



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTRUTURA E COMPORTAMENTO EM SOLUÇÃO DE
COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS DO TIPO POLIÉTER GLICOL**

Yuri Alencar Marques

**Engenheiro de Pesquisa & Desenvolvimento
Dow Brasil S.A.**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre Profissional em Química, área Química Tecnológica.

Orientador: Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda

**São Carlos - SP
2013**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

M357ec

Marques, Yuri Alencar.

Estrutura e comportamento em solução de copolímeros anfífilos do tipo poliéter glicol / Yuri Alencar Marques. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
211 f.

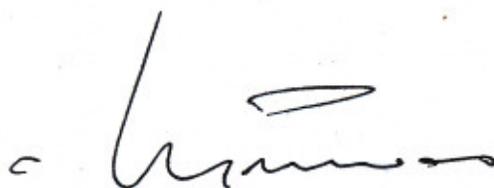
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Físico-química. 2. Poliéter glicol. 3. Ponto de névoa. 4. Copolímeros em bloco. 5. Anfílico. 6. SAXS. I. Título.

CDD: 541.3 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

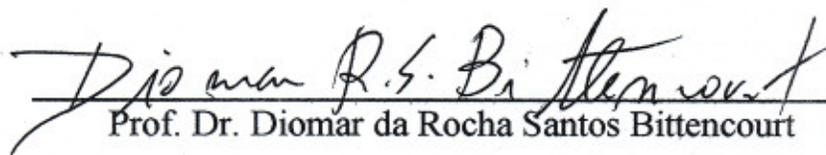
*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Profissional do candidato **Yuri Alencar Marques**, realizada em 11 de janeiro de 2013:*



Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda



Dr. Abel de Oliveira



Prof. Dr. Diomar da Rocha Santos Bittencourt

À minha Mãe e ao meu Pai, pela admiração que sinto por vocês, por todo amor, suporte, compreensão e tudo que me ensinaram.

Aos meus queridos irmãos Daniel, Livia e Julio, pelo companheirismo, amizade e alegria que trazem para minha vida.

Ao amor da minha vida, minha esposa Michelle Campagner Marques, minha musa e eterna inspiração, pelo seu amor, carinho e apoio incondicional durante a realização deste sonho.

“Do what you can, with what you have, where you are”

Theodore Roosevelt

AGRADECIMENTOS

Aos fascinantes fenômenos da natureza traduzidos nas linguagens da química, física e matemática, em especial àqueles fenômenos manifestados pelos polímeros poliéter glicóis que me envolvem de curiosidade.

Ao Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda pela orientação, pelo incentivo e principalmente por acreditar na realização deste estudo mesmo com minhas obrigações profissionais como funcionário na Dow Brasil S.A.

Ao “co-orientador” e acima de tudo grande amigo, Dr. Abel de Oliveira, pela admirável motivação, por todos os ensinamentos e amizade. Agradeço pela oportunidade de poder trabalhar ao seu lado e por ter sempre confiado e me incentivado ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Diomar da Rocha Bittencourt, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP) em São Paulo, pela admirável dedicação, conhecimento e paciência. Agradeço pelas discussões e tudo que aprendi durante a realização dos experimentos de SAXS no IF-USP.

À Profa. Dra. Marcia Carvalho de Abreu Fantini, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo em São Paulo (IF-USP), pela oportunidade de trabalhar e realizar os experimentos de SAXS no IF-USP. Agradeço por depositar a sua confiança neste estudo além de todas as discussões, conselhos científicos e tecnológicos durante a realização dos experimentos.

À Profa. Dra. Cilaine Teixeira, do Departamento de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em Porto Alegre, minha enorme gratidão pela paciência e ensinamento, interesse pelo estudo e dedicação na continuidade deste trabalho.

Ao amigo Rinaldo Guesse, pela parceria e ensinamentos, excelentes trocas de experiências, pela ajuda na preparação das amostras no laboratório e grande amizade.

Ao Sr. Antônio Carlos Franco pela ajuda, conselhos e orientação na operação do equipamento NANOSTAR no IF-USP.

Aos colegas Susan Freed, Chengli Zu e Robert Campbell (*The Dow Chemical Company, Analytical Sciences*), minha imensa gratidão pelos ensinamentos e ajuda na realização dos experimentos de cromatografia.

Ao Marcelo Fiszner por me apoiar, valorizar meu trabalho técnico e científico e por ajudar a flexibilizar minhas obrigações profissionais com a Dow Brasil S.A.

Ao Fabio Zanetti, por continuar apoiando e flexibilizando minhas obrigações profissionais com a Dow Brasil S.A. Também agradeço à Flavia Venturoli pelo contínuo apoio e suporte.

Ao meu grande amigo, Prof. Dr. Rafael Giuliano Pileggi, pela amizade e inspiração ao longo de todos estes anos. Mesmo sem ter participado diretamente da realização deste estudo, agradeço ter sido meu primeiro orientador e por ter despertado o meu interesse científico pela pesquisa. Muito obrigado por um dia ter me dado a honra de ser seu aluno.

Aos amigos Rui Vogt Alves da Cruz e Andre Bozzo Argenton por todo o suporte, aprendizado e incentivo durante o tempo em que trabalhamos juntos até os dias de hoje.

Ao meu irmão Daniel “Panaca” por ter sido verdadeiramente meu irmão, amigo e grande companheiro em São Paulo. À minha “irmãzinha-prima” Livia e ao meu “irmão-primo-caçula” Julio “Churros” por serem tão companheiros e encherem nossa casa de felicidade. Minha eterna gratidão, orgulho e honra de tê-los ao meu lado.

À Fátima, Neto, Stephanie e Sarah, pela confiança e por me ajudarem a cuidar da minha amada esposa quando a minha dedicação profissional e científica me mantinha distante e em longas viagens.

Aos meus eternos amigos de infância e tantos anos, Bruno, Gustavo e Felipe, por uma amizade de décadas, mas principalmente nos últimos anos onde minha dedicação à este trabalho me fez ausente de muitos churrascos em Botucatu. Agradeço também às esposas Leticia e Mariana por serem tão boas com meus amigos e fazê-los felizes. Um agradecimento também ao Luca, filho do Gustavo, por dar ao seu pai uma enorme alegria.

Aos meus grandes amigos da República Auto-Posto, em São Carlos, em São Paulo e onde quer que estejamos, Antonio Marcos “DDD”, Carlos Eduardo “Birro”, Carlos Eduardo “Pira”, Demival “Demi”, Eduardo “Selmo”, Fernando “Birrote” e José Alfredo “Sete”, pela incomparável amizade e por serem meus “mourões tratados” onde sempre pude me apoiar. Aproveito para fazer um agradecimento às respectivas esposas e noivas Bruna, Gléna, Carol, Janaína, Juliana, Lethicia e Larissa, por compartilharem nossa grande amizade. Aproveito para agradecer ao Diego que se tornou nosso agregado mais peculiar nos difíceis tempos da República em São Paulo. Agradeço também ao Felipe pela amizade.

Um agradecimento especial ao Fernando “Birrote” e Lethicia, pela compreensão e por serem os grandes companheiros em São Paulo nos momentos finais da conclusão deste estudo.

Ao meu grande amigo Marcelo Cantu, sua esposa Valéria e sua filha Isabela, por toda amizade e incrível companheirismo.

Ao Jair, Rogerio, Renato, Vinicius, Paulo, Ian, Charly, Ana, Renata, Ju, e em especial ao Thiago e a Paty, um agradecimento pela amizade e companheirismo durante os anos de preparação deste estudo.

À todos os amigos da Dow em São Paulo, Guarujá e Jundiaí, que me ajudaram e fazem o ambiente alegre e agradável para o convívio e trabalho. Às Gerentes de Marketing, aos vendedores, ao pessoal de *Supply Chain* e ao pessoal da Planta pela amizade, apoio e consideração pelo trabalho. Um agradecimento especial aos amigos TS&Ds e ao pessoal do laboratório pela descontração, discussões científicas (também aquelas não científicas) e troca de experiências.

Aos amigos Tati e Alexandre, juntamente com seus filhos, pela enorme amizade mesmo à grande distância.

À família Piai, por serem amigos incomparáveis em todos os momentos e por nunca se esquecerem de nossa amizade.

À todos os funcionários e professores do Departamento de Química da UFSCar.

Um agradecimento especial à Michelle, minha esposa e musa inspiradora, que tanto me apoiou e principalmente pelo suporte na fase final da elaboração desta dissertação, quando a minha dedicação à este nos privou de tantos momentos juntos de lazer. Agradeço por ter sido sempre meu refúgio e acalento, incondicional e sincero.

Aos meus pais, pelos anos de educação, disciplina, apoio e dedicação e sem os quais não seria possível coisa alguma. Minha imensa gratidão por terem me mostrado o prazer e a realização no conhecimento e educação.

À todas as pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

LISTA DE ABREVIATURAS

^{13}C NMR	<i>Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance</i> (Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13)
ATR-FTIR	<i>Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared</i> (Infravermelho por Transformada de Fourier Associada a Refletância Total Atenuada)
BO	<i>Butylene oxide</i> (Óxido de butileno)
CMC	<i>Critical Micelle Concentration</i> (Concentração Micelar Crítica)
CMT	<i>Critical Micelle Temperature</i> (Temperatura Micelar Crítica)
CP	<i>Cloud Point</i> ("Ponto de Névoa")
DPD	<i>Dissipative Particle Dynamics</i>
DTGS	<i>Deuterated Triglycine Sulfate</i> (Sulfato de Triglicina Deuterada)
EO	<i>Ethylene oxide</i> (Óxido de etileno)
ESI	<i>Electron Spray Ionization</i> (Ionização por <i>Spray</i> de Elétrons)
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> (Cromatografia de Permeação em Gel)
KOH	Hidróxido de Potássio
LC	<i>Liquid Chromatography</i> (Cromatografia Líquida)
LCST	<i>Lower Critical Soluition Temperature</i> (Temperatura Crítica Inferior de Solução)
MS	Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa)
OH	Hidroxila
PEO	<i>Poly(ethylene oxide)</i> (Poli(óxido de etileno))
PO	<i>Propylene oxide</i> (Óxido de propileno)
PPO	<i>Poly(proylene oxide)</i> (Poli(óxido de propileno))
SAFT	<i>Statistical Associating Field Theory</i>
SAXS	<i>Small Angle X Ray Scattering</i> (Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos)
SCMFT	<i>Self-Consistent Mean Field Theory</i>
SEC	<i>Size Exclusion Chromatography</i> (Cromatografia por Exclusão de Tamanho)
SFC	<i>Super Critical Chromatography</i> (Cromatografia em Fluido Supercrítico)
UCST	<i>Upper Critical Solution Temperature</i> (Temperatura Crítica Superior de Solução)
un. arb.	Unidades arbitrárias
25DB	Solução solvente 2-(2-butoxi)etanol e água
50IPA	Solução solvente isopropanol e água

k_B	Constante de Boltzman
M_w/M_n	Índice de polidispersividade
M_n	Massa molecular numérica média do polímero
M_p	Moda da massa molecular do polímero
M_w	Massa molecular ponderada média do polímero
M_z	Massa molecular z-média do polímero
N	Grau de polimerização da macromolécula
$F(q)$	Fator de forma
$I(q)$	Função de intensidade de espalhamento
$S(q)$	Fator de estrutura
T	Temperatura
q	Módulo do vetor de espalhamento
ρ	Densidade eletrônica
χ	Parâmetro de interação de Flory-Huggins
ϕ	Fração volumétrica

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1. Pontos de névoa (°C) dos poliéter glicóis estudados em diferentes soluções.	25
TABELA 2.2. Pontos de névoa (°C) dos poliéter glicóis estudados em solução 25DB: 25% em massa de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada.	27
TABELA 2.3. Composição do poliéter glicol DIOL obtida por ¹³ C NMR.....	34
TABELA 2.4. Massas molares médias do copolímero poliéter glicol DIOL.....	36
TABELA 2.5. Composição do poliéter glicol TRIOL obtida por ¹³ C NMR	38
TABELA 2.6. Massas molares médias do copolímero poliéter glicol TRIOL.	41
TABELA 4.1. Massas moleculares das frações oriundas do sistema preparativo calculas a partir do espectro ESI-MS.....	102
TABELA 5.1. Regiões de absorção vibracional de infravermelho das ligações identificadas nos compostos e soluções dos copolímeros poliéter glicóis e 25DB [173, 181-183, 185-196].	119
TABELA 6.1. Densidades eletrônicas ρ (e/nm ³) estimadas da água e dos blocos de PEO e PPO dos copolímeros poliéter glicóis [251-252].....	197
TABELA 6.2. Concentrações molares e a razão molar polímero:água e polímero:IPA nas soluções estudadas [255].....	206
TABELA 6.3. Concentrações molares e a razão molar polímero:água e polímero:25DB das soluções analisadas em SAXS [55].	216
TABELA 6.4. Parâmetros de ajuste do modelo HSM obtidos para as curvas de espalhamento dos poliéter glicóis analisados.....	236

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1. Monômeros de óxidos de alquilenos. A) Óxido de Etileno (EO); B) Óxido de Propileno (PO); C) Óxido de 1,2 Butileno (BO); D) Óxido de 1,2 Hexeno (HO).....	8
FIGURA 2.2. Reação de polimerização de um poliéter glicol com catalisador alcalino (KOH) iniciado por um nucleófilo grupo hidroxila (álcool).	9
FIGURA 2.3. Reação de isomerização do óxido de propileno (PO) e formação de álcoois alílico e propenílico.	10
FIGURA 2.4. Representação esquemática das diferentes arquiteturas de copolímeros poliéter glicóis.....	15
FIGURA 2.5. Representação esquemática de uma simulação computadorizada de agregados de macromoléculas de poliéter glicóis em água. Adaptado de [44]. ...	18
FIGURA 2.6. Comparação da turvação em função da temperatura de distintas soluções contendo poliéter glicóis de bloco capeados.	20
FIGURA 2.7. Comportamento de turvação do poliéter glicol DIOL em solução 25DB: 25% em peso de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada medidos através da transmitância de luz visível em função da temperatura. A) Concentrações de 3%, 5%, 10%, 20% e 25% em massa. B) Concentrações de 35%, 40%, 50%, 60%, 70% e 80% em massa. C) Concentrações de 95%, 97%, 98%, 99% e 99.5% em massa.	28
FIGURA 2.8. Comportamento de turvação do poliéter glicol TRIOL em solução 25DB: 25% em peso de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada medidos através da transmitância de luz visível em função da temperatura. A) Concentrações de 5%, 10%, 20%, 25% e 35% em massa. B) Concentrações de 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% em massa. C) Concentrações de 95%, 97%, 98%, 99% e 99.5% em massa.	29
FIGURA 2.9. Diagrama de fases do sistema binário do poliéter glicol em solução 25DB.....	31
FIGURA 2.10. Estrutura química teórica média do poliéter glicol DIOL (funcionalidade 2) bloco linear tipo ABA; $x=z=7$ e $y=30$	32

FIGURA 2.11. Espectro ^{13}C NMR do poliéter glicol DIOL avaliado neste estudo.	33
FIGURA 2.12. Distribuição de massas moleculares do poliéter glicol DIOL analisada por SEC.	36
FIGURA 2.13. Estrutura química teórica média do poliéter glicol TRIOL (funcionalidade 3), em uma estrutura tribloco tipo <i>star</i> .	37
FIGURA 2.14. Espectro ^{13}C NMR do poliéter glicol TRIOL avaliado neste estudo.	38
FIGURA 2.15. Distribuição de massas moleculares do poliéter glicol TRIOL analisada por SEC.	40
FIGURA 3.1. Ilustração esquemática de um copolímero tipo <i>ABA</i> representado como um “colar de contas” (<i>string of beads</i>) onde cada esfera ou “conta” corresponde a uma unidade monomérica ligadas por um segmento flexível ou mola.	53
FIGURA 3.2. Ilustração esquemática do modelo da esfera-coroa para uma micela de copolímero dibloco <i>AB</i> em um meio contendo oligômeros HA (baixo NHA), onde R_B e R_A são os raios respectivamente do núcleo e da casca da esfera [92].	58
FIGURA 3.3. Representação esquemática de diferentes dimensões de micelas de esfera-coroa de copolímeros dibloco <i>AB</i> em solução em função de variações em N_A , N_B , e HA. A) quando $NHA \gg NA$, há pouco estiramento das cadeias do bloco A e os homopolímeros HA podem penetrar no núcleo menos empacotado. B) com $NHA \ll NA$ as cadeias do bloco A são estiradas e os homopolímeros permeiam o espaço da coroa da micela [92].	59
FIGURA 3.4. Ilustração esquemática do volume de um pequeno agregado formado por um copolímero tribloco PEO-PPO-PEO na estrutura de rede descrita por um modelo SCMFT.	62
FIGURA 3.5. Reprodução ilustrativa de uma simulação realizada no MESODYN™ da morfologia do poliéter glicol PEO ₂₆ PPO ₄₀ PEO ₂₆ numa concentração de 30% em solução aquosa: A) a 30°C; B) a 70°C. Adaptado de [111].	68
FIGURA 3.6. Ilustração esquemática do modelo termodinâmico de estrutura de rede de soluções: A) solução ideal; B) solução de uma macromolécula (cadeia de um polímero) no modelo de Flory-Huggins.	77

FIGURA 3.7. Representação esquemática da formação de ligações de hidrogênio entre a cadeia PEO e água (H ₂ O) na conformação da cadeia de um homopolímero PEO em solução aquosa: A) baixa temperatura. B) alta temperatura.	80
FIGURA 3.8. Diagrama de fase de soluções de polímeros em função da temperatura e fração volumétrica ϕ : A) comportamento UCST. B) comportamento LCST.....	81
FIGURA 3.9. Ilustração esquemática do modelo micelar de um copolímero AB em solução aquosa descrito pela (eq. 3.28) [89, 136].	83
FIGURA 4.1. Representação esquemática dos aspectos de heterogeneidade de massas moleculares e composição de blocos de PEO-PPO-PEO para um copolímero de funcionalidade 2.	92
FIGURA 4.2. Cromatograma obtido para o poliéter glicol DIOL por meio do sistema prep-LC-SEC.	99
FIGURA 4.3. Espectro de massa ESI-MS das frações obtidas para o poliéter glicol DIOL no sistema prep-LC-SEC; representado em intensidade detectada de íons (counts) vs. razão massa/carga (m/z).....	101
FIGURA 4.4. Cromatograma SFC para os copolímeros: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.	105
FIGURA 4.5. Cromatograma SFC para as frações do copolímero poliéter glicol DIOL obtidas no sistema preparativo <i>cuts</i> 4 a 9.	107
FIGURA 4.6. Representação hipotética do potencial prolongamento da cadeia PEO e heterogeneidade do poliéter glicol DIOL.	110
FIGURA 4.7. Representação hipotética do potencial prolongamento da cadeia PEO e heterogeneidade do poliéter glicol TRIOL. (m-y) representa a diferença de EO no TRIOL.	111
FIGURA 5.1. Representação esquemática do sistema de coleta de espectro infravermelho por ATR.....	116
FIGURA 5.2. Sistema de ATR para coleta do espectro de infravermelho utilizado neste estudo (Thermo Nicolet Nexus).....	117
FIGURA 5.3. Espectro ATR-FTIR da solução 25 DB.....	120

FIGURA 5.4. Espectro ATR-FTIR do poliéter glicol DIOL.....	120
FIGURA 5.5. Espectro ATR-FTIR do poliéter glicol TRIOL.....	121
FIGURA 5.6. Espectros de ATR-FTIR das soluções de polímero em solvente 25DB obtidos a temperatura ambiente (24°C) em função da concentração do poliéter glicol: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.....	123
FIGURA 5.7. Espectros de ATR-FTIR dos copolímeros diluídos em solução 25DB em função de extremos de temperatura (baixa, ambiente, alta): A) DIOL 5% m/m; B) TRIOL 5% m/m; C) TRIOL 10% m/m; D) DIOL 20% m/m; E) TRIOL 25% m/m.	124
FIGURA 5.8. Espectros de ATR-FTIR das soluções concentradas dos copolímeros 25DB em função de extremos de temperatura (baixa, ambiente, alta): A) DIOL 50% m/m; B) TRIOL 50% m/m; C) DIOL 70% m/m; D) TRIOL 70% m/m; E) DIOL 95% m/m; F) TRIOL 95% m/m.....	125
FIGURA 5.9. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação O-H para sistemas com 5% em massa do poliéter glicóis em solução 25DB.....	127
FIGURA 5.10. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação O-H para sistemas com 50% em massa do poliéter glicóis em solução 25DB. Linha pontilhada vertical indica a referência de posicionamento para identificar a mudança de posicionamento do máximo de absorção das diferentes soluções.	128
FIGURA 5.11. Deconvolução dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H na região entre 3800 a 2900 cm^{-1} , obtida pelo software OMNIC: A) espectro da solução com 5% do polímero DIOL a temperatura alta; B) espectro da solução com 5% do polímero TRIOL a temperatura alta.....	129
FIGURA 5.12. Deconvolução dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H na região entre 3800 a 2900 cm^{-1} , obtida pelo software OMNIC: A) espectro da solução com 50% do polímero DIOL a temperatura alta; B) espectro da solução com 50% do polímero TRIOL a temperatura alta.....	130

FIGURA 5.13. Posição dos máximos dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H em função da concentração do polímero para as diferentes temperaturas: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.	134
FIGURA 5.14. Avaliação estatística ANOVA e teste de Tukey HSD das diferenças de posição dos máximos dos picos de estiramento de O-H em função da fração em massa em temperatura baixa: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.	135
FIGURA 5.15. Análise estatística ANOVA e teste de t de Student das diferenças de posição dos máximos dos picos de estiramento O-H entre os copolímeros DIOL e TRIOL: A) concentração de 5% (m/m) a temperatura baixa; B) concentração de 5% (m/m) a temperatura ambiente; C) concentração de 5% (m/m) a temperatura alta; D) concentração de 50% (m/) a temperatura baixa; E) concentração de 50% (m/) a temperatura ambiente; F) concentração de 50% (m/) a temperatura alta.....	136
FIGURA 5.16. Posição dos máximos dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H em função da temperatura: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.	137
FIGURA 5.17. Avaliação estatística ANOVA e teste de Tukey HSD das diferenças de posição dos máximos dos picos de estiramento de O-H em função da temperatura para o poliéter glicol TRIOL.	138
FIGURA 5.18. Largura dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H medidos a partir das bases dos picos, em função da concentração do polímero para as diferentes temperaturas: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL; em função da temperatura C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	139
FIGURA 5.19. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação C-O-C e também para ligações C-H, para sistemas com 5% m/m do poliéter glicóis em solução 25DB.....	140

FIGURA 5.20. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação C-O-C e também para ligações C-H, para sistemas com 50% m/m do poliéter glicóis em solução 25DB.....	141
FIGURA 5.21. Avaliação dos picos de absorção de estiramento da ligação C-O em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.....	143
FIGURA 5.22. Avaliação dos picos de absorção de estiramento da ligação C-O em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	144
FIGURA 5.23. Avaliação dos picos de absorção de dobramento da ligação C-H ₂ em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.....	146
FIGURA 5.24. Avaliação dos picos de absorção de dobramento da ligação C-H ₂ em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	147
FIGURA 5.25. Avaliação dos picos da região de absorção de torção da ligação C-H ₂ em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	149
FIGURA 5.26. Avaliação dos picos da região de absorção de torção da ligação C-H ₂ em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	150
FIGURA 5.27. Avaliação dos picos da região de absorção do dobramento da ligação C-H ₃ em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol	

TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	151
FIGURA 5.28. Avaliação dos picos da região de absorção do dobramento da ligação C-H ₃ em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.	152
FIGURA 6.1. Representação esquemática do espalhamento de raios X por um elétron sob ação de um feixe de onda eletromagnética.....	159
FIGURA 6.2. Ilustração esquemática de um sistema de espalhamento a baixos ângulos.	161
FIGURA 6.3. Ilustração do espalhamento de raios X por um par de elétrons localizados a uma distância r gerando a relação que define o vetor de espalhamento q	162
FIGURA 6.4. Representação da reciprocidade do espaço real e recíproco para duas esferas de raios diferentes $R_2 > R_1$ e densidade eletrônica constante que sofrem a ação do mesmo feixe incidente de raios X e geram espalhamentos distintos.....	164
FIGURA 6.5. Perfis de espalhamentos para distintas geometrias de partículas. Adapatado de [210].....	170
FIGURA 6.6. Função de distribuição de distâncias para distintas geometrias de partículas. Adaptado de [210].	171
FIGURA 6.7. Representação esquemática das características regiões do espalhamento SAXS.	173
FIGURA 6.8. Descrição da contribuição do fator de forma F_q e do fator de estrutura S_q no espalhamento total a baixos ângulos de um sistema.....	175
FIGURA 6.9. Foto ilustrativa do equipamento NanoSTAR SAXS SYSTEM utilizado neste estudo.	185
FIGURA 6.10. Descrição da região interna do capilar de quartzo utilizado nesse estudo.	186

FIGURA 6.11. Representação esquemática do suporte acrílico de capilares para experimentos de SAXS no NanoSTART do IF-USP.	187
FIGURA 6.12. Câmara de amostras do equipamento NanoSTAR com o posicionamento do carvão vítreo e porta amostras (capilares) (M. C. A. Fantini, com permissão).	187
FIGURA 6.13. A) Porta amostras metálico de capilares. B) Suporte metálico de capilares e sistema Peltier de fluxo para controle de temperatura instalado na câmara de amostras utilizada nos experimentos de SAXS no NanoSTAR do IF-USP (M. C. A. Fantini, com permissão).	188
FIGURA 6.14. Exemplo de imagem de SAXS bruta (detector bidimensional) obtida no equipamento NanoSTAR para amostra uma solução isotrópica de 35% em massa do polímero TRIOL na solução 25DB, com uma exposição de 14400 segundos em escala branco e preto.	191
FIGURA 6.15. Ilustração esquemática da análise de dados de SAXS em escala relativa, com um capilar contendo uma solução de copolímeros de bloco anfifílicos.	193
FIGURA 6.16. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros DIOL e TRIOL em concentração de 1% m/m em água analisadas em capilares de vidro e da água desmineralizada utilizada como sistema solvente.	196
FIGURA 6.17. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 50IPA com subtração do capilar considerado como <i>background</i> : A) Poliéter glicol DIOL em diferentes concentrações; B) Poliéter glicol TRIOL em diferentes concentrações.	199
FIGURA 6.18. Curvas de SAXS para os sistemas do poliéter glicóis em solução 50IPA (capilar como <i>background</i>).	200
FIGURA 6.19. Modelo de variação de densidade eletrônica para um sistema micelar tipo núcleo-coroa.	202
FIGURA 6.20. Curva de SAXS para a solução solvente 50IPA corrigida com subtração do capilar considerado como <i>background</i>	203
FIGURA 6.21. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 50IPA com subtração do solvente 50IPA (capilar+solvente) como <i>background</i>	204

FIGURA 6.22. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero DIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 50IPA. Tempo de exposição 10000 segundos.	205
FIGURA 6.23. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero TRIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 50IPA. Tempo de exposição 14400 segundos.	205
FIGURA 6.24. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 25DB com subtração do capilar considerado como <i>background</i> : A) Poliéter glicol DIOL em diferentes concentrações em solução 25DB; B) Poliéter glicol TRIOL em diferentes concentrações em solução 25DB.....	208
FIGURA 6.25. Comparativo do espalhamento de SAXS para os sistemas dos copolímeros DIOL e TRIOL em solução 25DB com subtração do <i>background</i> (capilar).....	209
FIGURA 6.26. Espalhamento SAXS da solução 25DB.....	210
FIGURA 6.27. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 25DB com subtração do solvente 25DB (capilar+solvente) como <i>background</i> : A) Poliéter glicol DIOL em diferentes concentrações em solução 25DB; B) Poliéter glicol TRIOL em diferentes concentrações em solução 25DB.	212
FIGURA 6.28. Comparativo do espalhamento de SAXS para os sistemas dos copolímeros DIOL e TRIOL em solução 25DB com subtração da solução 25DB como <i>background</i>	213
FIGURA 6.29. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero DIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 25DB. Tempo de exposição 10000 segundos.	214
FIGURA 6.30. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero TRIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 25DB. Tempo de exposição 14400 segundos.	214
FIGURA 6.31. Representação esquemática de sistemas micelares em solução e seus respectivos espalhamentos: A) sistemas suficientemente diluídos que apresentam interação desprezível entre as micelas, formando micelas individuais; B) sistemas concentrados formando agregados micelares.....	215

FIGURA 6.32. Perfil de SAXS para o copolímero TRIOL puro, com subtração da curva do capilar de quartzo como <i>background</i> . Espalhamento obtido com alta exposição de 7000 segundos.	218
FIGURA 6.33. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o poliéter glicol TRIOL puro. Tempo de exposição 7000 segundos.....	218
FIGURA 6.34. Efeito concentração dos poliéter glicóis no perfil de espalhamento por SAXS em solução 25DB. Curvas corrigidas pelo <i>background</i> da solução 25DB obtidas em 1800 segundos. A) Copolímero poliéter glico DIOL; B) Copolímeor poliéter glicol TRIOL.	220
FIGURA 6.35. Curvas SAXS comparativas entre os copolímeros DIOL e TRIOL nas concentrações 5%, 10%, 40% e 50% (m/m), subtraídas pelo <i>background</i> da solução 25DB obtidas em 1800 segundos, e suas respectivas imagens de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar.	221
FIGURA 6.36. Curvas SAXS comparativas entre os copolímeros DIOL e TRIOL nas concentrações 60%, 70%, 80% e 90% (m/m), subtraídas pelo <i>background</i> da solução 25DB obtidas em 1800 segundos e suas respectivas imagens de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar.	222
FIGURA 6.37. Curvas SAXS comparativas entre os copolímeros DIOL e TRIOL na concentração de 95% (m/m), subtraídas pelo <i>background</i> da solução 25DB obtidas em 1800 segundos e suas respectivas imagens de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar.	223
FIGURA 6.38. Análise da região de Porod para os copolímeros: A) poliéter glicol DIOL; B) poliéter glicol TRIOL.....	225
FIGURA 6.39. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 25% (m/m) em solução 25DB.	228
FIGURA 6.40. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 35% (m/m) em solução 25DB.	229
FIGURA 6.41. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 50% (m/m) em solução 25DB (55°C a 63°C).....	230
FIGURA 6.42. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 50% (m/m) em solução 25DB (58°C a 68°C).	231

FIGURA 6.43. Viscosidade cinemática das soluções de diferentes frações dos poliéter glicóis em solvente 25DB.232

FIGURA 6.44. Curvas de ajuste para os dados de SAXS dos copolímeros poliéter glicóis analisados: A) Solução 40% (m/m) do poliéter glicol DIOL; B) Solução 50% (m/m) do poliéter glicol DIOL; C) Solução 80% (m/m) do poliéter glicol DIOL; D) Solução 40% (m/m) do poliéter glicol TRIOL; E) Solução 50% (m/m) do poliéter glicol TRIOL; F) Solução 80% (m/m) do poliéter glicol TRIOL.235

RESUMO

ESTRUTURA E COMPORTAMENTO EM SOLUÇÃO DE COPOLÍMEROS ANFIFÍLICOS DO TIPO POLIÉTER GLICOL

O comportamento e os fenômenos da estruturação e organização em solução de dois copolímeros anfifílicos poliéter glicóis industriais, com distintas estruturas químicas e pontos de névoa similares, foram estudados. O poliéter glicol diol bruto produzido em reator de escala industrial foi submetido a um fracionamento por cromatografia líquida preparativa com coluna de exclusão de tamanho (prep-LC-SEC). A prep-LC-SEC não apresentou um fracionamento por massas moleculares, mas gerou uma separação de frações por polaridade de cadeias. Comprovou-se, por cromatografia em fluido supercrítico (SFC-CO₂) que estas frações apresentaram heterogeneidade significativa quanto à polaridade nas cadeias. A investigação dos efeitos da temperatura e concentração dos polímeros em solução polar 2-(2-butoxi)etanol e água (25DB) foi realizada por combinação das técnicas de ATR-FTIR e SAXS. Na análise de ATR-FTIR, foi demonstrado um deslocamento hipsocrômico do pico da ligação O-H com aumento da concentração em solução para os copolímeros. Este efeito foi consistente em temperaturas baixas e altas. Um estreitamento na largura dos picos de absorção da ligação C-O com aumento da concentração foi demonstrado. Um leve efeito batocrômico foi observado nos picos relacionados às ligações C-H em função da concentração. O estudo de SAXS dos copolímeros poliéter glicóis foi realizado em sistemas concentrados. Apesar das distintas estruturas químicas, as curvas de SAXS indicaram que o processo de agregação micelar e as estruturas assumidas por estes polímeros em solução são significativamente similares. Os perfis de SAXS em temperaturas acima e nas proximidades do ponto de névoa revelaram a ausência de uma estrutura macromolecular organizada em solução 25DB. Um ajuste investigativo das curvas de SAXS com um modelo de esferas duras (HSM K-T) reforçou a semelhança do comportamento em solução entre os dois poliéter glicóis avaliados neste estudo. Foi evidenciada a semelhança no processo de agregação e organização estrutural destes copolímeros tribloco em soluções solventes polares. Demonstraram-se as correlações entre a interação intermolecular e a morfologia de auto-organização dos copolímeros anfifílicos poliéter glicóis com a temperatura de separação em microfase, detectada pelo efeito macroscópico de turvação em solução, *i.e.* o “ponto de névoa”.

Palavras chave: poliéter glicol, ponto de névoa, copolímero de bloco, anfifílico, SAXS.

ABSTRACT

STRUCTURE AND SOLUTION BEHAVIOR OF POLYETHER GLYCOLS AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS

The solution behavior and self-assembly structural phenomena of two industrial amphiphilic polyether glycol block copolymers with different chemical structures and similar cloud points were studied. The raw industrial diol copolymer was subjected to fractionation by preparative liquid chromatography with a size exclusion column (prep-LC-SEC). Prep-LC-SEC did not achieve a molecular mass separation; nonetheless it generated a separation of fractions by means of polarity. Significant heterogeneity of chain polarity of the fractions was demonstrated by CO₂ supercritical fluid chromatography (SFC). The temperature and concentration effects of the polymers in polar 2-(2-butoxyethoxy)ethanol and water (25DB) solution were investigated by means of a combination of ATR-FTIR and SAXS techniques. In ATR-FTIR analysis, a hypsochromic shift was shown for the O-H absorption peak with an increase in copolymer concentration in solution. This shift was consistently observed in high as well as in low temperatures. Narrowing of the C-O peak width with increasing concentration was demonstrated. A slight bathochromic shift of the C-H peaks was observed as a result of increasing polymer concentration. SAXS evaluation of the copolymers was carried out in concentrated systems. Despite the distinct chemical structures, the scattering curves indicate that the micellar aggregation processes and structural forms of both polyether glycols in solution are significantly similar. SAXS profiles in temperatures above and close to the cloud point revealed the absence of a macromolecular organized structure of the copolymer polyethers in 25DB solution. An investigative fit of the SAXS curves with a hard sphere model (HSM K-T) support the similar solution behavior of the two block copolymers evaluated in this study. The similarities of the aggregation and structural assembly of the two industrial triblock polyether glycols in polar solutions were evidenced. The correlations of the intermolecular interactions and the self-assembly morphology of the copolymer polyethers with the microphase separation temperature, *i.e.* the cloud point, were demonstrated.

Key words: polyether glycol, block copolymer, cloud point, amphiphilic, SAXS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	1
1.1.ASPECTOS GERAIS	1
1.2.MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	4
1.2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
2. POLIÉTER GLICÓIS	7
2.1.ASPECTOS GERAIS DA QUÍMICA DOS POLIÉTER GLICÓIS	7
2.2.FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES ANFIFÍLICAS.....	14
2.3.CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÉTER GLICÓIS ESTUDADOS	22
2.3.1.METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	22
2.3.2.CONSIDERAÇÕES SOBRE OS “PONTOS” DE NÉVOA DOS POLIÉTER GLICÓIS ESTUDADOS.....	23
2.3.3.ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIÉTER GLICOL DIOL	32
2.3.4.ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIÉTER GLICOL TRIOLO	37
3. FUNDAMENTOS DA ANFIFILIA DE COPOLÍMEROS DE BLOCO EM SOLUÇÃO.....	43
3.1.DEFINIÇÕES E PRINCÍPIOS BÁSICOS.....	43
3.1.1.COPOLÍMEROS DE BLOCO	43
3.1.2.PROPRIEDADES DAS MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS.....	44
3.1.3.MICELIZAÇÃO.....	45
3.2.ASPECTOS BÁSICOS DA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA.....	47
3.3.TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA MOLECULAR DE ANFIFÍLICOS EM SOLUÇÃO.....	49

3.4. TEORIAS DE MESOESCALA.....	52
3.5. TEORIAS DE CAMPO EM MESOESCALA.....	56
3.5.1. <i>SELF-CONSISTENT MEAN FIELD THEORY</i> – SCMFT	56
3.5.2. <i>STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY</i> – SAFT.....	66
3.5.3. TEORIA DE AUTO-ORGANIZAÇÃO EM SOLVENTES SELETIVOS.....	69
3.6. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS	72
3.7. EXTENSÃO DA TEORIA FLORY-HUGGINS PARA LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO	75
3.7.1. ASPECTOS BÁSICOS DA TEORIA DE FLORY-HUGGINS DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS	75
3.7.2. TEORIA FLORY-HUGGINS-DORMIDONTOVA	79
4. FRACIONAMENTO E CROMATOGRAFIA DOS POLIÉTER GLICÓIS	91
4.1. INTRODUÇÃO	91
4.2. CROMATOGRAFIA PREPARATIVA DOS POLIÉTER GLICÓIS.....	96
4.2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	96
4.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
4.3. CROMATOGRAFIA EM FLUIDO SUPERCRÍTICO DOS POLIÉTER GLICÓIS.....	104
4.3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	104
4.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
4.4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	111
5. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	113
5.1. INTRODUÇÃO	113
5.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	117
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	119

5.4.CONCLUSÕES PARCIAIS.....	153
6. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS).....	157
6.1.INTRODUÇÃO	157
6.1.1.CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PRINCÍPIOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X	157
6.1.2.FUNDAMENTOS DO ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (<i>SMALL ANGLE X RAY SCATTERING</i> - SAXS)	158
6.1.3.ANÁLISES DOS PERFIS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS	171
6.1.4.ASPECTOS DE SAXS PARA SISTEMAS NÃO DILUÍDOS.....	173
6.2.ASPECTOS EXPERIMENTAIS E TRATAMENTO DE DADOS	184
6.2.1.METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	184
6.2.2.TRATAMENTO DE DADOS.....	189
6.3.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	195
6.3.1.INVESTIGAÇÃO DO ESPALHAMENTO DOS COPOLÍMEROS EM DISTINTAS SOLUÇÕES SOLVENTES	195
6.3.2.EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO POLÍMERO NO SISTEMA.....	217
6.3.3.EFEITO DA TEMPERATURA NO ESPALHAMENTO DO SISTEMA ...	227
6.3.4.AJUSTE DOS PERFIS DE ESPALHAMENTO DOS SISTEMAS.....	233
6.4.CONCLUSÕES PARCIAIS.....	237
7. CONCLUSÕES.....	239
8. REFERÊNCIAS	243

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A estrutura desta dissertação é a seguinte:

O Capítulo 1 introduz os aspectos gerais sobre a ampla diversidade de características e estruturas químicas dos poliéter glicóis e seus efeitos nas propriedades e comportamentos em solução. O Capítulo 1 descreve os objetivos principais desta dissertação.

O Capítulo 2 descreve os aspectos da química e estrutura dos poliéter glicóis, assim como uma discussão mais aprofundada sobre suas principais propriedades. Nesse capítulo é apresentada uma detalhada caracterização dos copolímeros estudados.

Uma extensa revisão e discussão das principais teorias que descrevem a anfifilia, os conceitos termodinâmicos e o comportamento de copolímeros em solução é abordada no Capítulo 3.

O foco do Capítulo 4 é o estudo do fracionamento dos poliéter glicóis com respeito à distribuição de massas moleculares e heterogeneidade de composição das cadeias de bloco de monômeros das macromoléculas que compõe os copolímeros produzidos industrialmente.

A interação dos poliéter glicóis com o solvente, assim como os efeitos da concentração e temperatura neste comportamento dos copolímeros por meio da técnica de espectroscopia vibracional de infravermelho são descritos no Capítulo 5.

O Capítulo 6 apresenta a avaliação do espalhamento a baixos ângulos pelos poliéter glicóis em condições distintas de temperatura, concentração e solvente.

Conclusões deste estudo são apresentadas no capítulo final.

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. ASPECTOS GERAIS

Copolímeros poliéter glicóis compõem uma ampla classe de macromoléculas anfifílicas. Uma infinidade de combinações entre distintos monômeros, proporções entre unidades monoméricas e blocos de cadeias de monômeros, massa molecular, iniciadores para sua síntese e consequente funcionalidade final, geram materiais com características interessantes e úteis [1]. As diferentes estruturas químicas destes polímeros induzem uma gama de propriedades físico-químicas e comportamentos em solução únicos [1,2].

Os principais monômeros utilizados na polimerização de copolímeros poliéter glicóis são os óxidos de etileno e propileno. Unidades monoméricas e blocos de cadeia formados pela polimerização com óxido de etileno apresentam alta polaridade, ou hidrofiliabilidade. Já unidades monoméricas de óxido de propileno apresentam menor polaridade e consequentemente maior hidrofobicidade. Além disso, as hidroxilas terminais presentes nos poliéter glicóis conferem um grupo altamente polar nas extremidades das cadeias [3].

Diferentes estruturas e composições dos poliéter glicóis apresentam conformações distintas em processos dinâmicos de adsorção e desorção em interfaces de água e ar, consideradas modelos para estudos de anfifílicos. A reologia na interface em monocamadas dos copolímeros também é alterada em função da estrutura química [4].

Desta forma, a anfifilia destes copolímeros é um resultado direto de sua estrutura química.

Como anfifílicos tradicionais, os poliéter glicóis apresentam concentração micelar crítica (CMC) em solução. Além disso, estes anfifílicos não-iônicos apresentam outra característica muito importante que indica um comportamento complexo em solução. Trata-se da temperatura micelar crítica (CMT), que é definida como temperatura na qual micelas começam a serem formadas [5].

O comportamento em solução dos poliéter glicóis é influenciado pela temperatura do sistema. Este efeito da temperatura gera uma propriedade fundamental destes anfifílicos, conhecida como “ponto de névoa”, ou ponto de turbidez. A solubilidade dos poliéter glicóis em água ou sistemas polares é maior em baixas temperaturas. Em soluções translúcidas contendo estes anfifílicos não-iônicos, o aumento da temperatura do sistema resulta em um efeito visual onde a luz visível é difratada em um determinado momento específico, gerando a turvação do sistema [5].

O “ponto de névoa” também é uma propriedade diretamente dependente da estrutura química do copolímero [1, 5]. Além disso, esta propriedade fundamental dos poliéter glicóis é utilizada como parâmetro de referência de desempenho para diversas aplicações e usos de anfifílicos não-iônicos, além de um parâmetro crítico de especificação de produção industrial de poliéter glicóis [5-8]. O “ponto de névoa” é sensível a mudanças na estrutura química destes polímeros anfifílicos. O conjunto destes efeitos torna o “ponto de névoa” uma das propriedades mais importantes dos poliéter glicóis.

Entretanto, os mecanismos e fenômenos físicos que governam o comportamento de soluções dos poliéter glicóis e a transição de fase chamada de “ponto de névoa” não são completamente compreendidos. Adicionalmente, a correlação entre esta propriedade crítica dos copolímeros com o desempenho em distintas aplicações ainda é escassa [3,7] e sua relação com efeitos interfaciais é pouco explorada [4].

Copolímeros em bloco são misturas de diferentes macromoléculas que definem ou determinam as características e propriedades apresentadas pelo material final. Tecnicamente, há sempre uma polidispersividade demonstrada pelos copolímeros, *i.e.* há uma heterogeneidade de massas molares e estruturas químicas no conjunto de moléculas que compõe uma amostra de poliéter glicol [1,3,7]. Estas heterogeneidades geram um conjunto de propriedades de um material final que são, de certa forma, uma média das características das macromoléculas o constitui. Particularmente, cada fração de massa molar do material pode ter uma contribuição significativa nas propriedades finais do poliéter glicol produzido industrialmente. Os poliéter glicóis objetos deste estudo são copolímeros de bloco. Desta forma, distribuições polidispersas de blocos de PEO e PPO de diferentes tamanhos e

arranjos na mesma cadeia, podem ser geradas. Consequentemente, estas frações apresentam composição e características anfífilas distintas. Estas mudanças têm grande impacto potencial no “ponto de névoa” e comportamentos em solução *e.g.* conformação, auto-organização, agregação e reologia em interfaces [3-4].

Uma série de técnicas podem ser aplicadas para caracterização, avaliação e descrição do conjunto de propriedades dos poliéter glicóis [1]. De uma maneira geral, uma combinação de distintas técnicas pode ser utilizada para elucidar o comportamento em solução destes copolímeros. Além disso, o fracionamento e separação de um conjunto de macromoléculas com maior homogeneidade, *e.g.* estrutural ou de massas moleculares, a partir de uma amostra de um poliéter glicol produzido industrialmente, pode revelar a contribuição de diferentes estruturas químicas na propriedade média final do polímero [9].

Os efeitos observados para os poliéter glicóis e suas respectivas frações podem ser correlacionados com características específicas do desempenho de diferentes produtos produzidos industrialmente em distintas aplicações [1-7].

1.2. MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

A estrutura química dos copolímeros anfífilos poliéter glicóis têm um papel fundamental em suas propriedades, comportamento em solução e aplicação [1]. Diversos estudos descrevem o comportamento destes polímeros em distintas soluções, assim como o efeito de sua composição e polidispersividade [2, 6, 10-14]. Entretanto, poucos estudos exploram a existência de “pontos de névoa” (*cloud point*) semelhantes induzidos por estruturas químicas distintas destes) copolímeros em solução [2, 10-14].

A compreensão do impacto da estrutura química nas propriedades físico-químicas, o comportamento em solução, a polidispersividade (estrutural e de massas molares) e o “ponto de névoa” dos poliéter glicóis ainda não são totalmente correlacionados com diferenças observadas no desempenho em aplicações específicas, como o uso como agentes controladores da formação de dispersões de gases em sistemas líquidos [7, 15-17].

Desta maneira, o objetivo principal deste presente estudo é avaliar e correlacionar o comportamento e os fenômenos da estruturação e organização em solução de dois copolímeros anfífilos poliéter glicóis com estruturas químicas distintas e “pontos de névoa” semelhantes.

Por fim, o interesse da Dow Brasil S/A na compreensão dos fenômenos relatados vai, além dos aspectos científico, tecnológico e comercial, e visa a capacitação científica e profissional do autor mediante o desenvolvimento deste estudo.

1.2.1.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Descrever as diferentes teorias formuladas sobre o comportamento em solução de copolímeros anfifílicos;
- Caracterizar a composição química, a polidispersividade de massa molar dos poliéter glicóis DIOL e TRIOL produzidos em escala industrial;
- Avaliar macroscopicamente os “pontos de névoa” destes copolímeros em distintas soluções;
- Fracionar os poliéter glicóis por meio de cromatografia líquida preparativa (prep-LC);
- Analisar a contribuição das frações destes polímeros por meio de cromatografia em fluido supercrítico;
- Investigar qualitativamente o comportamento de transição de fases dos copolímeros em solução por meio de espectroscopia vibracional de infravermelho por transformada de Fourier associada a reflectância total atenuada (ATR-FTIR);
- Estudar o aspecto molecular dos poliéter glicóis em soluções e temperaturas distintas por intermédio do espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

2. POLIÉTER GLICÓIS

2.1. ASPECTOS GERAIS DA QUÍMICA DOS POLIÉTER GLICÓIS

Poliéter glicóis, também chamados de polioxialquileno glicóis, são polímeros compostos por grupos éter (C-O-C) na cadeia principal e grupos hidroxilas (OH) terminais. Estes polímeros são sintetizados de unidades monoméricas distintas, através de diversas rotas químicas e empregando diferentes catalisadores.

Apesar de existirem diversos catalisadores que podem ser utilizados na polimerização destes materiais, este estudo discute apenas poliéter glicóis produzidos através da polimerização aniônica alcalina realizada pela catálise homogênea com hidróxido de potássio (KOH). A discussão apenas dos polímeros sintetizados com o uso deste catalisador é justificada pelo fato de este ser o processo sintético da grande maioria dos polieter glicóis produzidos industrialmente no mundo atual [18-20].

As estruturas dos principais monômeros utilizados na composição de poliéter glicóis são mostradas na FIGURA 2.1.

Estes monômeros, também chamados de óxidos de alquilenos ou oxiranos, são éteres cíclicos. O anel é facilmente aberto o que torna os oxiranos altamente reativos. A reatividade diminui com o grau de substituição no carbono do anel, devido ao aumento do impedimento estérico. O óxido de etileno seguido do óxido de propileno são os oxiranos mais reativos [21].

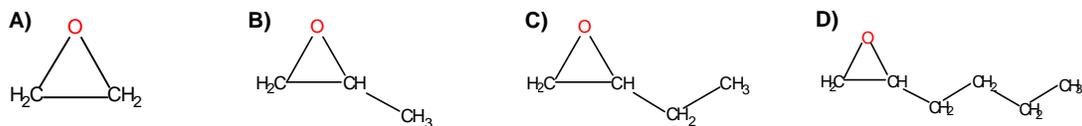


FIGURA 2.1. Monômeros de óxidos de alquilenos. A) Óxido de Etileno (EO); B) Óxido de Propileno (PO); C) Óxido de 1,2 Butileno (BO); D) Óxido de 1,2 Hexeno (HO).

A polimerização dos óxidos de alquilenos catalizada por bases alcalinas fortes envolve o uso de um iniciador nucleofílico, um álcool, que reage com a base alcalina gerando um alcóxido. Este alcóxido, por sua vez, ataca nucleofilicamente uma molécula iniciadora de cadeia, no caso um oxirano, sobre o carbono menos impedido do mesmo, resultando na abertura do anel heterocíclico. O rompimento da ligação no carbono com menor impedimento estérico do anel oxirânico é altamente favorecido sobre o carbono mais impedido, gerando hidroxilas secundárias. A proporção entre hidroxilas secundárias e primárias é de 10:1 para bases fortes e até 45:1 para KOH [20-21]. Este mecanismo não se aplica ao óxido de etileno (EO).

A abertura do anel oxirânico gera um novo alcóxido que é um potente nucleófilo. O alcóxido formado que é denominado “monômero ativado” reage, por sua vez, com um segundo oxirano gerando uma outra molécula de alcóxido. O ciclo então se repete, propagando a cadeia do poliéter. A reação é um substituição nucleofílica de segunda ordem (S_N2) [22-23]. A FIGURA 2.2 ilustra um exemplo da reação de polimerização de um poliéter glicol.

