatura máxima de solubilidade do sistema quadruplica pela adição de 6,37% em massa de água.

Estes resultados reafirmam que os cuidados realizados com a secagem do material eram necessários.

Podemos considerar que as moléculas de água forma pontes de hidrogênio com as hidroxilas terminais e com os meros de PEG. Conforme já descrito o aumento do número de hidroxilas (considerando uma diminuição da massa molar do PEG) leva ao aumento da temperatura de miscibilidade.

5 – Conclusões:

Este trabalho mostrou que misturas de hidrocarbonetos aromáticos (HA) com polietilenoglicóis (PEG) na faixa de massa molar entre 200 e 1000g mol^{-1} apresentam diagramas de fases com temperatura máxima, dependendo da massa molar do PEG e da estrutura do HA.

A miscibilidade diminui com a diminuição da massa molar do PEG e com modificações no grupo alquila do HA (tamanho, forma e posição no anel)

Os resultados obtidos não são previstos pela Teoria de Flory-Huggins devido ao fato de que a separação de fases é majoritariamente devida à contribuição entálpica envolvida na mistura de PEG com HA. Isto é, o efeito de redução da entropia configuracional é desprezível considerando o tamanho das cadeias do PEG estudadas e ao efeito polifuncional da cadeia do PEG.

Não foi possível concluir neste trabalho qual é a contribuição relativa das interações entre as partes das moléculas de PEG com as moléculas de HA no processo de separação de fases.

6 - Bibliografia:

- 1 Davidson, R.L. *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*, McGraw Hill, Inc. NY, **cap. 18 e 19**, (1980)
- 2 Kjellander, R.; Florin, E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **77**, 2053, (1981)
- 3 Liu, K.J.; Parsons, J.L., *Macromolecules*, **2**, 529,(1969)
- 4 Bjöling, M.; Karlström, G.; Linse, P., *J.Phys. Chem.*, **95**, 6706, (1991)
- 5 Albertsson, P.A. *Partition of cell particles and macromolecules*, **2nd Ed.**, Wiley Interscience: NY, (1971)
- 6 Sabadini, E. *Tese de PhD – UNICAMP – Brasil*, (1993)
- 7 Venugopal, G.;Krause, S. Vnek, G.E., *J. Polym. Sci., part c Polym. Lett.*, **27**, 497, (1989)
- 8 Abdel-Azim, A. A-A.; Aiman, M. A.; Medhat S. F., Wagdy Y. B., *J. App. Polymer Sci.* **69**, 1471, (1998)
- 9 U.W. Gedee, *Polymer Physics*. Chapman & Hill, London, 55-76, (1995)
- 10 Flory, P.J., *Principles of Polymer Chemistry* Cornell University Press, **XII, XIII** (1953)
- 11 Cowie, J.M.G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2^a Edição, Stanley Thornes Pub. Ltd., **8**,.157-171 (1991)
- 12 Sabadini, E., Assano E.M., Atvars, T.D.Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 595, (1997).
- 13 Barton, A.F.M., *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, Boca Raton CRC Press, Inc. (1985)
- 14 *Catalog Handbook of Fine Chemicals Aldrich* (1996-97)
- 15 *Catalog Handbook of Fine Chemicals MERK* (1996)
- 16 Lakhampal, M.L., Sharma, D.C., Krishan, B. Parashar, R.N., *Indian J. Chem.* **14**, 642, (1976)
- 17 Sabadini, E., Assano E.M., Atvars, T.D.Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 301, (1997).
- 18 Orye, R. V., Prausnitz, J. M. *Trans. Faraday Soc*, **61**, 1338, (1965)
- 19 Kumar, A. Gupta, R. K., *Fundamentals of Polymers*, NY, McGraw Hill Inc., **9**, p. 286-311 (1998)
- 20 Munk, P., *Introduction to Macromolecular Science*, NY, John Willey & Sons, **3**, p. 282-295, (1989)

- 21 Spitzer, M.;Sabadini, E.; Loh, W. *J. Braz. Chem. Soc.* (2001) (submetido)
- 22 Rao, C.N.R., Murthy, A.S.N., *Appl. Spectroscopy Rev.*, **2(1)**, 69-191 (1968)
- 23 Olabisi, O., Roberson, L.M., Shaw, M.T., *Polymer-Polymer Miscibility*, NY, Academic Press, Inc. **cap. 2** (1979)