

Estudo Volumétrico de Soluções Aquosas de PEO em Diferentes Temperaturas

Larissa Costa Zorzaneli¹ (IC), Thalita Dallapicula Ramos¹ (PG), Michelle Maestre¹ (PG), Raphael da Costa Cruz^{1*} (PQ)
*rdccruz@vm.uff.br

Laboratório de Termodinâmica e Reologia – Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Outeiro de São João Batista, S/N, Campus do Valonguinho, Centro, Niterói, RJ, CEP: 24020-150.

Palavras Chave: densidade, propriedades de soluções, propriedades volumétricas, termodinâmica, soluções poliméricas, polietileno-óxido.

Introdução

O polietileno-óxido (PEO) é um polímero linear, solúvel em água e em um grande número de solventes orgânicos, utilizado em uma infinidade de aplicações¹. O estudo das propriedades volumétricas de soluções poliméricas é um campo da química de soluções de grande importância no esclarecimento das interações entre as espécies macromoleculares e o solvente. Neste trabalho, propriedades volumétricas de soluções aquosas de quatro polietileno-óxidos (PEO300000, PEO600000, PEO1000000, PEO2000000) foram estudadas em função da temperatura (283,15, 288,15, 298,15, 308,15 e 313,15 K) e em toda faixa de concentração, até a saturação, com o objetivo de se determinar as dependências com a temperatura (T) do volume específico a diluição infinita e da contribuição de pares. Além disso, também foi avaliada a influência do tamanho da cadeia polimérica nessas propriedades.

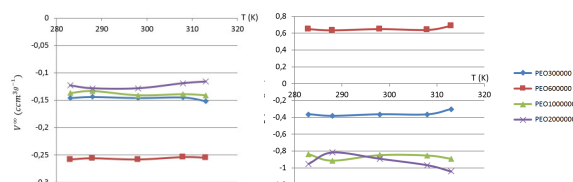
Resultados e Discussão

Através da Teoria de Soluções de Hill², é possível expressar o volume específico de excesso de uma solução, v^E , por uma expressão tipo virial em termos da fração ponderal do soluto w :

$$v^E = v - v_{\text{solv}}^0 = v^\infty w + v_2 w^2 + v_3 w^3 + v_4 w^4 + \dots$$

onde v é o volume específico de uma solução por unidade de massa do solvente; v_{solv}^0 , o volume específico do solvente puro; v^∞ , o volume parcial específico do soluto a diluição infinita; e v_2 representa a contribuição de pares de moléculas do soluto. A diluição infinita, pode-se considerar que apenas as interações soluto-solvente são significativas. Assim, é possível interpretar os valores de v^∞ em termos de um reordenamento da estrutura da água desde o “bulk” até a co-esfera de hidratação, o qual leva em conta a capacidade do soluto de criar ou de destruir o ordenamento da água². A Figura 1 mostra os valores de v^∞ dos sistemas estudados em função da temperatura. Pode-se ver que, para todos os PEOs estudados, não há influência significativa da temperatura no

tamanho da co-esfera de hidratação. A Figura 2 apresenta a dependência de v_2 com a temperatura. Os valores de v_2 podem fornecer informações tanto sobre interações soluto-soluto como soluto-solvente². Em relação às interações soluto-solvente, pode-se afirmar que os dois PEOs menores, por possuírem valores predominantemente crescentes de v_2 em relação a T, são destruidores de estrutura da água. Já os dois PEOs maiores são nitidamente criadores de estrutura da água. Para as interações soluto-soluto, vemos, pela equação anterior, que valores positivos de v_2 levam a um aumento do volume da solução à medida que esta se torna mais concentrada, evidenciando, assim, interações soluto-soluto predominantemente repulsivas. Contrariamente, valores negativos de v_2 revelam interações soluto-soluto atrativas. Assim, vê-se da Figura 2, que o PEO600000 possui interações fortemente repulsivas, enquanto os demais possuem interações majoritariamente atrativas.



Figuras 1 e 2. Dependências com a T de v^∞ e v_2 .

Conclusões

Verificou-se que o aumento do tamanho da cadeia polimérica não afeta sensivelmente o tamanho da co-esfera de hidratação frente a um aumento de temperatura. Além disso, dos valores de v_2 , vê-se que os dois polímeros menores são destruidores da estrutura da água, enquanto os maiores se comportam como criadores de estrutura. O fato das interações soluto-soluto serem predominantemente atrativas exceto para o PEO600000 sugere um processo de competição entre os potenciais atrativos e repulsivos à medida que a cadeia polimérica aumenta.

Agradecimentos

FAPERJ, Proppi/UFF

¹ Cruz, R. da C.; Cardoso, M.J.E.M., Barcia, O.E. *J. Appl. Sol. Chem. Model.*, **2013**, 2, 1.

² Cruz, R. da C., Martins, R. J., Cardoso, M. J. E. de M., Barcia, O. E. *J. Sol. Chem.*, **2009**, 38, 957.