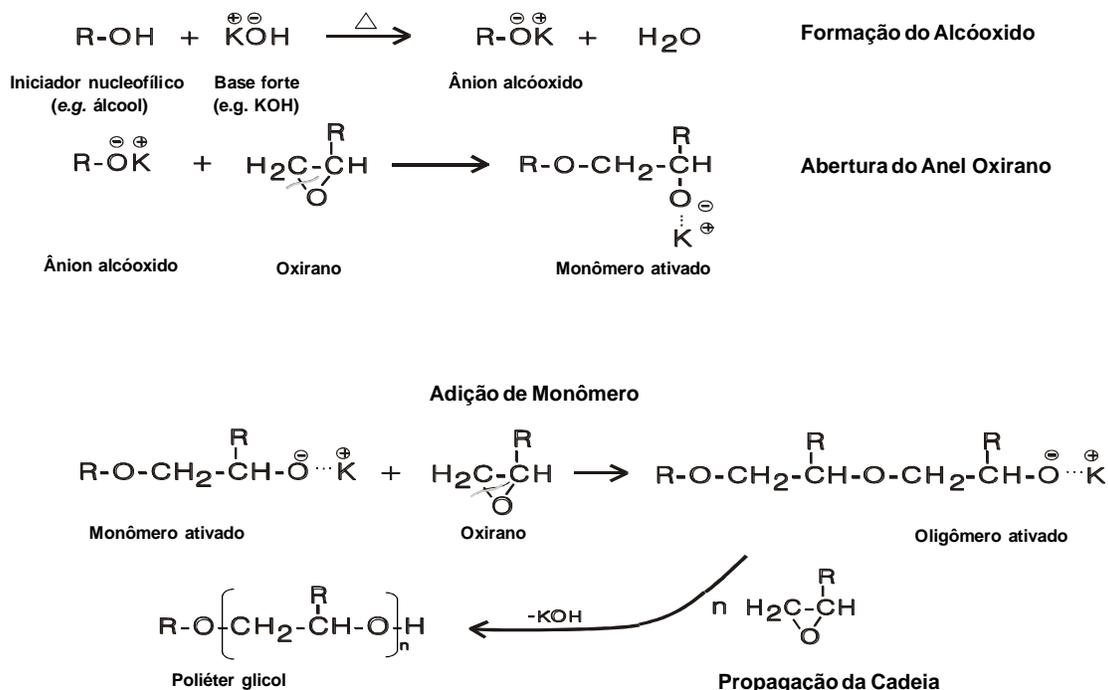


FIGURA 2.2. Reação de polimerização de um poliéter glicol com catalisador alcalino (KOH) iniciado por um nucleófilo grupo hidroxila (álcool).

A polimerização com catalisadores homogêneos tipo bases fortes como o KOH, alcança massas moleculares relativamente baixas. Homopolímeros poliéter glicóis de poli(óxido de propileno) (PPO) podem atingir até 20000 daltons quando um iniciador contém múltiplos sítios nucleófilos, e.g. hidrogênio ativo. Entretanto, com iniciadores com um único sítio nucleofílico este valor máximo diminui drasticamente para aproximadamente 3000 daltons, tipicamente [20]. Esta limitação se deve em parte pela diminuição de grupos nucleofílicos e consequente menor probabilidade termodinâmica da reação com o monômero de PO.

Entretanto, a principal razão é a geração de um novo nucleófilo, uma hidroxila primária, a partir da isomerização do óxido de propileno, de acordo com o mecanismo descrito na FIGURA 2.3, gerando álcool alílico e álcool propenílico (monóis). Esta isomerização ocorre principalmente devido ao uso de hidróxido de potássio (KOH) como catalisador em temperatura alta de polimerização combinados com alta concentração de óxido de propileno. Essa combinação de

condições é tipicamente encontrada no momento de crescimento final das cadeias de PPO durante a polimerização. O rearranjo de alílico a propenílico também ocorre nas cadeias poliéter geradas a partir do álcool alílico que funciona como um iniciador nucleofílico [20, 26, 27].



FIGURA 2.3. Reação de isomerização do óxido de propileno (PO) e formação de álcoois alílico e propenílico.

Copolímeros de poli(óxido de propileno) e poli(óxido de etileno) – PPO-PEO – podem atingir maiores tamanhos de cadeias para cada sítio nucleofílico [20]. Já homopolímeros de poli(óxido de etileno) (PEO) podem atingir alguns milhões de daltons [25].

Na finalização do processo sintético dos poliéter glicóis, o catalisador tipo base forte deve ser neutralizado ou removido do material final [20, 24, 26, 27]. Comumente uma neutralização com ácido é utilizada. A escolha do ácido é determinada pelos requerimentos e ambiente químico da aplicação final, além da viabilidade econômica de utilização em escalas industriais. A formação de sal alcalino pode requerer remoção ou não, dependendo da escolha do ácido e também dos requerimentos de desempenho do polímero. Alguns sais alcalinos têm um grau de solubilidade nos poliéter glicóis relativamente alto, como por exemplo acetatos de sódio e potássio. Desta forma, ácido acético é hoje comumente utilizado para neutralização do catalisador alcalino sem necessidade de remoção [27]. Neste estudo somente serão discutidos e estudados poliéter glicóis catalisados com hidróxido de potássio (KOH) e neutralizados com ácido acético.

Outros catalisadores também podem ser utilizados para a síntese de poliéter glicóis, assim como outras rotas de neutralização e remoção dos catalisadores [20, 24, 26, 27], porém não serão abordados neste estudo.

Sem levar em consideração a rota de catálise e remoção ou neutralização dos mesmos, algumas considerações sobre a estrutura química dos poliéter glicóis devem ser feitas.

Os poliéter glicóis podem assumir diversas estruturas dependendo da quantidade, tipo, taxas e ordem de adição dos monômeros, assim como a escolha do iniciador ou conjunto de iniciadores nucleofílicos utilizados. Todas estas variáveis impactam diretamente nas propriedades físicas e físico-químicas do polímero médio final.

Com tantas combinações potenciais que impactam a estrutura final do polímero, é importante classificar os poliéter glicóis.

Sob o aspecto da disposição dos diversos monômeros na cadeia, as classes mais comuns de polímeros poliéter glicóis sintetizadas são:

- Homopolímeros de óxido de etileno (EO): também chamados de poli(óxido de etileno) (PEO) ou polietileno glicóis (PEG).
- Homopolímeros de óxido de propileno (PO): também chamados de poli(óxido de propileno) (PPO) ou polipropileno glicóis (PPG).
- Copolímeros em bloco PPO-PEO: um bloco da estrutura polimérica é um PPO e outro bloco é composto por PEO. Quando a estrutura da cadeia apresenta um bloco central composto por uma cadeia de PPO e blocos terminais simétricos de PEO, os poliéter glicóis são também chamados de capeados (do inglês, *cap* = capuz). Analogamente, quando a estrutura da cadeia apresenta um bloco central composto por uma cadeia de PEO e blocos terminais simétricos de PPO, os poliéter glicóis são também chamados de capeados reversos. Estes podem ser chamados de dibloco (PPO-PEO) e tribloco (PEO-PPO-PEO ou PPO-PEO-PPO).
- Copolímeros ao acaso, aleatórios ou randômicos: a estrutura polimérica contém segmentos de PEO e PPO polimerizados estatisticamente de forma termodinamicamente aleatória. Vale ressaltar que a diferença de reatividade entre os monômeros EO e PO é significativa [20, 24, 26, 27]. A cinética da reação sempre se sobrepõe à termodinâmica estatística [22, 27]. Desta forma, geram-se pequenos blocos de PEO e as terminações das cadeias são em grande maioria com monômeros de PO.

Algumas características importantes dos poliéter glicóis são resultado da escolha do iniciador nucleofílico. O número de hidroxilas terminais na estrutura do polímero depende do número de sítios nucleofílicos do iniciador. Esta característica é chamada de funcionalidade. Desta maneira, uma hidroxila terminal na cadeia do poliéter glicol resulta da polimerização a partir de um iniciador com um único sítio nucleofílico, *e.g.* metanol. A funcionalidade deste poliéter é então 1. Mais comumente utilizados, os diversos tipos de álcoois – *e.g.* monóis, dióis, trióis e polióis como glicose, sacarose – geram poliéter glicóis com o mesmo número de funcionalidade equivalente às hidroxilas dos álcoois iniciadores, *i.e.* $f=2$ para 1,2 propano diol como iniciador, $f=3$ para glicerol, $f=8$ para sacarose e assim por diante. Neste estudo serão discutidos e tratados poliéter glicóis de funcionalidade 2 e 3 apenas.

É importante ressaltar que a reatividade de cada sítio nucleofílico do iniciador, *e.g.* as diferentes hidroxilas de um glicerol, não são iguais. Hidroxilas primárias são nucleófilos mais fortes e cineticamente reagem preferencialmente com os monômeros [22-23, 27].

A distribuição de massas moleculares de poliéter glicóis sintetizados com KOH como catalisador em escala laboratorial, não costuma apresentar polidispersividade alta. Tipicamente a polidispersividade (M_w/M_n) é acima de 1.15 para homopolímeros de PPO e copolímeros de PPO-PEO [28].

Uma estreita distribuição de massas moleculares no polímero depende de características fundamentais no sistema reativo. A primeira característica é que todas as moléculas têm igual probabilidade de reagir com o monômero, *i.e.* homogeneização total ideal. Uma segunda característica é que as taxas de introdução dos monômeros na reação seja sempre igual não importando a massa molecular. Enfim, a terceira característica é que todos os sítios nucleofílicos iniciadores de cadeia, ou simplesmente os iniciadores, estejam presentes desde o início da polimerização.

Estas características fundamentais, em conjunto, levam a uma distribuição de massas moleculares teórica de Poisson [29]. Entretanto, em polimerizações reais em escala laboratorial e escalas industriais, os polímeros poliéter glicóis não apresentam essa curva de distribuição de massas moleculares. Isto é devido ao

fato de não ser possível atender às três características fundamentais nas condições de produção dos polímeros [30-31].

2.2. FÍSICO-QUÍMICA E PROPRIEDADES ANFIFÍLICAS

Poliéter glicóis são macromoléculas poliméricas. Sendo assim, como para qualquer polímero, suas propriedades são médias apresentadas pelo conjunto de macromoléculas que compõe o polímero. Propriedades como viscosidade, solubilidade, lubricidade, higroscopicidade são propriedades médias em função deste conjunto de moléculas que compõem o poliéter glicol. Outras propriedades como ponto de ebulição, ponto de fusão, temperatura de mínima fluidez, toxicidade, propriedades de resistência à queima (e.g. ponto de fulgor, temperatura de autoignição) e mecanismos de oxidação, dependem tanto deste conjunto de macromoléculas como também da quantidade de componentes de massa molecular menor que possam estar presentes. Iniciadores não reagidos ou com poucas unidades monoméricas na cadeia, cadeias iniciadas em reações paralelas, ou ainda pequenas frações de polímero com baixo peso molecular e altíssimo peso molecular podem ter grandes efeitos na propriedade média final do polímero [26, 27, 29].

A utilização de diferentes monômeros na composição estrutural da cadeia de poliéter glicóis confere distintas características de solubilidade em diferentes meios, além de sua característica de interação com interfaces e superfícies.

Cadeias ou blocos de PEO são polares e altamente hidrofílicos, enquanto que cadeias ou blocos de PPO são menos polares e apresentam maior hidrofobicidade [20, 24]. Já cadeias ou blocos compostos por óxidos de alquilenos de cadeia mais longa, como o óxido de butileno, têm hidrofobicidade elevada e demonstram lipofilicidade significativa [32-33].

Hidroxilas terminais, característica fundamental dos poliéter glicóis, são grupos funcionais com alta polaridade [34]. Isto proporciona uma terminação hidrofílica para cada ramificação das cadeias de um poliéter glicol.

Desta maneira, com a exceção dos homopolímeros de PEO (PEGs), os poliéter glicóis podem ser considerados moléculas com elementos anfifílicos, pois apresentam características de surfactantes (do inglês *surface active agent*) ou

tensoativos não-iônicos com maior ou menor polaridade ou hidrofobicidade dependendo da estrutura química [20, 24, 35-38].

A síntese dos copolímeros de PPO-PEO permite uma versátil alteração das composições de regiões e blocos mais polares ou menos polares (mais hidrofílicos ou mais hidrofóbicos), permitindo distintas composições e balanços das características anfifílicas dos poliéter glicóis. A FIGURA 2.4 ilustra algumas das diferentes estruturas anfifílicas que podem ser produzidas em poliéter glicóis.

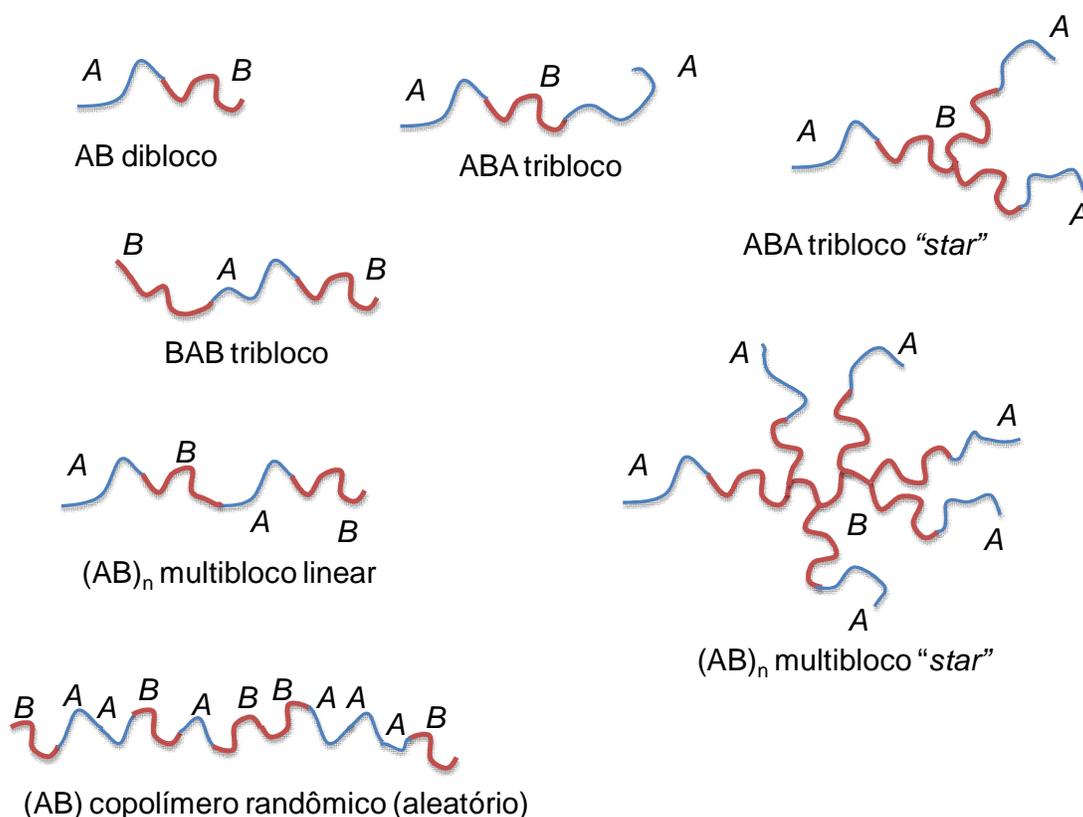


FIGURA 2.4. Representação esquemática das diferentes arquiteturas de copolímeros poliéter glicóis.

Os poliéter glicóis apresentam as mesmas propriedades fundamentais de tensoativos tradicionais: atuação em interfaces, diminuição das tensões interfaciais, micelização em solução (formação de agregados estruturados termodinamicamente estáveis de moléculas do anfifílico [36, 39]) e concentração micelar crítica (*Critical Micelle Concentration* – CMC).

A CMC de um composto anfifílico (surfactante ou tensoativo) em uma determinada solução é definida como a concentração do tensoativo em que um número significativo de micelas é formado e a partir da qual praticamente todas as moléculas do tensoativo adicionais migram para a formação de micelas, e não mais para as interfaces. Uma série de outras propriedades físico-químicas apresenta uma descontinuidade, ou significativa mudança, na CMC, o que é o princípio de sua determinação. Entre estas propriedades, e.g. tensão superficial, pressão osmótica, condutividade, e propriedades relacionadas ao desempenho empírico como detergência, a mais importante para tensoativos não-iônicos é a diminuição da tensão interfacial ou superficial da solução [35-36].

Além disso, estes anfifílicos não-iônicos apresentam outra característica fundamental que indica seu complexo comportamento em solução. Copolímeros poliéter glicóis apresentam o que é chamado de temperatura micelar crítica (*Critical Micelle Temperature* – CMT). Para uma determinada concentração de um tensoativo em solução, a CMT é a temperatura na qual micelas começam a serem formadas [36-37, 40-41]. Inicialmente sua descrição foi baseada na detecção de regiões de temperatura onde havia transição entre as moléculas livres, uma transição ou início de agregação, e a temperatura onde já há formação das micelas. A CMT depende da estrutura do poliéter glicol e também de sua concentração na solução [3,36, 40-41].

A CMT pode ser associada à propriedade de solubilidade inversa dos poliéter glicóis em soluções. Os poliéter glicóis anfifílicos apresentam uma descontinuidade de solubilidade em soluções a partir de uma temperatura superior crítica. Este fenômeno também é conhecido como temperatura crítica inferior de solução (*Lower Critical Solution Temperature* – LCST). Este comportamento é observado em diversas soluções de solventes polares e também com compostos apolares. O aquecimento de soluções destes polímeros causa o princípio de uma

separação microscópica em duas fases líquidas. Em uma das fases a concentração de micelas do poliéter glicol aumenta, enquanto que na outra fase sua concentração de micelas diminui. Nesta determinada temperatura a solução difrata a luz visível, gerando um efeito visual de turvação da solução, ou ainda a geração de uma névoa no sistema que é translúcido em uma temperatura ligeiramente inferior. Desta maneira, esta temperatura, ou faixa de temperatura, onde se inicia a turvação da solução é chamada de “ponto de névoa”. As duas fases são soluções isotrópicas em temperaturas acima do “ponto de névoa”. Uma das fases é praticamente livre de micelas do anfifílico enquanto que a segunda fase consiste em uma solução rica em micelas. Esta separação em microfases é reversível e estável em temperaturas próximas ao início da turvação. Essas fases são distinguíveis acima de uma temperatura crítica, dada uma solução com concentração constante do poliéter glicol. O início deste processo de separação é observado com a turvação da solução. Assim essa temperatura crítica, ou faixa de temperatura crítica que pode ser de alguns graus Celsius, é assim denominada “ponto de névoa” ou de turbidez [35-36].

Em temperaturas pouco acima do “ponto de névoa”, a solução inicia um processo de separação em duas fases. Em uma das fases a concentração do poliéter glicol aumenta, enquanto que na outra fase sua concentração diminui.

O “ponto de névoa” em soluções aquosas de poliéter glicóis anfifílicos e outros surfactantes compostos por cadeias de PEO é atribuído a um aumento rápido no número de agregação das micelas e a desidratação das cadeias polares de PEO gerado pelo aumento da temperatura. O tamanho das micelas também aumenta e as forças de atração entre micelas criam agregados de um tamanho que difrata a luz, turvando a solução em uma faixa de temperatura específica. A FIGURA 2.5. mostra um desenho esquemático destes agregados. A temperatura, ou faixa de temperatura, do “ponto de névoa” de um poliéter glicol em uma dada solução é altamente dependente de sua estrutura química, massa molecular e funcionalidade [3, 35-36, 42-43].

Entretanto, os mecanismos e fenômenos físicos que governam o comportamento de solução dos poliéter glicóis e a transição de fase chamada de “ponto de névoa” não são completamente compreendidos. O tratamento teórico

sobre as origens físicas destes comportamentos serão abordados no Capítulo 3 deste estudo.

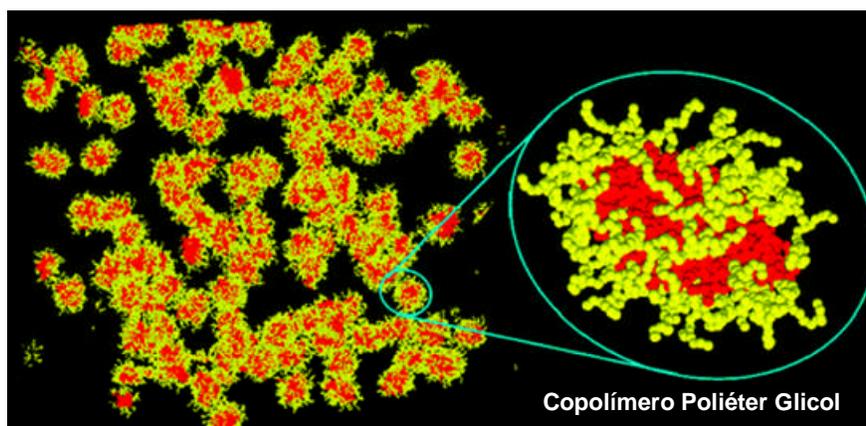


FIGURA 2.5. Representação esquemática de uma simulação computadorizada de agregados de macromoléculas de poliéter glicóis em água. Adaptado de [44].

A análise do “ponto de névoa” de tensoativos não-iônicos é comumente feita em água [48-48]. Entretanto, para copolímeros poliéter glicóis de estrutura de bloco capeados com EO, como por exemplo estrutura tipo PEO-PPO-PEO, a turvação da solução de baixas concentrações (<10%) do polímero em água em função do aquecimento, não ocorre rapidamente. A temperatura para uma turvação relativa da solução pode ser uma faixa de até 10°C. A FIGURA 2.6 ilustra qualitativamente um exemplo de como ocorre a turvação de diversos copolímeros tribloco PEO-PPO-PEO em algumas soluções, e.g. em água pura. Essa característica torna difícil a exata determinação do ponto de névoa dos poliéter glicóis PEO-PPO-PEO.

Sais e álcoois como decanol são utilizados algumas vezes em soluções aquosas para avaliar a turvação de alquilaril etoxilados mas com limitadas aplicações em poliéter glicóis capeados [42]. A utilização de uma substância polar adequada em solução aquosa permite ajustar o processo de turvação com o aumento da temperatura na presença do poliéter glicol, além de permitir também

uma maior concentração de poliéter glicóis que apresentam baixa solubilidade em água. Desta maneira, fez-se necessário o desenvolvimento de uma técnica que permitisse a avaliação mais precisa deste parâmetro fundamental dos poliéter glicóis.

A técnica mais utilizada atualmente para avaliação do ponto de névoa dos poliéter glicóis de bloco capeados é com uma solução de água e 2-(2-butoxi)etanol. A concentração padronizada para solução é de 25% em massa de 2-(2-butoxi)etanol em água. Esta solução é comumente chamada de 25DB e esta abreviação foi usada neste estudo para referência a esta solução. Esta solução é usada para controle de produção e especificação de diversos poliéter glicóis [8].

Esta solução permite fácil solubilização de virtualmente todos os copolímeros poliéter glicóis em uma ampla faixa de temperaturas e concentrações do polímero. A grande vantagem desta solução é que a turvação do sistema em função do aquecimento da solução ocorre bruscamente tornando-se bastante opaca (FIGURA 2.6). Tal característica permite que o “ponto de névoa” seja efetivamente determinado com acurácia e precisão (desvio padrão relativo <1%). Também é bastante empregada na análise de copolímeros poliéter glicóis uma solução 1:1 de isopropanol e água. Esta solução também permite uma visualização precisa do “ponto de névoa” e é utilizada principalmente em copolímeros de baixa solubilidade em água [49].

O “ponto de névoa” é um parâmetro utilizado para controle da produção destes poliéter glicóis em reatores industriais e também faz parte da especificação de diversos produtos comerciais [8,50].

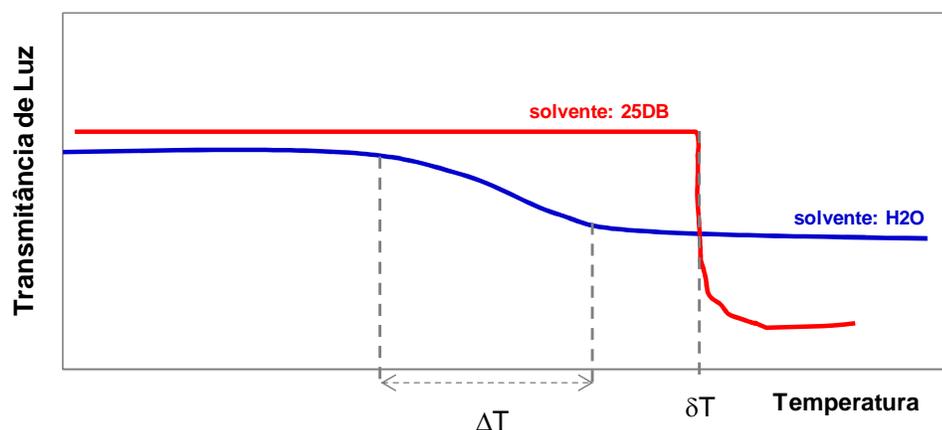


FIGURA 2.6. Comparação da turvação em função da temperatura de distintas soluções contendo poliéter glicóis de bloco capeados.

O “ponto de névoa” se torna ainda mais fundamental, pois, este parâmetro é diretamente relacionado ao desempenho do poliéter glicol como tensoativo. Este parâmetro é utilizado como referência para definição do desempenho do poliéter glicol em distintas funções exercidas em amplas aplicações, e.g. detergência, umectação, emulsificação e estabilização de formulações, fluidos de usinagem de metais, agente controlador de espuma, demulsificação e separações de soluções, processos de polimerização em emulsão e aplicações farmacêuticas [7,18].

A escolha, definição e até mesmo a reprodução de poliéter glicóis em aplicações industriais é realizada em uma avaliação preliminar de laboratório baseada na comparação de “pontos de névoa” de cada polímero.

Em aplicações específicas, uma determinada faixa de temperaturas de “ponto de névoa” é utilizada ou reconhecida como padrão de desempenho, ou seja, o poliéter glicol somente tem eficácia se seu “ponto de névoa” se encontra dentro desta faixa. As razões e explicação para estas situações ainda não são compreendidas plenamente.

Adicionalmente, mesmo apresentando “pontos de névoa” iguais em diversas soluções e cumprindo com o requisito para desempenhar sua função nesta aplicação, copolímeros poliéter glicóis com distintas estruturas químicas podem demonstrar eficiência distintas.

Ainda existem aplicações onde a correlação entre a eficiência do tensoativo polimérico e sua estrutura química, assim como os fenômenos que governam o sistema onde é aplicado, não são completamente compreendidos.

Isto demonstra que há uma correlação importante entre características fundamentais de um poliéter glicol, como sua estrutura molecular e seu “ponto de névoa”, que vai além de sua simples caracterização.

Desta maneira, o “ponto de nevoa” é um parâmetro dos copolímeros anfifílicos poliéter glicóis capeados de fundamental importância para sua aplicação e também para a compreensão de seu comportamento em solução.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS POLIÉTER GLICÓIS ESTUDADOS

2.3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

“Pontos de Névoa” (*cloud points*) foram analisados eletronicamente em um equipamento METTLER FP900 Thermal System equipado com fotocélula FP81 C para medição da transmitância da luz gerada por lâmpadas de 24V - 2W incandescentes. Foram utilizados capilares de vidro de 2 mm de diâmetro. O ponto de névoa foi definido como a temperatura que ocorre redução de 28% da transmitância à luz visível da solução analisada por uma fotocélula, à taxa de aquecimento de 5°C/min. Todas as análises de “pontos de névoa” foram obtidas à pressão atmosférica em capilares não selados.

As soluções foram preparadas com água destilada e reagentes grau analítico para cloreto de sódio (NaCl), acetato de potássio (KAc) e isopropanol (IPA), fornecidos pela Vetec Química Fina Ltda., Brasil. Sacarose refinada amorfa comercial (açúcar refinado União) que contém uma pureza de >99.0% [51] foi utilizada. Éter de glicol 2-(2-butoxi)etanol produzido industrialmente pela *The Dow Chemical Company*, USA, sob o nome comercial Butyl Carbitol™ Solvent foi utilizado para preparação da solução solvente 25DB. Os polímeros, componentes e água foram dosados em massa utilizando balança analítica METTLER AE200 para preparação das soluções.

A caracterização da distribuição de massas moleculares dos copolímeros foi realizada em duplicata por cromatografia de exclusão de tamanho (*Size Exclusion Chromatography* – SEC). A fase móvel utilizada foi uma solução eluente de 0.5% em peso dos poliéter glicóis diluídos em tetrahidrofurano (THF) grau HPLC. Amostras foram injetadas em um sistema de 4 colunas em série: Polymer Labs PLGel 5 µm 50 + 100 + 1E3 + 1E4 Å. A temperatura utilizada foi 40°C e a taxa de fluxo de 1 ml/min, com 100µl a cada injeção. Um detector de índice de refração Viscotec™ 305 foi utilizado. Cada poliéter glicol foi analisado em duplicata.

Calibração do equipamento foi realizada com padrão de poliestireno (Polymer Laboratories PS-2 Polystyrene standards).

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Carbono 13 (*Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance – ¹³C NMR*) foi utilizada para caracterização química detalhada dos poliéter glicóis produzidos industrialmente. Os espectros de ¹³C NMR foram obtidos em um poderoso equipamento JEOL Eclipse de 400 MHz (JEOL USA, Inc.) que permite quantificações abaixo de 5% em massa molecular na estrutura em análise. Obtenção dos espectros foi realizada à temperatura ambiente utilizando 4000 varreduras (*scans*) por amostra, com um *delay* de pulso de repetição de 6 segundos, em uma janela de 25200 Hz. Amostra de 1.25 g do polímero foi preparada em tubos de 10 mm com 1.25g de acetona-d₆ que contém 0.025M acetilacetato de cromo (III) como agente de relaxação.

2.3.2. CONSIDERAÇÕES SOBRE OS “PONTOS” DE NÉVOA DOS POLIÉTER GLICÓIS ESTUDADOS

Os dois poliéter glicóis avaliados neste estudo apresentam estruturas e composições químicas distintas. Por outro lado, o “ponto de névoa”, uma de suas fundamentais propriedades, é significativamente similar para os dois copolímeros em distintas soluções de solventes polares (TABELA 2.1), onde diferenças de aproximadamente 3°C são consideradas pequenas em soluções aquosas. A TABELA 2.2 e as FIGURAS 2.7 e 2.8 mostram em maior detalhe o efeito da incorporação na solução aquosa do solvente 2-(2-butoxi)etanol (solução 25DB) nos “pontos de névoa” dos poliéter glicóis.

A similaridade dos “pontos de névoa” indica que os dois poliéter glicóis têm um comportamento similar de solubilidade e LCST em soluções aquosas e com compostos polares, mas com potenciais diferenças físico-químicas e morfológicas em solução.

A caracterização completa da estrutura química, distribuição de massas moleculares, e dos “pontos de névoa” dos dois copolímeros em um sistema

definido para este estudo é importante para compreender posteriormente seu comportamento morfológico, estrutural e termodinâmico em solução [38].

Neste presente estudo, os dois copolímeros poliéter glicóis, produzidos em reatores de escala industrial pela Dow Brasil S.A. (afiliada da *The Dow Chemical Company*, EUA), foram usados tais quais foram produzidos sem nenhum tratamento adicional, *i.e.* brutos. Estes serão denominados e referidos neste estudo como poliéter glicol DIOL e poliéter glicol TRIOL.

A TABELA 2.1 apresenta as temperaturas do “ponto de névoa” para ambos os copolímeros deste estudo em distintas soluções e concentrações. As soluções contempladas nesta análise consistem em naturezas diferentes e podem ser descritas como: solução em água pura, soluções de sais alcalinos (cloreto de sódio e acetato de potássio) e soluções solventes aquosas com componentes orgânicos polares (sacarose e isopropanol). Nestes três tipos de solução, é possível observar que os dois copolímeros estudados de fato apresentam um comportamento similar em função da temperatura. Os “pontos de névoa” são próximos e sempre apresentam as mesmas tendências, tanto em função da concentração do polímero quanto em função dos componentes das soluções. Um leve desvio na similaridade das temperaturas do “ponto de névoa” entre os copolímeros DIOL e TRIOL foi observado para as soluções aquosas com sacarose. A diferença entre os resultados dos dois polímeros foi maior que 3°C, chegando próximo a 4.4°C nestas soluções.

TABELA 2.1. Pontos de névoa (°C) dos poliéter glicóis estudados em diferentes soluções.

Nota: O ponto de névoa foi definido como a temperatura que ocorre redução de 28% da transmitância à luz visível da solução analisada por uma fotocélula, à taxa de aquecimento de 5°C/min.

Solução	Poliéter Glicol (% em massa)	Ponto de Névoa (°C)	
		DIOL	TRIOIOL
H ₂ O destilada	0.5	34.3	32.4
	1.0	31.4	28.7
	2.5	27.8	25.4
	5.0	23.8	22.5
	10.0	22.3	21.3
1% NaCl (m/m) em H ₂ O	1.0	28.5	25.6
	5.0	22.1	20.8
	10.0	20.1	18.7
0.2% KAc (m/m) em H ₂ O	10.0	21.1	20.1
0.5% KAc (m/m) em H ₂ O	10.0	20.9	20.0
1.0% KAc (m/m) em H ₂ O	10.0	20.5	18.9
15% Sacarose (m/m) em H ₂ O	20.0	35.1	30.7
	16.7	35.0	30.7
20% Sacarose (m/m) em H ₂ O	20.0	32.6	28.5
	16.7	32.4	28.4
50% Isopropanol (m/m) em H ₂ O	25.0	não observado	não observado
	35.0	não observado	não observado
	50.0	85.7	74.4

Foi realizada uma completa caracterização do comportamento macroscópico da temperatura do “ponto de névoa” dos poliéter glicóis na solução solvente de maior relevância industrial, a solução 25DB (TABELA 2.2). A separação de microfase destas soluções ocorre em temperatura imediatamente superior ao “ponto de névoa” quando a amostra é deixada em repouso por tempo suficiente.

Vale ressaltar que os “pontos de névoa” dos copolímeros DIOL e TRIOL são bastante próximos em toda a faixa de concentrações na solução 25DB. Além disso, a brusca queda de transmissão da luz visível na solução dos polímeros é também similar e abrupta, conforme as curvas de transmissão em função da temperatura demonstram nas FIGURAS 2.7 e 2.8.

TABELA 2.2. Pontos de névoa (°C) dos poliéter glicóis estudados em solução 25DB: 25% em massa de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada.

Poliéter Glicol (% em massa)	Ponto de Névoa (°C)	
	DIOL	TRIOL
3.0	73.7	
5.0	67.8	67.1
10.0	59.5	58.9
20.0	54.7	53.6
25.0	54.9	53.1
35.0	54.9	54.7
40.0	56.9	55.8
50.0	63.6	60.5
60.0	68.5	64.8
70.0	72.4	68.3
80.0	75.0	70.0
90.0		58.4
95.0	49.2	44.4
97.0	não observado	não observado
98.0	não observado	não observado
99.0	não observado	não observado
99.5	não observado	não observado

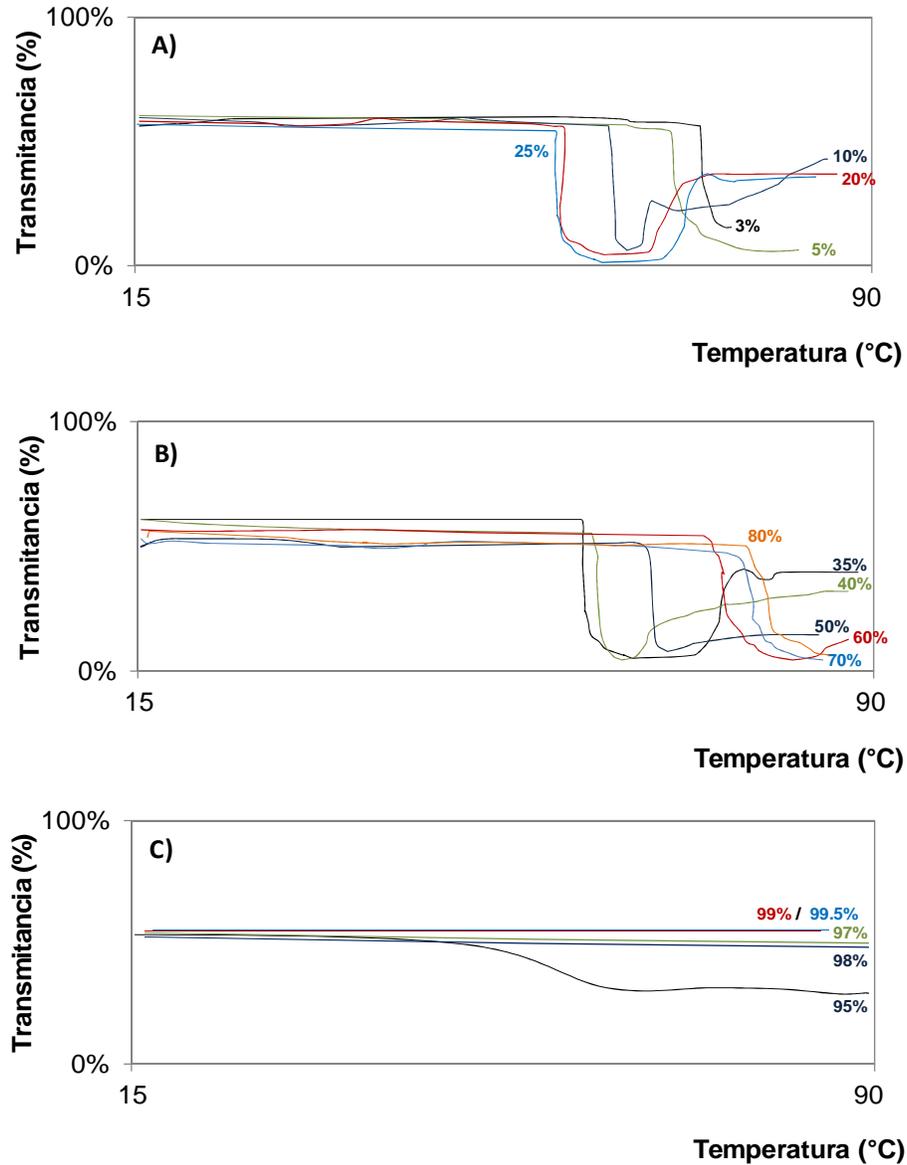


FIGURA 2.7. Comportamento de turvação do poliéter glicol DIOL em solução 25DB: 25% em massa de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada medidos através da transmitância de luz visível em função da temperatura. A) Concentrações de 3%, 5%, 10%, 20% e 25% em massa. B) Concentrações de 35%, 40%, 50%, 60%, 70% e 80% em massa. C) Concentrações de 95%, 97%, 98%, 99% e 99.5% em massa.

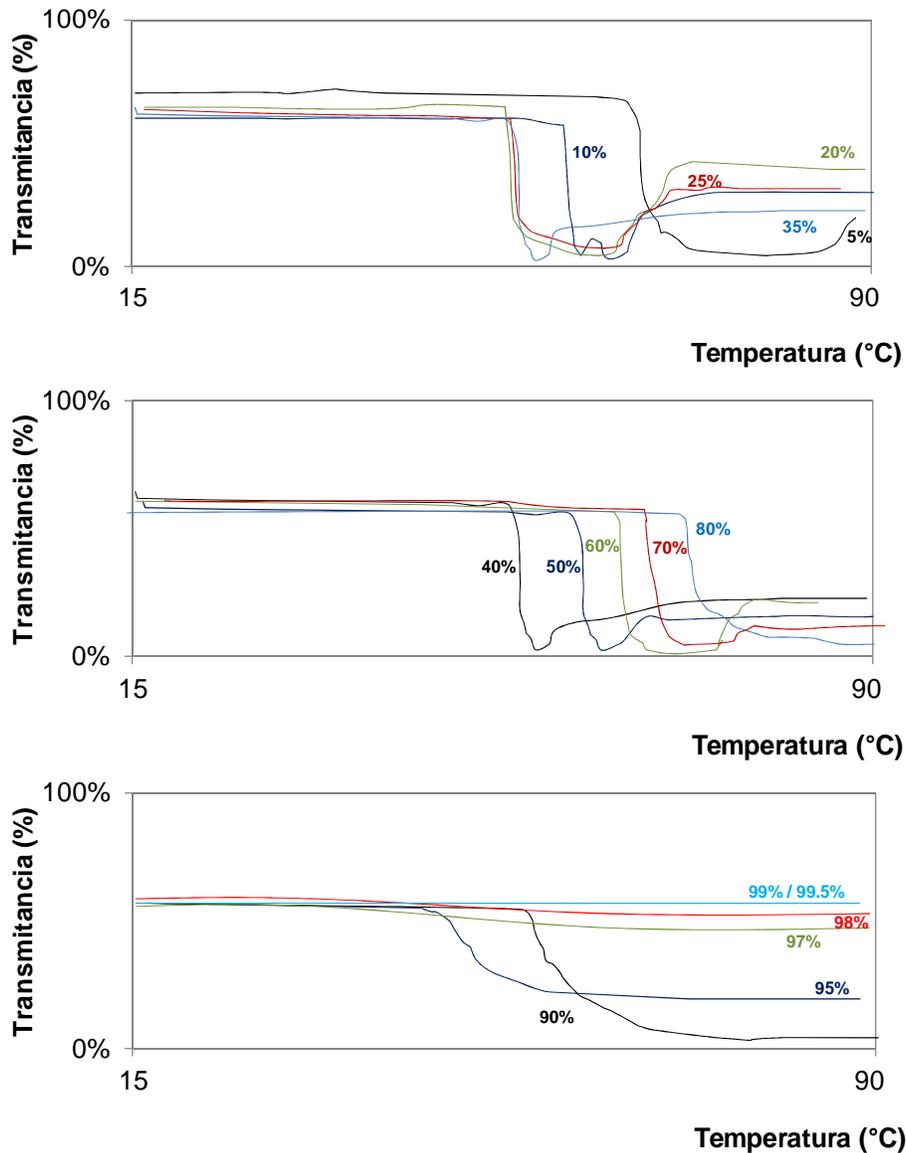


FIGURA 2.8. Comportamento de turvação do poliéter glicol TRIOL em solução 25DB: 25% em massa de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada medidos através da transmitância de luz visível em função da temperatura. A) Concentrações de 5%, 10%, 20%, 25% e 35% em massa. B) Concentrações de 40%, 50%, 60%, 70%, 80% e 90% em massa. C) Concentrações de 95%, 97%, 98%, 99% e 99.5% em massa.

A caracterização dos “pontos de névoa” numa ampla faixa de concentrações dos copolímeros permite uma avaliação preliminar do comportamento destes poliéter glicóis em solução solvente polar, especificamente para a solução 25DB. A análise deste comportamento permite a demonstração da temperatura crítica inferior de solução (*Lower Critical Solution Temperature* – LCST) onde as regiões de separação e coexistência de fases (próximos ao “ponto de névoa”) ficam evidentes para toda a faixa de frações volumétricas e concentrações. A LCST para os copolímeros é apresentada na FIGURA 2.9. É interessante observar que, nestas condições avaliadas, a LCST representa o perfil inverso à relação termodinâmica clássica de solução de polímeros descrita por Flory [29]. Isto se torna evidente pelo formato da curva de coexistência (curva dos “pontos de névoa”), que segue o comportamento inverso às soluções de polímeros que é descrita pela equação de Flory [29] (eq. 2.1).

$$\frac{\text{Energia livre de mistura}}{k_B T} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi \phi(1 - \phi) \quad (\text{eq. 2.1})$$

Onde ϕ é a fração volumétrica do polímero em solução, N é o grau de polimerização da macromolécula, k_B é a constante de Boltzman e χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre o polímero e a solução [29]. Esta relação clássica descreve o de temperatura crítica superior de solução, (*Upper Critical Solution Temperature* – UCST), inverso ao LCST. Os fundamentos teóricos em que se baseiam esses comportamentos serão tratados no Capítulo 3 deste estudo.

Entretanto, é importante observar que há um significativo desvio deste perfil para concentrações elevadas dos polímeros em solução ($\geq 90\%$). Nesta região, a determinação do “ponto de névoa” é imprecisa, conforme apresentado nas FIGURAS 2.7 e 2.8. Desta forma, não é seguro considerá-los para a composição da curva LCST. Levando em consideração tal observação ambos poliéter glicóis apresentam um comportamento significativamente similar. Este comportamento nem sempre é observado para todos os sistemas de poliéter glicóis em distintas soluções aquosas. Recentemente foi demonstrado um desvio deste comportamento para soluções com homopolímeros de PEO líquidos iônicos [52]. A

curvas de coexistência ainda podem ser cíclicas como demonstrada para homopolímeros de PEO em condições de alta temperatura e pressão [53]. Entretanto, neste estudo a descrição do comportamento em solução será focada nos sistemas descritos neste capítulo.

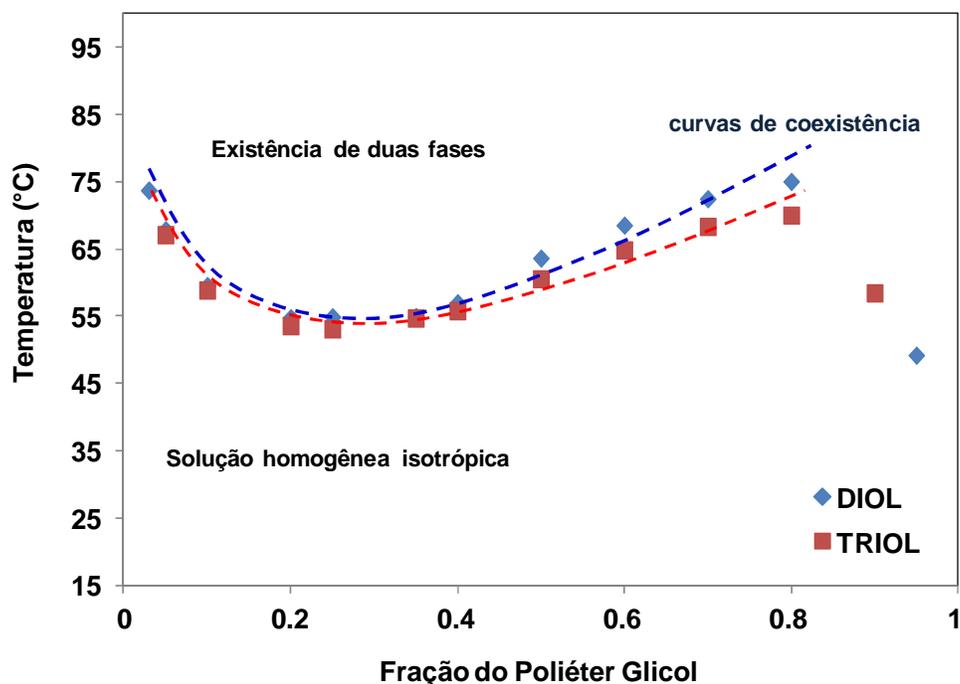


FIGURA 2.9. Diagrama de fases do sistema binário do poliéter glicol em solução 25DB.

Nota: Valores dos “pontos de névoa” em função da concentração dos poliéter glicóis em solução demonstrando o comportamento LCST. Curvas pontilhadas representam ajustes visuais curva de coexistência das fases com perfil inverso à relação termodinâmica clássica de solução de polímeros do modelo Flory-Huggins [29].

2.3.3. ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIÉTER GLICOL DIOL

O poliéter glicol DIOL é um copolímero de bloco capeado, iniciado por 1,2 propano diol, produzido em reator de escala industrial. A polimerização foi catalisada por KOH neutralizado com ácido acético ao término da reação.

O copolímero DIOL teórico médio tem a estrutura $\text{PEO}_7\text{PPO}_{30}\text{PEO}_7$, definido pela escolha, ordem de adição e cálculo da proporção dos monômeros PO e EO. Sua estrutura química é ilustrada na FIGURA 2.10.

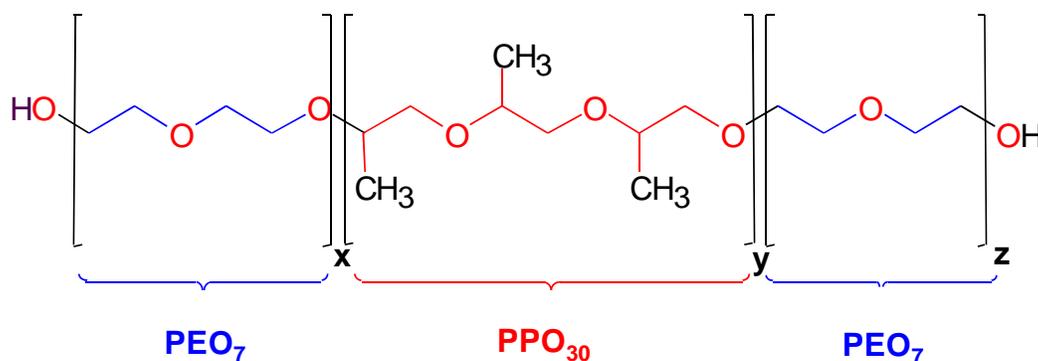


FIGURA 2.10. Estrutura química teórica média do poliéter glicol DIOL (funcionalidade 2) bloco linear tipo ABA; $x=z=7$ e $y=30$.

A composição química do poliéter glicol DIOL produzido no reator de escala industrial foi confirmada pela análise de ressonância magnética nuclear do carbono 13 (^{13}C NMR), uma técnica amplamente utilizada para identificação das unidades monoméricas e compostos presentes nos poliéter glicóis [45]. O espectro ^{13}C NMR do poliéter glicol DIOL é demonstrado na FIGURA 2.11 e a análise da sua

composição por esta técnica, realizada pela integração da área dos picos do espectro, é apresentada na TABELA 2.3.

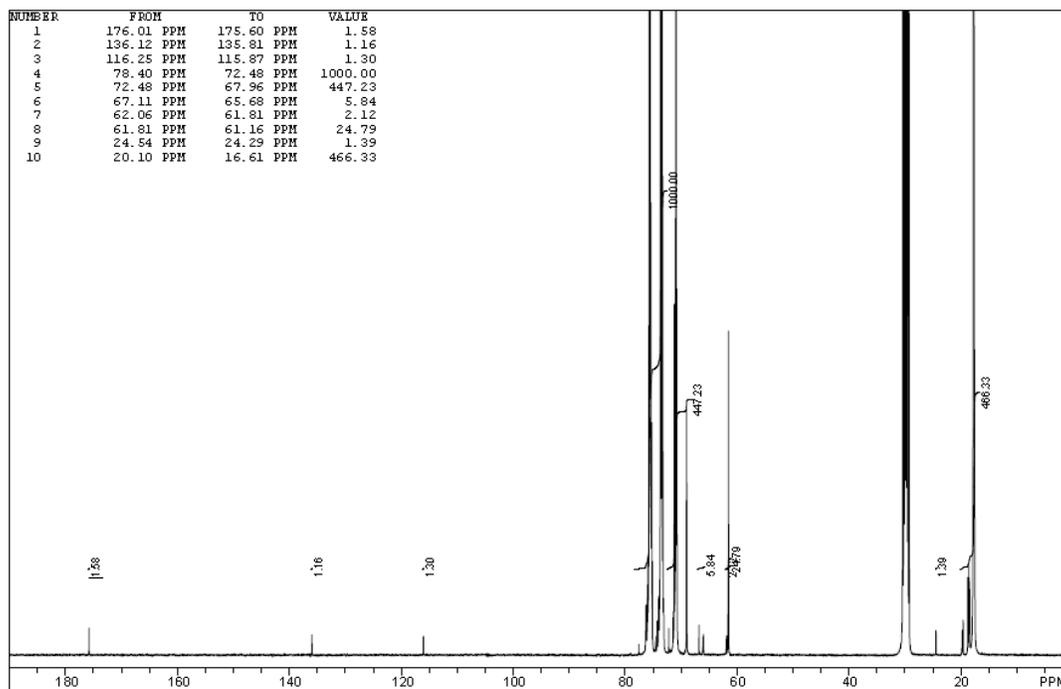


FIGURA 2.11. Espectro ^{13}C NMR do poliéter glicol DIOL avaliado neste estudo.

TABELA 2.3. Composição do poliéter glicol DIOL obtida por ^{13}C NMR.

Composto	% em massa
EO	27.7
PO	71.9
álcool alílico	0.2
Acetato	0.2
hidroxila primária	82.2

A técnica de ^{13}C NMR permite a diferenciação precisa e detalhada entre os núcleos dos carbonos 13 que contém *spin* não nulo (carbono-13 existente em uma proporção de aproximadamente 1.11% nos materiais [45, 54]) em diferentes grupos funcionais, e.g. metil, metileno, metino. Desta maneira, os deslocamentos químicos relativos à unidade monomérica do óxido de etileno (EO) em ~70 ppm, e da unidade monomérica de óxido de propileno (PO), em ~73 e ~76 ppm, da estrutura de bloco PPO-PEO, além de da determinação dos carbonos terminais e hidroxila primária (~61 ppm) assim como o álcool alílico isômero do óxido de propileno são evidentes.

É interessante notar que a quantidade de álcool alílico identificado no poliéter glicol deste estudo é bastante baixa (0.2%). É importante ressaltar que a quantidade de hidroxilas primárias, *i.e.* terminações de cadeia efetivamente compostas por unidades monoméricas de PEO, é de 82.2%, de acordo com a análise de ^{13}C NMR. Isto indica que há uma fração de macromoléculas com terminações em unidades monoméricas de PPO *i.e.* com hidroxilas secundárias, embora sua quantidade tenha sido significativamente menor.

A caracterização da distribuição de massas moleculares do poliéter glicol DIOL foi feita através da cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), uma das principais técnicas utilizadas para avaliação de massas moleculares de polímeros [45-46]. O espectro e os valores da distribuição de massas moleculares do

copolímero poliéter glicol DIOL são apresentados respectivamente na FIGURA 2.12 e TABELA 2.4, medidas em duplicata.

É interessante observar que a curva de distribuição de massas moleculares do copolímero DIOL (FIGURA 2.12) não aparenta um alto grau de desvio de uma distribuição de Poisson. Há uma pequena fração de oligômeros de massas molecular significativamente baixa, menor que aproximadamente 1500 daltons. Desta forma a massa molecular numérica média (M_n), que é sensível à concentração de oligômeros de baixa massa molecular [55], é de 2276 daltons. A massa molecular ponderada média (M_w) determinada para o polímero DIOL foi de 2546 daltons. De acordo com a curva de distribuição de massas moleculares obtida, o polímero DIOL não apresenta uma concentração significativa de macromoléculas com massa molecular alta, ou acima de 3800 daltons. A massa molecular z-média (M_z) foi de 2737 daltons, com um baixo desvio padrão relativo das amostras (<1%). Estes dados levam a uma polidispersividade, $M_w/M_n = 1.12$. A massa molecular do pico máximo da curva de distribuição (FIGURA 2.12), também descrito como a moda da massa molecular do polímero (M_p), *i.e.* a massa molecular apresentada pelo maior número de macromoléculas do poliéter glicol DIOL, foi de 2681 daltons.

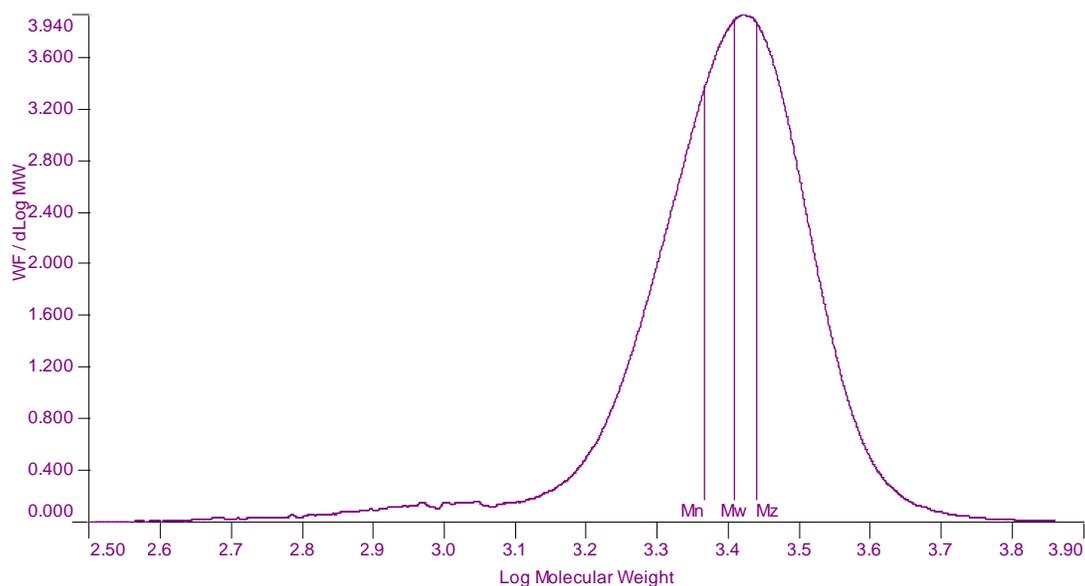


FIGURA 2.12. Distribuição de massas moleculares do poliéter glicol DIOL analisada por SEC.

TABELA 2.4. Massas molares médias do copolímero poliéter glicol DIOL.

Descrição	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Polidispersividade M_w/M_n	M_p (g/mol)	M_z (g/mol)
Massa molecular	2276	2546	1.1195	2681	2737
Desvio padrão	77.8	28.3	0.026	9.90	21.2
Desvio padrão relativo (%)	3.42	1.11	2.34	0.37	0.78

2.3.4. ESTRUTURA E COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO POLIÉTER GLICOL TRIOL

O poliéter glicol TRIOL é um copolímero de bloco capeado iniciado por glicerol (TRIOL) produzido em reator de escala industrial. O catalisador utilizado foi KOH e a neutralização feita com ácido acético ao término da reação.

O polímero teórico médio, determinado pela definição dos monômeros, ordem de adição e cálculo da utilização dos monômeros PO e EO em sua síntese, apresenta a estrutura $PEO_{11}PPO_{52}PEO_{11}$, ilustrado na FIGURA 2.13. A caracterização por ^{13}C NMR é apresentada na FIGURA 2.14 e TABELA 2.5.

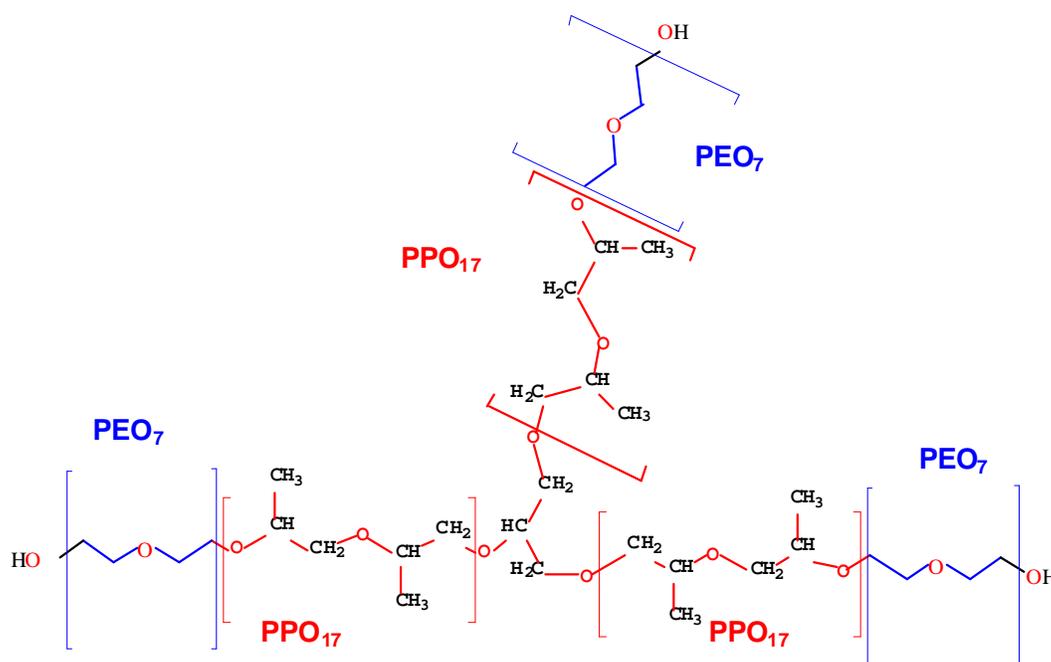


FIGURA 2.13. Estrutura química teórica média do poliéter glicol TRIOL (funcionalidade 3), em uma estrutura tribloco tipo *star*.

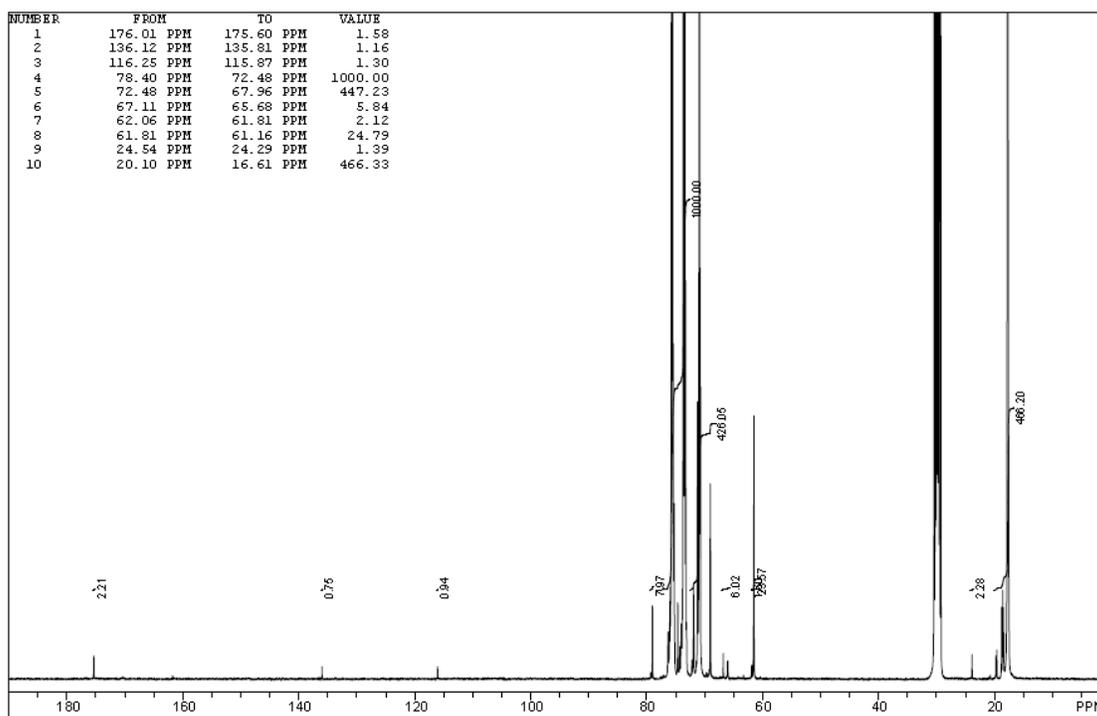


FIGURA 2.14. Espectro ^{13}C NMR do poliéter glicol TRIOL avaliado neste estudo.

TABELA 2.5. Composição do poliéter glicol TRIOL obtida por ^{13}C NMR

Composto	% em massa
EO	25.5
PO	72.2
álcool alílico	1.9
Acetato	0.1
Glicerol	0.3
hidroxila primária	80.7

Nesta análise detalhada de composição química, é demonstrado que o copolímero TRIOL apresenta um nível baixo, mas presente, de iniciador (glicerina) não reagido. Além disso, há uma quantidade significativamente maior de álcool alílico neste poliéter glicol que no polímero DIOL deste estudo. A maior quantidade de álcool alílico pode estar associada a maior quantidade de monômeros de PO presentes durante a polimerização. Entretanto é provável que esta diferença esteja associada a temperatura durante a reação de alcoxilação, parâmetro este que não será abordado no presente estudo. Assim mesmo, a quantidade de hidroxilas primárias no poliéter glicol TRIOL é inferior à quantidade apresentada pelo DIOL. Novamente estes dados de ^{13}C NMR indicam a presença de uma fração significativa de macromoléculas com terminações em cadeias de PPO. Vale também ressaltar que o copolímero TRIOL possui um tamanho equivalente de cadeias de PEO inferior ao polímero DIOL, mesmo apresentando “pontos de névoa” significativamente similares.

Analogamente ao polímero DIOL, a distribuição de massas moleculares do poliéter glicol TRIOL foi analisada por SEC e os detalhes apresentados na FIGURAS 2.15 e TABELA 2.6.

Aparentemente, o TRIOL apresenta uma fração de oligômeros com massa molecular entre 500 e 2000 daltons, de acordo com o espectro de SEC (FIGURA 2.15). Entretanto, são quantidades relativamente pequenas, que não são suficientes para gerar uma polidispersividade elevada. O copolímero TRIOL apresenta um índice de polidispersividade $M_w/M_n = 1.17$. A massa molecular média numérica (M_n) determinada foi de 3190 daltons, com desvio padrão relativo (1.15%) na análise em duplicada. A massa molecular ponderada média (M_w) apresentou um valor de 3721 daltons. De acordo com a curva de distribuição de massas moleculares obtida, o polímero TRIOL não apresenta uma concentração significativa de macromoléculas com massa molecular alta, ou acima de 3800 daltons. A moda da massa molecular, ou massa molecular do pico máximo da curva (M_p) de distribuição, foi observada em 3811. O poliéter glicol TRIOL apresentou uma massa z-média M_z de 4060, com um leve desvio padrão relativo das amostras (<2%). É importante observar que, assim como o polímero DIOL, o poliéter glicol TRIOL praticamente não apresenta uma concentração significativa de

macromoléculas com massa molecular alta em relação a moda M_p . Acima de aproximadamente 6700 daltons existe uma quantidade pouco significativa de macromoléculas.

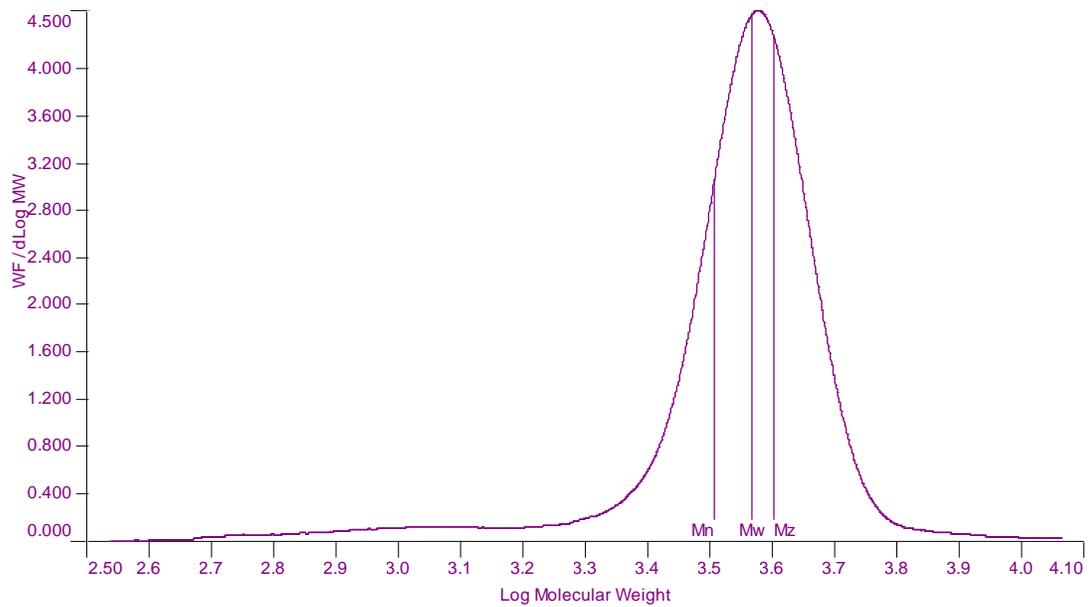


FIGURA 2.15. Distribuição de massas moleculares do poliéter glicol TRIOL analisada por SEC.

TABELA 2.6. Massas molares médias do copolímero poliéter glicol TRIOL.

Descrição	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Polidispersividade M_w/M_n	M_p (g/mol)	M_z (g/mol)
Massa molecular	3190	3721	1.1665	3811	4060
Desvio padrão	36.8	28.3	0.022	7.78	73.5
Desvio padrão relativo (%)	1.15	0.76	1.88	0.20	1.81

Desta maneira, os copolímeros poliéter glicol DIOL e TRIOL apresentam perfis de distribuição de massas moleculares similar, evidenciado pela pequena diferença na polidispersividade e curvas obtidas por meio da técnica de SEC.

3. FUNDAMENTOS DA ANFIFILIA DE COPOLÍMEROS DE BLOCO EM SOLUÇÃO

3.1. DEFINIÇÕES E PRINCÍPIOS BÁSICOS

3.1.1. COPOLÍMEROS DE BLOCO

Copolímero é um tipo de polímero multicomponente, composto por pelo menos dois tipos de monômeros. Um copolímero de bloco “*AB*” é formado por um arranjo linear de “blocos”, *i.e.* uma sequência que consiste em blocos de unidades monoméricas “*A*” e “*B*”. Um bloco é definido como a porção de uma molécula polimérica na qual o monômero possui pelo menos um motivo, constitucional ou conformacional, ausente nas porções adjacentes (*A* e *B*) [56]. Um exemplo dessa estrutura é um copolímero de óxido de etileno e óxido de propileno: poli(óxido de etileno)-bloco-poli(óxido de propileno)-bloco-poli(óxido de etileno)-bloco (PEO-*block*-PPO-*block*-PPO-*block* ou PEO-PPO-PEO), na estrutura comumente denominada *ABA*. As diferentes arquiteturas de blocos e sequências de monômeros foram discutidas e ilustradas no Capítulo 2 deste estudo. Os aspectos moleculares dos copolímeros e os fundamentos teóricos de suas propriedades serão discutidos neste capítulo.

As distintas características químicas dos blocos adjacentes conferem ao copolímero propriedades híbridas combinadas em uma macromolécula [57]. Cada cadeia que consiste em um bloco do copolímero normalmente apresenta polaridade e características termodinâmicas particulares, *e.g.* solubilidades distintas. A escolha dos monômeros na constituição de cada cadeia, ou bloco, tem efeito fundamental nas propriedades híbridas do copolímero. Esta combinação de propriedades provenientes de cada bloco é responsável pela geração da anfifilia da macromolécula polimérica [58-60].

3.1.2. PROPRIEDADES DAS MOLÉCULAS ANFIFÍLICAS

A molécula anfifílica apresenta um caráter dual antagônico. O termo anfifilia tem o significado de “afinidade por dois”, proveniente de sua estrutura química. Tipicamente, a molécula anfifílica é constituída por uma parte polar sendo portanto solúvel em solventes polares e a outra parte apolar, que a torna seletivamente solúvel em solventes apolares. Normalmente a porção polar é denominada hidrofílica e a cadeia apolar é denominada hidrófoba [60].

Os termos anfifílico, tensoativo e surfactante são tipicamente considerados sinônimos. Este último termo provém da expressão “agente ativo superficial” (*surface active agent*). Esta denominação indica a tendência dessas moléculas a migrar para a interface entre duas fases termodinamicamente distintas ou de polaridades bastante diferentes, e.g. água-ar, reduzindo a tensão interfacial entre as duas fases. Os surfactantes iônicos possuem a parte polar caracterizada por um grupo terminal ionizável, ligado a uma cadeia não polar. Os grupos terminais ionizáveis podem ser catiônicos ou aniônicos. Nos surfactantes não-iônicos o grupo hidrófilo geralmente é uma cadeia polar de poli(óxido de etileno) (PEO), ou um glucósido, ligado a uma cadeia alquílica [60].

Copolímeros de bloco que possuem cadeias com polaridades distintas apresentam características anfifílicas. As características das cadeias dos copolímeros poliéter glicóis de poli(óxido de propileno) (PPO) e poli(óxido de etileno) (PEO), objetivos deste estudo, foram discutidas no Capítulo 2.

3.1.3. MICELIZAÇÃO

Os princípios básicos da interação entre moléculas pequenas e macromoléculas anfifílicas em solução são termodinâmicos [60]. Geralmente, a descrição do fenômeno de micelização é realizada considerando um sistema simplificado ideal da molécula anfifílica em água.

A natureza dual polar e apolar das moléculas anfifílicas induz, em solução, por meio do mecanismo da auto-associação, uma variedade de estruturas, *e.g.* lamelas, vesículas e micelas com diferentes morfologias estruturais. As micelas são as principais estruturas dos anfifílicos em um meio solvente [61].

A micela consiste de um núcleo de cadeias hidrófobas (geralmente cadeias alquílicas blindadas do contato com a água) e uma região periférica formada por grupos hidrófilos que podem ser iônicos ou aniônicos. Estruturalmente as micelas podem ser esféricas ou elipsoidais [61].

As micelas de copolímeros anfifílicos são formadas na concentração micelar crítica (*Critical Micelle Concentration* – CMC) a uma temperatura característica. A CMC não é uma transição de fase puramente termodinâmica mas um fenômeno associado a um súbito aumento na concentração das moléculas associadas na forma de micelas. A explicação molecular plausível dessa descontinuidade pode ser atribuída ao aumento na concentração molecular, que provoca uma aproximação entre as moléculas a uma distância suficientemente capaz de desencadear a atuação de forças dispersivas [62].

Conseqüentemente, com a agregação molecular, propriedades físicas como condutividade e tensão superficial, sofrem uma alteração brusca na CMC. Essas propriedades podem, portanto, ser utilizadas para caracterizar a CMC. Por outro lado, a micelização também pode ocorrer por meio da alteração da temperatura em situações de concentrações fixas, abaixo ou acima da temperatura micelar crítica

(*Critical Micelle Temperature* – CMT) conforme o tipo de processo de agregação (endo- ou exo- térmico) [62].

Geralmente a micelização de tensoativos não-iônicos e copolímeros anfifílicos é descrita do ponto de vista termodinâmico. A micelização pode ser vista como um fenômeno ligado a entropia resultante da diferença entre as contribuições da entalpia e da entropia para a energia livre de Gibbs do processo de auto-organização. A contribuição entálpica provém da interação favorável entre as cadeias alquílicas, enquanto que a contribuição entrópica provém da alteração da estrutura local do solvente como consequência de interações intermoleculares. No caso de tensoativos não-iônicos em meio aquoso, as moléculas do soluto (surfactante) não associadas provocam um rearranjo local na estrutura do solvente por meio do rompimento das ligações de hidrogênio. Este efeito provoca um aumento na entropia, sendo interpretado como uma diminuição da desordem molecular local (aumento na ordenação da estrutura local do solvente/soluto) [62].

Copolímeros em bloco anfifílicos, considerados surfactantes macromoleculares, tendem a formar preferencialmente micelas esféricas na presença de soluções de solventes seletivos, *i.e.* um solvente que tem maior afinidade com um dos blocos do copolímero [57].

Uma descrição comentada destes fenômenos e propriedades para o caso dos copolímeros de bloco tipo poliéter glicóis foi apresentada no Capítulo 2.

Uma profunda discussão dos fundamentos da micelização e as distintas teorias sobre o comportamento em solução dos copolímeros anfifílicos será apresentada a seguir.

3.2. ASPECTOS BÁSICOS DA TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA

Os conceitos e premissas de termodinâmica estatística são utilizadas como base de teorias moleculares que descrevem a termodinâmica de tensoativos.

A termodinâmica estatística constitui no modelamento e predição dos fenômenos macroscópicos de um sistema a partir da compreensão e descrição das moléculas e aspectos microscópicos que compõe o sistema. A previsão dos efeitos macroscópicos observados para um conjunto muito grande de entidades, *e.g.* alta concentração de macromoléculas em solução, é baseado nas propriedades e características microscópicas das entidades que o compõe e as interações individuais, *e.g.* interações intermoleculares.

Como descrito anteriormente, o comportamento de macromoléculas em solução é um fenômeno ligado a entropia resultante da diferença entre as contribuições da entalpia e da entropia para a energia livre do conjunto de entidades que compõe o sistema. Em sistemas termicamente isolados a segunda lei da termodinâmica só permite processos que conduzam a um crescimento da entropia. Um sistema que se encontra num certo estado macroscópico M tem sua definição de entropia do sistema termodinâmico S sob o ponto de vista estatístico dada por:

$$S = k_B \ln \Omega(M) \quad (\text{eq. 3.1})$$

Onde k_B é a constante de Boltzmann e $\Omega(M)$ representa o número de estados microscópicos compatíveis com o estado macroscópico M .

O número de entidades ou moléculas n ocupando um nível de energia U_M que significa o estados microscópicos permitidos correspondentes ao estado macroscópico. n_M pode ser descrito pela distribuição de Boltzmann (eq. 3.2):

$$n_M \propto e^{-\frac{U_M}{k_B T}} \quad (\text{eq. 3.2})$$

Sendo U_M a energia do estado M e T a temperatura do sistema.

Desta maneira, cada conjunto ou *ensemble* de moléculas pode ser descrito de acordo com a possibilidade de configurações do sistema e a probabilidade de cada configuração ocorrer. Este *ensemble* é associado à uma função de partição que pode ser matematicamente ou numericamente deduzida para descrever as propriedades físicas e termodinâmicas do sistema. Esta função é associada ao fator da distribuição de Boltzmann, *i.e.* uma relação exponencial da energia do sistema microscópico [63-64].

3.3. TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA MOLECULAR DE ANFIFÍLICOS EM SOLUÇÃO

Os primeiros estudos teóricos [65] introduziram um “parâmetro de empacotamento” I (*packing parameter*) para moléculas anfifílicas em solução.

$$I = V_H / (A_0 L_c) \quad (\text{eq. 3.3})$$

Onde V_H é o volume total da fração apolar, A_0 é a área planar da molécula anfifílica e L_c é o comprimento da cadeia apolar no núcleo da micela.

Na teoria termodinâmica molecular, o parâmetro de empacotamento determina integralmente a morfologia micelar em soluções aquosas: quando $0 < I < 1/3$, o tensoativo forma micelas esféricas; quando $1/3 < I < 1/2$ o tensoativo forma micelas cilíndricas e quando $1/2 < I < 1$, lamelas ou vesículas são formadas. Para tensoativos com cadeias alquílicas lineares, V_H e L_c são funções lineares do número de grupos CH_2 na cadeia apolar, enquanto A_0 é determinado pela fração polar da molécula anfifílica.

Entretanto, este modelo trata os tensoativos como corpos rígidos em um conjunto ou *ensemble* e não leva em consideração o fato de tanto a cadeia apolar quanto a cadeia polar terem graus de liberdade conformacionais.

Outras teorias foram desenvolvidas com um formalismo de termodinâmica molecular para descrever o efeito de graus de liberdade morfológicos e conformacionais na energia de transferência de tensoativos da solução para a formação de micelas. Desta forma estas teorias propõem a descrição e previsão da concentração micelar crítica (CMC) considerando o tipo de micela e a mínima energia conformacional, e.g. estérica, eletrostática, translacional, para o sistema [66-68]. O modelo de previsão da CMC é dado pelas expressões (eq. 3.4) e (eq.

3.5), uma vez que a energia mínima g^* é conhecida para uma determinada temperatura.

$$\phi(CMC) = e^{-\frac{(g^{*-1})}{k_B T}} \quad (\text{eq. 3.4})$$

$$\phi(CMC) \approx e^{-\frac{g^*}{k_B T}} \quad (\text{eq. 3.5})$$

Esse formalismo foi utilizado na avaliação da CMC de um grande número de tensoativos comercialmente produzidos em escala industrial [69]. Para a CMC, o modelo descrito apresenta razoável concordância com valores medidos, sendo variações atribuídas a validade da aproximação dos valores de g^* [68].

Esta teoria, utilizando o mesmo formalismo da termodinâmica estatística, foi empregada em tentativas de descrever e prever as tensões interfaciais de tensoativos em sistemas aquosos em contato com ar e sistemas compostos por hidrocarbonetos, tensoativos e água [70]. Além disso, a micelização e sua energia livre também foram descritas por essa teoria [71]. Apesar de alcançar uma boa concordância com os valores reais, os modelos baseados na teoria termodinâmica estatística ainda não possuem um poder preditivo por não serem capazes de extrapolar a descrição dos parâmetros para distintas concentrações de tensoativos ou à diferentes temperaturas.

As teorias de termodinâmica estatística para os anfífilicos apresentam formas promissoras de descrever uma propriedade molecular, entretanto elas são baseadas em uma série de parâmetros moleculares [70-71] que muitas vezes são difíceis de quantificar. Modelos mais acurados e que permitem a investigação da influência de diferentes cadeias foram desenvolvidos, incluindo o efeito de cadeias polares poliméricas e distintos tamanhos de cadeias apolares [72-73].

Entretanto, quando o anfifílico apresenta uma cadeia molecular flexível, a área planar ou volumétrica da molécula não é constante. Assim, esta área se torna uma função da temperatura, composição química da cadeia e da concentração [74]. Assim, as teorias termodinâmicas moleculares ainda não são totalmente capazes de descrever todos os efeitos observados e esperados para os tensoativos.

3.4. TEORIAS DE MESOESCALA

A mesoescala ou escala mesoscópica pode ser descrita como a região de dimensões intermediárias entre o nível molecular e microscópico da ordem de micrômetros. Obviamente, os limites da mesoescala não são rigidamente definidos, podendo ser considerados escalas nanométricas até milhares de angstrons. Essencialmente, a mesoescala trabalha com conjuntos ou *ensemble* de um grande número de partículas, átomos, moléculas e macromoléculas. É importante ressaltar que os efeitos de interações quânticas são válidos ainda na mesoescala. De uma maneira simplificada, neste estudo a mesoescala será tratada como a dimensão de um conjunto ou agregados de macromoléculas.

As teorias de mesoescala de partículas permitem descrever os efeitos dos graus de liberdade conformacionais na micelização e interações interfaciais de tensoativos [74]. Nessas teorias, as moléculas anfifílicas são representadas como “colares de contas” (*string of beads*). No caso de anfifílicos poliméricos, a cadeia apolar pode ser representada ou visualizada como uma série de “contas” apolares enquanto que uma série de “contas” polares representa a cadeia polar da molécula, conforme representado na FIGURA 3.1.

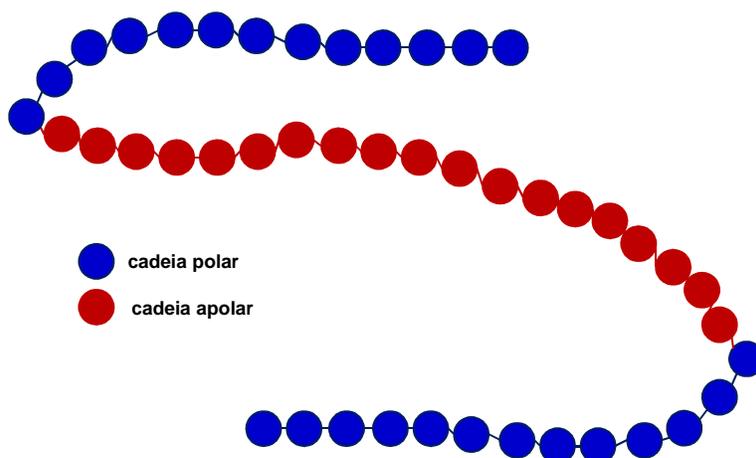


FIGURA 3.1. Ilustração esquemática de um copolímero tipo *ABA* representado como um “colar de contas” (*string of beads*) onde cada esfera ou “conta” corresponde a uma unidade monomérica ligadas por um segmento flexível ou mola.

As interações entre cada “conta” podem ser descritas como na teoria dinâmica Newtoniana, tratadas como esferas acopladas por molas (massa-mola), e podem descrever moléculas poliméricas em sistemas hidrodinâmicos com maior flexibilidade, sendo chamada de Dinâmica Dissipativa de Partículas ou DPD (*Dissipative Particle Dynamics - DPD*) [75-78]. A flexibilidade da cadeia polimérica é conferida ajustando-se os parâmetros da “mola”. Tal parâmetro conduz a uma propagação do efeito por toda a cadeia polimérica, prevendo seus comportamentos em dimensões de mesoescala.

A DPD é uma técnica de simulação [77] baseada nas leis newtonianas de movimento e conservação de momento normalmente utilizadas na descrição do comportamento de fluídos em mesoescala. Moléculas poliméricas são construídas na teoria DPD como uma série de “contas” ligadas por molas (tradicionalis molas newtonianas). Estas “contas” da cadeia são descritas em solução interagindo com

“contas” de uma outra fase, como o solvente ou outras cadeias poliméricas [79]. Esse formalismo adotado para simulação de polímeros é capaz de prever interações dependentes da temperatura e dos parâmetros de entalpia χ do modelo Flory-Huggins, incluindo separações de fase e tensão interfacial de diferentes polímeros líquidos em regime de equilíbrio descritos pelo modelo de Van der Waals até o ponto crítico [77]. O modelo de Flory-Huggins, assim como o ponto crítico de polímeros, serão discutidos adiante nesse capítulo.

A separação de microfase e a formação de estruturas morfológicas foram descritas, com base na DPD, para misturas de copolímeros e copolímeros fundidos. Uma leve correlação com a temperatura também foi demonstrada para estes efeitos em blendas de copolímeros [78, 80]. Resultados obtidos por simulação com a DPD demonstram estruturas morfológicas de diferentes fases de copolímeros fundidos e são correlacionadas com dados experimentais obtidos por SAXS. Além de inferir a formação dinâmica de fases hexagonais, as simulações sugerem que esta estruturação ocorre por meio de mecanismo de nucleação e crescimento [80].

Mais recentemente, a teoria DPD também demonstrou a formação espontânea de vesículas em moléculas anfifílicas em soluções aquosas [81]. As moléculas anfifílicas e as moléculas de água foram descritas como “contas”, sendo a partícula de água considerada com o mesmo tamanho da partícula do anfifílico. Esta simulação demonstrou que a energia de interação hidrofóbica foi diminuindo conforme a formação da vesícula. Além disso, este modelo sugeriu que anfifílicos com duas porções hidrofóbicas, como um tensoativo tribloco de com dois blocos hidrofóbicos ou ainda um tensoativo de duas caudas, apresentam um processo de agregação mais rápido que anfifílicos com apenas uma porção hidrofóbica. Tal efeito pôde ser atribuído ao maior raio de giro equivalente da molécula simulada. Entretanto, este efeito foi descrito apenas como uma função temporal e não foi considerada a contribuição termodinâmica da temperatura e conseqüentemente não demonstrou um efeito de separação de microfase como o “ponto de névoa” (*cloud point*).

Desta forma, a teoria DPD tem se mostrado capaz de descrever diversos fenômenos associados a copolímeros, transições de fase (e.g. separação de

microfase, *Order Disorder Transition* – ODT [80, 82]) e até de cristais líquidos formados por copolímeros anfifílicos em solução, com diagramas de fase ou blendas destes copolímeros [82]. Uma das vantagens desta teoria é que ela permite uma boa visualização do comportamento e das conformações espaciais de moléculas anfifílicas em solução, além dos efeitos da composição de blocos na cadeia dos anfifílicos. A modelagem de polímeros com o formalismo matemático da DPD não é capaz de simular enovelamentos entre cadeias poliméricas, ou interações tipo ligação de hidrogênio [79].

Entretanto, apesar de modelos derivados desta teoria produzirem resultados qualitativos de grande utilidade, estes ainda não demonstraram resultados quantitativos satisfatórios, mesmo sendo realizados com simulações complexas extensas e que consomem tempos excessivos [83].

Além disso, ainda não existe uma correlação direta entre os parâmetros utilizados na teoria de modelagem DPD e parâmetros reais de macromoléculas como massa molecular, funcionalidade e potenciais de torção e deformação [79].

3.5. TEORIAS DE CAMPO EM MESOESCALA

Em teorias de campo de mesoescala, os sistemas são descritos em termos de volume das frações das espécies, $\phi_A(r)$. A energia livre do sistema é uma função das densidades e a forma precisa da energia livre se dá a partir das estruturas dos polímeros presentes no sistema e do modelo de campo utilizado em sua descrição. As teorias de campo mais desenvolvidas são *Self-Consistent Mean Field Theory* (SCMFT) e recentemente derivações da Teoria de Funcionais de Densidade - *Density Function Theory* (DFT) ou mais particularmente sua versão denominada *Statistical Associating Fluid Theory* (SAFT)

3.5.1. SELF-CONSISTENT MEAN FIELD THEORY – SCMFT

Os modelos baseados na teoria SCMFT demonstraram utilidade e boa concordância com dados experimentais em sistemas poliméricos [79, 84-90]. SCMFT é uma teoria de mesoescala baseada nas seguintes premissas: i) polímeros líquidos ou soluções de polímeros são fluídos incompressíveis: $\phi_A(r) = 1$; ii) as moléculas dos polímeros podem ser descritas como cadeias Gaussianas com conformações aleatórias (*random-walk Gaussian chains*) [84]. Desta forma, interações intramoleculares podem ser descritas por uma integral, interações intermoleculares podem ser aproximadas pelos parâmetros de entalpia χ do modelo Flory-Huggins e a energia livre do sistema pode ser tratada em termos dos campos de potencial químico.

Os primeiros modelos SCMFT de solução de copolímeros anfifílicos dibloco em uma matriz de um homopolímero de um dos blocos, consideram que as micelas assumem a forma esférica com um núcleo rígido uniforme (esfera dura) composto pelos blocos insolúveis na solução, denominados blocos *B*, com uma coroa (casca esférica) de blocos solúveis, denominados blocos *A*, dispostos de maneira uniforme [90-91]. Com algumas aproximações da tensão interfacial, o conhecimento da estrutura polimérica, a massa molecular aproximada e a concentração do polímero

em solução, é possível conhecer os valores de tamanhos das micelas (e.g. raio de giro e número de agregação) na fase de equilíbrio [90]. De maneira geral, as micelas podem ser descritas simplificadamente na matriz como [90, 92]:

$$R_B \sim N_B^\beta N_A^\mu \quad (\text{eq. 3.6})$$

$$R_A \sim N_A^\omega \quad (\text{eq. 3.7})$$

Onde R_B e R_A são, respectivamente, os raios do núcleo e da coroa de acordo com a descrição na FIGURA 3.2. N_B e N_A são os graus de polimerização de cada bloco (número de unidades monoméricas). Os expoentes β , μ e ω são obtidos numericamente no formalismo do modelo com diversas massas moleculares dos polímeros teóricos e indicam interações interessantes. O expoente μ demonstra uma leve dependência da massa molecular do copolímero, mas pouco dependente de N_B enquanto que β apresenta uma dependência de N_B . O ω é um expoente que depende de N_B , N_A e N_{HA} (grau de polimerização do homopolímero da matriz onde a micela se forma) [92]. A característica deste modelo está no fato de que o tamanho da micela pode variar significativamente dependendo dos tamanhos relativos dos blocos do copolímero permitindo conformações espaciais distintas de acordo com a estrutura molecular do polímero e sua interação com a matriz solvente, como ilustrado na FIGURA 3.3.

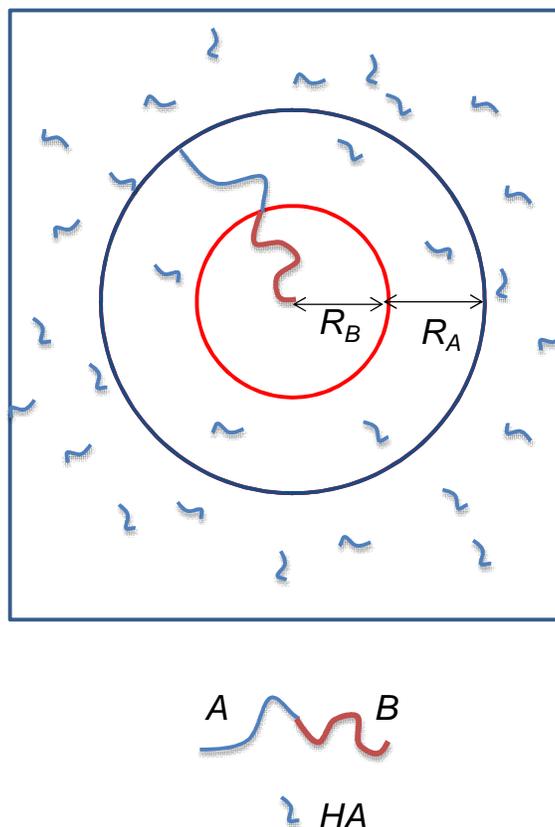


FIGURA 3.2. Ilustração esquemática do modelo da esfera-coroa para uma micela de copolímero dibloco AB em um meio contendo oligômeros HA (baixo N_{HA}), onde R_B e R_A são os raios respectivamente do núcleo e da casca da esfera [92].

Este modelo foi comparado com resultados de espalhamento de nêutrons em baixo ângulo (SANS) para uma classe de polímeros dibloco PS-PB em uma matriz de poliestireno e o modelo apresentou boa concordância com os dados experimentais para sistemas diluídos [88, 92]. Entretanto, o modelo não considera interações entre micelas e desta maneira não se estende a sistemas semidiluídos ou concentrados.

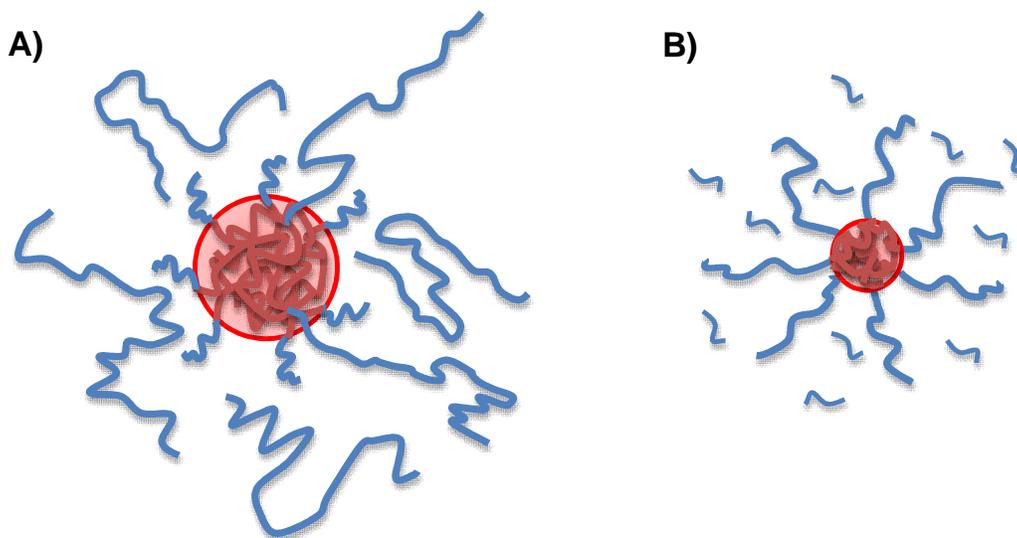


FIGURA 3.3. Representação esquemática de diferentes dimensões de micelas de esfera-coroa de copolímeros dibloco AB em solução em função de variações em N_A , N_B , e HA . A) quando $N_{HA} \gg N_A$, há pouco estiramento das cadeias do bloco A e os homopolímeros HA podem penetrar no núcleo menos empacotado. B) com $N_{HA} \ll N_A$ as cadeias do bloco A são estiradas e os homopolímeros permeiam o espaço da coroa da micela [92].

A SCMFT tem sido, desde então, a teoria formal mais utilizada para descrição e simulação de propriedades de equilíbrio de polímeros em solução nos últimos 30 anos [83, 90].

A evolução da teoria SCMFT aplicada a copolímeros dibloco levou a modelos que demonstraram que a CMC depende principalmente do tamanho da cadeia polimérica que forma o núcleo da micela e do poder do solvente. Foi também demonstrado que uma grande força de repulsão entre os blocos A e B (alto χ_{AB}) desfavorece levemente a agregação das moléculas do polímero. As micelas são

descritas nestes modelos como esféricas em sua grande maioria, entretanto quando $N_A \gg N_B$ uma fase lamelar dupla-camada foi prevista como a estrutura assumida pelas micelas [93].

Quando este último modelo foi aplicado à copolímeros de bloco do tipo poliéter glicóis, tendências similares foram encontradas tanto para copolímeros poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) (PPO-PEO) lineares dibloco de funcionalidade 1 (monóis) como também triblocos de funcionalidade 2 (dióis) [90, 94-95]. Um aumento na massa molecular e um aumento relativo do bloco PPO do copolímero são relacionados diretamente com uma redução da CMT para uma mesma concentração como diminuição na CMC para uma mesma temperatura em água. Esse modelo foi capaz de prever e gerar resultados que concordam qualitativamente com dados experimentais [94-95]. Consistentemente, esta modelagem formal descreve qualitativamente a evolução das fases de copolímeros poliéter glicóis em solução aquosa. Vale destacar que estas evoluções de transições de fase são a ocorrência de solução verdadeira do polímero, a micelização e consequente agregação em estruturas organizadas para determinados poliéter glicóis, e principalmente a solubilidade inversa em função da temperatura levando a conhecida transição chamada de “ponto de névoa” (*cloud point*) e o limite inferior de temperatura de solubilização (*Lower Critical Solution Temperature* - LCST) [90-94].

$$\frac{u_i'}{k_B T} = \alpha_i \sum_x \frac{\phi_x^{vol}}{r_x} + \frac{1}{2} \sum_{PEO} \sum_{PPO} \sum_{\epsilon} \sum_{\exists} \phi_{PEO} P_{PEO}^{vol} \phi_{PPO} P_{PEO\exists}^{vol} \chi_{\epsilon\exists}^{vol} \quad (\text{eq. 3.8})$$

$$\begin{aligned} \frac{u_{Ai}^{int}}{k_B T} = & \sum_{\epsilon} \left[P_{PEO\epsilon i} \left(\frac{U_{PEO\epsilon}}{k_B T} + \ln \left(\frac{P_{PEO\epsilon i}}{g_{PEO\epsilon}} \right) \right) - P_{PEO\epsilon}^{vol} \left(\frac{U_{PEO\epsilon}}{k_B T} + \ln \left(\frac{P_{PEO\epsilon}^{vol}}{g_{PEO\epsilon}} \right) \right) \right] \\ & + \sum_{PPO} \sum_{\epsilon} \sum_{\exists} (P_{PEO\epsilon i} \langle P_{PPO\exists i} \phi_{PPO i} \rangle - P_{PEO\epsilon}^{vol} P_{PPO\exists}^{vol} \phi_{PPO}^{vol}) \end{aligned}$$

$$(\text{eq. 3.9})$$

Essas expressões desenvolvidas a partir da teoria SCMFT, de campos médios e estruturas de rede, consideram uma distribuição de estados polares e apolares das cadeias de PPO e PEO, em uma estrutura radial de exclusão de volumes conforme ilustrado esquematicamente na FIGURA 3.4. A (eq. 3.8) descreve o campo potencial das espécies que compõe o sistema (PEO, PPO, água) no volume considerado (vol), enquanto que a (eq. 3.9) descreve o potencial interno (int), das espécies em seus diferentes estados de polaridade, polar ϵ e não polar \exists (apolar). Os termos ϕ denotam as frações volumétricas das espécies nas diferentes camadas da estruturas de rede (FIGURA 3.4.). O parâmetro $\chi_{\epsilon\exists}$ representa a interação da espécie em um estado polar com outra espécie em um estado apolar. A distribuição dos estados das espécies dentro da cadeia é dada pela função P_{xi} , pela energia interna U_{xi} das especies, e pela degeneração destes estados g_{xi} surgindo a partir das mudanças de conformação dos estados das espécies.

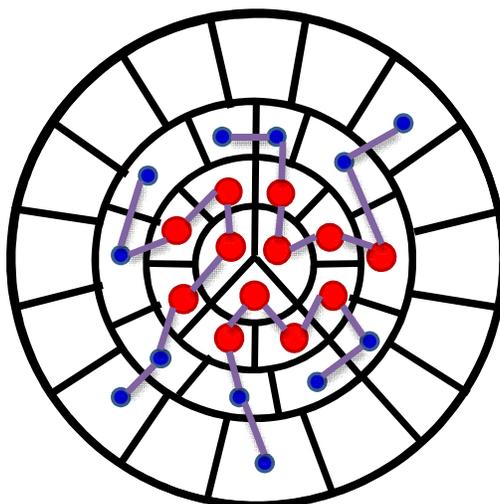


FIGURA 3.4. Ilustração esquemática do volume de um pequeno agregado formado por um copolímero tribloco PEO-PPO-PEO na estrutura de rede descrita por um modelo SCMFT.

Nota: Círculos vermelhos ● representam blocos de PPO, círculos azuis ● PEO, e espaços vazios são preenchidos pela molécula solvente [95].

O mesmo modelo SCMFT também foi utilizado para investigar os efeitos de impurezas e de polidispersividade nos copolímeros tribloco do tipo PEO-PPO-PEO [96-97]. Considerando que homopolímeros de PPO e PEO, e copolímeros dibloco de PPO-PEO podem ser considerados como impurezas em um sistema de tribloco PEO-PPO-PEO, a SCMFT foi utilizada para demonstrar o impacto destas impurezas

nas propriedades de micelização em sistemas aquosos. Isso foi realizado levando em conta seus comportamentos de solubilidades inversas em função da temperatura. Impurezas de diblocos diminuem a CMC e reduzem a CMT em concentrações fixas. Como consequência prevista pelo modelo SCMFT, a redução de segmentos terminais PEO para cada bloco PPO faz com que as micelas se tornem maiores e o número de agregação aumente. O modelo descreve um favorecimento para agregação das moléculas dibloco antes das moléculas tribloco. Além disso, a presença de impurezas de PPO também reduz a CMC. Os homopolímeros de PPO são solubilizados no núcleo das micelas do tribloco, que é composto igualmente pela fração PPO do tribloco. Homopolímeros de PEO não afetaram significativamente o sistema, pois se mantêm solubilizados na fase aquosa e, pelo modelo SCMFT, apenas uma pequena fração penetra na camada de segmentos PEO da coroa das micelas, sem afetar sua morfologia [90, 96].

A SCMFT foi capaz de descrever, para soluções aquosas dilutas de triblocos PEO-PPO-PEO, os efeitos da polidispersividade de massas moleculares e também levando em conta a dispersividade em relação a composição monomérica dos blocos do copolímero, considerando distribuições Schulz-Zimm [97] para ambas polidispersividades entre valores de M_m/M_n entre 1.2 e 1.4. Tal efeito aproximou significativamente os resultados previstos teoricamente daqueles obtidos empiricamente. O modelo demonstrou que a polidispersividade de massas moleculares e a combinação entre polidispersividade de massa molecular e heterogeneidade da composição dos blocos geram resultados e efeitos similares na micelização e agregação dos poliéter glicóis. A polidispersividade provoca uma diminuição na CMC e na CMT, assim como um aumento no número de agregação e no tamanho das micelas. Interessantemente, o número de agregação das micelas diminui com o aumento da concentração quando existe a polidispersividade; um efeito contrário é observado para sistemas monodispersos. A principal confirmação do modelo SCMFT é que a polidispersividade facilita a micelização de poliéter glicóis em água [90, 97].

O efeito da estrutura química destes copolímeros com morfologia não linear da cadeia polimérica (*i.e.* funcionalidade >2) foi estudado com o formalismo da SCMFT para poliéter glicóis iniciados com etileno diamina (funcionalidade 4) e proporção blocos de PPO e PEO similares [98-99]. O modelo SCMFT foi capaz de demonstrar algumas diferenças importantes entre as estruturas poliméricas lineares tribloco PEO-PPO-PEO e os copolímeros de bloco com funcionalidade 4. Nesse modelo, os copolímeros são descritos por cadeias (z) de movimento estocástico (*random walks*) e as interações descritas pelo potencial de interação ($u_A(z)$). Um potencial rígido do centro de agregação ($u'(z)$) é aplicado onde, na teoria SCMFT, a localização de cada segmento na solução não é conhecida nem introduzida *a priori*. Desta maneira, as frações volumétricas são os parâmetros utilizados para determinar a energia de interação do sistema. A organização em mesoescala das cadeias poliméricas é descrita por frações de camadas desde um ponto comum central de agregação das moléculas até a fase em solução. O potencial químico relativo dos copolímeros foi descrito:

$$u_A(z) = u'(z) + k_B T \sum_B \chi_{AB} (\langle \phi_B(z) \rangle - \phi_B^\infty) \quad (\text{eq. 3.10})$$

Onde $\langle \phi_B(z) \rangle$ e ϕ_B^∞ são, respectivamente, as frações volumétricas do segmento polar B em média na camada de agregação (z) e a fração do segmento no meio solvente da solução. A flexibilidade e os graus de liberdade para conformações morfológicas dentro do núcleo da micela são dados pela distribuição de probabilidades da fração volumétrica do segmento A descrita como:

$$\phi_A(z) = \phi_A^\infty e^{-u_A(z)/k_B T} \quad (\text{eq. 3.11})$$

Fazendo uso da simetria da molécula do poliéter glicol com ramificações, *i.e.* funcionalidade 4, cada ramificação é considerada uma molécula com uma probabilidade de conformações espaciais limitada. Uma fração do segmento que

conecta as ramificações é fixada para cada uma delas. Em seguida as restantes conformações são estendidas pela quantidade de ramificações, *i.e.* a sua funcionalidade [98]. Com esse modelo, foi previsto que poliéter glicóis não lineares com uma funcionalidade 4 têm uma CMC maior para massas moleculares e composição química equivalente aos análogos lineares em água. Isso resulta do fator de que a formação de micelas em moléculas com alta funcionalidade é menos favorecida devido ao menor grau de conformações permitido pelo modelo, como um efeito estérico de morfologia da cadeia ramificada. As micelas conseqüentemente, quando formadas, tendem a apresentar um tamanho reduzido e com menor número de agregação além de conter uma maior concentração dos segmentos de PEO no núcleo da micela, quando comparados aos seus hipotéticos análogos lineares [98-99]. O modelo, um dos poucos que descrevem o efeito de cadeias não lineares e de poliéter glicóis com funcionalidade maior que 2, concorda qualitativamente com dados experimentais [98].

Investigações mais extensas e aprofundadas das mudanças nas propriedades, comportamento e aplicação de modelos teóricos para os copolímeros anfifílicos poliéter glicóis com funcionalidades maiores que 2 são bastante escassos na literatura. Além disso, a grande maioria dos modelos são baseados em sistemas diluídos de copolímeros em água, mesmo sem considerar interações tipo ligações de hidrogênio da cadeia dos oxiranos com a molécula de água.

A SCMFT tem sido considerada uma modelagem computacional de relativa rapidez e facilidade para descrever sistemas de poliéter glicóis, sem a necessidade de poderosos computadores [83]. Os modelos baseados nessa teoria têm gerado resultados qualitativos importantes, mas quantitativamente ainda são considerados relativamente distantes de concordância significativa com dados experimentais [74, 90, 99]. Uma característica crucial da SCMFT é que há uma limitação para incorporação das ligações de hidrogênio com êxito nos modelos para anfifílicos como os poliéter glicóis. Esta característica é fundamental para a descrição do efeito do “ponto de névoa” dos poliéter glicóis em solução, e existem poucos estudos que permitem uma compreensão e descrição acurada.

3.5.2. STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY – SAFT

Mais recentemente, um formalismo baseado na mecânica estatística do funcional de densidade (*Statistical Mechanical Density Functional Theories – SM-DFT*), foram aplicadas à descrição de sistemas poliméricos e podem ser consideradas um exemplo particular de DFT denominada de *Statistical Associating Fluid Theory – SAFT* [100-104].

As bases da SAFT têm importantes semelhanças com a SCMFT. Na SM-DFT, a energia livre do sistema é descrita como funcionais de vários segmentos locais [100]. Mesmo a SCMFT pode ser reduzida a uma versão de SM-DFT e é o formalismo utilizado no programa de modelagem comercial chamado de MESODYN™ da companhia ACCELRY'S Software Incorporated [105-107].

Entretanto, ao contrário da SCMFT, a SAFT utiliza apenas funcionais de densidade para equacionar a energia livre e não utiliza campos locais conjugados [100-102]. A SAFT tipicamente busca a descrição de sistemas em termos de equações de estado.

A SAFT foi estendida para sistemas heterogêneos para ser aplicada a interfaces de materiais, como n-alcanos e polímeros, sendo denominada de iSAFT. A polidispersividade de polímeros ou óleos foi descrita por um modelo de SAFT considerando que cada molécula teria um potencial químico obedecendo a uma correlação linear com sua massa molecular. Além disso, o comportamento em solução aquosa de polietileno glicóis (PEGs) foi modelado com SAFT com bons resultados [108].

Uma das principais características da SAFT está na interação do tipo associações doador-receptor de elétrons. Este efeito é fundamental no comportamento de soluções líquidas que apresentam ligações de hidrogênio [106-108].

Desta maneira, existem trabalhos baseados na SAFT que descrevem o comportamento morfológico e de agregação de polímeros em solução puramente aquosa [105-106, 108-110]. Entretanto, poucos estudos consideram as diferenças

entre as estruturas de cadeias poliméricas de composição similar. Este fato mantém uma limitada comparação entre polímeros de cadeias lineares e ramificações ou funcionalidades maiores.

A SAFT tem se demonstrado uma ferramenta poderosa para simulação de estruturas morfológicas para polímeros anfifílicos com ligações atômicas heterogêneas, tal como o caso de poliéter glicóis [111-114]. O comportamento em solução aquosa de poliéter glicóis de cadeias lineares com diferentes composições químicas (balanço entre blocos de diferente polaridade) pode ser representado de maneira visual com formalismo da DFT (software MESODYN™). Esta visualização representa qualitativamente os efeitos demonstrados empiricamente e também descritos pelas teorias mencionadas anteriormente neste estudo [111,113-114]. Uma representação esquemática visual de resultados de simulações do software MESODYN™ é demonstrada na FIGURA 3.5. Essa técnica foi utilizada para o estudo dos efeitos de concentração e temperatura na micelização e na morfologia dos poliéter glicóis em solução aquosa [111]. Os resultados foram qualitativamente próximos aos observados experimentalmente. Além disso, a modelagem foi capaz também de descrever o comportamento morfológico das fases dos polímeros em sistemas concentrados.

Este formalismo da SAFT também foi aplicado na demonstração do comportamento de separação de fase, limite críticos superiores de solubilidade (*Upper Critical Solubility Limit* - UCSSL) e “ponto de névoa” para sistemas de copolímeros com blocos compostos por cadeias de diferentes afinidades com fluidos orgânicos em distintas pressões, não sendo exatamente caracterizados como copolímeros anfifílicos [113].

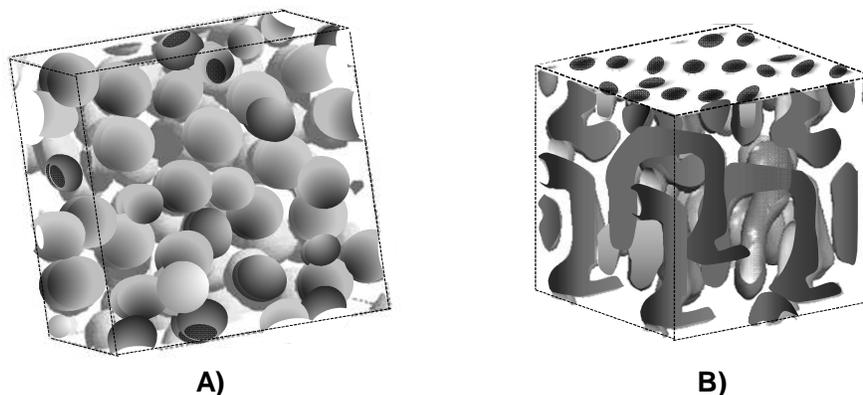


FIGURA 3.5. Reprodução ilustrativa de uma simulação realizada no MESODYN™ da morfologia do poliéter glicol $\text{PEO}_{26}\text{PPO}_{40}\text{PEO}_{26}$ numa concentração de 30% em solução aquosa: A) a 30°C; B) a 70°C. Adaptado de [111].

Um caso particular simplificado da SAFT foi aplicado a tensoativos tipo alquil poliéteres (C_iE_j) para soluções aquosas, onde as moléculas de água foram modeladas como esferas rígidas com dois sítios de associação, as forças de dispersão são tratadas no nível de campo médio de van der Waals, e o grupo hidroxila terminal do bloco poliéter foi tratado com três sítios de associação [114]. Os resultados demonstrados apresentam boa concordância qualitativa com dados experimentais para os limites críticos superiores e inferiores para os tensoativos desta família, descrevendo assim de uma maneira formal o efeito do “ponto de névoa”.

O modelo original da SAFT tem sido estendido conceitualmente em várias versões e em termos práticos tem se tornado mais capaz de descrever e reproduzir sistemas reais, incluindo fenômenos como micelização, tensão interfacial, solubilidade e reologia [108]. O aprimoramento desta teoria e modelagens computacionais continua como uma área de amplas pesquisas e possibilidades para uma modelagem dos fenômenos que governam o comportamento físico-químico de polímeros em diversos sistemas.

Apesar dos resultados interessantes, ainda há poucos trabalhos descrevendo a capacidade de simulação e o comportamento em solução quando há diferenças estruturais de funcionalidade na cadeia dos copolímeros anfifílicos tipo poliéter glicóis.

3.5.3. TEORIA DE AUTO-ORGANIZAÇÃO EM SOLVENTES SELETIVOS

Uma descrição teórica da auto-organização de copolímeros em um solvente seletivo foi desenvolvida com base no tratamento de um sistema constituído por: moléculas do meio solvente, macromoléculas do copolímero individualmente dispersas no meio e micelas de distintos tamanhos. Neste modelo, cada componente é tratado como um componente químico distinto [90].

Neste modelo, uma expressão da diferença na energia livre do estado de referência entre o copolímero auto-organizado em estrutura micelar e este copolímero disperso no meio foi desenvolvida. A distribuição de tamanhos de micelas no estado de equilíbrio do sistema também foi descrito matematicamente.

O modelo descreve um sistema de um copolímero de bloco polar A e um bloco apolar B, em um meio solvente seletivo do bloco polar A. Esta modelagem teórica de auto-organização em solventes seletivos demonstra como o bloco A, que forma a casca de uma micela esférica, demonstra uma influência no comportamento micelar em solução. Este efeito apresenta uma contribuição mais significativa quando o meio solvente apresenta grande afinidade pelo bloco polar A [115-116].

Para sistemas idealizados neste modelo de copolímeros dibloco PPO-PEO em água, os parâmetros de interação derivados são dados por:

$$R_B \propto N_A^{-0.17} N_B^{0.73} \quad (\text{eq. 3.12})$$

$$R_A \propto N_A^{0.74} N_B^{0.06} \quad (\text{eq. 3.13})$$

$$p \propto N_A^{-0.51} N_B^{1.19} \quad (\text{eq. 3.14})$$

Onde p é o número de agregação da micela.

As relações escalares dos parâmetros de micelas de um copolímero genérico são, então, dadas por:

$$R_B = \frac{\left[3N_B^2(\gamma_{BS}/k_B T) + N_B^{3/2} + N_B N_A^{1/2} (R_B/R_A) \right]^{1/3}}{\left[1 + N_B^{-1/3} + (N_B/N_A)(R_A/R_B)^2 \right]^{1/3}} a \quad (\text{eq. 3.15})$$

$$p = \frac{4\pi N_B(\gamma_{BS}/k_B T) + (4\pi/3)N_B^{1/2} + (4\pi/3)N_A^{1/2} (R_B/R_A)}{1 + N_B^{-1/3} + (N_B/N_A)(R_A/R_B)^2} \quad (\text{eq. 3.16})$$

$$\frac{R_A}{R_B} = 0.867 N_A^{6/7} N_B^{-8/11} \left[\frac{1}{2} + \frac{N_A N_B^2}{(N_A + N_B)^3} - \chi_{AS} \right]^{1/5} \quad (\text{eq. 3.17})$$

O termo χ_{AS} é o parâmetro de interação (parâmetro de entalpia) do bloco da casca com o solvente; γ_{BS} é a tensão interfacial entre a cadeia do bloco B com o solvente; a é o comprimento médio da cadeia polimérica.

O modelo da auto-organização de copolímeros em um solvente seletivo para o caso de um copolímero PPO-PEO em água demonstra uma forte dependência do raio do núcleo R_B e do número de agregação p com o grau de polimerização da casca esférica N_A composta pela cadeia de PEO, onde χ_{AS} é considerado baixo [90, 115].

3.6. CORRELAÇÕES EMPÍRICAS

As primeiras tentativas de correlacionar as propriedades fundamentais de anfifílicos com suas estruturas químicas através de métodos empíricos ou semi-empíricos iniciou-se antes do advento de poderosas ferramentas computacionais que permitissem simulações e descrições mais realistas de modelos como SCMFT, ou SAFT, ou modelagens de termodinâmica estatística molecular [42]. Correlações desenvolvidas empiricamente, denominadas de *Quantitative Structure-Property Relationship* – QSPR, são baseadas na chamada metodologia de contribuição de grupos [117-118].

Algumas propriedades e fenômenos importantes em surfactantes foram estudados e descritos por métodos QSRP, tanto para sistemas aquosos de anfifílicos não iônicos como para aniônicos. O “ponto de névoa” e a CMC foram extensamente modeladas por essa metodologia. Os resultados para famílias tradicionais de anfifílicos, poliméricos ou não, reproduzem, com boa aproximação, dados experimentais [119-123]. Por essa razão hoje estes modelos são empregados em softwares difundidos na indústria de surfactantes, como CODESSA™ e UNIFAC™ [124-127].

A redução da tensão interfacial γ gerada por anfifílicos obedece tipicamente a relação de Gibbs [128]:

$$\frac{d\gamma}{d\mu_2} = -\Gamma \quad (\text{eq. 3.18})$$

$$\Gamma = -x_2/RT \left(\frac{\partial \gamma}{\partial x_2} \right)_T \quad (\text{eq. 3.19})$$

$$\Gamma = -n_2^s/A_{min} \quad (\text{eq. 3.20})$$

Onde μ_2 é o potencial químico da espécie 2 uniforme na solução e interface, Γ é a concentração superficial em excesso da espécie 2. x_2 é a fração molar do soluto 2 na solução e n_2^S é o número total de moles da espécie 2 e A é a área interfacial ocupada pela espécie 2, ou seja a área ocupada pelo anfifílico.

Desta maneira, a redução da tensão interfacial em um sistema solvente a uma temperatura específica depende da área ocupada pelo anfifílico, indicando um impacto na tensão interfacial da capacidade de empacotamento das moléculas do anfifílico na interface. Isso leva, de uma certa forma, a uma correlação empírica com o parâmetro de empacotamento da teoria de termodinâmica estatística molecular [65].

O desenvolvimento de um modelo empírico, baseado na contribuição de grupos, para a descrição do “ponto de névoa” em solução aquosa apenas de tensoativos não-iônicos poliméricos compostos por cadeias hidrocarbônicas etoxiladas estabeleceu uma relação linear dada por [6,130]:

$$\left(\frac{p^{EO}-p^0}{PDI}\right)_{CP} = a_{int} + b \left(\frac{p^{EO}-p^0}{PDI}\right) \quad (\text{eq. 3.21})$$

Onde CP é o “ponto de névoa” (*Cloud Point*), PDI é o índice de polidispersividade do tensoativo, p^{EO} é o número médio de unidades monoméricas da cadeia de PEO e p^0 é o menor valor de p^{EO} que confere solubilidade ao tensoativo em água a 0°C (em uma fração de 5% em massa). O coeficiente angular b e o intercepto a_{int} são característicos de cada família de cadeia de hidrocarbonetos.

O modelo QSPR da (eq. 3.21) é válido para determinadas famílias de tensoativos, mas não é aplicado a copolímeros de bloco com estruturas distintas à cadeias alquílicas [129-130].

A correlação destes modelos empíricos com as bases teóricas e ainda com estruturas poliméricas de bloco ainda são escassas e apresentam desenvolvimento limitado [83].

3.7. EXTENSÃO DA TEORIA FLORY-HUGGINS PARA LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

3.7.1. ASPECTOS BÁSICOS DA TEORIA DE FLORY-HUGGINS DE SOLUÇÕES DE POLÍMEROS

Em um modelo de solução ideal, a mistura termodinamicamente estável, ou solução verdadeira, de dois líquidos puros forma um sistema no qual as moléculas se arranjam e se distribuem aleatoriamente. Esta distribuição aleatória é ilustrada pelo modelo clássico de estrutura de rede reticular (*lattice model*). A entropia da solução em relação aos líquidos puros é proveniente do número de possíveis arranjos dessa distribuição das moléculas dos dois componentes. Tomando n_1 moléculas de um componente, e.g. o solvente, n_2 moléculas do outro componente, e.g. o soluto, a quantidade de combinações de arranjos no total de sítios na estrutura reticular pode ser descrita por:

$$\Omega = \frac{n_0!}{n_1!n_2!} \quad (\text{eq. 3.22})$$

$$S = k_B \ln \Omega(M) \quad (\text{eq. 3.1})$$

$$S = k_B (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) \quad (\text{eq. 3.23})$$

Onde v_1 e v_2 são as frações voluméricas do componente 1 (solvente) e do componente 2 (soluto).

Nesse tipo de solução uma molécula que está em um determinado sítio da estrutura rede (*lattice*) pode ser deslocada e substituída por uma outra molécula sem impactar as circunstâncias dos sítios e moléculas vizinhas.

Em uma solução com um polímero, porém, a macromolécula é muitas vezes maior que a molécula de solvente. A alternativa é considerar que a macromolécula é constituída de pequenos segmentos, muitas vezes atribuído às próprias unidades monoméricas. Cada segmento é que ocupa um sítio da rede, e não mais a macromolécula. Dessa forma, na concepção do modelo, o número de sítios é preservado, mas a entropia configuracional não é a mesma. A entropia é menor pois a ligação entre os segmentos de uma macromolécula restringe as possíveis combinações da rede reticular. A teoria Flory-Huggins descreve o sistema polímero-solvente baseado na estrutura reticular de maneira similar a estruturas de soluções ideais. Esse modelo foi inicialmente desenvolvido considerando que as contribuições combinatórias do sistema correspondem à entropia de mistura, mas por outro lado, desprezaram as contribuições entálpicas de mistura e as variações de volume de mistura. Considera-se que o arranjo das moléculas ou segmentos depende somente da composição, do tamanho e da forma da molécula (FIGURA 3.6). O formalismo matemático do desenvolvimento desta descrição é apresentado a seguir.

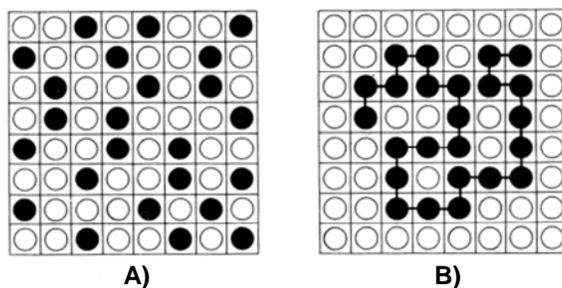


FIGURA 3.6. Ilustração esquemática do modelo termodinâmico de estrutura de rede de soluções: A) solução ideal; B) solução de uma macromolécula (cadeia de um polímero) no modelo de Flory-Huggins.

Nota: ○ componente 1 (solvente); ● componente 2 (soluto); ●—● cadeia polimérica com cada esfera correspondente a uma unidade do monômero.

Polímeros homogêneos em soluções solventes tipicamente são bem descritos pela teoria clássica de campo médio (*mean field*) de Flory-Huggins [29, 131-134], onde uma temperatura crítica superior de solução (*Upper Critical Solution Temperature* - UCST) é prevista e modelada com uma energia de interação entre as moléculas dos dois componentes denominando um termo χ conhecido e já descrito neste texto como parâmetro de interação, ou parâmetros de entalpia de Flory-Huggins.

O modelo tradicional da Teoria de Campo Médio de Flory-Huggins (*Mean Field Flory-Huggins Theory*) descreve a energia livre de mistura F^{FH} como uma composição da energia do estado de referência de Helmholtz F_{ref} com a interação entre as moléculas F_{int} :

$$F^{FH} = F_{ref} + F_{int} \quad (\text{eq. 3.24})$$

$$\frac{F^{FH}}{k_B T} = (n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2) + \chi_{12} n_1 v_2 \quad (\text{eq. 3.25})$$

Onde o segundo termo é que descreve a interação entre as cadeias poliméricas no sistema. n_1 e v_1 são o número de unidades de repetição (ou unidades monoméricas) e a fração volumétrica do componente 1 ou o solvente; analogamente n_2 e v_2 são referentes ao componente 2 ou polímero. χ_{12} é adimensional e descreve a energia de interação do componente 1 com o componente 2.

Esta energia de interação entre os segmentos dos componentes é descrita como:

$$\chi_{12} = z \frac{(\varepsilon_{12} - (\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}/2))}{k_B T} \quad (\text{eq. 3.26})$$

Onde z é o número de vizinhos próximos da molécula do polímero ou um parâmetro de índice de conectividade para a descrição das contribuições locais de energia do polímero em treliça com o solvente ε_{12} ou entrelaçado nele próprio ε_{22} e ainda o próprio solvente ε_{11} (*lattice model* ou modelo de estrutura de rede).

Para um sistema de um polímero em solução, a equação (eq. 3.25) pode ser escrita para um fração volumétrica de referência como a (eq. 3.28).

$$\frac{F^{FH}}{k_B T} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \chi_{\alpha s} \phi(1 - \phi) \quad (\text{eq. 3.27})$$

Onde ϕ é fração volumétrica do polímero em solução e $\chi_{\alpha s}$ caracteriza a energia de interação do polímero composto de monômeros α com as moléculas da solução (*i.e.* parâmetro de interação de Flory-Huggins). N é definido como o grau de polimerização ou o número de unidades monoméricas da cadeia [29].

3.7.2. TEORIA FLORY-HUGGINS-DORMIDONTOVA

A teoria de Flory-Huggins prevê e descreve um comportamento em função da temperatura que leva ao ponto chamado de UCST, acima do qual a energia é negativa e a mistura é completa e estável em todas as proporções dos componentes. Uma alta contribuição entrópica (alta temperatura) favorece a miscibilidade enquanto a contribuição entálpica (baixa temperatura) favorece a separação de fases.

Entretanto, sistemas onde há uma grande contribuição de ligações de hidrogênio como soluções de poliéter glicóis (*e.g.* homopolímero de PEO) em solventes polares (*e.g.* água), apresentam solubilidade inversa, onde o aumento da temperatura favorece a separação dos componentes (FIGURA 3.7) [135]. Em baixas temperaturas (FIGURA 3.7A), as ligações de hidrogênio entre moléculas de água e a cadeia polar do polímero são favorecidas. Quando energia é fornecida ao sistema, *i.e.* em temperaturas elevadas (FIGURA 3.7B), a interação entre as moléculas de água é favorecida, a interação da água com a cadeia diminui e as cadeias tendem a agregar-se.

Esse comportamento é conhecido como a temperatura crítica inferior de solução (*Lower Critical Solution Temperature* - LCST), discutido no Capítulo 2, que diverge do modelo teórico de dependência do parâmetro χ com a temperatura, chamado de temperatura crítica superior de solução (UCST). A FIGURA 3.8 apresenta de forma genérica estes dois comportamentos.

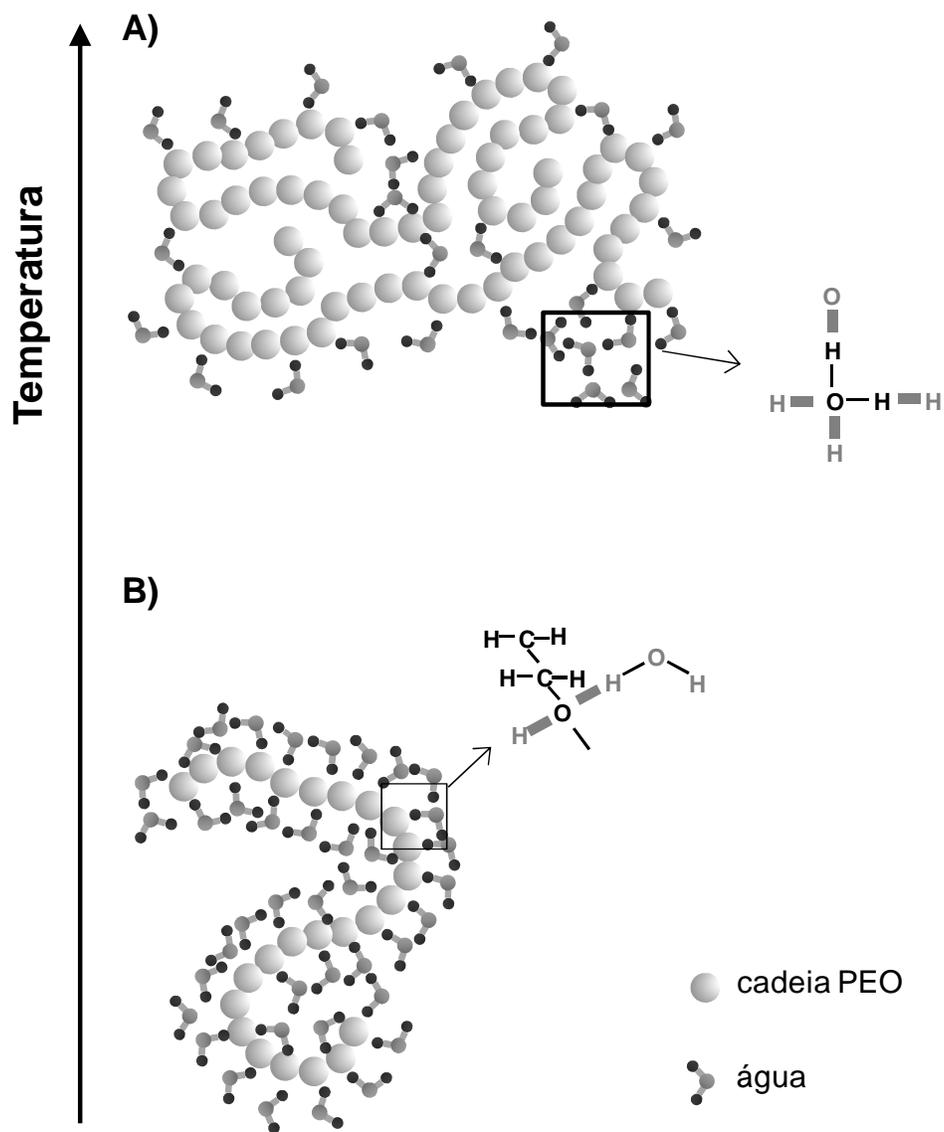


FIGURA 3.7. Representação esquemática da formação de ligações de hidrogênio entre a cadeia PEO e água (H₂O) na conformação da cadeia de um homopolímero PEO em solução aquosa: A) baixa temperatura. B) alta temperatura.

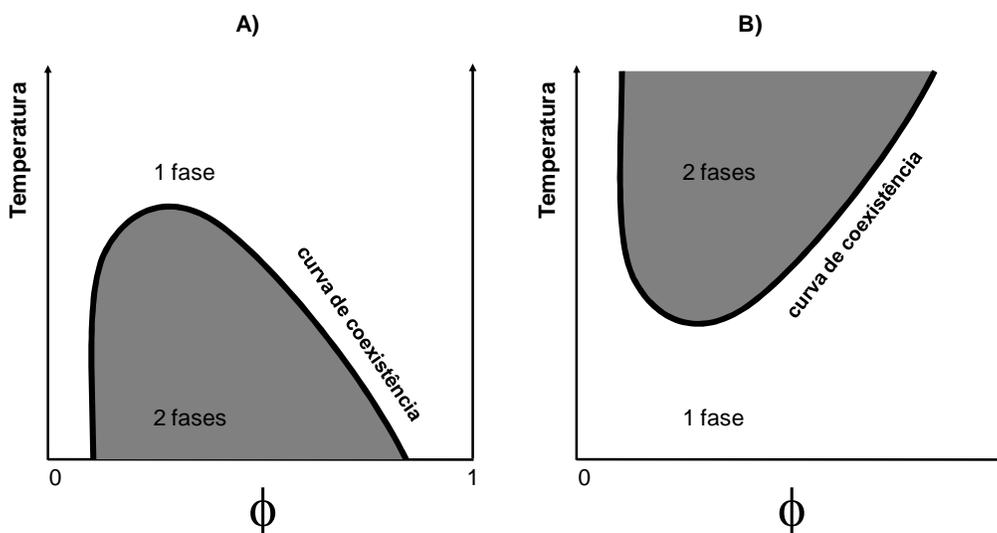


FIGURA 3.8. Diagrama de fase de soluções de polímeros em função da temperatura e fração volumétrica ϕ : A) comportamento UCST. B) comportamento LCST.

Uma modelagem com o formalismo de campo médio de polímeros homogêneos foi utilizada para descrever a mistura de agregados de polímeros heterogêneos auto-organizados – *self-assembled* – em estruturas esféricas sem interação de cargas elétricas (micelização de anfífilicos não-iônicos) (eq. 3.28). Esta descrição se baseia nas seguintes considerações e limites de contorno para um polímero anfílico com segmentos AB em solução de água pura [89, 136]: uma conformação esférica monodispersa; ausência de cargas (copolímero neutro não-iônico); o segmento apolar B do copolímero se posiciona no interior da micela; o segmento hidrofílico polar A na coroa da micela (casca esférica); os segmentos A e as moléculas solventes interagem de forma idêntica sendo $\chi_{AS} = 0$. O sistema então possui apenas um parâmetro entálpico de interação $\chi_{AB} = \chi_{BS}$. Adicionalmente, todos os segmentos da cadeia polimérica (todas as unidades monoméricas das cadeias A e B) são considerados com a mesma geometria e volume espacial a^3 . A expressão da energia do sistema é dada por:

$$F^{FHmicela} = (F_{interface} + F_{def} - TS_{mix}^{casca}) + F_{mix}^{livre} - TS_{mix}^{micela} \quad (\text{eq. 3.28})$$

A energia livre da interação entre o núcleo da micela (composta pelo segmento B) e a casca esférica (composta pelo segmento A) é dada por:

$$\frac{F_{interface}}{k_B T} = 4\pi R_B^2 \sqrt{\chi_{AB}/6} \quad (\text{eq. 3.29})$$

A FIGURA 3.9 demonstra esquematicamente o modelo e seus parâmetros descritos pela (eq. 3.28).

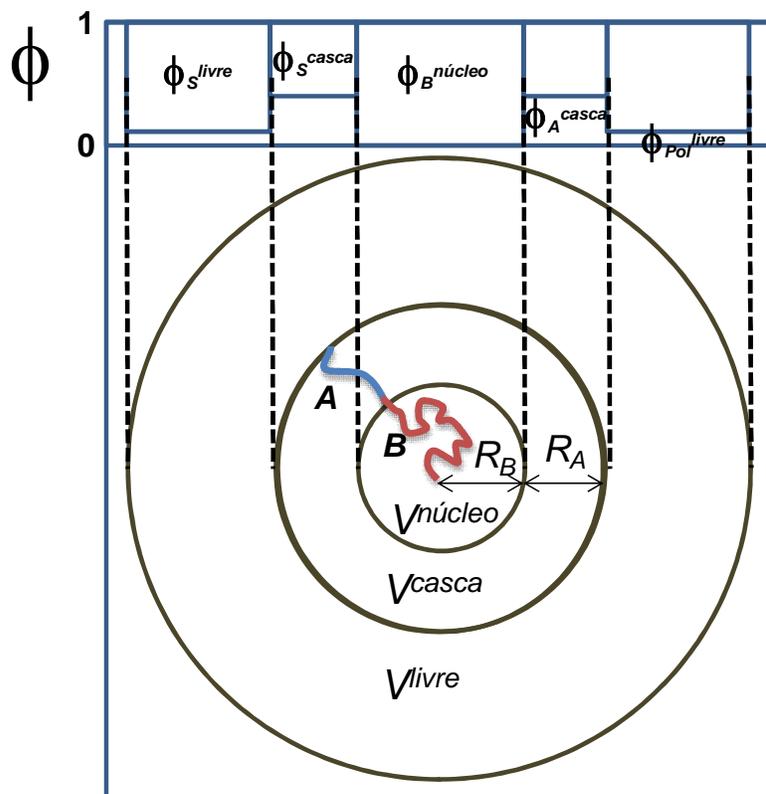


FIGURA 3.9. Ilustração esquemática do modelo micelar de um copolímero AB em solução aquosa descrito pela (eq. 3.28) [89, 136].

O primeiro termo $F_{interface}$ da expressão (eq. 3.28) descreve a energia interfacial entre o núcleo da micela esférica composto pelo segmento B da cadeia e a casca composta pelo segmento A . O segundo termo F_{def} representa a deformação elástica da cadeia do copolímero na micela e sua correlação com o número de cadeias na micela ou número de agregação p assumindo uma deformação (enlongamento e estreitamento) uniforme nos segmentos A e B com uma distância de ponto final a ponto final de R_A e R_B respectivamente.

$$\frac{F_{def}}{k_B T} = \frac{3}{2} p \left[\left(\frac{R_A}{a\sqrt{N_A}} \right)^2 + \left(\frac{R_A}{a\sqrt{N_A}} \right)^{-2} + \left(\frac{R_B}{a\sqrt{N_B}} \right)^2 + \left(\frac{R_B}{a\sqrt{N_B}} \right)^{-2} - 4 \right] \quad (\text{eq. 3.30})$$

O termo seguinte representa a livre mistura das moléculas (ϕ_s^{casca}) do solvente nos segmentos B da cadeia ($\chi_{As} = 0$).

$$\frac{S_{mix}^{casca}}{k_B T} = \frac{V^{livre}}{a^3} \left(\frac{1}{N_B} \phi_s^{casca} \ln \phi_s^{casca} \right) \quad (\text{eq. 3.31})$$

Os dois últimos termos descrevem a energia livre da solução homogênea fora da micela e a energia da mistura da micela na solução solvente, considerando uma fração volumétrica do polímero livre ϕ_p^{livre} e uma respectiva fração de cada segmento nas cadeias livres em solução (ϕ_A^{livre} e ϕ_B^{livre}).

$$\frac{F_{def}}{k_B T} = \frac{V^{livre}}{a^3} \left[\left(\frac{1}{N_A + N_B} \right) \phi_p^{livre} \ln \phi_p^{livre} + \frac{1}{N_s} \phi_s^{livre} \ln \phi_s^{livre} + \chi_{AB} \phi_A^{livre} (\phi_B^{livre} + \phi_s^{livre}) \right] \quad (\text{eq. 3.32})$$

$$\frac{S_{micela}}{k_B T} = \frac{\phi_{total}^{livre} \ln \phi_{total}^{livre} + (1 - \phi_{total}^{livre}) \ln (1 - \phi_{total}^{livre})}{\phi_{total}^{livre}} \quad (\text{eq. 3.33})$$

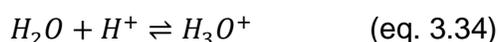
Onde ϕ_{total}^{livre} representa a fração volumétrica micelar.

Modelos similares foram propostos para copolímeros anfifílicos do tipo ABA [137] com o mesmo formalismo e aproximações.

Entretanto todas estas descrições falham ao descrever o comportamento de sistemas onde há forte contribuição de ligações de hidrogênio, como sistemas de copolímeros anfifílicos tipo poliéter glicóis, que apresentam outra dependência com a temperatura.

Soluções aquosas de poliéter glicóis apresentam um “ponto de névoa”, comportamento não trivial discutido neste presente estudo (Capítulo 2), nas intermediações da região do fenômeno denominado de temperatura crítica inferior de solução (LCST).

Mais recentemente, a incorporação das forças e interações devidas às ligações de hidrogênio foi proposta como extensão da Teoria Flory-Huggins para soluções de poli(óxido de etileno) (PEO, *poly(ethylene oxide)*) [135, 138-139]. O modelo é baseado na teoria fundamental de campo médio de Flory-Huggins de soluções de polímeros com uma competição atribuída as forças de ligações de hidrogênio entre água – água (ou um solvente polar – solvente polar), e água – cadeia de poliéter (ou ainda solvente polar – cadeia de poliéter). Esta importante extensão ao robusto modelo de campos médios foi construído especificamente considerando dois tipos de ligações: água-PEO e água-água onde a molécula de água é um crucial receptor de prótons na solução:



O mesmo formalismo de contribuição de energias foi empregado com o acréscimo de um termo associativo devido às ligações de hidrogênio para a descrição da energia do sistema F^{FH-hb} .

$$F^{FH-hb} = F_{ref} + F_{int} + F_{assoc} \quad (\text{eq. 3.35})$$

Os dois primeiros termos são os mesmos da teoria clássica com o parâmetro de entalpia e sua clássica dependência com a temperatura.

O termo associativo introduzido F_{assoc} é descrito em termos de uma função de partição levando em conta fatores combinatórias das ligações de hidrogênio da água-água (w) e água-unidade monomérica do PEO (p) onde cada um dos termos possui uma energia específica e conseqüentemente uma diferente dependência da temperatura. Com um grande formalismo mecânico estatístico e utilizando as mesmas bases de campos médios e estrutura reticular. A expressão desenvolvida para a energia de uma solução do polímero polar (PEO) em um solvente polar (água) num volume molar específico é dada pela extensa expressão (eq. 3.36) para uma quantidade N de cadeias e N_e total de moléculas interagindo.

$$\begin{aligned} \frac{F^{FH-hb}}{k_B T} = & \frac{\phi}{N v_p} \ln\left(\frac{\phi}{N_e}\right) + (1 - \phi) \ln((1 - \phi)/e) + \chi \phi (1 - \phi) \\ & + 2\phi \frac{v}{v_p} \left[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x) - x \frac{\Delta F_p^{hb}}{k_B T} \right] \\ & + 2(1 - \phi) \left[p \ln p + (1 - p) \ln(1 - p) - p \frac{\Delta F_w^{hb}}{k_B T} \right] \\ & + 2(1 - \phi) \left[\left(1 - p - x \frac{\phi}{(1 - \phi) v_p}\right) \ln\left(1 - p - x \frac{\phi}{(1 - \phi) v_p}\right) \right. \\ & \left. - 2(1 - \phi) \left(p + x \frac{\phi}{(1 - \phi) v_p}\right) \ln(2((1 - \phi)/e)) \right] \end{aligned} \quad (\text{eq. 3.36})$$

As combinações dos ganhos energéticos e perdas entrópicas devido à formação das ligações de hidrogênio é dado pelos parâmetros ΔF_i^{hb} onde ΔS_i é devida a perda de orientação e organização espacial nos acoplamentos conformacionais das ligações de hidrogênio e pode ser definida como:

$$\Delta S_i \equiv -\ln(v_i^{hb}/v) \equiv -\ln(1 - \cos\Delta_i/2) \quad (\text{eq. 3.37})$$

É importante destacar que o ângulo crítico da ligação de hidrogênio Δ_i pode ser avaliado por técnicas experimentais e teóricas [135, 140].

Este modelo insere os parâmetros x e p referentes às frações médias de interação de ligação de hidrogênio entre água-PEO e água-água, respectivamente:

$$x = \frac{n_p}{2N_p N} \quad (\text{eq. 3.38})$$

$$p = \frac{n_w}{2N_w} \quad (\text{eq. 3.39})$$

Onde, as relações entre os números de moléculas e suas frações volumétricas específicas correspondentes são dadas por:

$$\phi = \frac{N_p N v_p}{V} \quad (\text{eq. 3.40})$$

$$(1 - \phi) = \frac{N_w v_p}{V} \quad (\text{eq. 3.41})$$

Interessantes características deste modelo permitem a descrição do comportamento LCST. A minimização da energia com respeito a fração média de interações água-PEO, x , e água-água, p , levam às expressões:

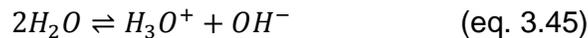
$$x = e^{2\left(\frac{\Delta F_p^{hb}}{k_B T}\right)(1-x)(1-\phi)\left(1-p-x\frac{\phi}{(1-\phi)v_p}\right)} \quad (\text{eq. 3.42})$$

$$p = e^{2\left(\frac{\Delta F_W^{hb}}{k_B T}\right)(1-p)(1-\phi)\left(1-p-x\frac{\phi}{(1-\phi)v_p}\right)} \quad (\text{eq. 3.43})$$

Estas descrições de x e p apresentam diferentes dependências com a temperatura, uma característica que concorda com as observações experimentais [140]. Além disso, as expressões são típicas de um equilíbrio químico e podem ser relacionadas da seguinte maneira:

$$\frac{x}{p} = e^{\left[\frac{\Delta F_p^{hb} - \Delta F_W^{hb}}{k_B T}\right](1-x)} \quad (\text{eq. 3.44})$$

Esta relação (eq. 3.44) demonstra a competição entre as contribuições das energias das ligações de hidrogênio entre água-água e água-PEO [135]; e pode ser explicada como uma competição dos dois componentes pelos hidrogênios da própria molécula de H_2O como doadores de prótons (eq. 3.34, eq. 3.45). Vale ressaltar que a água é fracamente dissociada ($K=1.1 \times 10^{-14}$):



Entretanto estas relações não consideram duas características importantes dos poliéter glicóis que são os grupos hidroxila terminais e as interações intermoleculares dos monômeros, pois apenas considera a interação com as moléculas de água da solução, que funciona como o solvente.

Desta maneira, este modelo da Teoria Flory-Huggins com contribuição das ligações de hidrogênio foi estendido ainda para incorporar as energias dos grupos OH terminais e suas próprias interações de ligação de hidrogênio polímero-polímero

para o mesmo sistema PEO em solução aquosa [140]. Utilizando o mesmo formalismo descrito anteriormente com a consideração de todos os potenciais sítios doadores de prótons para ligações de hidrogênio, a expressão da energia do sistema é dada pela ainda mais extensa equação (eq. 3.46):

$$\begin{aligned}
 \frac{F^{FH-ext\ hb-OH}}{k_B T} = & \frac{\phi}{(N + v_e)v_p} \ln \left(\frac{\phi}{(N + v_e)v_p e} \right) + (1 - \phi) \ln((1 - \phi)/e) + \chi \phi(1 - \phi) \\
 & + 2\phi \frac{(N + m_o)v}{(N + v_e)v_p} \left[x \ln x + (1 - x) \ln \left(1 - x - s \frac{m_h}{2(N + m_o)} \right) - x \frac{\Delta F_{wp}^{hb}}{k_B T} \right. \\
 & \left. + x \ln(2((1 - \phi)/e)) - x \ln \left(1 - p - x \frac{\phi(N + m_o)v}{(1 - \phi)(N + v_e)v_p} \right) \right] \\
 & + \frac{\phi m_h v}{(N + v_e)v_p} \left[u \ln u + (1 - u - s) \ln(1 - u - s) - u \frac{\Delta F_{wp}^{hb}}{k_B T} - u \ln(2((1 - \phi)/e)) \right. \\
 & \left. - u \ln \left(1 - p - u \frac{\phi m_h v}{2(1 - \phi)(N + v_e)v_p} \right) \right] \\
 & + \frac{\phi m_h v}{(N + v_e)v_p} \left[s \ln s - s \ln \left(1 - x - s \frac{m_h}{2(N + m_o)} \right) - s \frac{\Delta F_{pp}^{hb}}{k_B T} - s \ln \left(\frac{2\phi(N + m_o)v}{(N + v_e)v_p e} \right) \right] \\
 & + 2(1 - \phi) \left[p \ln p - p \ln(2((1 - \phi)/e)) - p \frac{\Delta F_{ww}^{hb}}{k_B T} \right. \\
 & \left. + (1 - p) \ln \left(1 - p - x \frac{\phi(N + m_o)v}{(1 - \phi)(N + v_e)v_p} \right) \right] \\
 & + 2(1 - \phi)(1 - p) \ln \left(1 - p - u \frac{\phi m_h v}{2(1 - \phi)(N + v_e)v_p} \right)
 \end{aligned}
 \tag{eq. 3.46}$$

Onde m_o é o número de oxigênio nos grupos terminais e m_h é o número de hidrogênios doadores de prótons nos grupos terminais. Modificados, os parâmetros seguem representando as frações de interação de cada grupo que participa das ligações de hidrogênio. A fração média de interações água-PEO volumétricas é descrita por x , p da água-água, e agora u analogamente PEO-água e s a interação PEO-PEO. Estes são respectivamente dados por:

$$x = e^{2\left(\frac{\Delta F_{WP}^{hb}}{k_B T}\right)} (1-\phi) \left(1-x-s\frac{m_h}{2(N+m_o)}\right) \left(1-p-x\frac{\phi(N+m_o)v}{(1-\phi)(N+v_e)v_p}\right) \quad (\text{eq. 3.47})$$

$$p = e^{2\left(\frac{\Delta F_{WW}^{hb}}{k_B T}\right)} (1-\phi) \left(1-y-u\frac{\phi m_h v}{2(1-\phi)(N+v_e)v_p}\right) \left(1-p-x\frac{\phi(N+m_o)v}{(1-\phi)(N+v_e)v_p}\right) \quad (\text{eq. 3.48})$$

$$s = e^{2\left(\frac{\Delta F_{PP}^{hb}}{k_B T}\right)} \left(\frac{\phi(N+m_o)v}{(N+v_e)v_p}\right) (1-u-s) \left(1-x-s\frac{m_h}{2(N+m_o)}\right) \quad (\text{eq. 3.49})$$

$$u = e^{2\left(\frac{\Delta F_{PW}^{hb}}{k_B T}\right)} (1-\phi) (1-u-s) \left(1-p-u\frac{\phi m_h v}{2(1-\phi)(N+v_e)v_p}\right) \quad (\text{eq. 3.50})$$

O conjunto das equações (eq. 3.47 – 3.50) descreve o equilíbrio dos grupos em função da temperatura e também a competição dos grupos pelos sítios doadores de prótons para ligações de hidrogênio.

Esse formalismo demonstrou grande capacidade de descrição qualitativa e previsão quantitativa para estes polímeros PEO em solução aquosa e ainda permite a compreensão de interações polares inclusive de grupos hidroxila terminais (OH), podendo ser estendida para outros sistemas de soluções de polímeros.

Ainda mais recentemente, esta extensão da Teoria de Flory-Huggins apenas com as contribuições das ligações de hidrogênio PEO-água e água-água, que pode ser chamada neste estudo de Teoria Flory-Huggins-Dormidontova, foi aplicada para descrever o comportamento de anfífilos do tipo alquil poliéteres (e.g. alquilfenóis etoxilados e álcoois graxos etoxilados) e homopolímeros puramente compostos por cadeias poliéter de poli(óxido de propileno) (*polypropylene oxide*) PPO e poli(óxido de etileno) (*polyethylene oxide*) PEO [141]. Entretanto seus detalhes não serão descritos neste trabalho por não incorporarem exatamente a contribuição da funcionalidade, ou grupos terminais funcionais, na descrição do comportamento destes anfífilos em solução.

Tendo em vista essas considerações descritas, é possível observar que ainda existe uma limitação relativa na descrição completa dos efeitos e interações para sistemas de poliéter glicóis em solução com solventes polares.

4. FRACIONAMENTO E CROMATOGRAFIA DOS POLIÉTER GLICÓIS

4.1. INTRODUÇÃO

Conforme discutido no Capítulo 2, pode-se considerar que um poliéter glicol produzido industrialmente é uma mistura de diferentes macromoléculas que definem ou determinam as características e propriedades apresentadas pelo material final. Tecnicamente, apesar da baixa polidispersividade demonstrada pelos poliéter glicóis (DIOL: $M_w/M_n = 1.12$ e TRIOL: $M_w/M_n = 1.17$) avaliados neste estudo, há uma distribuição de massas molares onde cada fração pode ter uma contribuição significativa nas propriedades finais do poliéter glicol industrial. Além disso, estes poliéter glicóis são copolímeros de bloco. Desta forma podem ser geradas distribuições polidispersas de blocos de PEO e PPO na mesma cadeia (FIGURA 4.1). Consequentemente estas frações apresentam características anfifílicas distintas de grande impacto potencial no “ponto de névoa” [35].

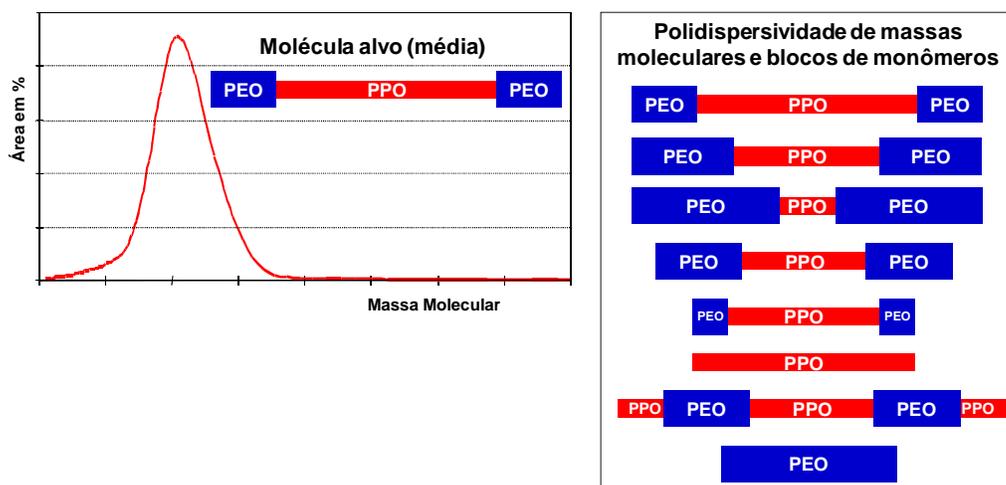


FIGURA 4.1. Representação esquemática dos aspectos de heterogeneidade de massas moleculares e composição de blocos de PEO-PPO-PEO para um copolímero de funcionalidade 2.

Em modelos teóricos SCMFT a polidispersividade de cadeias de polímeros anfífilicos PEO-PPO demonstram um efeito importante na estrutura e tamanho das micelas em solução. Além disso, devido a heterogeneidade de massas molares e presença de oligômeros, foi previsto um alargamento das transições de fases ordenadas destes polímeros em solução. Entretanto, estes modelos não preveem impactos na CMC e no número de agregação das micelas [96-97].

Em copolímeros poliéter glicóis polidispersos, a CMT em água decresce e as primeiras organizações micelares que ocorrem com o aumento da temperatura das solução são compostas justamente pelas moléculas com maior massa molecular e cadeias mais extensas de PPO [142], em concordância com previsões teóricas da SCMFT [97].

Mudanças no tamanho das cadeias de PPO e PEO, bem como a proporção relativa entre os blocos têm um efeito fundamental na temperatura de turvação destes copolímeros e obviamente na solubilidade em água e solventes polares [35,

42]. A correlação entre o aumento ou diminuição dos blocos monoméricos terminais de copolímeros de funcionalidade 2 indica que uma variação linear nestes blocos terminais resulta em uma mudança exponencial no “ponto de névoa” em água [143]. Adicionalmente, o tamanho do bloco com maior polaridade, PEO, gera um impacto expressivo no raio hidrodinâmico das micelas formadas por estes copolímeros em água [144].

Copolímeros poliéter glicóis comerciais com estruturas anfifílicas de tribloco de alta massa molecular e alta composição de PEO na cadeia (70%) foram reportados com até 20% m/m de fração de cadeias dibloco. A descrição destes diblocos demonstrou significativas contribuições em características fundamentais destes anfifílicos. A formação e morfologia de suas micelas em água foi alterada, gerando estruturas homogêneas em praticamente toda uma fase de gelificação em solução. A ausência de diblocos evidencia o surgimento de estruturas semicristalinas, previsto teoricamente para copolímeros puros [145].

Além dos efeitos na micelização e “ponto de névoa” descritos, cadeias de homopolímeros de poli(óxido de propileno) (PPO) com massas moleculares distintas apresentam um efeito complexante do íon potássio do catalisador homogêneo utilizado no processo de polimerização. A complexação total do íon potássio é alcançada com um reduzido número de moles para uma cadeia de maior massa molecular [20]. Este efeito não foi demonstrado para cadeias de homopolímeros de poli(óxido de etileno) (PEO) para o íon potássio. Entretanto pode-se esperar que este fenômeno ocorresse, já que a maior polaridade da cadeia de PEO pode apresentar maior poder complexante.

Recentemente, a presença de oligômeros caracterizados como impurezas em copolímeros tribloco PEO-PPO-PEO foi avaliada em poliéter glicóis comerciais. O impacto destas impurezas nas propriedades de micelização e nas características da solução micelar aquosa foi demonstrado [9].

Em tensoativos alquil e alquilaril etoxilados, os efeitos da polidispersividade e a contribuição do número de unidades monoméricas de PEO na cadeia hidrofílica também é descrito na literatura [6,34,129,146].

A caracterização e o fracionamento de diferentes aspectos de heterogeneidade molecular e estrutural dos copolímeros poliéter glicóis, *e.g.* massas moleculares, funcionalidade, composição química e tamanhos de bloco de

monômeros, permite avaliar e descrever a contribuição de cada aspecto na propriedade final média do material e seu comportamento em soluções.

A obtenção de grandes quantidades de frações com uniformidade química e estrutural a partir de um copolímero polidisperso tem sido um desafio para estudos em sistemas poliméricos e misturas complexas de macromoléculas, devido a ampla heterogeneidade estrutural e composicional destes sistemas [147-154].

No estudo de polímeros, as técnicas preparativas e de separação mais frequentemente utilizadas são metodologias analíticas de alta resolução [46,154] como cromatografias líquida (*Liquid Chromatography* – LC), líquida de adsorção (*Liquid Adsorption Chromatography* – LAC), líquida em condições críticas (*Liquid Chromatography at Critical Conditions* – LCCC), em fluido supercrítico (*Supercritical Fluid Chromatography* – SFC), por exclusão de tamanho (*Size Exclusion Chromatography* – SEC ou *Gel Permeation Chromatography* – GPC). Outras técnicas menos comuns também podem ser utilizadas, como o fracionamento por campo de fluxo (*Field Flow Fractionation* – FFF) e o fracionamento por spin contínuo (*Continuous Spin Fractionation* – CSP).

A combinação de dois mecanismos cromatográficos pode permitir a separação com respeito a um aspecto e subsequente separação por outro. A combinação de duas técnicas cromatográficas é denominada de Cromatografia Bidimensional (*Two Dimensional Chromatography*). Esta tecnologia pode representar um grande avanço na precisão e homogeneidade do material obtido já que estudos têm demonstrado grande poder analítico de caracterização das distribuições de composições em polímeros [46, 147, 155-156].

Adicionalmente, o acoplamento de outras técnicas analíticas em combinação com técnicas de caracterização física em sistemas de separação e fracionamento de polímeros tem sido proposta [46, 147-149, 151, 154, 157-162]. Em especial, o uso de espectrometria de massa (*Mass Spectrometry* – MS) com ionização por *spray* de elétrons (*Electron Spray Ionization* – ESI) e ionização química (*Chemical Ionization* – CI) são amplamente aplicadas. Estas técnicas representam um avanço na identificação e controle da homogeneidade das frações obtidas. O desenvolvimento destas tecnologias tem contribuído significativamente para a elucidação química e estrutural de polímeros [157-162]. Além disso, podem fornecer

importantes informações para subseqüentes avaliações das propriedades das frações.

A descrição detalhada destas combinações e acoplamentos, assim como as condições operativas de cada um, merece um estudo extenso e apresenta um potencial para gerar amplos trabalhos científicos. Entretanto, este não faz parte dos objetivos do presente estudo. Por este motivo não será tratada neste trabalho.

4.2. CROMATOGRAFIA PREPARATIVA DOS POLIÉTER GLICÓIS

Alguns trabalhos demonstram o potencial da utilização de LC na preparação de frações de copolímeros anfifílicos e homopolímeros de poliéter glicóis [149, 151].

O fracionamento de polímeros poliéteres através de cromatografia líquida preparativa foi reportado com relativo sucesso de resultados [20, 163-164]. Esta técnica fornece quantidades de material fracionado adequadas para posteriores avaliações físico-químicas e analíticas importantes para descrição das propriedades destas frações, assim como sua contribuição nas propriedades finais do polímero produzido em escala industrial.

Estudos sobre o “ponto de névoa” e espalhamento de baixo ângulo do poliéter glicol, ou ainda algum teste de desempenho, requerem quantidades que permitam uma manipulação e formulação com cada fração. Desta maneira quantidades da ordem de 5g de cada fração se fazem necessárias.

4.2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Um sistema preparativo foi construído em um equipamento de cromatografia líquida preparativa (*Preparative Liquid Chromatography* – prep-LC) Agilent Varian 5560 com controle de fluxo Hitachi Zonator™ RS 200, equipado com detector diferencial de índice de refração Knauer WellChrom modelo K-2401.

Foi utilizada uma coluna de SEC de escala preparativa Plgel™ 10 μ m Ø 100Å de 25 mm x 300 mm. O eluente utilizado foi acetato de etila grau HPLC.

Frações foram primeiramente analisadas em um acoplamento subsequente ao sistema LC constituído por um sistema de espectrometria de massa com ionização por spray de elétrons (ESI-MS). Foi utilizado um aparelho LCT Premier™ equipado com detector TOF (*time of flight*) e fonte *Z-spray*. A temperatura utilizada foi de 110°C no bloco da fonte para eletroionização e 250°C para desolvatação. A taxa de fluxo foi de 0.5 ml/min com fase móvel composta por 50% em massa de um solução 0.03M de NH₄OAc em água deionizada, e 50% em massa de solução 0.03M NH₄OAc em acetonitrila. As voltagens do spray e do cone foram de 2.5 kV e

175V respectivamente. O espectro foi varrido na faixa de relação massas/carga (m/z) de 100 – 2000 a.m.u. (*atomic mass unit*), com 1.1 segundos/*scan*.

Após a aquisição do material no sistema prep-LC e caracterização por ESI-MS-TOF, os copolímeros foram submetidos à preparação para o fracionamento para produzir quantidades suficientes para serem submetidas à testes posteriores. Solução com concentração de polímero 250mg/g em acetato de etila foram injetadas no sistema prep-LC à temperatura ambiente de 25°C, com uma taxa de fluxo 8mL/min e pressão de 220 psi. Injeção foi realizada com 125g de solução.

O material coletado no sistema prep-LC foi seco com N₂ a temperatura ambiente.

4.2.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apenas o copolímero poliéter glicol DIOL descrito neste estudo no Capítulo 2, foi submetido à cromatografia preparativa.

A fase móvel composta por acetato de etila apresenta uma polaridade significativamente superior ao copolímero poliéter glicol médio a temperatura ambiente.

A FIGURA 4.2 mostra o cromatograma obtido para o copolímero DIOL por meio da técnica de cromatografia líquida preparativa com um mecanismo de separação: exclusão de tamanho (prep-LC-SEC). O polímero DIOL apresenta um primeiro pico estreito eluindo próximo dos 8 minutos com uma pequena cauda que se estende até a eluição cessar por volta de 13 minutos. Este pico pode ser considerado característico deste DIOL no sistema preparativo montado. Após um tempo de retenção de cerca de 19 minutos, aparece também um pico de menor intensidade e bastante largo. Trabalhos realizados com poliéteres não demonstraram pico similar na cromatografia líquida preparativa [163-164]. Uma hipótese é que este pico seja atribuído ao ácido acético, utilizado na neutralização do catalisador hidróxido de potássio. Entretanto, a amplitude e cauda deste pico caracterizam uma heterogeneidade desta fração o que não é compatível com esta molécula. Adicionalmente, a intensidade deste pico indica uma quantidade significativa de material eluindo o que não suporta esta hipótese já que estas

moléculas estão presentes em quantidades bastante reduzidas, como descrito no Capítulo 2. Outra hipótese é a presença de homopolímeros de poli(óxido de propileno) (PPO) que apresentam uma polaridade significativamente inferior ao copolímero. Entretanto, este pico não foi identificado em avaliações feitas apenas em homopolímeros PPO [20].

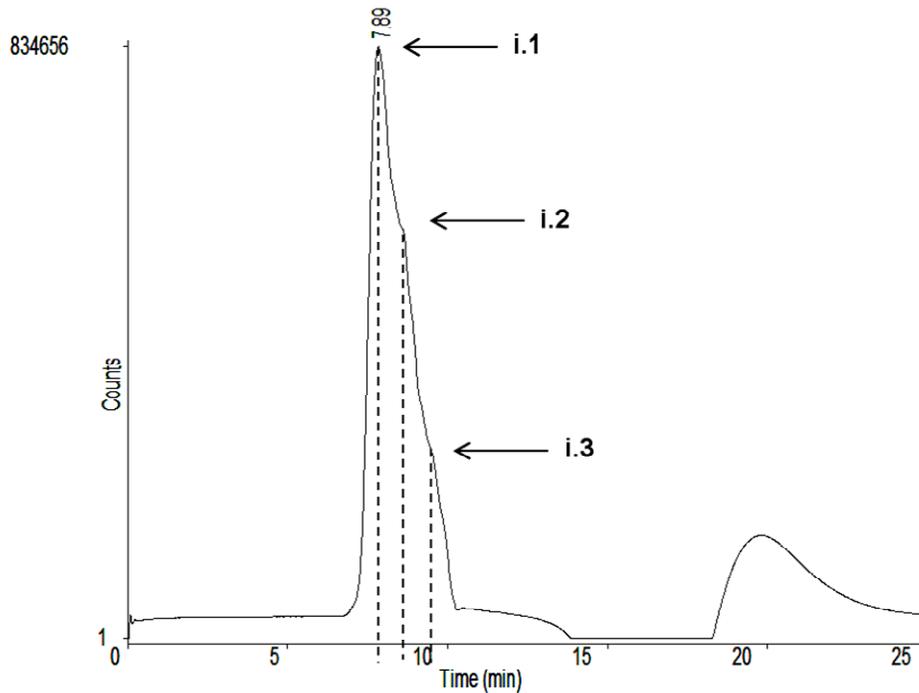


FIGURA 4.2. Cromatograma obtido para o poliéter glicol DIOL por meio do sistema prep-LC-SEC.

Nota: Coluna Plgel™ 10µm Ø 100Å 25 mm x 300 mm; fase móvel: acetato de etila.

A curva do cromatograma do DIOL indica pelo menos 3 pontos de inflexão claros no pico principal do polímero, apontados na FIGURA 4.2 como i.1, i.2, e i.3, em aproximadamente 7.9 min, 8.6 min, 9.3 min respectivamente.

Estes pontos de inflexão indicam a potencial sobreposição de picos no cromatograma e desta maneira possibilidade de fracionar o copolímero ao menos nestes pontos. Entretanto, a proximidade dos tempos de retenção, *i.e.* moléculas com tamanhos similares, dificultou a exata preparação das frações baseadas neste parâmetro.

Considerando este cromatograma e o limite de injeção do sistema preparativo, foram obtidas 10 frações (*cuts* 1-10) retiradas a cada minuto e meio, a

partir de 3 minutos de tempo retenção, em quantidade suficiente apenas para subsequente análise ESI-MS. Nas primeiras 2 frações (cuts 1-2) a quantidade de material obtida foi muito pequena (<0.1g).

A FIGURA 4.3 mostra o espectro de massa gerado por ESI-MS para as diferentes frações obtidas no sistema preparativo. Cada fração de 1 a 10 é denominada *cut* e o número segue a sequência de ordem de eluição.

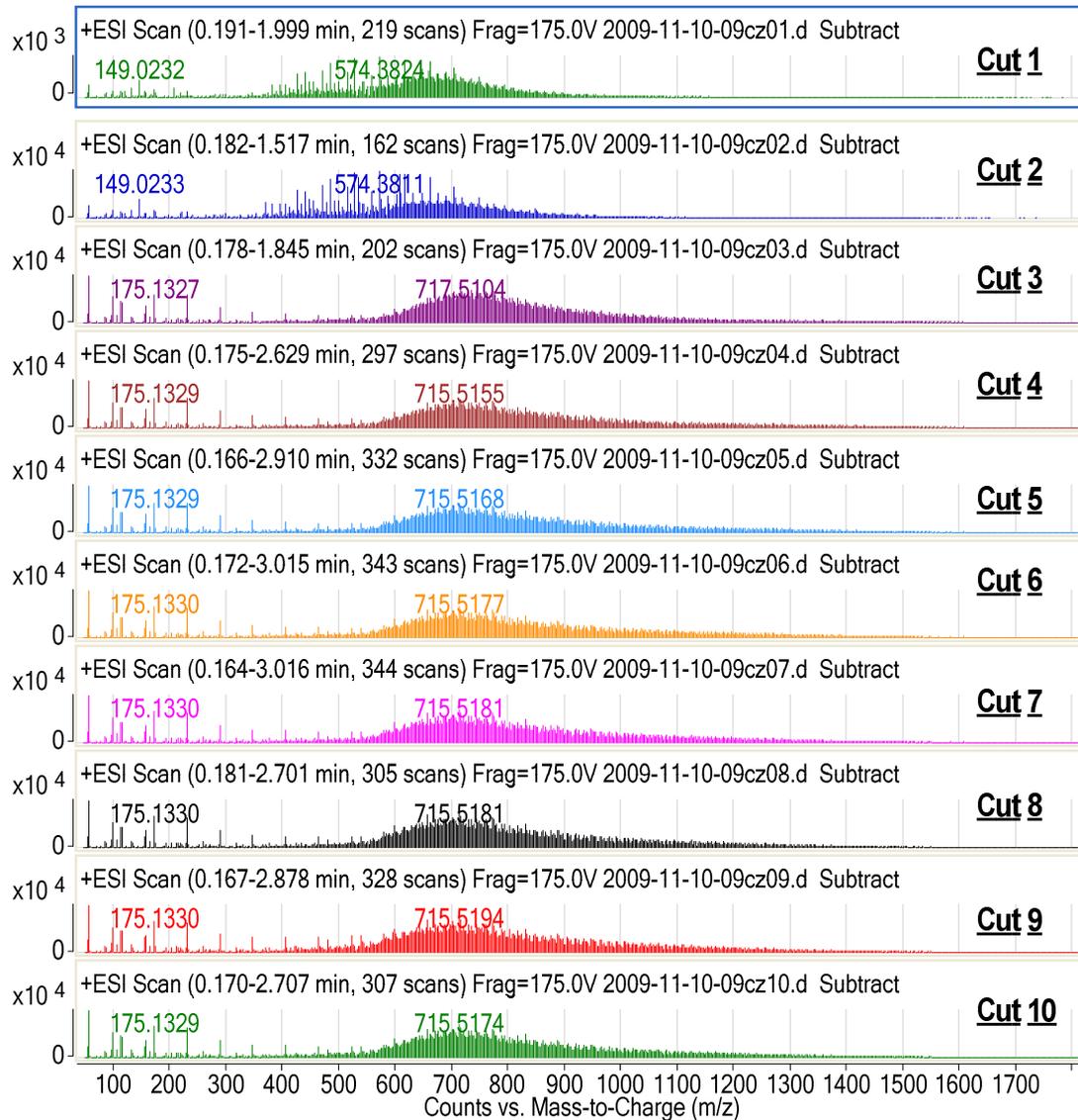


FIGURA 4.3. Espectro de massa ESI-MS das frações obtidas para o poliéter glicol DIOL no sistema prep-LC-SEC; representado em intensidade detectada de íons (*counts*) vs. razão massa/carga (*m/z*).

Os espectros ESI-MS de cada uma das frações mostra comparativamente as suas respectivas massas moleculares. As frações *cut 1* e *cut 2* apresentam um espectro similar que indica uma estreita faixa de distribuição de massas moleculares bastante próxima. As frações *cut 3-10* também apresentam resultados significativamente similares. Estes dois grupos de frações *cut 1-2* podem ser

consideradas praticamente iguais no aspecto massa molecular, assim como as frações *cut* 3-10.

A TABELA 4.1 apresenta as diferentes massas moleculares de cada uma das frações calculadas a partir de seus respectivos espectros de massa.

TABELA 4.1. Massas moleculares das frações oriundas do sistema preparativo calculadas a partir do espectro ESI-MS.

Fração	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn	Mz (g/mol)
<i>cut</i> 1	704.30	844.04	1.20	968.94
<i>cut</i> 2	655.83	769.97	1.17	874.21
<i>cut</i> 3	752.12	922.31	1.23	1111.16
<i>cut</i> 4	821.42	1058.34	1.29	1287.92
<i>cut</i> 5	828.38	1068.13	1.29	1299.93
<i>cut</i> 6	822.68	1058.58	1.29	1287.52
<i>cut</i> 7	808.86	1032.87	1.28	1253.82
<i>cut</i> 8	807.94	1020.67	1.26	1227.16
<i>cut</i> 9	789.16	1001.23	1.27	1210.72
<i>cut</i> 10	811.16	1033.23	1.27	1247.55

As massas moleculares das alíquotas 1 a 10 apresentaram valores similares. A polidispersividade (M_w/M_n) calculada para as diferentes frações de 1 a 10, entre 1.17 e 1.29 apresentou um nível relativamente elevado quando comparado com o copolímero médio bruto ($M_w/M_n = 1.12$), que é naturalmente composto por todas as frações combinadas.

Os resultados mostram que não é possível a separação deste copolímero poliéter glicol DIOL em frações com diferentes massas moleculares já que as diferenças entre as massas de cada fração obtida não foi significativa.

Este resultado sugere que a polidispersividade do poliéter glicol bruto, $M_w/M_n = 1.12$, já apresenta um valor bastante baixo, indicando que a heterogeneidade sob o aspecto das massas das cadeias é pequena. Um nível de polidispersividade da faixa de 1.1 a 1.3 é considerado bem reduzido e tipicamente observado nas frações obtidas em sistemas cromatográficos preparativos

[150,162,165]. Esta possível explicação indica que, sob o aspecto de massas moleculares da cadeia, o poliéter glicol DIOL é relativamente monodisperso como polímero para ser fracionado com precisão no sistema preparativo de cromatografia líquida com coluna de SEC (prep-LC-SEC).

4.3. CROMATOGRAFIA EM FLUIDO SUPERCRÍTICO DOS POLIÉTER GLICÓIS

A cromatografia em fluido supercrítico (SFC) é mais sensível à diferenças de polaridade e apresenta-se como uma alternativa na análise de moléculas e sistemas com distintas polaridades [166]. A utilização de colunas apropriadas proporciona uma melhor separação e conseqüentemente maior sensibilidade para identificação de compostos poliméricos [167-168]. SFC apresentou resultados satisfatórios na avaliação da distribuição de oligômeros em copolímeros industriais com cadeias de PEO e também de PPO [169-171].

Desta forma ela é uma interessante técnica de análise e caracterização que pode ser empregada para comparação entre os copolímeros anfífilicos de bloco deste estudo.

4.3.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

SFC foi realizada com uma coluna de grupo ciano ligado a um siloxano e sílica empacotada (*SFC-Cyano*) de 25 cm x 4.6 mm i.d. 5 μ m. Gradiente de 5 a 60% de metanol em CO₂ a 60°C foi usado como fase móvel com uma taxa de fluxo de 1.7 ml/min, em 2900 psi. O sistema foi equipado com um detector evaporativo de espalhamento de luz (*Evaporative Light Scattering Detector – ELSD*).

Os poliéter glicóis brutos foram submetidos à SFC, tais quais foram obtidos da produção em reatores de escala industrial. Não foi realizada derivatização química para incrementar suas respectivas solubilidades na fase móvel.

4.3.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A SFC realizada neste estudo foi em escala analítica e portanto não permitiu a coleta de frações dos copolímeros para análise posterior. Desta maneira, apenas considerações sobre o cromatograma são possíveis.

Os cromatogramas em fluido supercrítico obtidos para os poliéter glicóis DIOL e TRIOL são mostrados nas FIGURAS 4.4A e 4.4B.

A SFC nas condições utilizadas neste estudo foi capaz de gerar uma boa resposta aos anfífilos deste estudo e demonstrou um único pico relativamente estreito para ambos copolímeros avaliados. Diferentemente de estudos realizados com álcoois de cadeia longa alcoxilados [169-171], não foi necessário nenhuma derivatização dos poliéter glicóis para incrementar a solubilidade da fase móvel em CO₂ ou corrigir potenciais interações com a fase móvel. Os resultados demonstram um potencial de avaliação desta técnica cromatográfica, em escala analítica, com poliéter glicóis tais quais são produzidos em escala industrial.

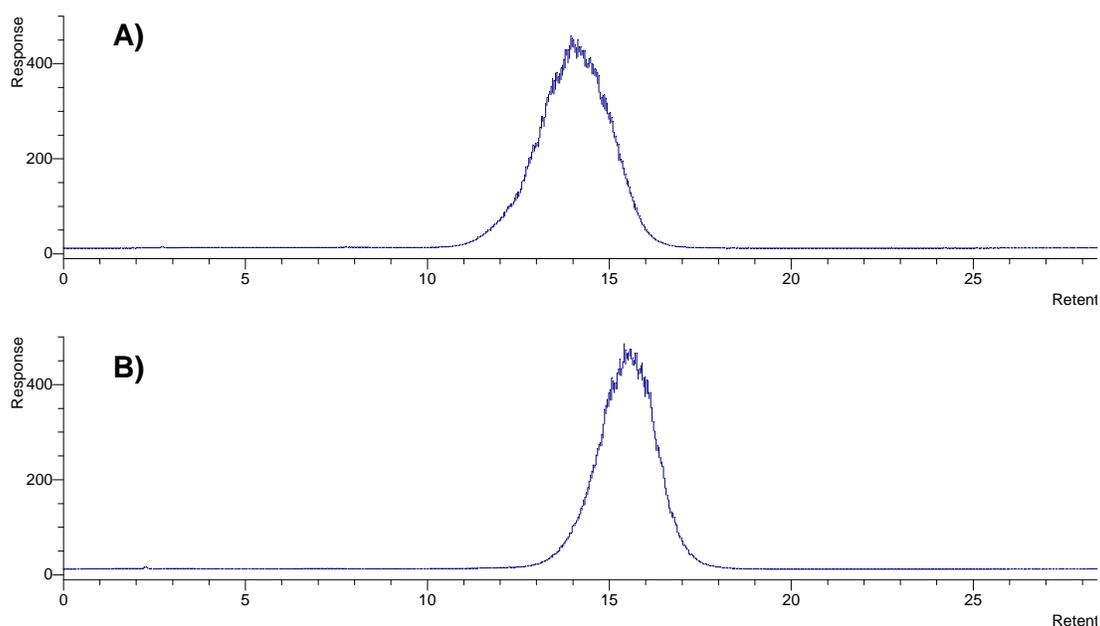


FIGURA 4.4. Cromatograma SFC para os copolímeros: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.

Nota: Coluna SFC-Cyano de 25 cm x 4.6 mm i.d. 5 μ m, fase móvel metanol em CO₂ a 60°C.

Os cromatogramas dos dois copolímeros apresentam o pico em diferentes tempos de retenção. O poliéter glicol TRIOL apresenta um pico em um tempo de

retenção maior que o DIOL. Esta diferença pode indicar maior polaridade média do copolímero TRIOL, já que, nesta técnica, o mecanismo de separação não leva em consideração a massa da molécula. Maiores polaridades na cadeia polimérica resultam em uma eluição em tempos de retenção maiores. Esta diferença no tempo de retenção indica uma maior presença de blocos com maior polaridade no copolímero TRIOL.

Além disso, os pontos de névoa dos dois copolímeros são similares em distintas soluções, indicando uma solubilidade similar destes polímeros em CO₂. Entretanto, é possível que a alta polaridade dos grupos hidroxilas terminais tenham impacto significativo no tempo de retenção na SFC. Esta possibilidade também sugere um maior tempo de retenção do copolímero TRIOL.

O copolímero TRIOL apresentou um pico de largura inferior ao DIOL no cromatograma SFC. Além disso, o pico do TRIOL é levemente mais simétrico. Considerando que o cromatograma obtido na SFC está relacionado com diferenças de polaridade nas moléculas. Estes dados indicam uma maior heterogeneidade no copolímero DIOL com respeito à sua polaridade.

Apesar da cromatografia líquida preparativa utilizada neste estudo não haver indicado uma possibilidade de fracionamento do anfifílico DIOL em diferentes massas moleculares, as alíquotas *cuts* 4-9 oriundas do sistema preparativo com coluna de SEC foram misturadas em iguais proporções em massa e submetidas à SFC analítica nas mesmas condições dos polímeros puros. As alíquotas 4-9 foram selecionadas por terem a maior quantidade de massa entre as frações coletadas, suficientes para uma reinjeção na SFC após a ESI-MS. Não foi possível a injeção de cada alíquota individualmente.

A FIGURA 4.5 apresenta o cromatograma da mistura das frações 4-9. A intensidade da resposta obtida é menor por haver sido injetado relativamente menos material que na SFC dos copolímeros puros. A largura do pico desta mistura de frações é significativamente assimétrica e o tempo médio de eluição foi de aproximadamente 11.9 minutos. O perfil do pico demonstra uma significativa heterogeneidade nesta mistura de frações. Frações com menor polaridade, *i.e.* com maior proporção do bloco de PPO, eluem em tempos mais baixos de retenção. A análise qualitativa deste cromatograma se torna possível tendo como referência a SFC do poliéter glicol DIOL tal qual produzido no reator de escala industrial.

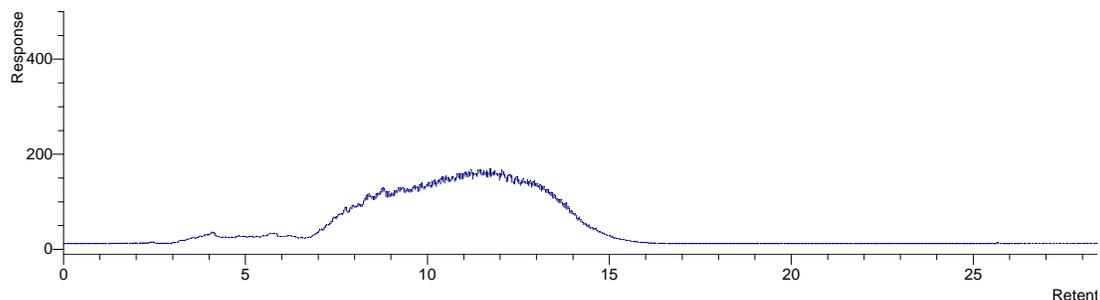


FIGURA 4.5. Cromatograma SFC para as frações do copolímero poliéter glicol DIOL obtidas no sistema preparativo *cuts* 4 a 9.

Nota: Coluna SFC-Cyano de 25 cm x 4.6 mm i.d. 5 μ m, fase móvel metanol em CO₂ a 60°C.

A análise deste cromatograma indica que a característica da cada fração de 4 a 9 coletada da cromatografia preparativa do copolímero é bastante distinta à característica do DIOL bruto produzido em escala industrial, em sua totalidade. Além disso, todas estas frações apresentam uma polaridade menor que o copolímero DIOL bruto, sendo provavelmente compostas por cadeias com um número reduzido de unidades monoméricas de óxido de etileno que conferem polaridade à molécula.

Estes dados demonstram que a prep-LC-SEC gerou uma separação por polaridade do copolímero DIOL. A separação de compostos orgânicos em frações de distintas polaridades por meio da técnica de cromatografia líquida preparativa concorda com estudos anteriores [152], apesar de não ser descrita amplamente para poliéter glicóis [45,149].

Isto sugere uma distribuição mais heterogênea de proporções entre os blocos de PPO e PEO nas cadeias do anfifílico com funcionalidade 2 quando comparado ao anfifílico de funcionalidade 3. Como o bloco de PEO do copolímero DIOL (27.7% em relação a massa molar) é proporcionalmente maior que o TRIOL (25.5%), esta maior heterogeneidade da distribuição de blocos polares e apolares pode ser correlacionado à quantidade de monômeros de óxido de etileno utilizadas

polimerização do bloco terminal. Tal fato pode gerar blocos de PEO de maior tamanho em algumas cadeias nos polímeros de funcionalidade 2, o que poderia explicar a leve assimetria do pico do cromatograma na FIGURA 4.4A, para tempos de retenção menores que o máximo do pico.

Uma possível razão para este prolongamento dos blocos de PEO em parte das cadeias do poliéter glicol DIOL é a alta reatividade das primeiras hidroxilas primárias geradas cineticamente [21]. Estas hidroxilas primárias têm um caráter mais ácido e reagem preferencialmente com os monômeros de óxido de etileno do que hidroxilas secundárias da fração de cadeias de PPO. Desta maneira, é gerado um maior número absoluto de cadeias com menor polaridade, ou com bloco de PEO proporcionalmente menores.

No poliéter glicol TRIOL de funcionalidade 3, inicialmente há mais hidroxilas ou nucleófilos reativos e ainda a proporção de unidades monoméricas de óxido de etileno na composição da cadeia é menor, de 25.5% em massa molecular da cadeia média. Desta forma há uma menor probabilidade estatística de que monômeros de óxido de etileno prolonguem mais as cadeias onde se iniciaram os blocos de PEO com hidroxilas primárias. É necessário considerar que há também uma possibilidade de pequenas frações de um poliéter glicol DIOL ser formado durante a polimerização do TRIOL, devido às pequenas quantidades de água (que também é um nucleófilo similar à hidroxila). Essa água pode ser resíduo não removido do iniciador do TRIOL e seguramente do catalisador (solução aquosa 50% m/m de hidróxido e potássio), o que leva a uma possibilidade de pequenas frações de DIOL, possivelmente DIOL com cadeia de PEO significativa. Sem este efeito a diferença descrita acima poderia se tornar mais evidente. A relativa alta quantidade de glicerina não reagida no polímero TRIOL (1.9% em massa) pode suportar este mecanismo hipotético, indicando que os alcóxidos se dirigiram preferencialmente às moléculas de iniciadores que já haviam sido inicialmente alcoxiladas. Além disso, a diferença de mais de 2% na quantidade de hidroxilas primárias (82.2% para o DIOL vs. 80% para o TRIOL) explicam com maior contundência e suportam esta hipótese descrita. As FIGURAS 4.6 e 4.7 descrevem esquematicamente esta hipótese considerando apenas os iniciadores puros para os copolímeros DIOL e TRIOL.

Além disso, a análise de ^{13}C -NMR demonstra a presença de uma menor quantidade de hidroxilas primárias no poliéter glicol TRIOL.

Uma validação desta hipótese requer estudos cinéticos, investigações analíticas mais extensas e potencial combinação com mais técnicas analíticas para identificação precisa dos tamanhos relativos dos blocos PPO e PEO. Além disso, um estudo cinético do processo de polimerização se faz necessário para esta validação.

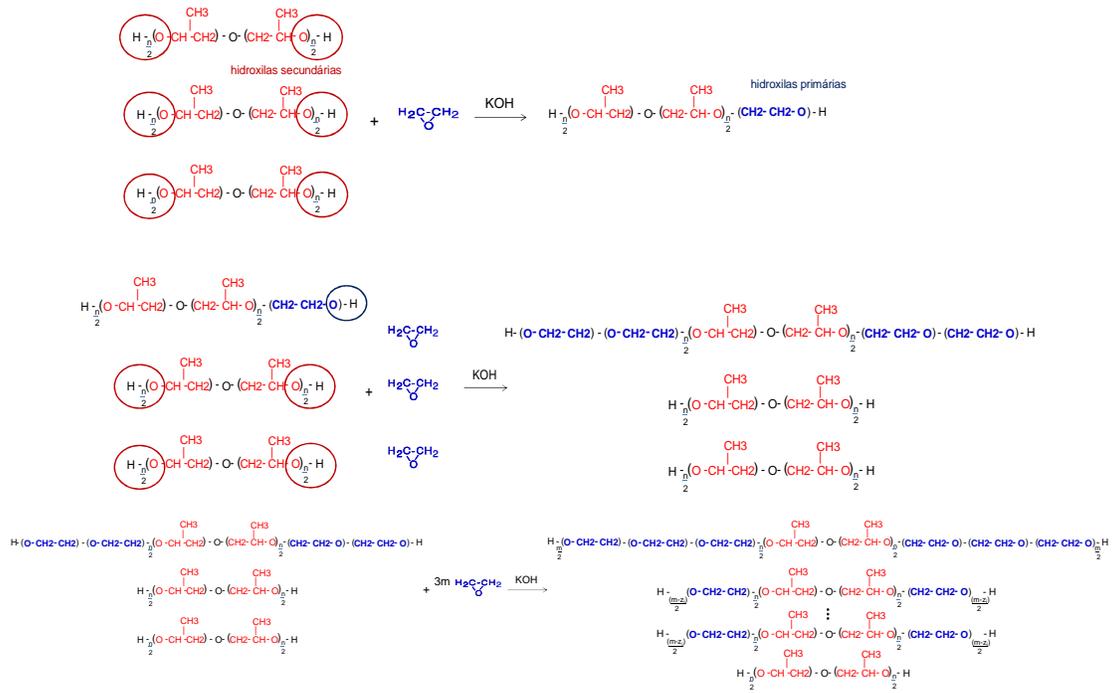


FIGURA 4.6. Representação hipotética do potencial prolongamento da cadeia PEO e heterogeneidade do poliéter glicol DIOL.

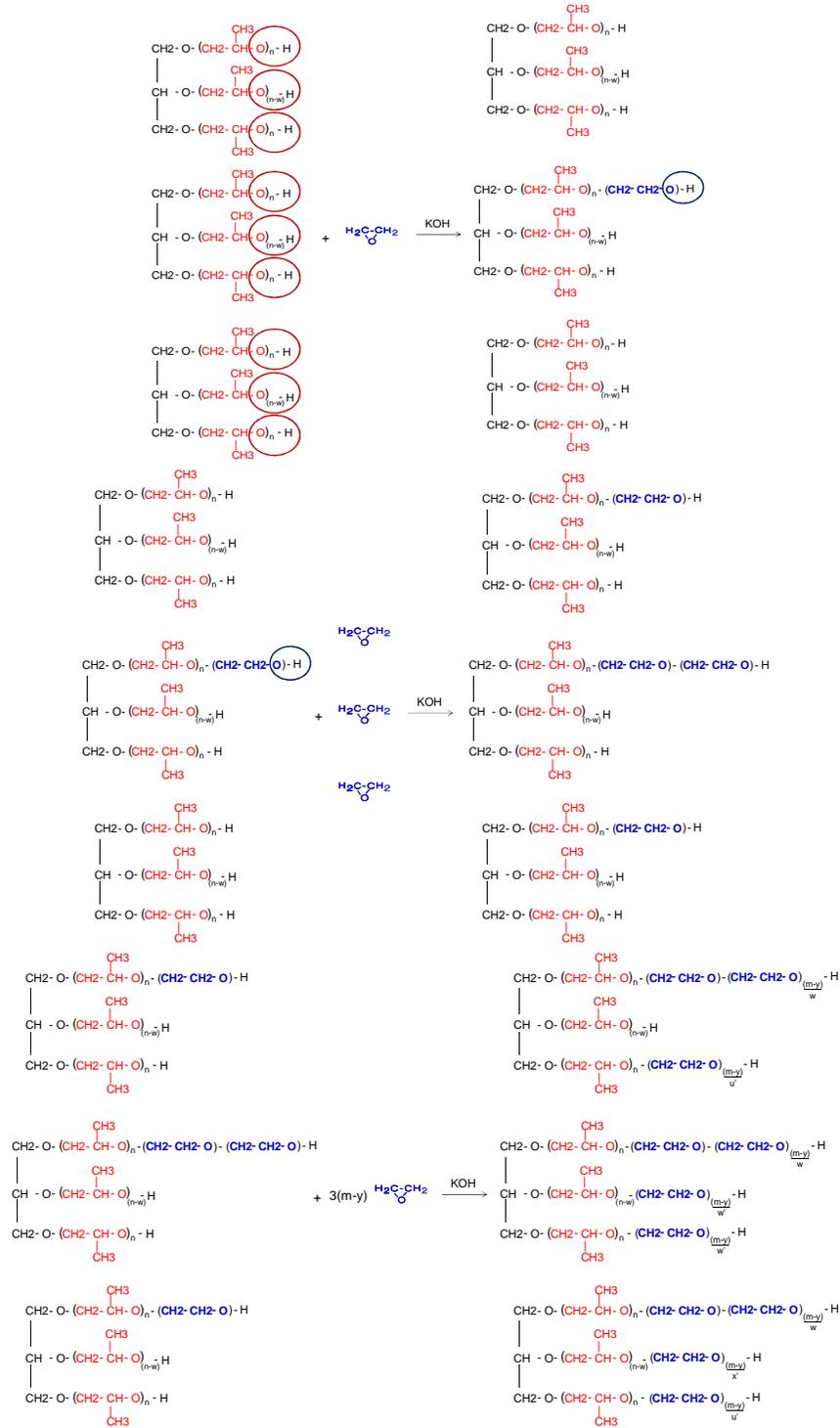


FIGURA 4.7. Representação hipotética do potencial prolongamento da cadeia PEO e heterogeneidade do poliéter glicol TRIOL. (m-y) representa a diferença de EO no TRIOL.

4.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O sistema de cromatografia líquida preparativa com coluna de exclusão de tamanho deste estudo gerou uma separação por polaridade de blocos da cadeia do copolímero de bloco PEO-PPO-PEO, mas não apresentou um fracionamento por massas moleculares. A cromatografia em CO₂ supercrítico demonstrou-se uma técnica interessante com poder de caracterizar os anfífilicos poliéter glicóis sob o aspecto de polaridade das cadeias de PPO e PEO. Além disso, esta técnica demonstrou um poder de avaliação analítica de frações do copolímero DIOL e indica diferenças significativas nas polaridades das frações.

Os resultados obtidos por cromatografia líquida preparativa com coluna de exclusão de tamanho analisados por espectrometria de massa (prep-LC-SEC/ESI-MS-TOF), assim como os resultados obtidos na cromatografia em fluido supercrítico (SFC), indicam a existência de uma significativa heterogeneidade na composição das cadeias dos copolímeros anfífilicos poliéter glicóis. Esta heterogeneidade se mostrou mais significativa no aspecto de diferenças de polaridade nas cadeias. Tal resultado é de grande importância para a elucidação do comportamento e propriedades médias observadas nos poliéter glicóis brutos produzidos em reatores de escala industrial.

A extensão do estudo com a técnica SFC em escala preparativa, permitirá obter quantidades significativas de frações dos copolímeros poliéter glicol DIOL e poliéter glicol TRIOL para subseqüentes análises estruturais. Tal futuro estudo pode permitir a compreensão das contribuições de diferentes frações nas características do poliéter glicol TRIOL e também no aprofundamento da elucidação das contribuições das diferentes frações do poliéter glicol DIOL nas propriedades médias do polímero bruto. Além disso, as frações que podem ser obtidas por meio de uma técnica de SFC preparativa permitirão uma avaliação do desempenho de cada fração em aplicações específicas e identificar a fração mais eficaz nestas aplicações.

5. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

5.1. INTRODUÇÃO

Espectroscopia vibracional é uma das técnicas mais antigas e ainda poderosas para análise da composição e estrutura de materiais poliméricos. Esta técnica permite a análise de polímeros em estado cristalino, amorfo ou em solução. A espectroscopia vibracional de um polímero é característica das ligações covalentes presentes na cadeia em um nível localizado. Desta forma, esta técnica é utilizada para caracterização de grupos funcionais, de orientação de segmentos da cadeia, conformações e interações inter e infra-moleculares [172]. Entretanto, técnicas de espectroscopia vibracional são tipicamente utilizadas em combinação com outras metodologias de análise para contribuir para uma avaliação detalhada das estruturas, composições, morfologias e interações moleculares de materiais poliméricos e suas blendas.

As técnicas de espectroscopia vibracional são tipicamente divididas em dois subconjuntos: espectroscopia de infravermelho e espalhamento Raman. Os fenômenos físicos que dão origem aos efeitos observados pelos dois subconjuntos são bastante distintos. Por essa razão são consideradas complementares e não exclusivas. Este presente estudo trata especificamente da utilização da espectroscopia de infravermelho, mais particularmente a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier associada a reflectância total atenuada - ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared*), na análise dos copolímeros poliéter glicóis em solução.

Para qualquer composto molecular com uma ligação covalente ser ativo na radiação de infravermelho, deverá ocorrer uma mudança no momento dipolar da molécula induzida pela absorção de energia característica da radiação eletromagnética na região do infravermelho, que se estende entre comprimentos de

onda de 2.5 μm a 20 μm . Em química e matéria condensada geralmente é utilizada a notação de número de onda, que é expressa em unidades de centímetros recíprocos (cm^{-1}), sendo o espectro de infravermelho então tipicamente considerado entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} [173].

Como outros fenômenos de absorção de energia eletromagnética, a absorção da radiação infravermelha por uma molécula é quantizada sendo, assim, seletiva. A faixa da energia de absorção envolvida é da ordem de 8 a 40 kJ/mol [173]. Esta energia corresponde às vibrações de estiramento e dobramento, simétricas e assimétricas, das ligações atômicas nas moléculas covalentes. Os modos de vibração, tanto de estiramento como de dobramento, são complexos e podem assumir várias conformações, dependendo dos átomos envolvidos nas ligações, estrutura molecular e simetria assim como das interações intermoleculares. A absorção de energia pelas moléculas induz “deformações” transitórias nas ligações químicas intramoleculares causando mudanças nos momentos dipolares localizados. Os aspectos teóricos sobre a interação da matéria com a radiação infravermelha não serão tratados neste texto.

As frequências e modos de vibração das ligações e interações podem ser classificadas em vibrações fundamentais, *overtones*, bandas de combinação (somadas) e bandas de diferença. O espectro de infravermelho apresenta uma série de bandas de absorção características de modos vibracionais para cada grupo químico funcional, extensamente catalogados e definidos em literatura [172-173]. Os detalhes e os princípios teóricos dos diferentes modos de vibração são complexos e extensos, desta forma estes não serão aprofundados neste texto. Entretanto, é importante mencionar que os espectros de absorção de radiação infravermelha de moléculas, macromoléculas, conjuntos de moléculas e mais especificamente de moléculas em solução é complexo dado a quantidade de modos vibracionais e interferências entre as distintas bandas de absorção. As origens dos possíveis modos de vibração não serão discutidas do ponto de vista teórico neste presente estudo.

O espectro de infravermelho de um material é adquirido através da incidência de um feixe de radiação eletromagnética com comprimentos de onda na região de infravermelho. O sinal transmitido ou refletido pela amostra de material analisado é então coletado em um detector. A escolha do detector é importante para a precisão

na análise de determinados materiais [173]. O espectrômetro mais comum utilizado para caracterização rápida de materiais orgânicos é o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier, onde a radiação incidente é guiada pelo caminho ótico por um interferômetro. O princípio do interferômetro é de que a superposição de várias ondas difusas ou em fase gera um resultado que contém informações sobre o estado original da onda e as condições específicas em que ela foi originada, *i.e.* da onda de absorção da amostra. Um espelho móvel localizado dentro da câmara do equipamento altera a distribuição da radiação que passa no interferômetro. O sinal coletado é o chamado interferograma, que representa o sinal adquirido em função da posição do espelho. Este sinal é bastante complexo e é tratado por transformada de Fourier gerando o espectro de absorção (ou transmissão) original da amostra. Porta amostras são compostos por materiais transparentes à radiação infravermelha, tipicamente KBr, CaF₂, NaCl e diamante, e ainda ZnSe para janelas de análise por reflexão interna.

Os detectores de radiação infravermelha que equipam os espectrômetros são compostos por materiais que reagem de alguma forma às ondas eletromagnéticas do comprimento de onda considerado região de infravermelho. A maioria dos equipamentos possui detectores baseados no fenômeno piroelétrico, onde a radiação gera um aumento de temperatura bem característico no detector e este por sua vez gera uma diferença de potencial elétrico. Outros tipos de detectores são baseados em materiais fotônicos (*e.g.* fotovoltáicos, fotodiodos) [174]. Os detectores piroelétricos apresentam uma boa resposta em todo o espectro infravermelho, podendo atingir grande precisão. Os detectores fotoiônicos têm uma eficiência superior em faixas de comprimentos de onda específicos. Detectores constituídos por cristais de sulfato de triglicina deuterada (*deuterated triglycine sulfate* - DTGS), material com excelentes características dielétricas e de calor específico [175], são considerados os melhores detectores de infravermelho do tipo piroelétrico [176]. Por essa razão equipam espectrômetros modernos.

Materiais poliméricos e soluções de polímeros apresentam o fenômeno de reflexão interna total à radiação infravermelha [177-178], gerando uma onda evanescente que é coletada para análise do espectro infravermelho da amostra. O princípio da reflexão interna total é utilizado para análise do espectro infravermelho de filmes e líquidos na técnica denominada ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflectance*

Fourier Transform Infrared). O princípio da reflexão do feixe incidente de infravermelho é ilustrado esquematicamente na FIGURA 5.1. A grande vantagem da utilização desta técnica é essencialmente sua facilidade e rapidez de preparação da amostra para a coleta do espectro.

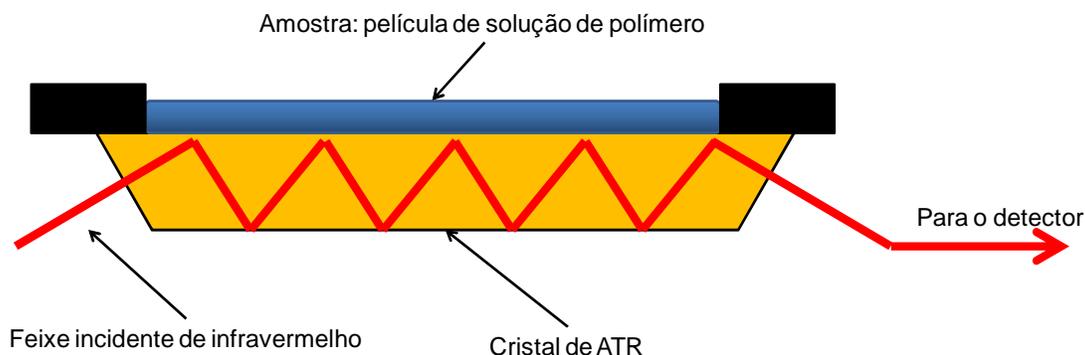


FIGURA 5.1. Representação esquemática do sistema de coleta de espectro infravermelho por ATR.

A técnica de ATR-FTIR em 1 dimensão (unidimensional ou 1D) tem sido extensamente utilizada na análise de processos de difusão, transições de fase e dinâmicas de dissolução, reações em meio líquido ou em superfícies, e no estudo do comportamento de polímeros em solução [172, 179-180].

Em soluções onde ligações de hidrogênio são de fundamental importância para o comportamento dos componentes, e.g. polímeros anfífilos em solução, a rápida análise de seus grupos funcionais, conformações e interações pode ser realizada com a técnica de ATR-FTIR [181-183].

Desta maneira, esta técnica foi aplicada para a investigação do comportamento e das transições observadas nas soluções dos copolímeros poliéter glicóis que são o objetivo deste estudo.

5.2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Soluções dos poliéter glicóis DIOL e TRIOL produzidos em escala industrial, sem nenhuma purificação adicional, foram preparadas adição dos copolímeros poliéter glicóis, medidos em massa com balança analítica (METTLER AE200), à solução solvente 25% m/m de 2-(2-butoxi)etanol em água destilada (solução 25DB descrita no Capítulo 2 deste estudo).

Os espectros de ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared*) em 1 dimensão (1D) foram obtidos em um espectrômetro Thermo Nicolet Nexus 470 (ThermoFisher Scientific Corporation) na faixa de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} (comprimentos de 2.5 μm a 25 μm) equipado com um detector piroelétrico de sulfato de triglicina deuterada (*deuterated triglycine sulfate* - DTGS). Para realização das medidas em módulo ATR, uma placa de seleneto de zinco (ZnSe) foi utilizada, conforme ilustrado na FIGURA 5.2. O software OMNIC Series versão 5.12 (ThermoFisher Scientific) [184] foi utilizado para visualização e manipulação de dados e espectros.



FIGURA 5.2. Sistema de ATR para coleta do espectro de infravermelho utilizado neste estudo (Thermo Nicolet Nexus).

O equipamento utilizado neste estudo não possui um porta-amostra termostatizável para obtenção do espectro em temperatura controlada.

Desta maneira, a avaliação do efeito da temperatura nos espectros das soluções foi realizada mantendo as amostras estabilizadas em extremos de temperaturas, abaixo e acima dos “pontos de névoa” e em condições de manuseio seguras, já que o espectrômetro utilizado não possui controle de temperatura no porta amostra. Desta maneira, as amostras foram acondicionadas em frascos de vidro selados e mantidas por 2 horas em estabilização em diferentes ambientes: temperatura ambiente controlada a 24°C (temperatura ambiente), em estufa com temperatura de 65°C e 80°C (temperatura alta), e em freezer à -15°C (temperatura baixa). Para obtenção dos espectros ATR-FTIR das soluções a temperatura alta (mantidas em estufa) assim como à temperatura baixa, foi estabelecido um procedimento manual de homogeneização por agitação e rápida transferência imediata do frasco de vidro acondicionado no freezer ou na estufa, diretamente para a placa de ATR. Em seguida era acionada a obtenção dos espectros. Este procedimento manual foi padronizado e realizado em aproximadamente 10 segundos. Os espectros dos poliéter glicóis puros e da solução solvente 25DB foram avaliados sob as mesmas condições das soluções dos polímeros.

A resolução foi ajustada para cada experimento comparativo, assim como a quantidade de varreduras, com o objetivo de reduzir o tempo de aquisição. A condição de cada experimento é descrita no texto deste estudo juntamente com os dados apresentados.

Para reduzir ao máximo o efeito da variação da temperatura da solução durante a obtenção dos espectros (através da troca de calor com o ambiente ou aquecimento pela radiação infravermelha incidente), um compromisso entre a resolução do espectrômetro, número de varreduras e tempo de aquisição de cada amostra teve de ser assumido. Este compromisso foi crucial para realização da análise em função da temperatura, devido à ausência de um mecanismo de controle de temperatura para a amostra na célula de ZnSe do espectrômetro de FTIR. Desta maneira, o tempo de aquisição do espectro dos poliéter glicóis foi minimizado em uma resolução suficiente apenas para identificar variações e deslocamentos significativos das bandas de absorção dos sistemas em distintas temperaturas de análise.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os espectros de infravermelho 1D dos copolímeros DIOL e TRIOL, assim como do solvente 25DB, foram obtidos em distintas condições: temperatura alta (temperatura da estufa de 80°C), temperatura ambiente e temperatura baixa (FIGURAS 5.3 a 5.5). Para uma melhor conservação da temperatura, o tempo de aquisição foi minimizado. Desta maneira, a resolução utilizada foi de 16 cm^{-1} com 8 scans, proporcionando a aquisição dos espectros em 4 segundos. Os picos e bandas foram identificados e são apresentados na TABELA 5.1.

TABELA 5.1. Regiões de absorção vibracional de infravermelho das ligações identificadas nos compostos e soluções dos copolímeros poliéter glicóis e 25DB [173, 181-183, 185-196].

Região de Absorção (cm^{-1})	Identificação da Ligação e Modo de Vibração
3600	O-H livre estiramento
3500 - 3200	O-H ligação de hidrogênio estiramento
3000 - 2650	C-H estiramento (CH_2 , CH_3) C-C (sp^2 / sp^3) estiramento
1300-1500	C-H dobramento / torção (CH_2 , CH_3)
1100	C-O estiramento
1400 – 950	C-O-C C=O O-H dobramento

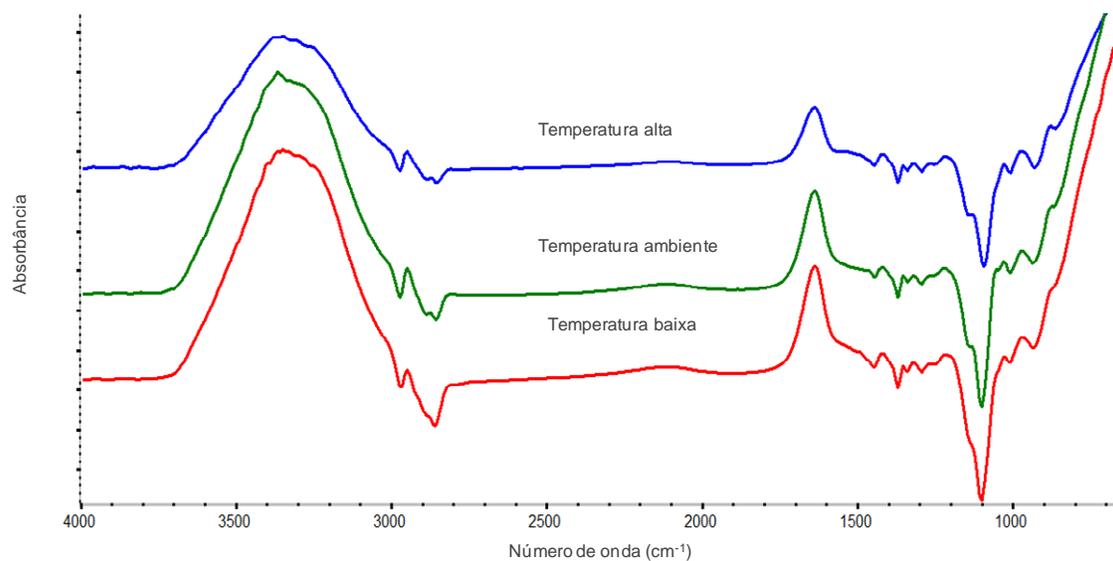


FIGURA 5.3. Espectro ATR-FTIR da solução 25 DB.

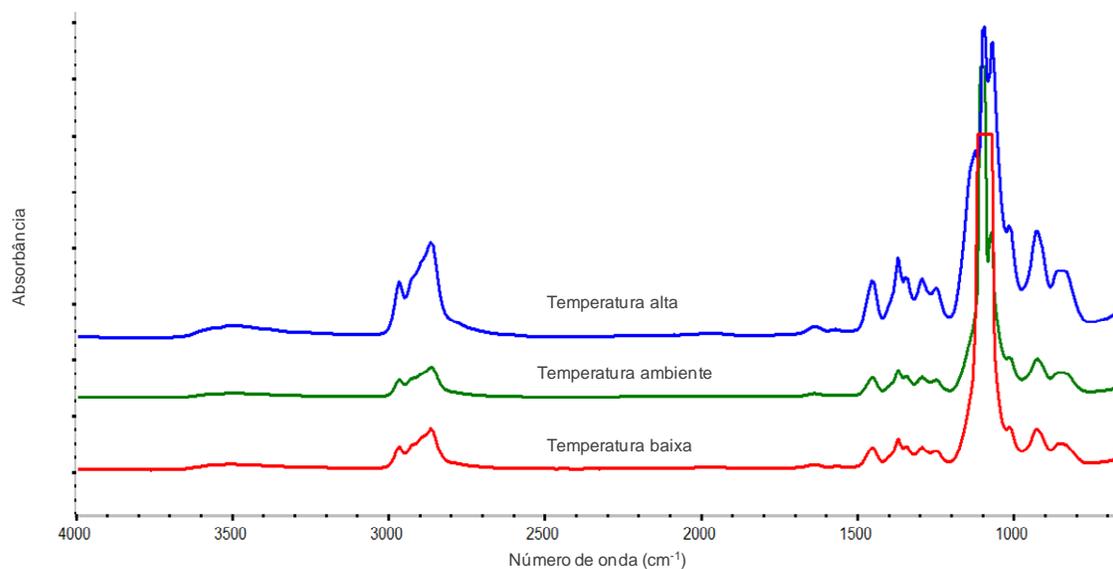


FIGURA 5.4. Espectro ATR-FTIR do poliéter glicol DIOL.

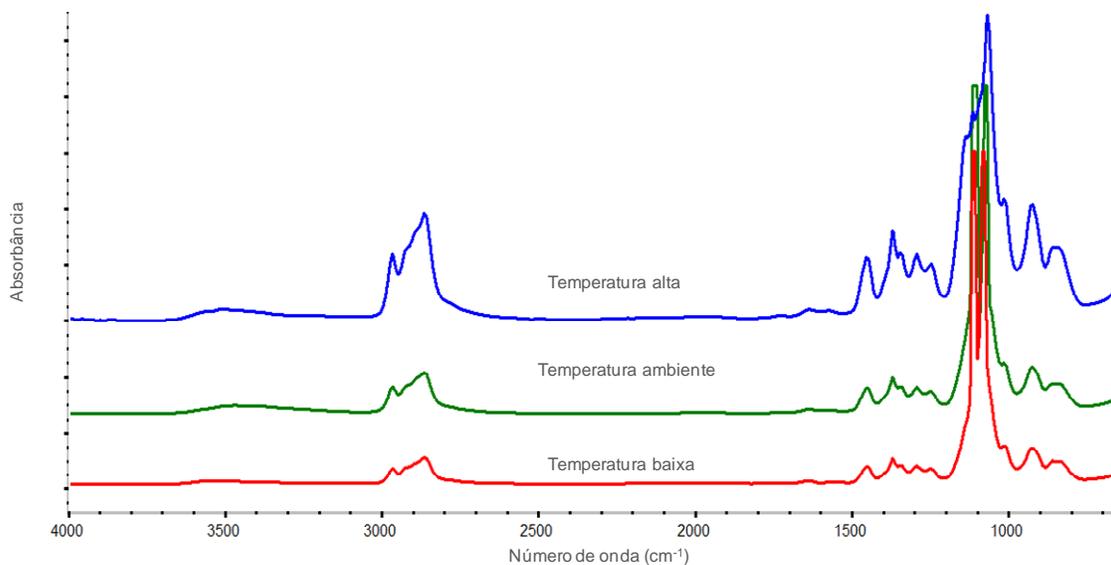


FIGURA 5.5. Espectro ATR-FTIR do poliéter glicol TRIOL.

Os espectros de absorção dos copolímeros DIOL e TRIOL estão de acordo com o reportado em literatura para poliéter glicóis comerciais produzidos em escala industrial [187, 189-192], sem apresentar picos em bandas vibracionais de números de onda que não correspondem às ligações existentes em suas estruturas químicas. Conforme esperado, não foram identificadas bandas de absorção indicando cadeias éter do bloco PEO em fase cristalina nestes copolímeros [187].

Os espectros obtidos com as condições de temperatura e metodologia utilizada não indicam mudanças significativas nos poliéter glicóis ou na solução solvente 25DB em função dos extremos de temperatura.

A identificação de uma mudança nas bandas, posição e largura dos picos pode indicar a micelização e rompimento de ligações de hidrogênio (desidratação das cadeias poliéteres) [188-192]. Para poder identificar estas possíveis mudanças, uma análise de FTIR comparativa com os polímeros em distintas proporções em solução 25DB em função dos extremos de temperatura descritos foi realizada.

Entretanto, para poder observar estas mudanças significativas a resolução utilizada os espectros das distintas soluções foi de 16 cm^{-1} com 16 *scans*, realizando a aquisição dos espectros em 8 segundos. Este foi o compromisso entre resolução e tempo de aquisição assumido neste estudo para preservar o efeito da temperatura

nas amostras. A temperatura alta de acondicionamento utilizada para esta análise foi de 65°C na estufa, enquanto que a temperatura baixa foi de -15°C no freezer. As FIGURAS 5.6-5.8 apresentam os espectros das soluções com distintas concentrações de polímeros em função da temperatura. As escalas de intensidade foram normalizadas e apresentadas em uma base comum para os espectros.

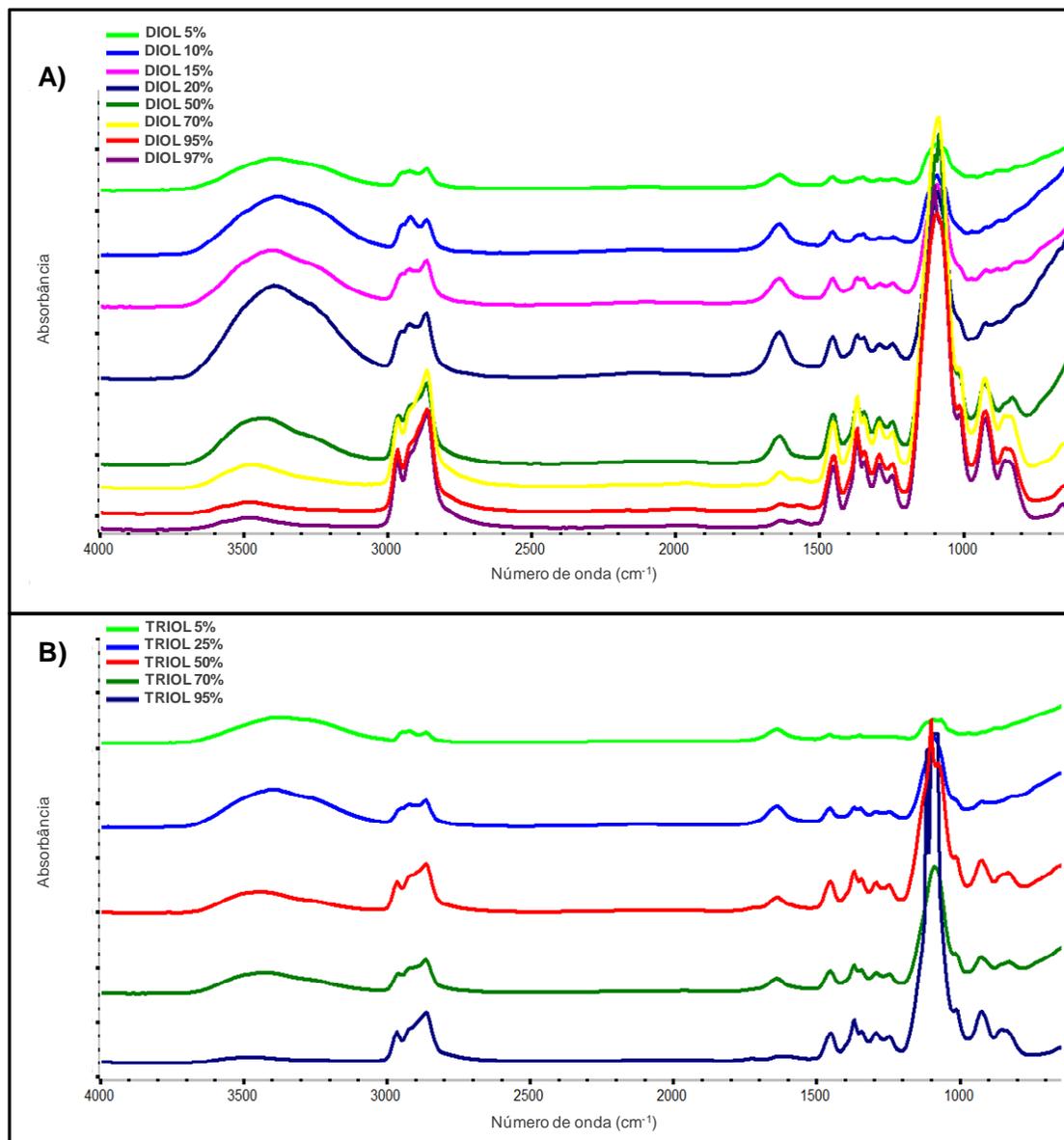


FIGURA 5.6. Espectros de ATR-FTIR das soluções de polímero em solvente 25DB obtidos a temperatura ambiente (24°C) em função da concentração do poliéter glicol: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.

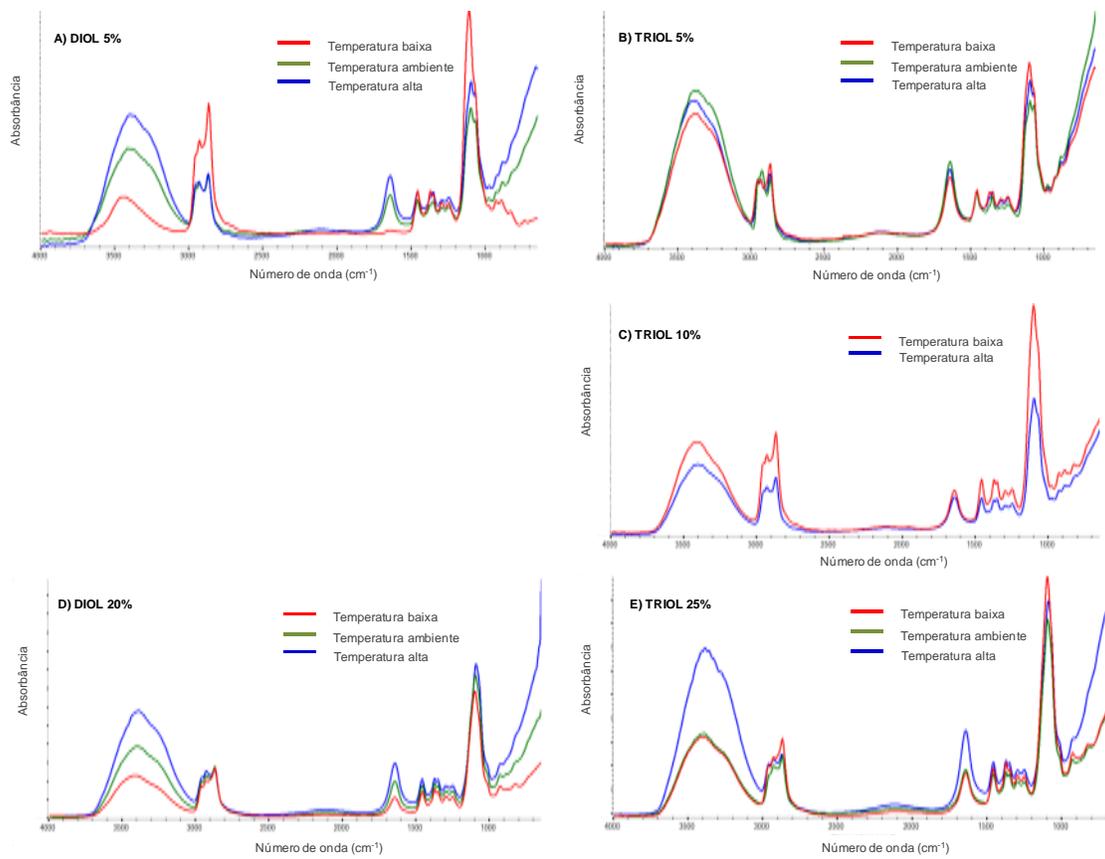


FIGURA 5.7. Espectros de ATR-FTIR dos copolímeros diluídos em solução 25DB em função de extremos de temperatura (baixa, ambiente, alta): A) DIOL 5% m/m; B) TRIOL 5% m/m; C) TRIOL 10% m/m; D) DIOL 20% m/m; E) TRIOL 25% m/m.

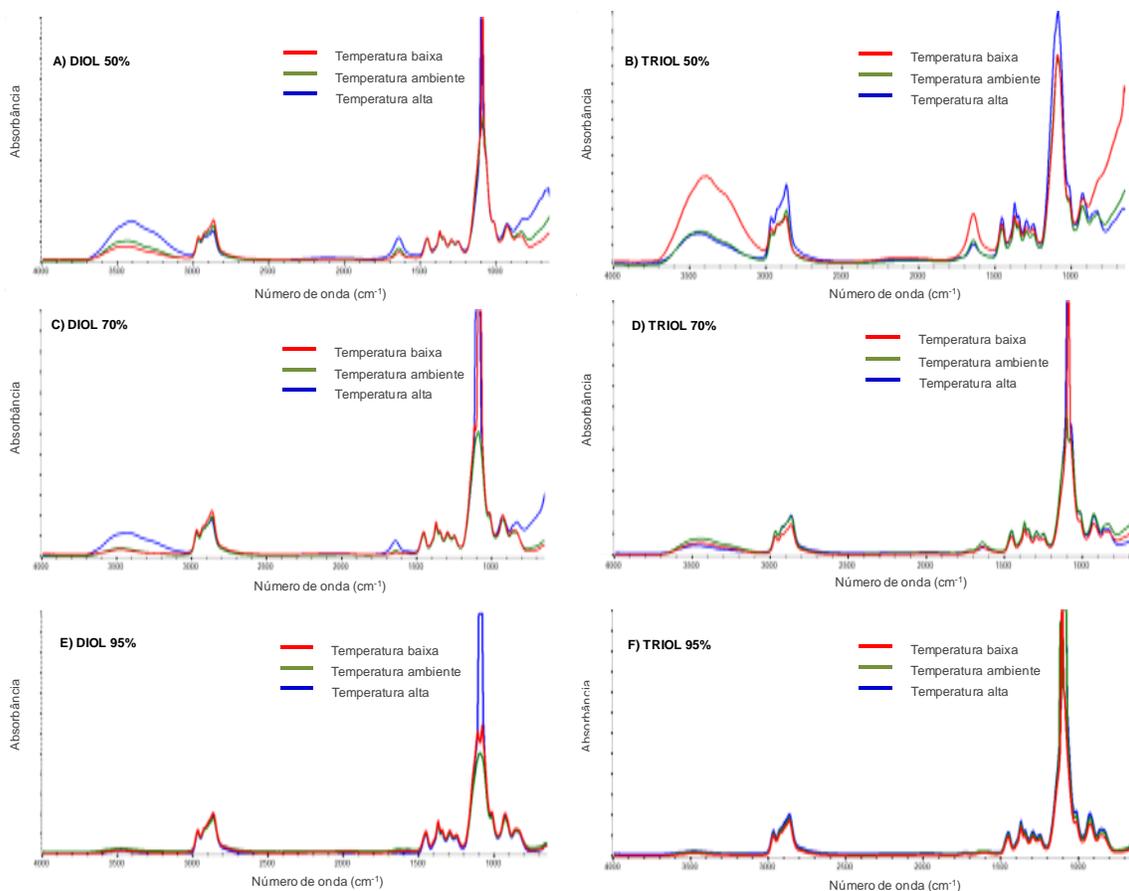


FIGURA 5.8. Espectros de ATR-FTIR das soluções concentradas dos copolímeros 25DB em função de extremos de temperatura (baixa, ambiente, alta): A) DIOL 50% m/m; B) TRIOL 50% m/m; C) DIOL 70% m/m; D) TRIOL 70% m/m; E) DIOL 95% m/m; F) TRIOL 95% m/m.

Os espectros das soluções dos polímeros apresentam o pico largo, característico, entre 3100 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} referente ao estiramento na ligação O-H, provenientes da água, do 2-(2-butoxi)etanol, e também das hidroxilas terminais das cadeias dos poliéter glicóis. As cadeias poliéteres são identificadas pela banda próxima a 1100 cm^{-1} que são geradas pelo estiramento da ligação C-O-C. As bandas características da vibração de dobramento da ligação C-H também são evidentes nas soluções. Neste sistema, o pico de absorção que aparece próximo a 1650 cm^{-1} pode ser associado à vibração de dobramento da ligação O-H terminal e da ligação de hidrogênio da molécula de água [193-196]. Desta forma, todas estas

regiões de absorção e picos identificados estão de acordo com os espectros de copolímeros PEO-PPO-PEO em soluções aquosas [189-192].

As soluções dos polímeros apresentam mudanças nas principais bandas de absorção ($3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, $950 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) nos espectros de FTIR em função da temperatura e também da concentração. Estas mudanças em função da temperatura são mais evidentes nas soluções com menor concentração dos polímeros. Além disso, são mais visíveis mudanças em soluções do poliéter glicol DIOL.

Há diferenças na posição dos pontos máximos das bandas, efeitos batocrômicos e hipsocrômicos [197], assim como mudanças nas larguras de alguns picos (FIGURAS 5.9 e 5.10). Para os espectros do poliéter glicol DIOL, também se destaca um efeito hipocrômico na transição de temperatura ambiente para temperatura baixa no pico de estiramento da ligação O-H. Já para o copolímero TRIOL, na FIGURA 5.10, indica um efeito hiperocrômico da temperatura baixa para temperaturas ambiente e alta. Entretanto, como não foi possível obter um controle consistente da espessura da película da amostra aplicada na célula estas análises em ATR-FTIR, não é possível afirmar ou interpretar os efeitos hiperocrômicos e hipocrômicos.

Desta forma, uma análise mais detalhada se faz necessária para verificar os deslocamentos de máximos dos picos em função dos comprimentos de onda do espectro, *i.e.* os efeitos hipsocrômicos e batocrômicos.

Informações sobre mudanças nas ligações de hidrogênio, indicativos do processo de agregação e possivelmente mudanças estruturais relacionadas a turvação da solução, podem ser obtidas através da análise da região característica das ligações O-H [190-194]. As FIGURAS 5.9 e 5.10 apresentam em detalhe as bandas de estiramento de O-H nas soluções 25DB com concentração de 5% e 50% em massa para os poliéter glicóis em diferentes temperaturas. Estes espectros foram obtidos com resolução de 16 cm^{-1} com 16 scans, realizando a aquisição dos espectros em 8 segundos. A grande largura e forma do pico indicam uma potencial sobreposição de absorções, entretanto a deconvolução desta região de absorção não confirma a presença consistente de picos individuais sobrepostos para os espectros dos copolímeros DIOL e TRIOL (FIGURAS 5.11 e 5.12).

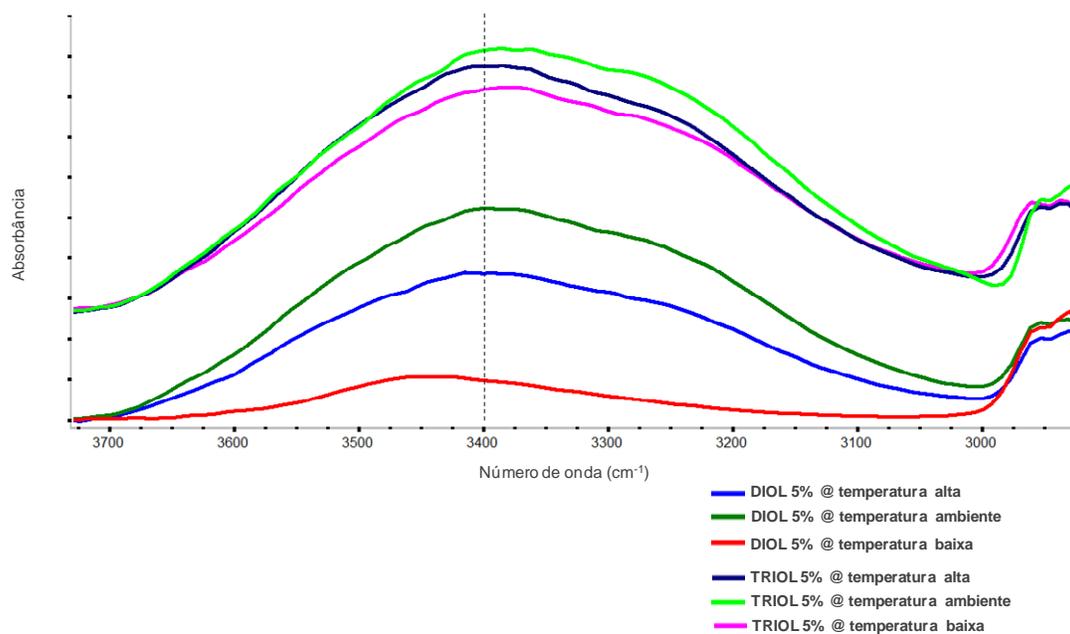


FIGURA 5.9. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação O-H para sistemas com 5% em massa dos poliéter glicóis em solução 25DB.

Nota: Linha pontilhada vertical indica a referência de posicionamento para identificar a mudança de posicionamento do máximo de absorção das diferentes soluções.

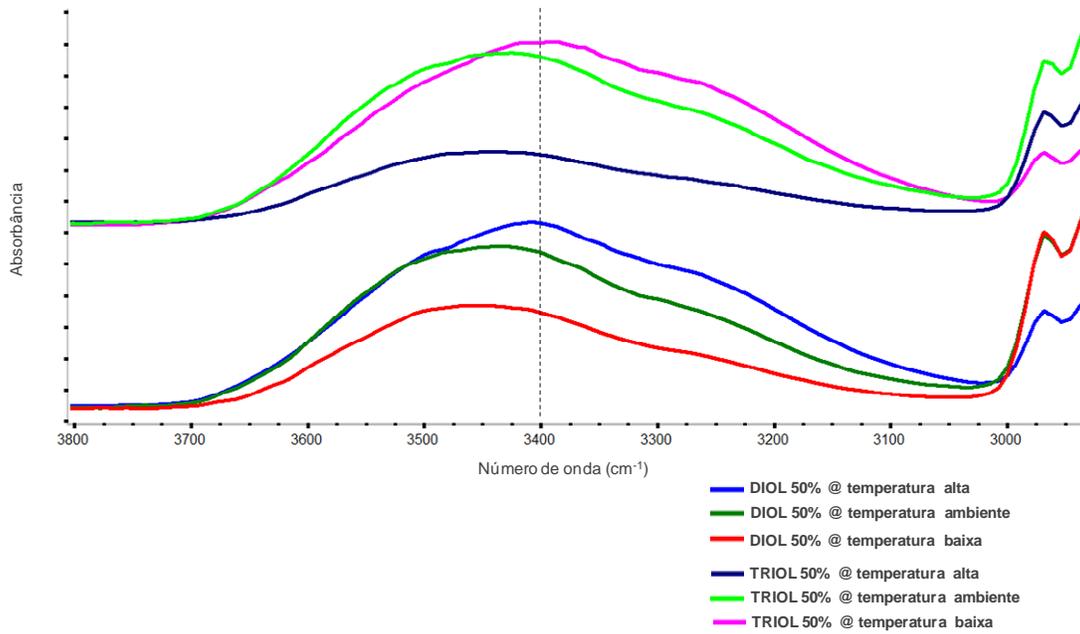


FIGURA 5.10. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação O-H para sistemas com 50% em massa dos poliéter glicóis em solução 25DB.

Nota: Linha pontilhada vertical indica a referência de posicionamento para identificar a mudança de posicionamento do máximo de absorção das diferentes soluções.

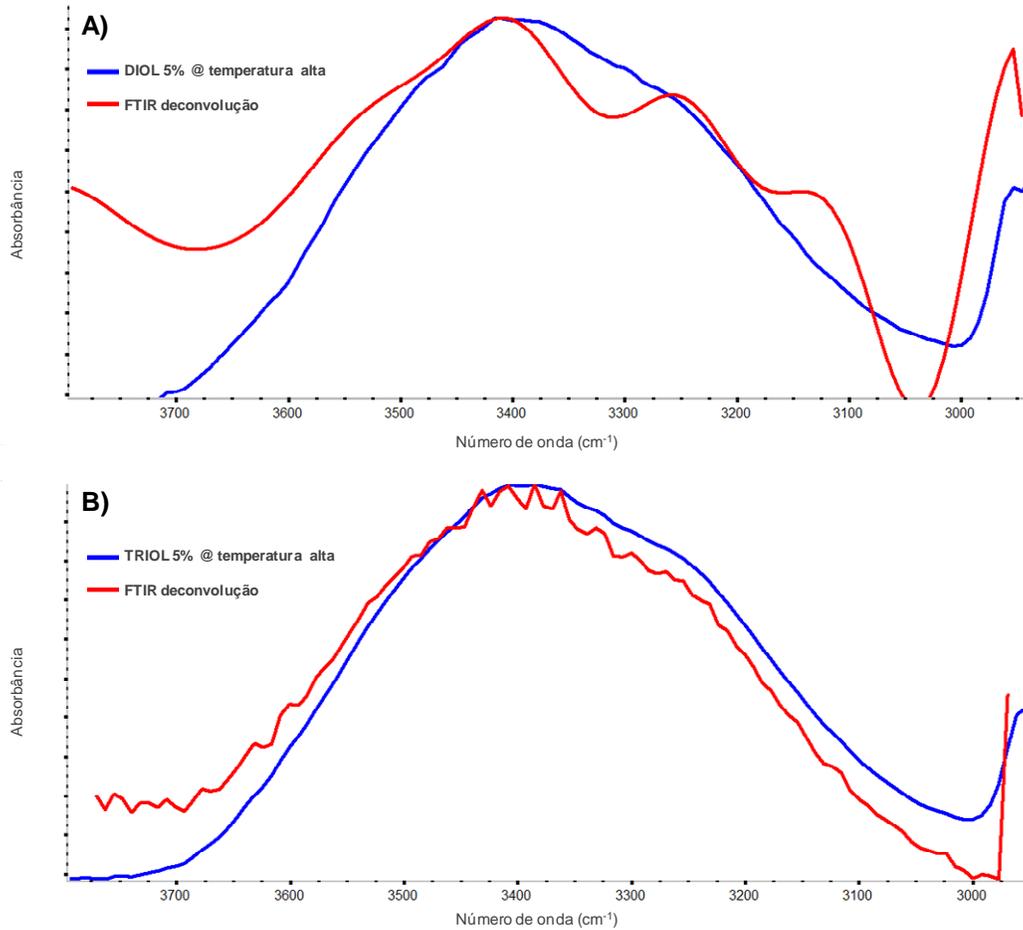


FIGURA 5.11. Deconvolução dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H na região entre 3800 a 2900 cm^{-1} , obtida pelo software OMNIC: A) espectro da solução com 5% do polímero DIOL à temperatura alta; B) espectro da solução com 5% do polímero TRIOL à temperatura alta.

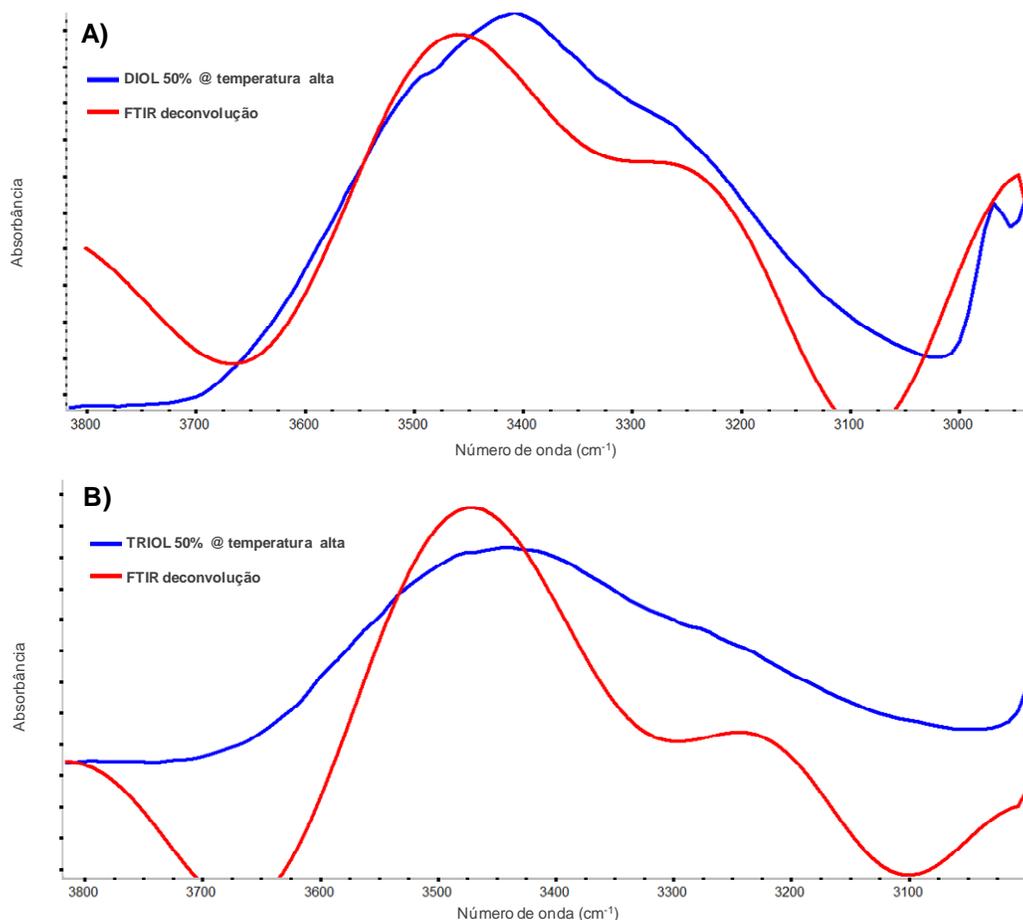


FIGURA 5.12. Deconvolução dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H na região entre 3800 a 2900 cm^{-1} , obtida pelo software OMNIC: A) espectro da solução com 50% do polímero DIOL à temperatura alta; B) espectro da solução com 50% do polímero TRIOL à temperatura alta.

Buscando uma caracterização e avaliação do efeito da temperatura nas interações intermoleculares e intramoleculares das soluções diluídas e concentradas dos poliéter glicóis em solução, a posição e a largura dos picos de absorção da região da ligação O-H foi identificada e comparada. As FIGURAS 5.13 a 5.18 apresentam os dados obtidos a partir dos espectros de ATR-FTIR, onde as incertezas representadas pela barras nos dados do gráfico representam a resolução de 16 cm^{-1} utilizada.

A posição do pico de estiramento da ligação O-H apresenta um deslocamento significativo além da incerteza da medida em função da concentração para ambos copolímeros avaliados (FIGURAS 5.13 a 5.15). Entretanto, o perfil deste comportamento de deslocamento do pico na região de O-H não é o mesmo para as diferentes temperaturas. A uma concentração de 50% de polímero em solução, os dados indicam um deslocamento positivo dos picos com o aumento da fração do poliéter glicol e uma diferença entre o máximo dos picos para as condições de temperatura testadas. Em concentrações abaixo dos 50%, o perfil de deslocamento indica um comportamento distinto. Para o copolímero DIOL, há um efeito hipsocrômico (deslocamento para menores comprimentos de onda) [197] do máximo do pico para as condições de baixa e alta temperatura, enquanto que nas outras condições de temperatura ambiente os máximos apresentam deslocamento pouco significativo. Já para o copolímero TRIOL, abaixo de 50% de concentração, os dados indicam um deslocamento pouco significativo para as condições de temperatura avaliadas. Estes comportamentos indicam uma inflexão do posicionamento do máximo do pico na região de absorção de O-H para as soluções. Os dados da inflexão nesta análise indicam a potencial formação de micelas reversas em solução, já que o polímero passa a ser o principal componente em massa no sistema [191]. Picos de absorção em números de onda maiores indicam que a água e grupos hidroxila terminais, *i.e.* 2-(2-butoxi)etanol, formam menor número de ligações de hidrogênio entre si e com a cadeia éter dos copolímeros [173, 191], já que a ligação de hidrogênio é menos favorecida pela menor quantidade absoluta de grupos hidroxila. A pequena diferença na posição dos máximos para menores concentrações é um primeiro indicativo de diferença na interação intermolecular entre os dois poliéter glicóis e o meio solvente.

Uma análise das soluções em função da temperatura (FIGURA 5.16) indica qualitativamente o comportamento da solução observado com a metodologia utilizada neste trabalho. A interpretação dos picos de absorção na região das ligações O-H se torna difícil pela quantidade de grupos de moléculas independentes interagindo na mesma região entre 3800 a 2900 cm^{-1} , considerando O-H das espécies 2-(2-butoxi)etanol, água, e poliéter glicóis. Todavia, pode-se considerar que uma maior quantidade de ligações de hidrogênio irá ocorrer se as moléculas de 2-(2-butoxi)etanol e água estiverem livres, interagindo entre si

(tetra ligadas em ligações de hidrogênio) ao invés de ligar-se com a cadeia poliéter, *i.e.* a hidroxila terminal do polímero [173]. Tal mecanismo esta de acordo com a extensão da teoria de Flory-Huggins para ligações de hidrogênio (Flory-Huggins-Dormidontova). Nesta análise em função da temperatura, torna-se mais evidente uma diferença entre os dois polímeros e a mudança de comportamento para concentrações mais elevadas. De uma forma geral, as soluções de ambos copolímeros DIOL e TRIOL demonstram um efeito hipsocrômico com o aumento da concentração, um deslocamento do máximo do pico mais evidente e linear em direção a maiores números de onda. Este efeito indica uma maior formação de ligações de hidrogênio entre as espécies, potencialmente dissociando-se da ligação de hidrogênio com a cadeia poliéter. Tal dado pode ser correlacionado com deslocamentos batocrômicos observados também para regiões de absorção da ligação poliéter C-O-C (FIGURAS 5.19 e 5.22) [189-190]. Este efeito evidencia agregação das moléculas no sistema [181, 189-192, 200-203].

Devido à complexidade do sistema estudado, com presença de água e uma molécula também polar (2-(2-butoxi)etanol) na solução solvente, essa identificação de cada interação neste largo pico entre 3100 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} se torna difícil com espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier unidimensional [192, 194].

Na seção 5.2. Metodologia Experimental, foi mencionada a ausência de porta-amostra termostatizável. Razão pela qual foi realizada uma análise estatística para validar os dados espectroscópicos.

Foi aplicado um tratamento estatístico nos dados dos espectros que consiste em comparar as posições identificadas levando em consideração as faixas de incertezas da medida (resolução do espectro). A cada posição de máximo dos picos, foram gerados mais dois pontos, adicionado o número equivalente à resolução da medida ao ponto e subtraindo o mesmo número (16 cm^{-1}). Estes três pontos então foram considerados como a dispersão hipotética do máximo do pico e então comparados em função da temperatura e concentração. Uma análise de variância (ANOVA) e um teste de comparação de médias (Teste t de Student para duas médias e o Teste Tukey HSD [198] com intervalo de confiança de 95%) foram utilizadas para verificar a significância das diferenças utilizando o pacote estatístico

JMP™ Pro 9.0.3 (SAS Institute Inc.) [199]. Este tratamento estatístico foi aplicado a todos os dados.

O tratamento estatístico realizado nos dados de posição dos máximos dos picos em função da concentração é apresentado nas FIGURAS 5.14 e 5.15. Estes dados suportam as diferenças dos comportamentos, evidenciando a agregação das macromoléculas.

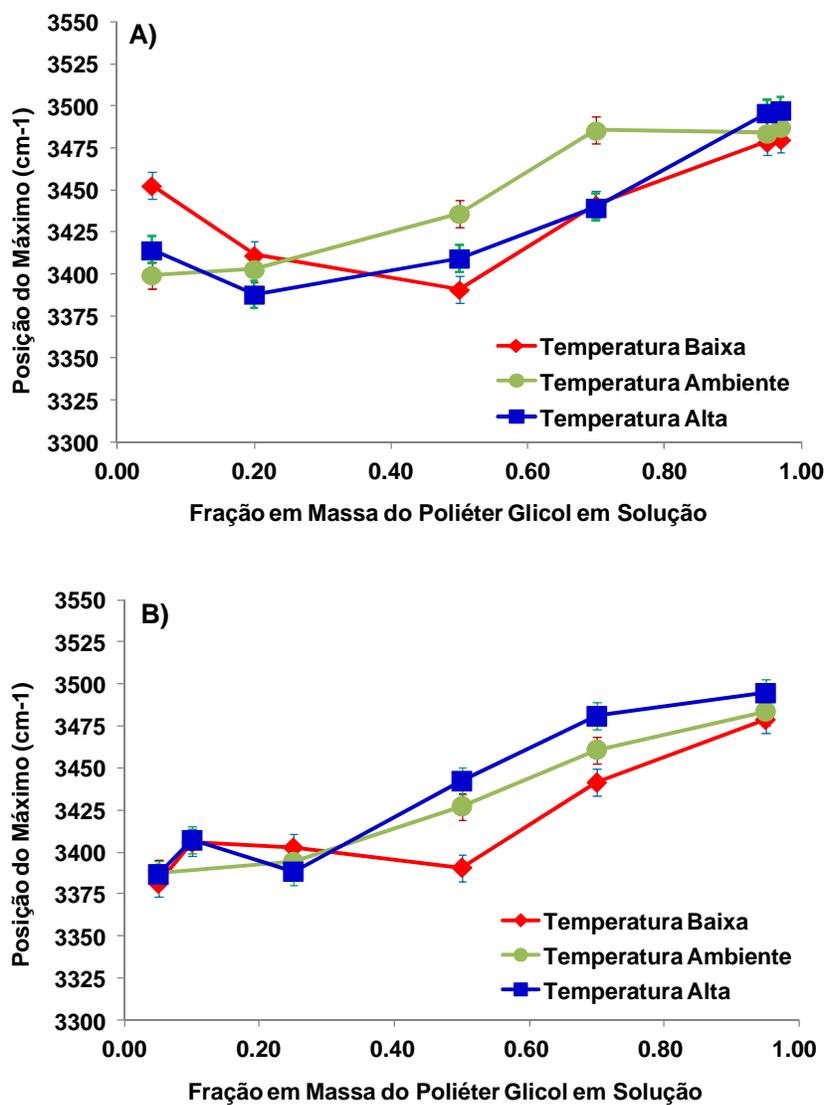


FIGURA 5.13. Posição dos máximos dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H em função da concentração do polímero para as diferentes temperaturas: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.

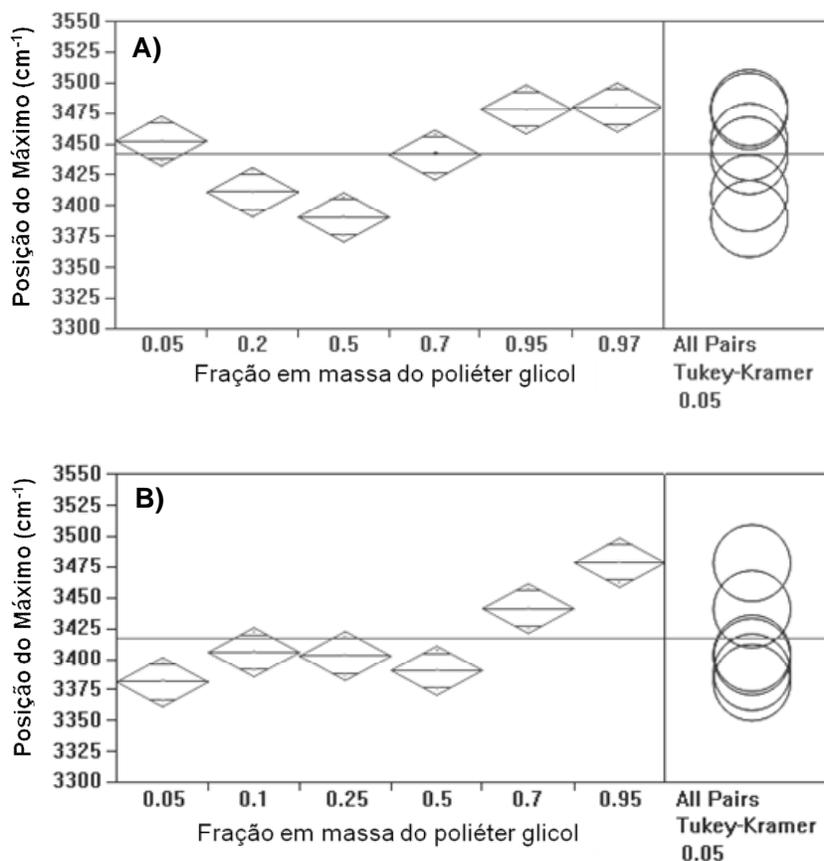


FIGURA 5.14. Avaliação estatística ANOVA e teste de Tukey HSD das diferenças de posição dos máximos dos picos de estiramento de O-H em função da fração em massa em temperatura baixa: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.

Nota: círculos representam uma ferramenta de visualização de diferenças estatisticamente significativas. Círculos com ângulo de interseção maior que 90° indicam que médias não são significativamente diferentes.

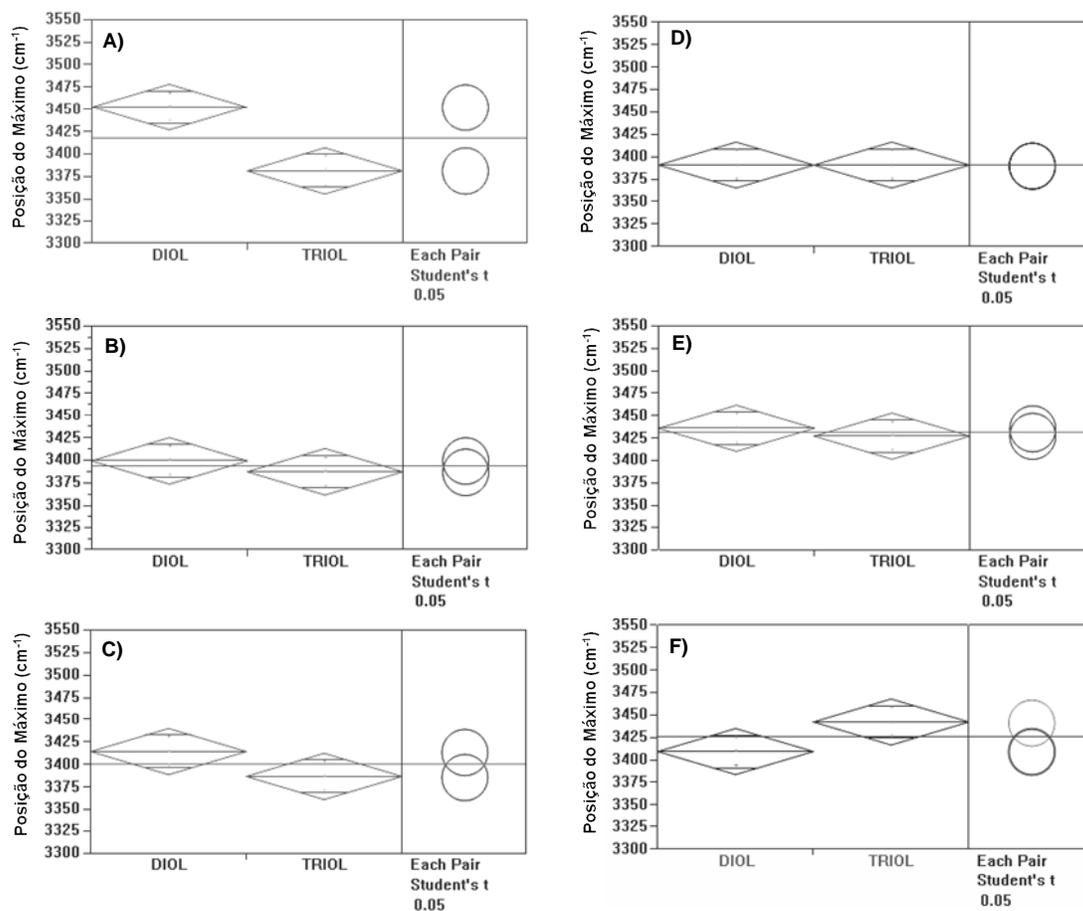


FIGURA 5.15. Análise estatística ANOVA e teste de t de Student das diferenças de posição dos máximos dos picos de estiramento O-H entre os copolímeros DIOL e TRIOL: A) concentração de 5% (m/m) a temperatura baixa; B) concentração de 5% (m/m) a temperatura ambiente; C) concentração de 5% (m/m) a temperatura alta; D) concentração de 50% (m/) a temperatura baixa; E) concentração de 50% (m/) a temperatura ambiente; F) concentração de 50% (m/) a temperatura alta.

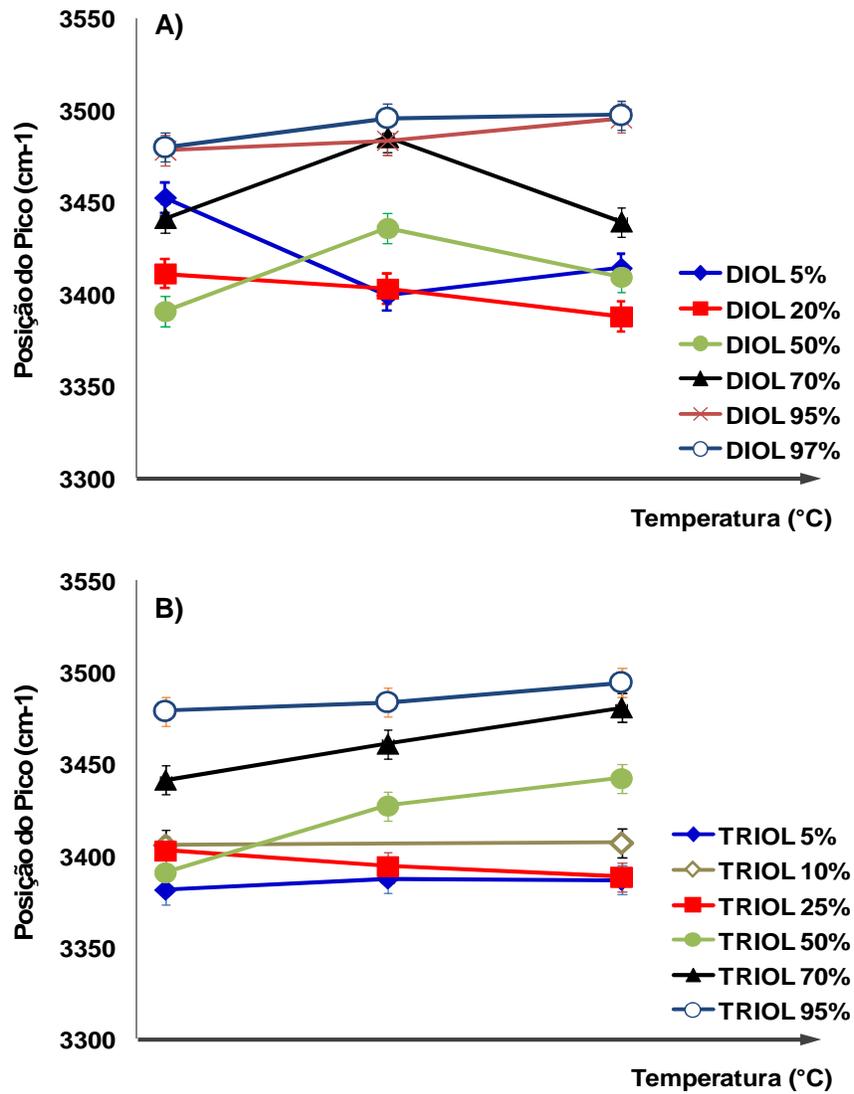


FIGURA 5.16. Posição dos máximos dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H em função da temperatura: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL.

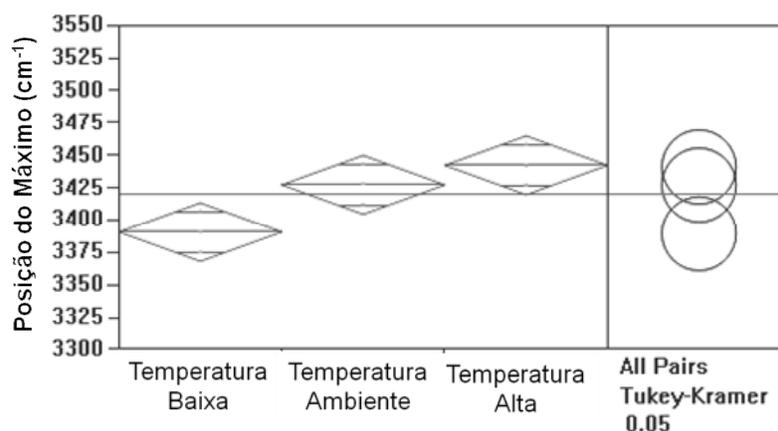


FIGURA 5.17. Avaliação estatística ANOVA e teste de Tukey HSD das diferenças de posição dos máximos dos picos de estiramento de O-H em função da temperatura para o poliéter glicol TRIOL.

A região de absorção da ligação O-H no sistema deste estudo, gera largos picos. Entretanto, um alargamento dos picos nesta região indica um aumento nas ligações de hidrogênio entre as espécies presentes na solução. Mudanças nas larguras dos picos podem indicar e comprovar os comportamentos e fenômenos observados para o deslocamento dos picos. Desta maneira, as FIGURAS 5.18A – 5.18D, demonstram esta tendência generalizada de estreitamento do pico com o aumento das concentrações dos polímeros DIOL e TRIOL. De uma forma menos significativa, este mesmo comportamento é observado em função da temperatura para soluções mais diluídas dos copolímeros (abaixo de 70%), potencialmente sugerindo um favorecimento à formação das ligações de hidrogênio entre as espécies 2-(2-butoxi)etanol e água em maior número, e já não mais com as cadeias poliéteres. Estes comportamentos se tornam mais evidentes e com menos desvios para as soluções do poliéter glicol TRIOL.

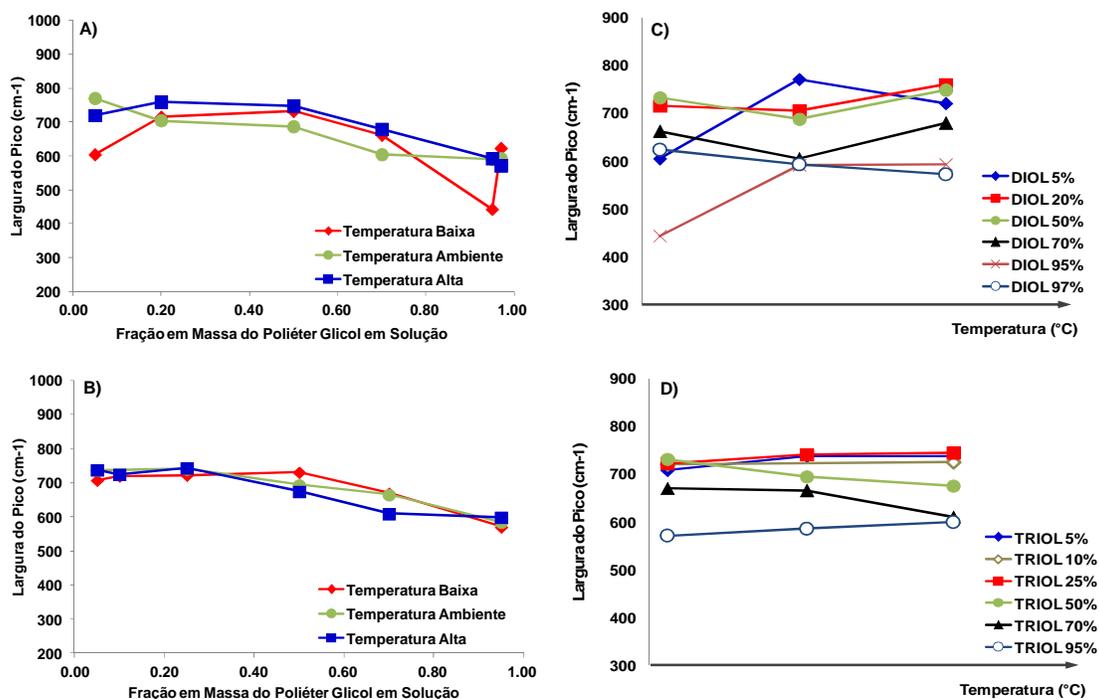


FIGURA 5.18. Largura dos picos de absorção de estiramento da ligação O-H medidos a partir das bases dos picos, em função da concentração do polímero para as diferentes temperaturas: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL; em função da temperatura C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

Mudanças nos picos de absorção da região das ligações C-O-C e C-H indicam potenciais diferenças de interações das espécies polares solventes, *i.e.* água e 2-(2-butoxi)etanol, e a cadeia poliéter [173, 189-192]. A hidratação ou desidratação da cadeia poliéter e também dos grupos metil podem ser estudadas no espectro da região de absorção destas ligações [192]. As FIGURAS 5.19 e 5.20 apresentam o detalhe das bandas de estiramento de C-O-C, região de números de onda entre 900 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹, e as bandas de dobramento das ligações C-H que consiste na região entre 1500 cm⁻¹ e 1300 cm⁻¹, nas soluções 25DB com concentração de 5% e 50% em massa de polímero em diferentes temperaturas.

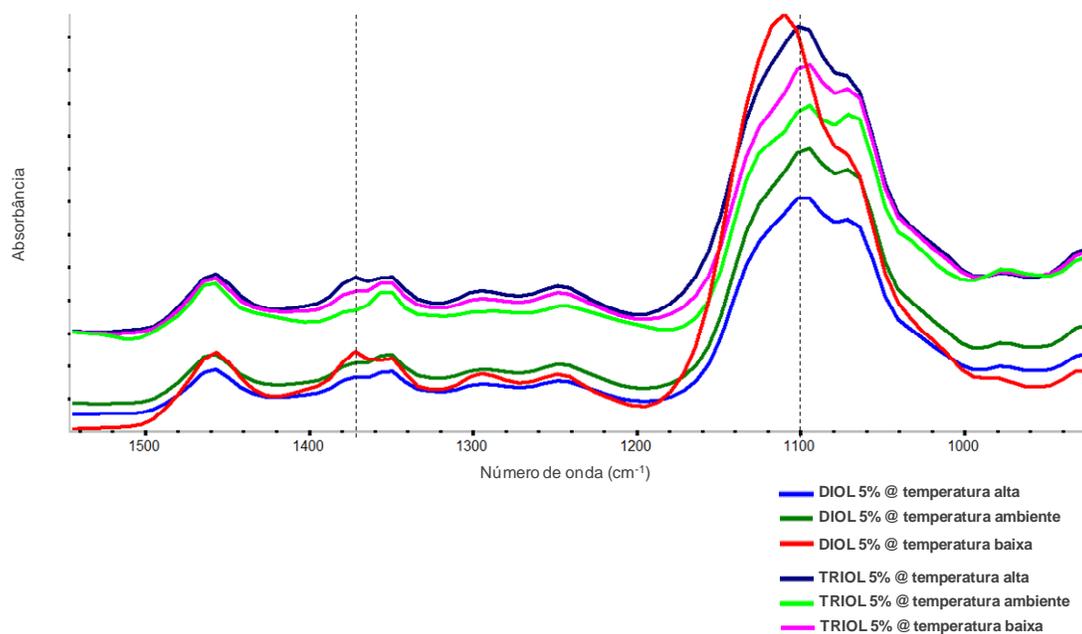


FIGURA 5.19. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação C-O-C e também para ligações C-H, para sistemas com 5% m/m dos poliéter glicóis em solução 25DB.

Nota: Linha pontilhada vertical indica a referência de posicionamento para identificar a mudança de posicionamento do máximo de absorção das diferentes soluções.

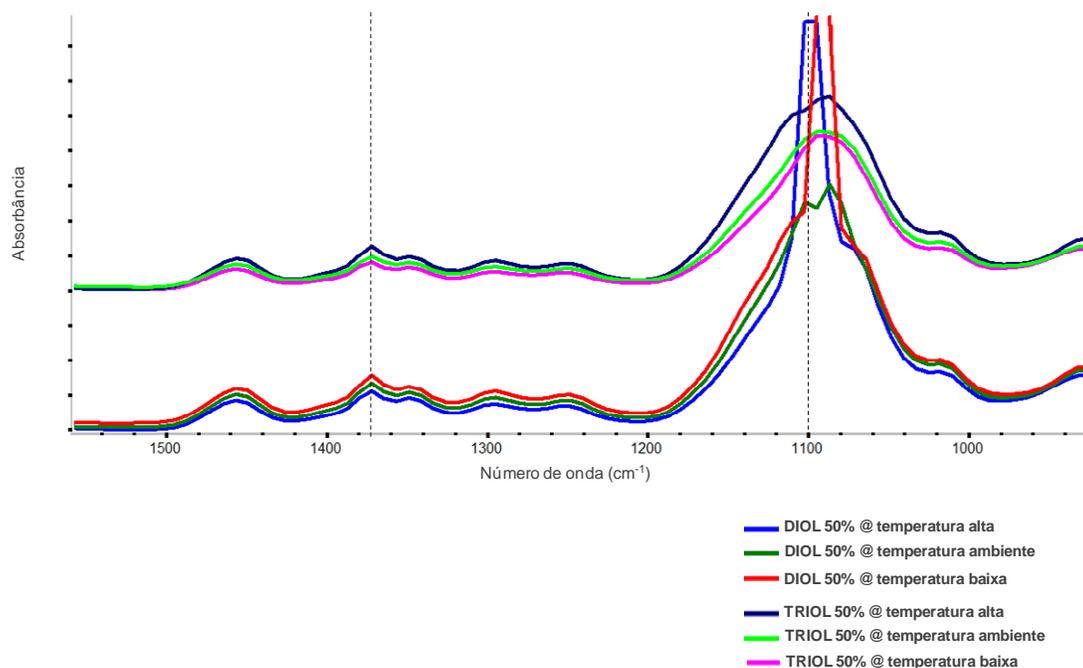


FIGURA 5.20. Espectro ATR-FTIR da região principal do estiramento da ligação C-O-C e também para ligações C-H, para sistemas com 50% m/m dos poliéter glicóis em solução 25DB.

Nota: Linha pontilhada vertical indica a referência de posicionamento para identificar a mudança de posicionamento do máximo de absorção das diferentes soluções.

A análise das posições dos máximos e as larguras dos picos referentes as distintas regiões de absorção das ligações C-O e C-H é apresentada na sequencia das FIGURAS 5.21 a 5.28. Nesta análise, destaca-se a relativa ausência de mudanças e diferenças na posição e larguras dos picos em função da temperatura e concentração do polímero em solução. Distintos comportamentos foram reportados em literatura [189-190, 192, 202-204] para sistemas puramente aquosos analisados por FTIR e Raman unidimensionais. Os dados obtidos neste trabalho estão de acordo com alguns trabalhos anteriores [191, 204] e recentes [181-183], também para soluções de poliéter glicóis apenas em água. Entretanto, há poucas investigações realizadas em soluções aquosas com composição que incorpora um

álcool ou ainda um éter de glicol. Este fato indica que este presente trabalho apresenta uma avaliação inédita [204], mesmo sendo qualitativo na análise do efeito da temperatura.

É possível observar que há um leve deslocamento do pico referente a ligação C-O em função da concentração, (FIGURAS 5.21A e 5.21B) ou da temperatura (FIGURAS 5.22A e 5.22B) dos polímeros em solução, caracterizando um indício de efeito batocrômico. Entretanto, não é possível afirmar com significância estatística tal efeito baseado nos dados deste estudo. Além disso, os efeitos nesta banda de absorção da ligação C-O foram significativamente similares para os poliéter glicóis DIOL e TRIOL. O leve deslocamento pode ser considerado uma indicação do efeito de agregação mas não é possível afirmar com base apenas dos dados deste pico, devido a resolução utilizada no espectrômetro durante a medida e coleta do espectro de ATR-FTIR. Este efeito pode ser descrito em combinação com os indícios dos deslocamentos dos outros picos analisados e também com o estreitamento da largura dos picos de C-O demonstrados nas FIGURAS 5.21C e 5.21D.

A ausência de uma diferença significativa na região de vibração da ligação da cadeia poliéter, C-O-C, para temperatura acima do “ponto de névoa” (temperatura alta) e abaixo do “ponto de névoa” (temperatura baixa) não permite elaborar uma interpretação do comportamento das interações vibracionais das ligações do polímero com o meio solvente correlacionado a este parâmetro crítico dos poliéter glicóis. Uma investigação mais aprofundada seria importante para elucidar maiores detalhes deste efeito.

Entretanto, destaca-se uma mudança significativa na largura do pico da ligação C-O com o aumento da concentração de ambos copolímeros na solução 25DB. Os dados indicam que há um ponto de inflexão quando a concentração do polímero atinge 50% em massa na solução. Acima desta concentração, os picos se tornam mais estreitos, enquanto que abaixo desta concentração os picos são mais largos. Esses dados sugerem uma mudança nas concentrações das espécies micelares em solução, que pode ser atribuída a formação de micelas inversas na região de concentrações próximas a 50% e acima desta fração em massa do polímero no sistema. Nesta concentração, os polímeros anfifílicos já constituem a maior fração mássica da solução, mesmo ainda não atingindo a maior concentração

molar. Na formação de micelas reversas, onde as moléculas de água (H_2O) ficam aprisionadas dentro das micelas, as vibrações de estiramento nas cadeias éter, C-O-C, podem ficar mais limitadas, gerando desta forma um pico mais estreito e fortalecendo as ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e da cadeia poliéter. Estes dados também são consistentes com os dados observados na avaliação da região de estiramento da ligação O-H.

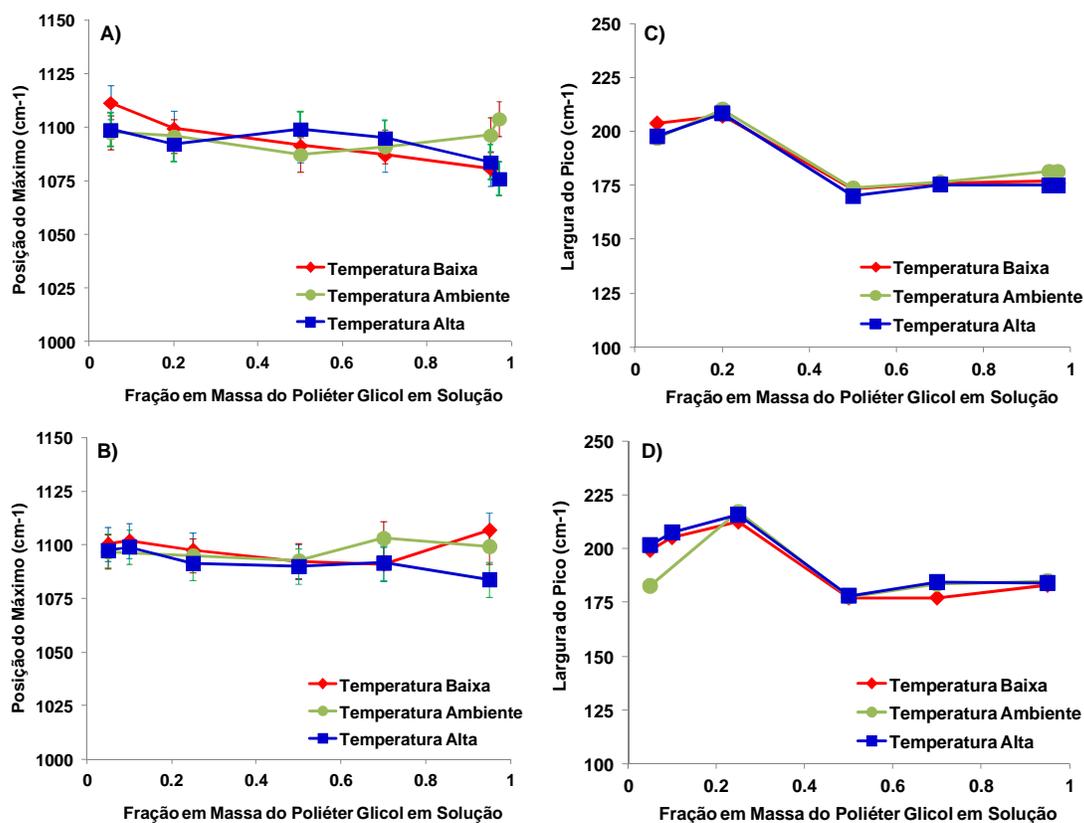


FIGURA 5.21. Avaliação dos picos de absorção de estiramento da ligação C-O em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

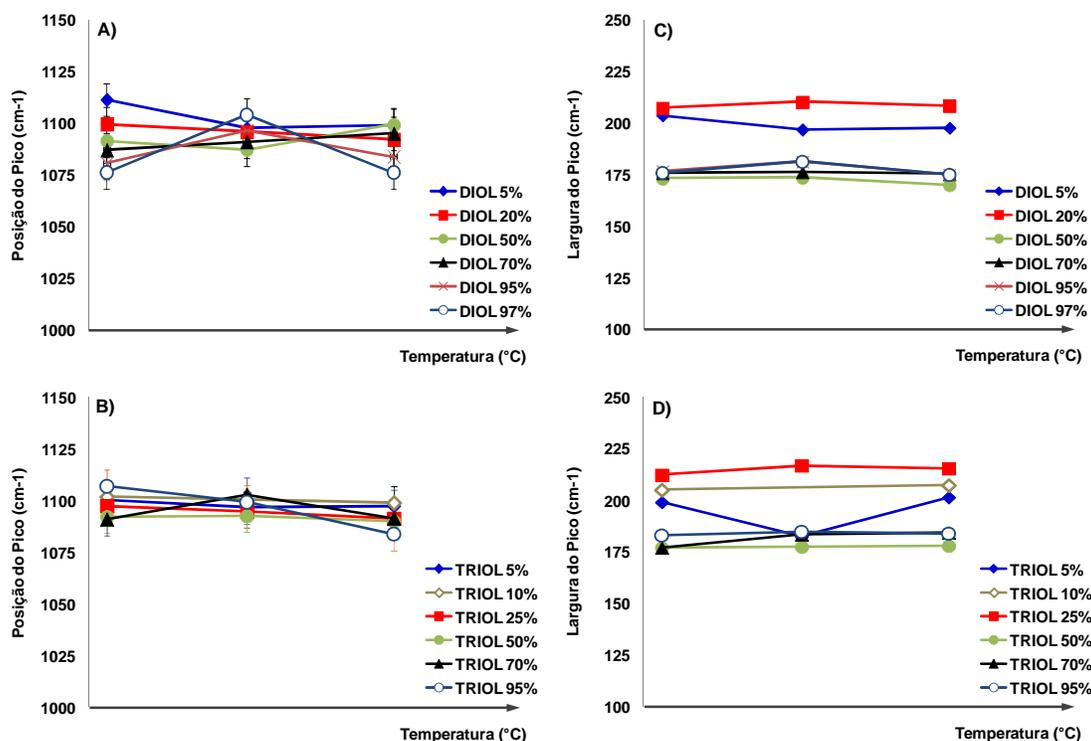


FIGURA 5.22. Avaliação dos picos de absorção de estiramento da ligação C-O em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

É interessante notar que na região de dobramento das ligações C-H (FIGURAS 5.23 a 5.28) não foi possível observar grandes deslocamentos dos máximos de absorção ou de largura dos picos nas medias de ATR-FTIR, com exceção das larguras dos picos de dobramento associado à ligação CH_3 . Tanto em função da concentração de copolímero em solução, quanto em função da temperatura, a posição e a largura dos picos relacionados ao dobramento da ligação CH_2 (região próxima ao número de onda 1450 cm^{-1}) se mantêm praticamente constantes, levando-se em conta a incerteza associada a resolução da medida ATR-FTIR. Entretanto, conforme é possível observar nas curvas da FIGURA 5.23A e 5.23B, há um leve efeito batocrômico de deslocamento dos máximos dos picos para menores números de onda com o aumento da concentração de polímero no

solvente 25DB. Este efeito batocrômico na região de vibração da ligação C-H do grupo CH₂ é similar para os dois copolímeros DIOL e TRIOL. Este efeito sugere aumento na interação intermolecular dos grupos CH₂ (conforme descrito em outros estudos [189, 191]), indicando uma maior organização entre as moléculas dos copolímeros em solução, minimizando a energia no sistema. Entretanto, não é possível afirmar que este efeito é significativo, devido a baixa resolução do experimento.

Um aumento da largura do pico em função da temperatura é identificado apenas em baixa concentração do do poliéter glicol DIOL (FIGURA 5.24C), indicando uma diminuição da presença de impedimentos ao dobramento da ligação, onde a cadeia se apresenta mais livre de moléculas de água. Todavia, não é possível descrever um comportamento comum e comparar os dois copolímeros apenas com base nesta única observação à baixa concentração em temperatura alta.

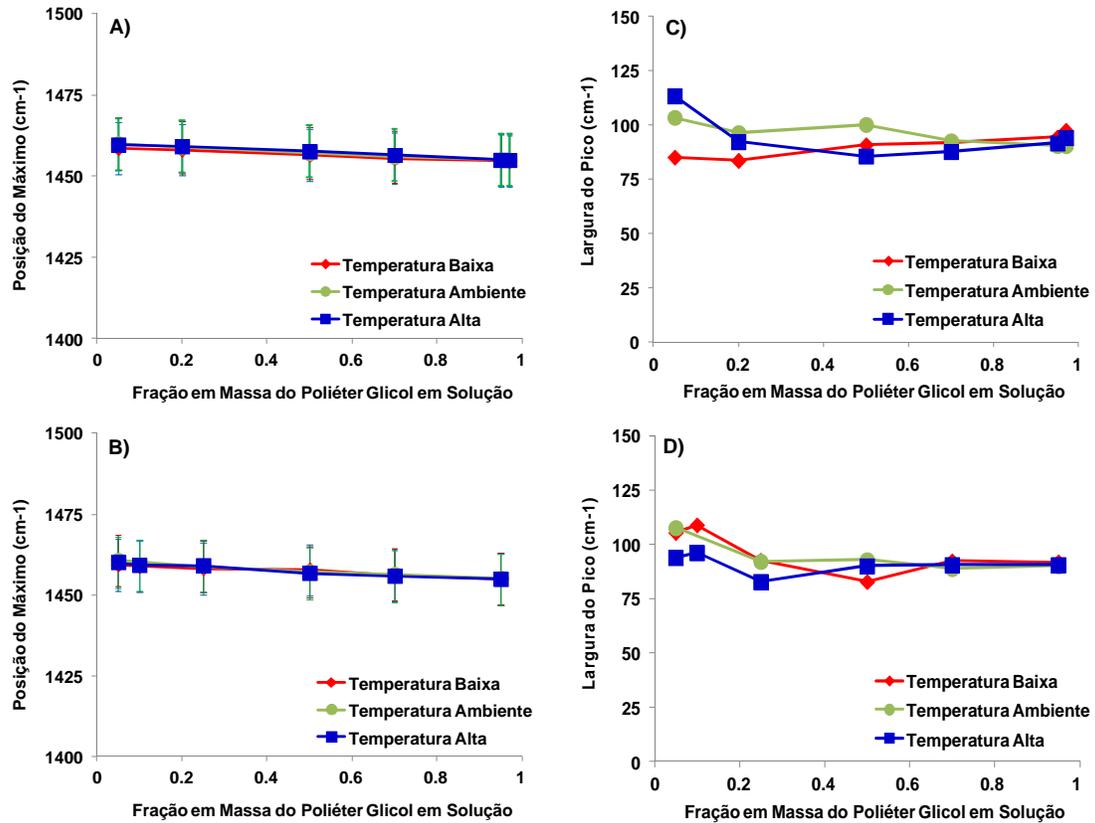


FIGURA 5.23. Avaliação dos picos de absorção de dobramento da ligação C-H₂ em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

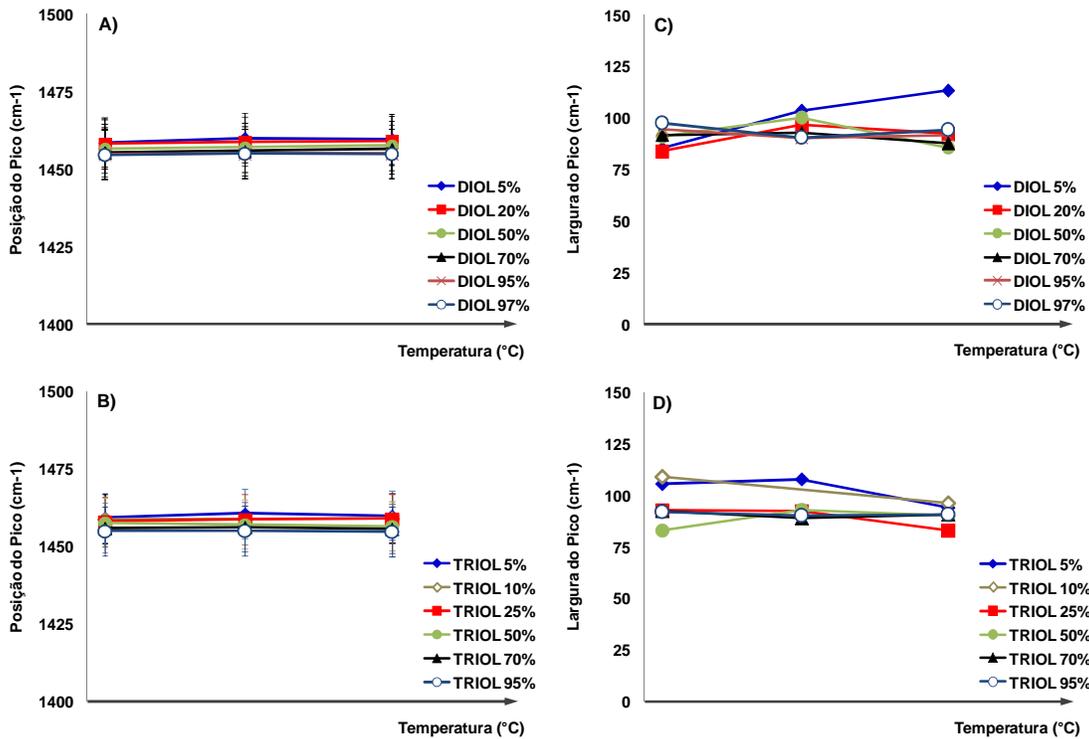


FIGURA 5.24. Avaliação dos picos de absorção de dobramento da ligação C-H₂ em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

A análise dos picos da região de absorção da vibração de torção das ligações CH₂ e dobramento das ligações CH₃ é apresentada em detalhes nas FIGURAS 5.25 a 5.28, demonstrando os dois picos identificados nos espectros. Estes picos são associados ao dobramento da ligação CH₃ (1375 cm⁻¹) e também uma vibração de torção na ligação CH₂ próximo de 1350 cm⁻¹, identificada em soluções de copolímeros poliéter em solução aquosa [189-190].

As curvas em função das concentrações e da temperatura para soluções não diluídas (concentrações > 5% m/m), tanto para a posição dos máximos quanto das larguras das bandas de CH₂, não indica nenhuma variação ou diferença entre os polímeros (FIGURAS 5.25 e 5.26). Entretanto, é possível notar nas curvas das

larguras dos picos que há um comportamento peculiar das soluções mais diluídas, com concentração de 5% em massa dos polímeros em solução. Esse comportamento é mais evidente em função da temperatura no polímero TRIOL. Este alargamento pode estar relacionado a fase de início de maior agregação das cadeias dos copolímeros na solução, possivelmente maior agregação das micelas, até mesmo acima do “ponto de névoa”. Isto gera maiores vibrações destes grupos CH_2 que se encontram menos impedidos. Essa observação no copolímero TRIOL indica uma maior agregação das macromoléculas em solução, para uma mesma fração mássica e conseqüente menor fração molar. Tal fato não é observado para concentrações mais altas pois soluções mais concentradas já apresentam maior interação molecular dos grupos CH_2 . É importante notar que a resolução utilizada permite apenas observar estes efeitos indicativos, mas sua confirmação requer uma investigação mas profunda e precisa.

Na análise da posição e largura dos picos associados à vibração de dobramento da ligação C-H do grupo CH_3 das soluções (FIGURAS 5.27 e 5.28), a resolução do experimento não permitiu a observação de deslocamentos e alargamentos ou estreitamentos significativos em função da concentração ou temperatura. Desta maneira não é possível uma inferência sobre o comportamento destes grupos com respeito ao “ponto de névoa” ou diferenças entre os dois poliéter glicóis.

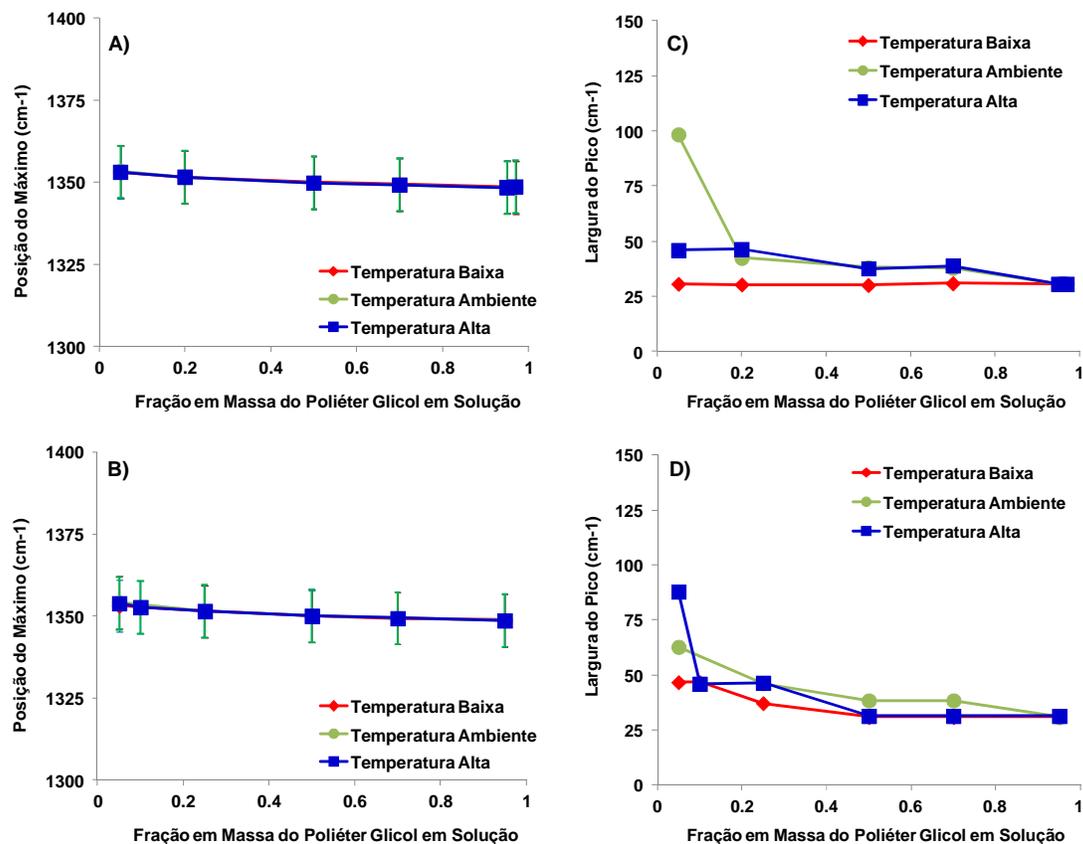


FIGURA 5.25. Avaliação dos picos da região de absorção de torção da ligação C-H₂ em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

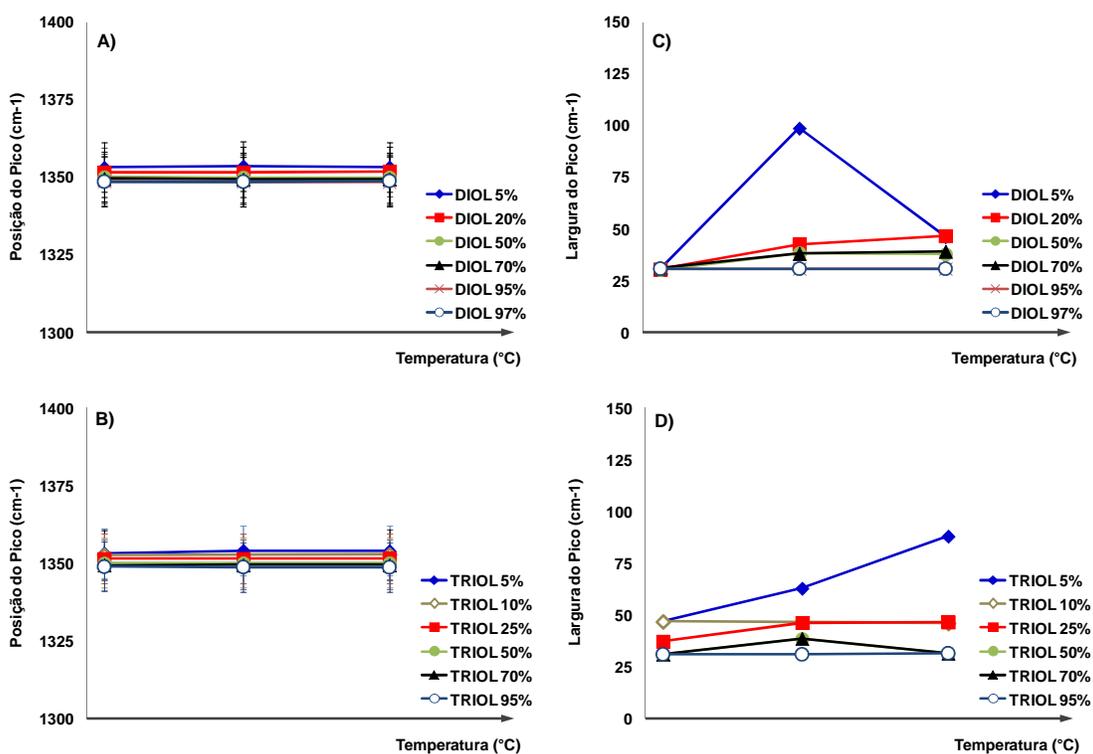


FIGURA 5.26. Avaliação dos picos da região de absorção de torção da ligação C-H₂ em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

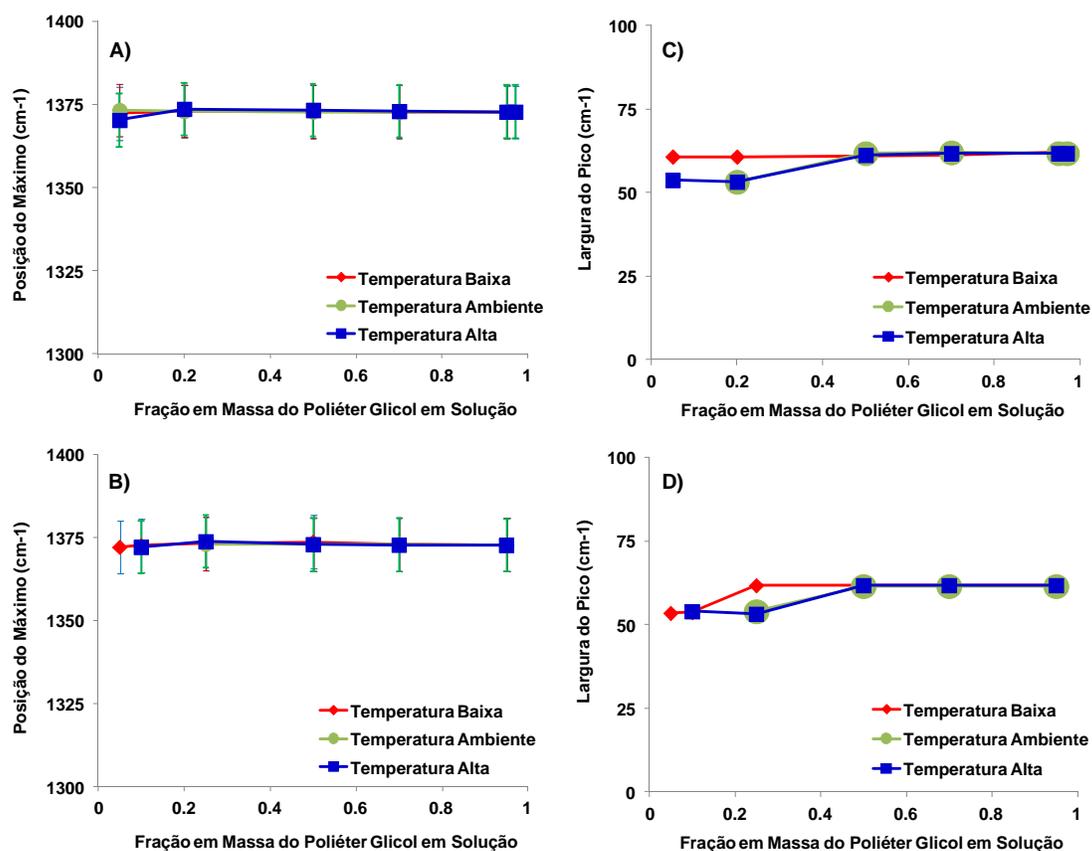


FIGURA 5.27. Avaliação dos picos da região de absorção do dobramento da ligação C-H₃ em função da fração em massa do poliéter glicol em solução 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

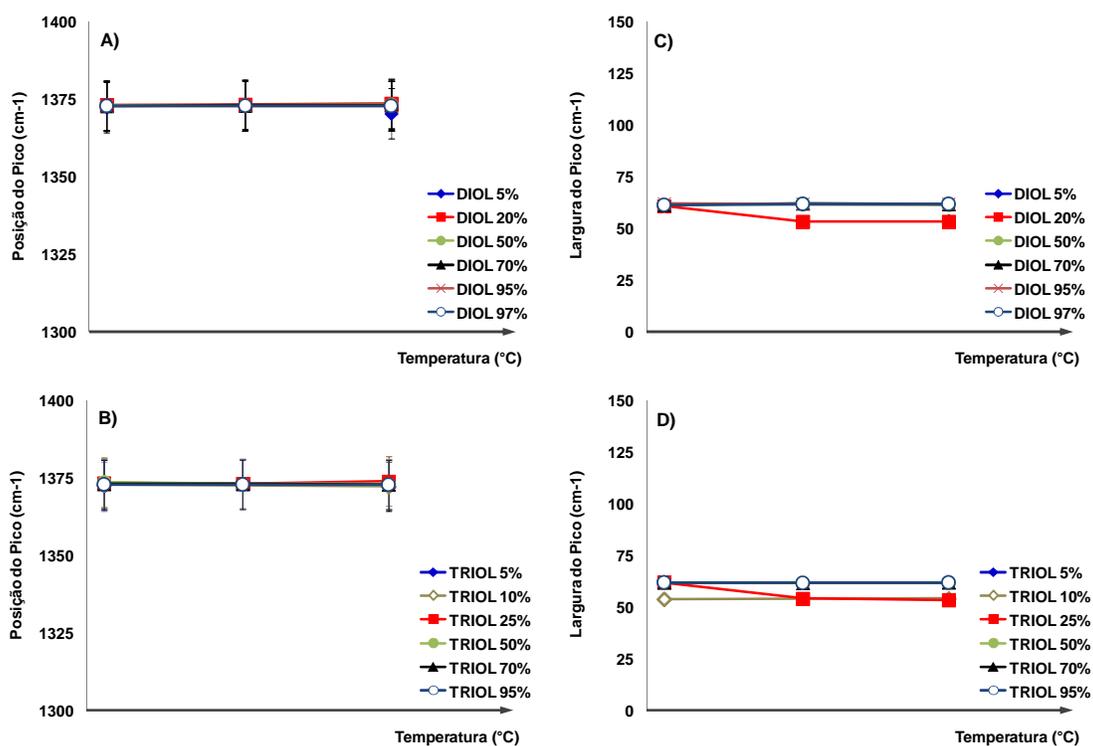


FIGURA 5.28. Avaliação dos picos da região de absorção do dobramento da ligação C-H₃ em função da temperatura da solução do poliéter glicol no solvente 25DB. Posição dos máximos dos picos para: A) Poliéter glicol DIOL; B) Poliéter glicol TRIOL. Largura dos picos para: C) Poliéter glicol DIOL; D) Poliéter glicol TRIOL.

5.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O presente estudo demonstrou que a técnica de ATR-FTIR é uma interessante ferramenta para investigação dos efeitos da temperatura e concentração no comportamento em solução solvente polar dos copolímeros de bloco poliéter glicóis.

Os espectros das soluções dos polímeros apresentaram picos largos na região entre 3100 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} referente ao estiramento na ligação O-H da água e do 2-(2-butoxi)etanol (solvente 25DB), além das hidroxilas terminais das cadeias dos poliéter glicóis. As cadeias poliéteres foram identificadas pela banda próxima a 1100 cm^{-1} características do estiramento da ligação C-O. Bandas de absorção características da vibração das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 também foram identificados nos espectros das soluções.

Os espectros vibracionais das soluções dos poliéter glicóis em solvente 25DB obtidos por ATR-FTIR apresentaram mudanças significativas em função da temperatura e concentração, nos picos característicos das principais ligações identificadas no sistema. A região de absorção de infravermelho correspondente a ligação O-H, com números de onda entre 3100 cm^{-1} e 3700 cm^{-1} , apresentou maior sensibilidade aos efeitos das mudanças de temperatura e concentração. A análise da banda de absorção das ligações O-H também evidenciou diferenças entre os dois copolímeros.

Além disso, foram demonstradas algumas diferenças entre os dois copolímeros além de comprovar outras similaridades entre os mesmos. Foi demonstrado um deslocamento hipsocrômico do pico da ligação O-H com aumento da concentração para os copolímeros DIOL e TRIOL. Este efeito foi consistente para temperaturas baixas e altas, mas menos evidente em temperatura ambiente. O deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção da ligação O-H indica uma maior formação de ligações de hidrogênio entre as espécies do meio solvente, potencialmente dissociando a ligação de hidrogênio com a cadeia poliéter. A água e grupos hidroxila terminais, *i.e.* 2-(2-butoxi)etanol, formam menor número de interações com a cadeia éter dos copolímeros, desfavorecendo a ligação de hidrogênio com a cadeia e gerando maior interação com as moléculas de água livre. Os dados indicam que há um ponto de inflexão nos comportamentos em solução

dos dois copolímeros ao redor de uma fração em massa de 50%. Neste ponto ocorre uma dissociação mais acentuada do solvente das macromoléculas, indicando agregação das micelas dos copolímeros. Este efeito leva o máximo do pico da ligação O-H para números de ondas menores na solução do copolímero TRIOL, indicando uma maior energia de agregação do sistema da solução deste polímero. Os dados da inflexão nesta análise indicam a potencial formação de micelas reversas em solução, já que o polímero passa a ser o principal componente em massa no sistema.

Uma maneira de considerar as diferenças observadas para os espectros de ATR-FTIR da ligação O-H entre os dois copolímeros é avaliá-las em função da funcionalidade dos poliéter glicóis. Em temperatura baixa, o aumento da funcionalidade do poliéter glicol de 2 para 3 (DIOL para TRIOL) gera um deslocamento hipsocrômico em baixas concentrações. Um efeito batocrômico é observado com o aumento da funcionalidade da macromolécula de 2 para 3 nas soluções em temperatura alta onde as concentrações dos polímeros é mais elevada, se tornando o principal componente da solução.

Um leve efeito batocrômico foi observado nos máximos dos picos relacionados às ligações poliéter C-O e também nas ligações C-H em função da concentração. Este efeito observado revela a maior interação intermolecular das cadeias das macromoléculas em solução. A maior interação intermolecular é resultado da agregação e organização das micelas em solução. Entretanto, não é possível afirmar esta agregação ou reorganização das moléculas devido à necessidade de maior precisão na aquisição dos espectros. Desta forma, este efeito é inferido a partir dos resultados significativos observados nas ligações O-H, combinados com os dados qualitativos dos espectros em função da concentração para as ligações C-O-C e C-H, inerentes das cadeias dos poliéter glicóis.

O estreitamento dos picos da região atribuída a vibração de estiramento da ligação C-O apresentam um ponto de inflexão significativa em função da concentração dos poliéter glicóis para as distintas temperaturas estudadas. Este ponto de inflexão se concentra nas proximidades da fração de 50% em massa do poliéter glicol. O efeito desta inflexão suporta o fenômeno de agregação das micelas similar das macromoléculas DIOL e TRIOL em solução. Estes dados ainda indicam a possível formação de micelas reversas dos polímeros em solução.

6. ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

6.1. INTRODUÇÃO

6.1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PRINCÍPIOS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X

O princípio básico do espalhamento de raios X por materiais é a interação entre fótons e elétrons. A intensidade do espalhamento produzida por um material é uma função do ângulo de espalhamento cuja característica está relacionada à flutuações na densidade eletrônica do material. Desta maneira, a função da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ descreve a estrutura de um material e sua estrutura em um meio com o qual interage, e.g. uma solução solvente. Portanto, a determinação de $\rho(\vec{r})$ é um dos objetivos principais das medidas experimentais de espalhamento de raios X. Embora essa informação nunca seja completamente obtida, dados de espalhamento permitem a descrição e a interpretação de características estruturais úteis e relevantes [205].

Elétrons livres respondem a campos elétricos e magnéticos tornando-se fontes de ondas eletromagnéticas. Como a energia de um fóton de raios X é significativamente maior que a energia de ligação de um elétron em um átomo, todos os elétrons se comportam exatamente como um elétron livre [206]. Exceção a este comportamento ocorre apenas em átomos com alta massa atômica, que não serão objeto deste estudo.

Raios X (comprimentos de onda λ de 0.2 - 2 Å), nêutrons (λ de 0.1 a 10 Å) e elétrons acelerados (λ de 0.05 a 1 Å) são usados para o estudo da estrutura da matéria. Este estudo trata da aplicação da técnica conhecida como Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo, SAXS (*Small Angle X-Ray Scattering*), termo aplicado a medida de espalhamento confinado aos limites entre 0.1° e 2° ($\pi/1800$ a $\pi/90$) [207] ou até abaixo de 10° ($\pi/18$) [205], dependendo das características do equipamento utilizado.

6.1.2. FUNDAMENTOS DO ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (SMALL ANGLE X RAY SCATTERING - SAXS)

No caso de uma radiação monocromática incidente nos elétrons, os campos elétrico e magnético podem ser representados por funções periódicas como:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (\text{eq. 6.1})$$

$$\vec{H} = \vec{H}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (\text{eq. 6.2})$$

Sendo \vec{E}_0 e \vec{H}_0 respectivamente os valores máximos dos campos elétrico e magnético e ω é a frequência da radiação.

Se um feixe de radiação eletromagnética, como raios X, monocromática e polarizada de campo elétrico \vec{E}_0 incide sobre um elétron livre, este sofre a ação de uma força e é acelerado:

$$\vec{F} = e\vec{E}_0 \cos 2\pi\omega t \quad (\text{eq. 6.3})$$

$$\vec{a} = \frac{e\vec{E}_0}{m_e} \cos 2\pi\omega t \quad (\text{eq. 6.4})$$

Como consequência desta aceleração, o elétron se torna uma fonte de ondas eletromagnéticas de mesma frequência que a radiação incidente. Este fenômeno é descrito como espalhamento elástico e foi descrito por Thomson que determinou o espalhamento produzido pelo elétron:

$$\vec{E} = e\vec{a} \frac{\sin \phi}{4\pi d \epsilon_0 c^2} \quad (\text{eq. 6.5})$$

Sendo ϕ o ângulo de espalhamento entre o feixe gerado e o campo elétrico do feixe incidente, d é a distância entre o elétron e o ponto de registro do espalhamento. Se a equação para a aceleração (eq. 6.4) for incluída em (eq. 6.5), a expressão em módulo para onda espalhada por um elétron se torna:

$$E = E_0 \frac{e^2}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0 d} \cos 2\omega t \cdot \sin \phi \quad (\text{eq. 6.6})$$

O fator numérico constante da expressão (eq. 6.6) $\frac{e^2}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0}$ é denominado no eletromagnetismo clássico como o raio do elétron ou seu espalhamento.

Se o feixe incidente não é polarizado, este contém duas componentes iguais e perpendiculares. O campo elétrico espalhado por um elétron sob ação do feixe não polarizado também pode ser decomposto em duas componentes mutuamente perpendiculares, conforme descrito na FIGURA 6.1.

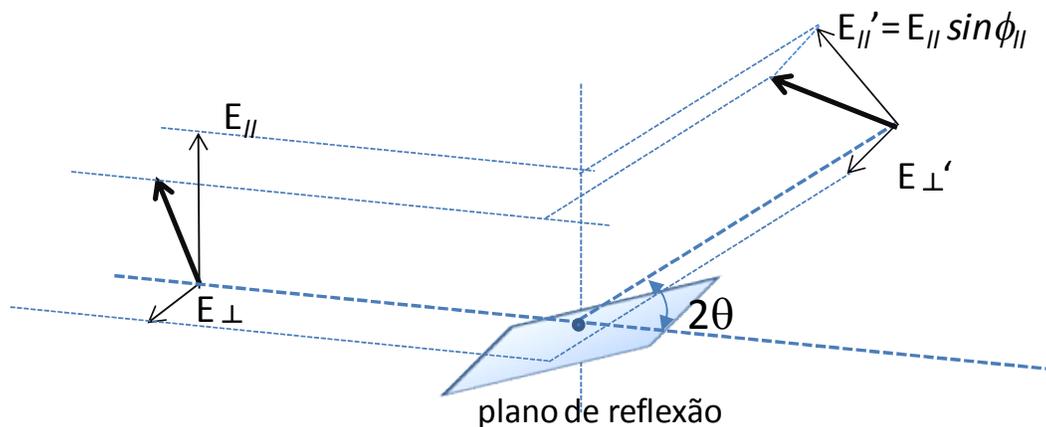


FIGURA 6.1. Representação esquemática do espalhamento de raios X por um elétron sob ação de um feixe de onda eletromagnética.

Desta maneira, a ação destes dois campos E_{\parallel} e E_{\perp} causa uma aceleração no elétron com uma componente perpendicular e uma componente paralela. Substituindo na equação (eq. 6.6) obtém-se o campo elétrico E_{\parallel}' e E_{\perp}' da onda espalhada:

$$E_{\perp}' = E_{\perp} \frac{e^2}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0 d} \quad (\text{eq. 6.7})$$

$$E_{\parallel}' = E_{\parallel} \frac{e^2}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0 d} \cos 2\theta \quad (\text{eq. 6.8})$$

E então a intensidade total espalhada pelo elétron será:

$$I(2\theta) = [E_{\parallel}'^2 + E_{\perp}'^2] \quad (\text{eq. 6.9})$$

$$I(2\theta) = \frac{I_0}{d^2} \cdot \left(\frac{e^2}{m_e c^2 4\pi\epsilon_0} \right)^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{eq. 6.10})$$

Se d for mantido constante durante uma medida, a intensidade do espalhamento depende apenas levemente do ângulo de espalhamento 2θ e o termo $(1 + \cos^2 2\theta/2)$ chamado de fator de polarização. Quando θ é muito baixo ($<5^\circ$ ou $\pi/90$), o fator de polarização se torna praticamente 1.

Além disso, a equação (eq. 6.10) fornece outra informação importante. A intensidade espalhada $I(2\theta)$ tem uma dependência inversamente proporcional à massa do elétron, fazendo com que o elétron seja a única entidade que contribui efetivamente para a intensidade espalhada. Os núcleos atômicos, também compostos por partículas carregadas (prótons), sofrem uma ação do campo elétrico da onda incidente. Entretanto sua contribuição para a intensidade total da onda espalhada é desprezível já que a massa do próton é 1837 vezes maior que a massa do elétron.

O espalhamento gerado em baixos ângulos θ é necessário para que as considerações matemáticas descritas sejam válidas.

Um típico sistema de medida de espalhamento de materiais consiste em um feixe de raios X colimados incidente sobre uma amostra (líquido, gel ou sólido), captado por um sistema detector dos raios desviados pela amostra (FIGURA 6.2).

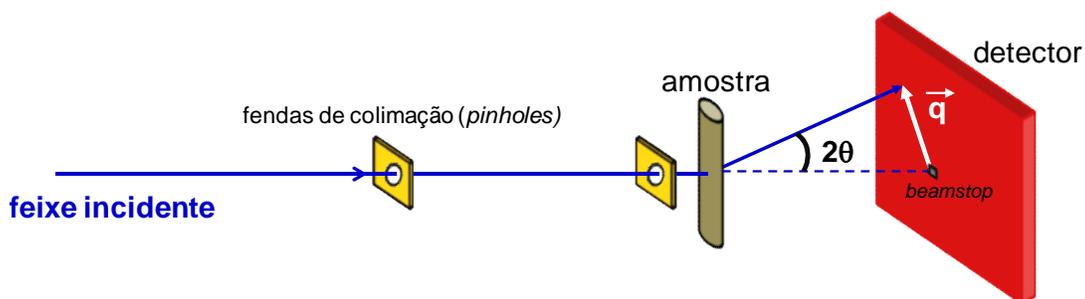


FIGURA 6.2. Ilustração esquemática de um sistema de espalhamento a baixos ângulos.

A interpretação dos dados de um perfil de espalhamento, a intensidade do espalhamento de um material com densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, pode ser feito em função do vetor de espalhamento \vec{q} .

Para um material qualquer, dentro de um elemento de volume qualquer dV ou $d(\vec{r})$, dois elétrons separados por um \vec{r} , sujeitos a um feixe de raios X paralelo e monocromático (FIGURA 6.3), geram ondas espalhadas coerentes (espalhamento incoerente pode ocorrer, mas será desprezivelmente fraco para baixos ângulos [207]).

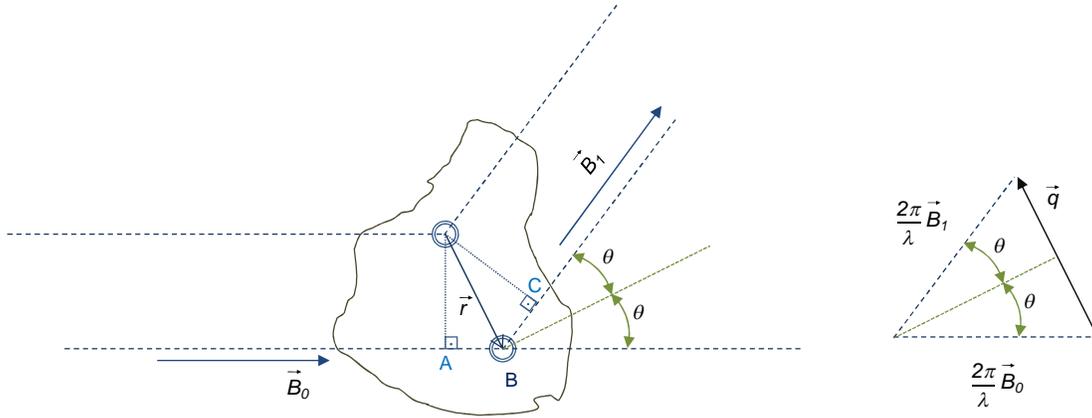


FIGURA 6.3. Ilustração do espalhamento de raios X por um par de elétrons localizados a uma distância \vec{r} gerando a relação que define o vetor de espalhamento \vec{q} .

A diferença de fase ψ entre os feixes incidente e espalhado (versores \vec{B}_0 e \vec{B}_1) é descrita como um função da diferença do caminho ótico Δl :

$$\psi = \frac{2\pi\Delta l}{\lambda} \quad (\text{eq. 6.11})$$

$$\psi = \frac{2\pi(AB+BC)}{\lambda} \quad (\text{eq. 6.12})$$

Geometricamente pode-se descrever os caminhos AB e BC com os versores unitários \vec{B}_0 e \vec{B}_1 :

$$AB = \vec{B}_0 \cdot \vec{r} \quad \text{e} \quad BC = -\vec{B}_1 \cdot \vec{r} \quad (\text{eq. 6.13})$$

$$\Delta\psi = \vec{r} \cdot \frac{2\pi(\vec{B}_0 - \vec{B}_1)}{\lambda} \quad (\text{eq. 6.14})$$

$$\vec{q} = \frac{2\pi(\vec{B}_1 - \vec{B}_0)}{\lambda} \quad (\text{eq. 6.15})$$

$$\Delta\psi = -\vec{r} \cdot \vec{q} = r q \cos 2\theta \quad (\text{eq. 6.16})$$

O espalhamento de ondas é caracterizado por uma relação inversa entre o tamanho da partícula espalhadora e o ângulo de espalhamento. Essa relação é chamada de Lei da Reciprocidade [206]. Considerando-se duas esferas com a mesma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ e raios R_1 e R_2 (sendo $R_1 < R_2$) submetidos a um mesmo feixe incidente de raios X, um elemento de volume dV gera um espalhamento de intensidade dI em dois diferentes pontos da esfera. Entre as duas esferas, existe uma diferença de caminho ótico. Obviamente, quando o ângulo de espalhamento é nulo ($2\theta = 0$), a diferença de fase $\Delta\psi$ e o vetor de espalhamento \vec{q} também serão nulos. Uma diferença do caminho ótico de λ ocorrerá a ângulos mais altos para a esfera de raio R_1 . Assim, é demonstrada a relação inversa entre os ângulos de espalhamento e o tamanho da partícula espalhadora no espaço real e no espalhado ou espaço recíproco. Desta maneira, uma partícula de maior tamanho apresenta espalhamento mais concentrado em mais baixos ângulos (FIGURA 6.4).

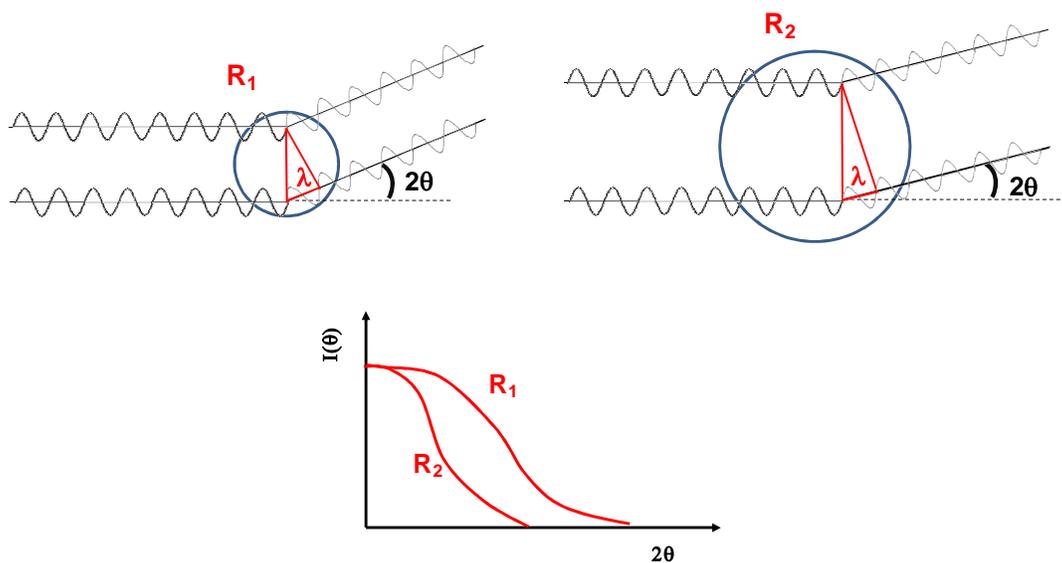


FIGURA 6.4. Representação da reciprocidade do espaço real e recíproco para duas esferas de raios diferentes $R_2 > R_1$ e densidade eletrônica constante que sofrem a ação do mesmo feixe incidente de raios X e geram espalhamentos distintos.

O módulo de \vec{q} é dado pela relação geométrica dos feixes incidente e espalhado:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{eq. 6.17})$$

Este tratamento simples é utilizado para descrever o conceito de espalhamento para 2 elétrons, não sendo aplicável a sistemas reais. Uma macromolécula possui um número incontável de elétrons, ou fontes espalhadoras. Desta forma, o conceito de densidade eletrônica é que descreve a estrutura da macromolécula. A amplitude de seu espalhamento é dada por:

$$A(\vec{q}) = \int A_e \rho(\vec{r}) e^{i\Delta\psi} dV \quad \text{ou} \quad A(\vec{q}) = \int A_e \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{r} \cdot \vec{q}} dV \quad (\text{eq. 6.18})$$

O que pode ser medido é intensidade $I(\vec{q})$ e não a amplitude do espalhamento. Uma maneira de derivar sua expressão matemática é através do quadrado da amplitude do espalhamento $A(\vec{q})$:

$$I(\vec{q}) \propto A(\vec{q}) A(\vec{q})^* \quad (\text{eq. 6.19})$$

Sendo $A(\vec{q})^*$ o complexo conjugado de $A(\vec{q})$:

$$A(\vec{q}) = |A(\vec{q})| e^{i\theta} \quad (\text{eq. 6.20})$$

$$A(\vec{q})^* = |A(\vec{q})| e^{-i\theta} \quad (\text{eq. 6.21})$$

$$I(\vec{q}) \propto (A(\vec{q}))^2 = |A(\vec{q})|^2 e^{i\theta} e^{-i\theta} = |A(\vec{q})|^2 \quad (\text{eq. 6.22})$$

A fase de $A(\vec{q})$ não é conhecida e desta maneira é perdida; portanto, apenas seu módulo pode ser determinado.

Aplicando a transformada inversa de Fourier na equação (eq. 6.18) pode-se obter a expressão para o cálculo de $\rho(\vec{r})$ para um conjunto de partículas (Método de Patterson [206]). Tomando como coeficientes a intensidade do espalhamento de acordo com o produto da amplitude com seu complexo conjugado, a expressão para a densidade pode ser derivada.

$$I(\vec{q}) = \iint dV_1 dV_2 \rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2) e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)} \quad (\text{eq. 6.23})$$

Se a partícula espalhadora for considerada isolada, a equação (eq. 6.23) dependerá apenas dos pares de distâncias relativas entre os elementos de volume e das densidades eletrônicas. Nesta descrição surge a importância de considerar sistemas diluídos, que na prática é considerado um sistema onde as partículas estão isoladas, *i.e.* sem interferência entre elas [208-209].

A resolução da expressão (eq. 6.23) é feita com o cálculo da função de auto correlação ou Função de Patterson [206]:

$$\tilde{\rho}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)dV \quad (\text{eq. 6.24})$$

Então $I(\vec{q})$ é integrada em um espaço de correlação onde cada \vec{r} representa uma distância $\vec{r}_1 - \vec{r}_2$ tomada sobre todas partículas espalhadoras e cujo valor é a média dos produtos das densidades eletrônicas nos pontos \vec{r}_1 e \vec{r}_2 .

$$I(\vec{q}) = \int dV \tilde{\rho}^2(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (\text{eq. 6.25})$$

A transformada inversa de Fourier da expressão (eq. 6.25) gera a equação da função de auto correlação num espaço de volume recíproco V^* :

$$\tilde{\rho}^2(\vec{r}) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int I(\vec{q}) dV^* e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (\text{eq. 6.26})$$

Desta maneira, a distribuição das densidades eletrônicas de partículas espalhadoras é uma função das intensidades medidas do espalhamento.

A reciprocidade se mantém para sistemas de inúmeras partículas nas equações (eq. 6.25) e (eq. 6.26), pois dependem do produto $\vec{q}\vec{r}$, assim conforme \vec{r} , \vec{q} diminui analogamente a um sistema exemplificado com dois elétrons.

A análise de informações sobre um sistema obtidas por meio do espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) pode ser feita considerando duas condições de contorno [206-209].

(a) O sistema é estatisticamente isotrópico, *i.e.* há isotropia por distribuição espacial das moléculas ou partículas ou por movimentos randômicos no sistema, não importando se esse fato ocorre devido a uma propriedade das moléculas ou alguma mudança em função do tempo.

(b) Não existe ordenação de longa distância, *i.e.* não há correlação entre dois pontos suficientemente separados. Na prática, isso significa que o sistema é suficientemente diluído, não havendo interação de longa distância entre as partículas.

Como consequência da condição de contorno (a), $\tilde{\rho}^2(\vec{r})$ depende apenas do módulo de \vec{r} e o fator de fase pode ser substituído pelo valor médio em todas as

direções de \vec{r} . Essa relação pode ser representada pela equação fundamental de Debye [206]:

$$\langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle = \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (\text{eq. 6.27})$$

A função senoidal $\sin(qr)$ dividida por um fator de amortecimento qr gera máximos cada vez menores ou amortecidos. Este efeito é um dos limitantes ao intervalo de medidas angulares para espalhamento, confinando este intervalo a um espaço entre 0° a aproximadamente 2° .

A condição (b) leva a independência da densidade eletrônica para altos valores de r e assim pode ser substituída por sua média $\langle \rho \rangle$. A expressão de auto-correlação tende a um valor constante $V\langle \rho \rangle^2$ e na origem $\rho(0)$ atinge seu valor máximo $V\overline{\rho^2}$. Desta forma, a informação estrutural relevante para o sistema ocorre na região onde $\langle \rho \rangle^2$ for diferente do valor constante final. Por esta razão, torna-se conveniente descrever o sistema em termos da variação ou flutuações das densidades eletrônicas, uma vez que estas flutuações são responsáveis pelos padrões de espalhamento.

A função de auto correlação é então descrita novamente como:

$$\tilde{\eta}^2(r) = (\rho(r) - \langle \rho \rangle)^2 = V\gamma(r) \quad (\text{eq. 6.28})$$

Onde $\gamma(r)$ é função de correlação associada a flutuação da densidade eletrônica entre dois elementos do volume a uma distância $r = |r_1 - r_2|$.

A equação (6.24) pode ser escrita novamente:

$$I(\vec{q}) = \int 4\pi r^2 \tilde{\rho}^2(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dr \quad (\text{eq. 6.29})$$

$$I(q) = 4\pi V \int_0^\infty r^2 \gamma(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{eq. 6.30})$$

Para $q = 0$:

$$I(0) = 4\pi V \int_0^{\infty} r^2 \gamma(r) dr \quad (\text{eq. 6.31})$$

A transformada de Fourier de $I(q)$ resulta em:

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (\text{eq. 6.32})$$

E para $r = 0$:

$$V\gamma(0) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq = V\overline{\eta^2} \quad (\text{eq. 6.33})$$

Isto demonstra que a integral da intensidade no espaço recíproco está diretamente relacionada às flutuações eletrônicas médias quadradas. Caso o padrão do espalhamento seja alterado, essa integral da equação (eq. 6.33) se mantém invariante. Desta forma essa integral recebe a denominação de invariante (eq. 6.34)

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq \quad (\text{eq. 6.34})$$

A função de correlação $\gamma(r)$ definida na equação (eq. 6.28) pode ser novamente escrita separando-se dois fatores:

$$\gamma(r) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) \quad (\text{eq. 6.35})$$

Sendo $\gamma_0(r)$ dependente apenas da geometria do objeto espalhador e não da sua densidade eletrônica sendo também chamada de função característica.

Em um sistema isotrópico, suficientemente diluído, monodisperso com corpos espalhadores de densidade eletrônica ρ constante (partículas idênticas) em um meio solvente também de densidade constante ρ_0 , somente a diferença $\Delta\rho = \rho - \rho_0$ é relevante para o espalhamento. A diferença entre as densidades eletrônicas do meio solvente e da partícula espalhadora é importante para um resultado significativo de intensidade de espalhamento. Assim, a condição de independência

entre as partículas permite que o formalismo descrito possa ser aplicado apenas a uma partícula para avaliar todo o sistema [208].

Desta forma, a intensidade e o padrão de espalhamento também depende da geometria da partícula espalhadora e pode ser descrita e calculada em função desta característica. A função característica é usada na definição de um importante parâmetro da geometria das partículas espalhadoras, chamada de função de distribuição de distâncias entre elementos de volume dentro da partícula espalhadora dos raios X ponderada pela sua densidade eletrônica:

$$p(r) = r^2 \gamma(r) \quad (\text{eq. 6.36})$$

A equação (6.29) pode ser reescrita como:

$$I(q) = V(\Delta\rho)^2 \int_0^{D_{max}} p(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{eq. 6.37})$$

A descrição do espalhamento através da função de distribuição das distâncias das partículas $p(r)$ permite uma compreensão da morfologia estrutural associada a uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

$$p(r) = \frac{r^2}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\sin(qr)}{qr} dq \quad (\text{eq. 6.38})$$

A função de distribuição de distâncias $p(r)$ contém a mesma informação que a intensidade do espalhamento $I(q)$. Entretanto, sua interpretação no espaço real é mais intuitiva e representativa do sistema.

As FIGURAS 6.5 e 6.6 ilustram padrões típicos de espalhamento para diferentes geometrias de corpos espalhadores e as respectivas funções de distribuição de distâncias. Partículas esféricas apresentam uma função de distribuição de distâncias gaussiana, com simetria em relação ao pico. Já cascas esféricas demonstram um deslocamento e desvio da simetria em função do pico, atingindo um máximo a maiores distâncias. Cilindros alongados apresentam um pico em distâncias curtas relacionados ao raio do cilindro, enquanto que discos apresentam um pico mais alargado e levemente deslocado. Partículas constituídas

de subunidades bem distintas (forma de alteres) tem uma função bimodal de distribuição de distâncias, indicando a distância entre as subunidades da partícula [210].

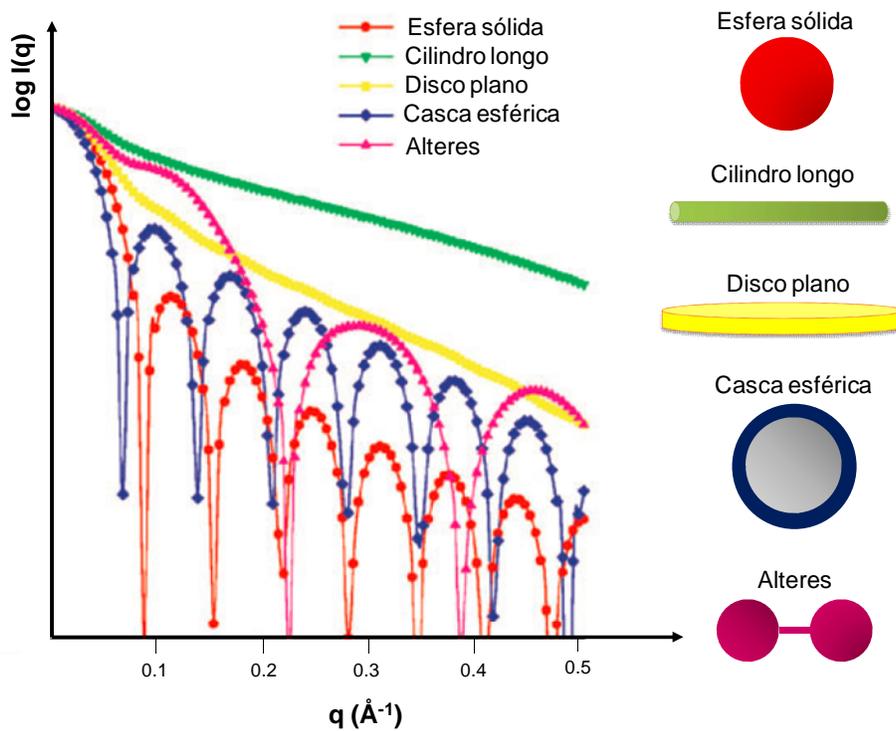


FIGURA 6.5. Perfis de espalhamentos para distintas geometrias de partículas. Adaptado de [210].

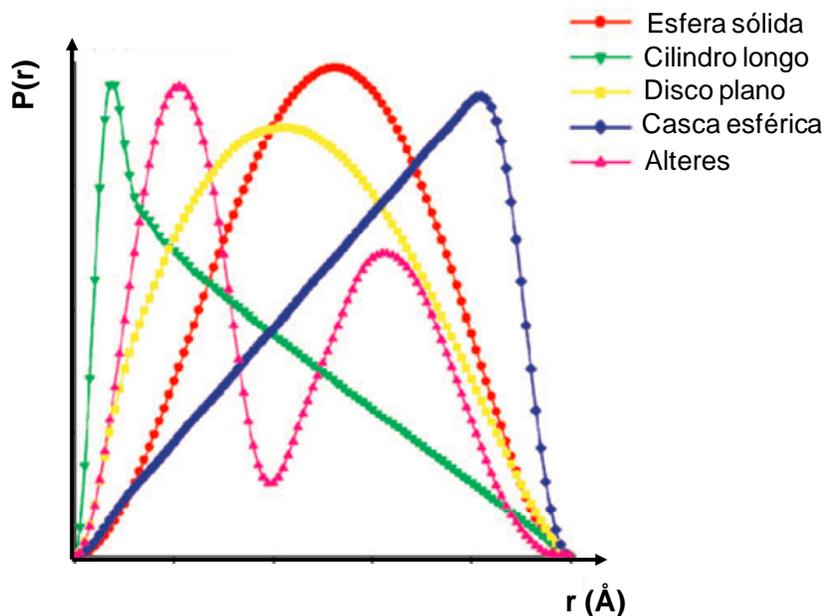


FIGURA 6.6. Função de distribuição de distâncias para distintas geometrias de partículas. Adaptado de [210].

6.1.3. ANÁLISES DOS PERFIS DE ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS

A interpretação para um sistema pode ser feita avaliando regiões distintas dos perfis de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

Na região de espalhamento de q menores é possível derivar uma expressão para o raio de giro R_g da partícula ou macromolécula espalhadora. O raio de giro R_g corresponde à distância média quadrática dos elétrons da partícula espalhadora (ou da macromolécula) ao seu centro de gravidade. Esta região do espalhamento é chamada de região de Guinier.

Para $q \rightarrow 0$, a função de intensidade se torna uma exponencial:

$$I(q) = I(0)e^{\frac{-q^2 R_g^2}{3}} \quad (\text{eq. 6.39})$$

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{1}{3} q^2 R_g^2 \quad (\text{eq. 6.40})$$

O coeficiente angular do perfil de espalhamento, em q maiores, assume um valor assintótico, de acordo com as propriedades da transformada de Fourier para a intensidade $I(q)$ em termos de $\gamma(r)$ para baixos r . Desta forma, em q maiores a informação do perfil é relacionada com a estrutura fina da partícula ou macromolécula, e não com sua forma geométrica [205-206]

$$I(q) \rightarrow (\Delta\rho)^2 V \frac{8\pi}{q^4} = 2\pi(\Delta\rho)^2 \frac{S}{q^4} \quad (\text{eq. 6.41})$$

Desta forma, o valor assintótico assumido para o espalhamento $I(q)$ versus q^{-4} deve ser proporcional a superfície S da partícula espalhadora:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^{-4} I(q) \quad (\text{eq. 6.42})$$

De uma forma simplificada, a regra geral desta região de altos valores de q se torna:

$$I(q) \propto q^{-4} \quad (\text{eq. 6.43})$$

Esta região de q altos é chamada de região de Porod e seu comportamento assintótico constante é chamado de lei de Porod. Entretanto podem ocorrer desvios da lei de Porod. Flutuações estatísticas em densidades produzem um espalhamento adicional e tal efeito é evidenciado por um coeficiente angular não nulo na região de Porod [211].

Efetuando a divisão da equação (eq. 6.30) por (eq. 6.34), substituindo pela separação da função de correlação, obtém-se um termo relativo à uma intensidade arbitrária $I(0)$ dividido por outra intensidade arbitrária Q , permitindo que o valor do volume V seja realizado em escala absoluta (Å).

$$\frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2} \quad (\text{eq. 6.44})$$

Entretanto o cálculo de V pode ser apenas feito a partir de uma correta extrapolação de $I(0)$, ou seja, se a região de Guinier for bem descrita. Além disso, é necessário que a lei de Porod seja obedecida, sem flutuações que influenciem o espalhamento [206, 211].

De forma genérica, o perfil de espalhamento de raios X a baixos ângulos de um sistema ideal monodisperso diluído pode ser descrito conforme a FIGURA 6.7.

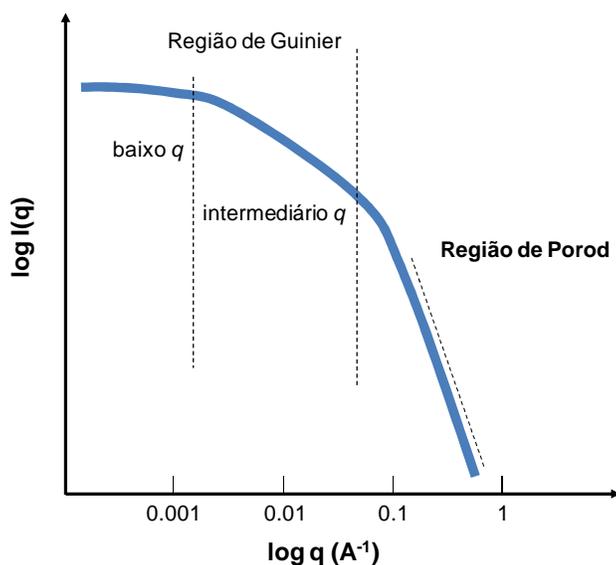


FIGURA 6.7. Representação esquemática das características regiões do espalhamento SAXS.

6.1.4. ASPECTOS DE SAXS PARA SISTEMAS NÃO DILUÍDOS

O tratamento matemático formal descrito até este momento para apenas uma partícula espalhadora é limitado. Em diversos sistemas, a condição de contorno (b) não é atendida, pois a diluição não permite uma intensidade suficiente de espalhamento para sua avaliação. Assim, sistemas não diluídos são necessários para uma suficiente intensidade de espalhamento, embora ocorram interações entre

as partículas espalhadoras. Desta maneira, o volume unitário de espalhamento consiste em um conjunto de partículas ou macromoléculas.

Portanto, a expressão (eq. 6.25) não pode ser utilizada para sistemas não diluídos [205, 212].

Por exemplo, para um sistema concentrado de macromoléculas em solução, a intensidade do espalhamento dos raios X a baixos ângulos é dada por:

$$I(q) = F(q) \cdot S(q) \quad (\text{eq. 6.45})$$

Onde $F(q)$ é o chamado fator de forma e está relacionado ao espalhamento das partículas ou macromoléculas isoladas. $S(q)$ é uma função de estrutura, ou fator de estrutura, e leva em conta as correlações espaciais de distâncias inter-macromoléculas (entre as macromoléculas). Para sistemas suficientemente diluídos, $S(q)$ se aproxima de 1, e somente o fator de forma de cada macromolécula isolada contribui para o espalhamento [206].

A FIGURA 6.8 ilustra o efeito da combinação dos fatores de forma $F(q)$ e de estrutura $S(q)$ no perfil de SAXS para sistemas concentrados.

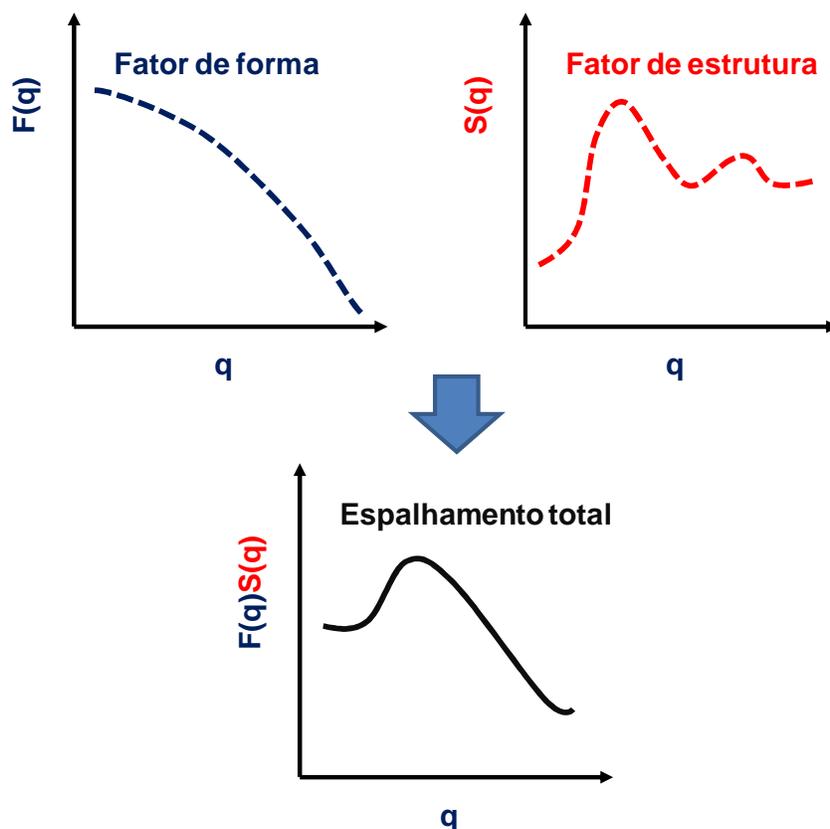


FIGURA 6.8. Descrição da contribuição do fator de forma $F(q)$ e do fator de estrutura $S(q)$ no espalhamento total a baixos ângulos de um sistema.

Em sistemas concentrados, $S(q)$ não se aproxima da unidade e pode ser descrito como:

$$S(q) = \int_0^{\infty} P(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{eq. 6.46})$$

Esta expressão segue o princípio de espalhamento por partículas, mas neste caso, o conceito de partícula espalhadora se torna um conjunto de centros de espalhamento dos raios X. $P(r)$ descreve as distâncias entre os diferentes centros de espalhamento, analogamente a $p(r)$ para partículas isoladas.

Desta forma, uma nova expressão de $P(r)$ e uma função de correlação para análise do fator de estrutura pode ser descrita:

$$P(r) = r^2 n(g(r) - 1) \quad (\text{eq. 6.47})$$

Sendo n a densidade da população de partículas nos centros espalhadores. Na prática, a flutuação das densidades das partículas espalhadoras pode ser interpretado como $n(g(r) - 1)$ [212].

Assim, a equação (6.45) pode ser também escrita em forma vetorial:

$$S(q) = 1 + n \int_0^\infty (g(r) - 1) r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \quad (\text{eq. 6.48})$$

$$S(q) = 1 + n \int (g(r) - 1) e^{i\vec{r} \cdot \vec{q}} d^3r \quad (\text{eq. 6.48})$$

O fator de estrutura $S(q)$ é relacionado ao potencial inter-partículas (entre as partículas espalhadoras) ou inter-macromoléculas. O fator de estrutura semi-empírico que descreve a correlação espacial entre esferas sólidas coloidais embebidas em uma matriz homogênea foi derivado pela aproximação de funções radiais de distribuições moleculares de Born-Green [205]:

$$S(q) = \frac{1}{1 + \kappa \Phi(q, d)} \quad (\text{eq. 6.49})$$

$$\Phi(q, d) = 3 \frac{\sin(qd) + qd \cos(qd)}{(qd)^3} \quad (\text{eq. 6.50})$$

Nesta expressão, κ é um fator de empacotamento que é considerado o nível de correlação da estrutura e d é a distância média das partículas coloidais. O valor máximo de κ é esperado para um conjunto de esferas onde $\kappa = 5.92$.

Na aproximação de funções radiais de distribuições moleculares de Kirkwood [212-213], a interação entre N partículas (ou centros espalhadores) é expressa como a somatória de termos envolvendo um potencial entre pares:

$$U_N = U_{N-1} + \xi \sum_{j=2}^N U_{r,j} \quad (\text{eq. 6.51})$$

A interpretação desta expressão indica que a partícula $N = 1$ é “ativada” pelo parâmetro ξ . Esta relação pode ser também chamada de princípio de superposição, onde a força atuando sobre uma terceira partícula por duas outras partículas é a soma das forças individuais, sem a presença da terceira partícula, dando assim a mesma contribuição entre forças inter-partículas e forças externas [212].

Considerando a função de correlação com o fator ξ :

$$g(r) = g(r, \xi) \quad (\text{eq. 6.52})$$

$$g(r, \xi) = e^{-\beta\xi U(r) + f(r, \xi)} \quad (\text{eq. 6.52})$$

Onde β é a relação $(k_B T)^{-1}$. Desta maneira, $g(r, \xi)$ é relacionado à função distribuição de probabilidades de Boltzmann e f é uma função de correção dos efeitos inter-partículas. A função f pode ser expandida em séries e os termos f^2 podem ser negligenciados para derivar uma expressão do fator de estrutura [212]:

$$S(q) = \frac{1}{1 - n(2\pi)^{2/3} b(q) [f(r)+1]} \quad (\text{eq. 6.53})$$

$$b(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^\infty r^2 \left(e^{-U/k_B T} - 1 \right) \frac{\sin(qr)}{qr} \quad (\text{eq. 6.54})$$

A equação Ornstein-Zernike [214] descreve uma função de correlação integral direta para descrever a correlação entre as partículas em um sistema:

$$g(r) = 1 + c(r) + n \int c(z) [g(z-r) - 1] dz \quad (\text{eq. 6.55})$$

De acordo com a expressão de Ornstein-Zernike (6.54), a correlação entre as partículas resulta de uma função de correlação direta $c(r)$ e de uma correlação indireta transmitida no sistema entre as partículas pela mesma função de correlação direta. Seu alcance é de curta distância quando o potencial é de curto alcance e se extingue quando seu potencial é alto [212].

A transformada de Fourier da equação (6.54) $C(r)$ leva a uma expressão do fator de estrutura:

$$S(q) = \frac{1}{1-nc(r)} \quad (\text{eq. 6.56})$$

A função de correlação $g(r)$ pode ser reescrita:

$$h(r) = g(r) - 1 \quad (\text{eq. 6.57})$$

Desta forma, a expressão de Ornstein-Zernike (O-Z) (eq. 6.55) assume uma forma assintótica derivada até sua segunda potência e assume a seguinte forma.

$$h(r) = c(r) + h(r) \cdot n \int c(z) d^3z + \nabla^2 h(r) \cdot \frac{n}{6} \int z^2 c(z) d^3z \quad (\text{eq. 6.58})$$

Em distâncias suficientemente grandes, $c(r) \approx 0$, e a equação (eq. 6.58) satisfaz a condição:

$$(\nabla^2 - v^2)h(r) = 0 \quad (\text{eq. 6.59})$$

Esta equação tem uma solução descrita [213].

$$h(r) = \frac{1}{4\pi n \omega^2} \frac{e^{-vr}}{r} \quad (\text{eq. 6.60})$$

$$v^2 = \frac{1-n \int c(z) d^3z}{\omega^2} \quad (\text{eq. 6.61})$$

$$\omega^2 = \frac{1}{6 \int c(z) d^3z} \int z^2 c(z) d^3z \quad (\text{eq. 6.62})$$

As equações (eq. 6.58)-(eq. 6.62) levam ao fator de estrutura O-Z com a transformada de Fourier de $h(r)$, $H(q)$.

$$S(q) = 1 + nH(q) \quad (\text{eq. 6.63})$$

$$S(q) = 1 + \frac{\omega^{-2}}{\nu^2 + q^2} \quad (\text{eq. 6.64})$$

E a função de correlação é dada por:

$$c(r) = \frac{1}{4\pi n \omega^2} \frac{e^{-qr}}{r} \quad (\text{eq. 6.65})$$

$$q^2 = \nu^2 + \omega^{-2} \quad (\text{eq. 6.66})$$

Alguns sistemas têm um potencial que consiste em interações de esferas sólidas. Uma possível descrição destes sistemas pode ser feita através da aproximação de esfera média (*Mean Sphere Approximation* – MSA) [212-216].

Para esferas sólidas, uma relação de fechamento conhecida como forma ou potencial de Yukawa é dada:

$$\begin{cases} h(r) = -1, & r < D_{max} \\ c(r) = -\beta U(r), & r > D_{max} \end{cases} \quad (\text{eq. 6.67})$$

Essa modelagem foi proposta para soluções de macro íons em um meio dielétrico [212]. Porém, não é aplicado em sistemas não iônicos, possuindo pouca relevância para os sistemas do presente estudo.

Uma outra relação de fechamento é dada pelas equações (eq. 6.68) e (eq. 6.69) [216-218].

$$c(r) = [1 - e^{-\beta U(r)}]g(r) \quad (\text{eq. 6.68})$$

$$c(r) \equiv g(r) - \tau(r) \quad (\text{eq. 6.69})$$

Essa relação de fechamento é conhecida como aproximação de Percus-Yevick (P-Y).

A aproximação P-Y proporciona uma solução analítica à equação O-Z para uma interação de esferas sólidas:

$$\tau(r) = 1 + n \int^{r < D_{\max}} \tau(z) d^3z - n \int_{|r-z| > D_{\max}}^{z < D_{\max}} \tau(z) \tau(|r-z|) d^3z \quad (\text{eq. 6.70})$$

O modelo para uma interação de esfera duras (*Hard Sphere Model* – HSM) de polímeros de bloco em solução assume a forma descrita pelo conjunto das expressões (6.71-6.79) [212, 218-219]. Este modelo também é chamado de Kinning-Thomas (K-T) ou HSM-K-T [219].

$$\begin{cases} U(r) = \infty, & r < D_{\max} \\ U(r) = 0, & r > D_{\max} \end{cases} \quad (\text{eq. 6.71})$$

$$S(q)^{-1} = 1 - nC(q) \quad (\text{eq. 6.72})$$

$$C(q) = \int c(r) e^{iqr} dr \quad (\text{eq. 6.73})$$

$$c(x) = -\left(A + Bx + \frac{\alpha\eta}{2} x^3\right) \quad (\text{eq. 6.74})$$

$$x = r/D_{\max} < 1 \quad (\text{eq. 6.75})$$

$$A = \frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4} \quad (\text{eq. 6.76})$$

$$B = \frac{-6\eta\left(1+\frac{1}{2}\eta\right)^2}{(1-\eta)^4} \quad (\text{eq. 6.77})$$

$$\eta = \frac{1}{6}\pi n D_{\max}^3 \quad (\text{eq. 6.78})$$

$$q' = qD_{max} \quad (\text{eq. 6.79})$$

$$S(q)^{-1} = 1 + 24\eta \left\{ (A + 2B + 2A\eta)\Phi(q') + B \left[\frac{(2 + q'^2)\cos(q') - 2}{q'^4} \right] \right. \\ \left. + \frac{3}{2}A\eta \left[\frac{(q'^4 + 6q'^2 - 12)\cos(q') - 12q'\sin(q') + 12}{q'^6} \right] \right\} \\ (\text{eq. 6.80})$$

O fechamento de P-Y também gera uma solução à O-Z para um potencial de esferas sólidas com uma contribuição adicional de um potencial atrativo de curto alcance aproximado para um poço potencial quadrado. Este modelo é conhecido como esfera sólida aderente (*Sticky Hard Sphere Model* – SHSM) e foi aplicado a soluções coloidais incluindo a contribuição da polidispersividade de partículas [212, 220-224]. O fator de estrutura é apresentado de acordo com o conjunto de expressões (eq. 6.81 - eq. 6.93).

$$\begin{cases} U(r)/k_B T = \infty, & r < D_{max} \\ U(r)/k_B T = \ln\left(12\tau \frac{\sigma - D_{max}}{\sigma}\right), & D_{max} < r < \sigma \\ U(r)/k_B T = 0, & r > \sigma \end{cases} \quad (\text{eq. 6.81})$$

$$S(q)^{-1} = Q(q)Q(-q) \quad (\text{eq. 6.82})$$

$$Q(q) = 1 - 2\pi n \int q(r) e^{iqr} dr \quad (\text{eq. 6.83})$$

$$q(x) = A'x^2 + B'x + Y' \quad (\text{eq. 6.84})$$

$$x = r/\sigma < 1 \quad (\text{eq. 6.85})$$

$$A' = \frac{\frac{1}{2}(1+2\eta' - \mu)}{(1-\eta')^2} \quad (\text{eq. 6.86})$$

$$B' = \frac{\frac{1}{2}\sigma(-3\eta' + \mu)}{(1-\eta')^2} \quad (\text{eq. 6.87})$$

$$Y' = A'\sigma^2 - B'\sigma + \frac{\vartheta\sigma^2}{12} \quad (\text{eq. 6.88})$$

$$\mu = \vartheta\eta'(1 - \eta') \quad (\text{eq. 6.89})$$

$$\vartheta = \tau^{-1} \left[\frac{2+\eta'}{2(1-\eta')^2} - \vartheta \frac{\eta'^2}{1-\eta'} + \vartheta^2 \frac{\eta'}{12} \right] \quad (\text{eq. 6.90})$$

$$\eta' = \frac{1}{6} \pi n \sigma^3 \quad (\text{eq. 6.91})$$

$$S(q)^{-1} = \{1 - \eta' [YI_0(q\sigma) + BI_1(q\sigma) + AI_2(q\sigma)]\}^2 + \{12\eta' [YJ_0(q\sigma) + BJ_1(q\sigma) + AJ_2(q\sigma)]\}^2 \quad (\text{eq. 6.92})$$

$$\begin{cases} I_n(q\sigma) = \int_0^1 x^n \cos(q\sigma x) dx \\ J_n(q\sigma) = \int_0^1 x^n \sin(q\sigma x) dx \end{cases} \quad (\text{eq. 6.93})$$

Outra relação de fechamento para O-Z, chamada de *Hypernetted Chain* (HNC) [6.8, 225], é utilizada para descrever sistemas com cargas iônicas. HNC é descrita como:

$$\ln(g(r)) + \beta U(r) = h(r) - c(r) \quad (\text{eq. 6.94})$$

A aproximação de fase aleatória (*Random Phase Approximation* – RPA) [212], associada à teoria de perturbação aplicada à SAFT [226], considera uma pequena perturbação no potencial $\delta U(r)$, e a variação na densidade assume a forma:

$$\delta n(q) = -\beta n \delta U(q) S(q) \quad (\text{eq. 6.95})$$

A equação (6.95) gera uma expressão que indica a propagação da perturbação $\delta U(r)$ através da função de correlação $h(r)$ (eq. 6.96) e sua solução na equação O-Z leva ao fator de estrutura (eq. 6.97).

$$\delta n(q) = -\beta n \delta U(q) - \beta n^2 \int h(r - r') \delta U(r') dr' \quad (\text{eq. 6.96})$$

$$S(q) = \frac{S_0(q)}{1 - n S_0(q) \beta U(q)} \quad (\text{eq. 6.97})$$

Onde $S_0(q)$ é o fator de estrutura sem a perturbação do potencial.

A descrição generalizada da intensidade do espalhamento de SAXS de um sistema que contém contribuições de diferentes moléculas, com polidispersividade significativa e interações entre os componentes, *i.e.* sistemas não diluídos, é dada pela expressão (eq. 6.98) [210].

$$I(q) = S(q) \int n(\Delta\rho(r))^2 V(r)^2 F(r) dr \quad (\text{eq. 6.98})$$

O espalhamento é, portanto, uma função do fator de estrutura $S(q)$ do sistema e contribuições relacionadas à características das fontes espalhadoras (expressão da integral em (eq. 6.98)). Estas características são dadas pelo fator da forma $F(r)$, pela função de distribuição de volumes $V(r)$ que representam a polidispersividade das partículas, e o contraste da densidade eletrônica das macromoléculas espalhadoras com o meio $\Delta\rho(r)$.

Desta maneira, o perfil de SAXS de um sistema concentrado adquire uma grande complexidade. Apesar disso, este perfil possui a capacidade de elucidar o comportamento morfológico e estrutural de macromoléculas e sistemas ordenados ou desordenados (parcialmente ou completamente) em solução, assim como suas interações intermoleculares.

6.2. ASPECTOS EXPERIMENTAIS E TRATAMENTO DE DADOS

6.2.1. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade Federal de São Paulo (IF-USP), sob supervisão da Profa. Dra. Marcia C. A. Fantini e colaboração do Prof. Dr. Diomar da Rocha Bittencourt.

Foi utilizado o equipamento NanoSTAR SAXS SYSTEM (BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS) ilustrado na FIGURA 6.9, para obtenção dos dados de SAXS. Esse equipamento possui como fonte de raios X um tubo selado de cobre (Cu) tipo paralelo (*parallel beam source system* – PBS) com radiação K_{α} com $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, de 1.5KW e fluxo na amostra de $0.3 \times 10^7 \text{ cps/mm}^2$. O equipamento também dispõe de uma placa de imagem para realizar medidas em ângulos altos (*Wide Angle X-Ray Scattering* – WAXS). A distância do detector à amostra utilizada foi entre 640mm – 650mm, proporcionando uma faixa de análise de baixos ângulos q de $0.013 - 0.33 \text{ \AA}^{-1}$. A temperatura e a umidade da sala de testes onde foi operado o NanoSTAR foram mantidas respectivamente a 23°C e 60%. Os experimentos foram realizados com aplicação de um potencial 40 kV e corrente de 30 mA na fonte geradora de raios X.

A colimação foi realizada por um conjunto de espelhos Göbel que seleciona o comprimento de onda e retira a maior parte da radiação K_{β} de fundo. O tubo de raios X é formado por um tubo cerâmico de difração desenhado para operação em colimação foco ponto (*pinhole*). O alinhamento é realizado por 3 fendas (*pinholes*) com espaçamento de 92.5 mm e 485 mm (diâmetros 750 μm , 400 μm e 1000 μm respectivamente). Antes do detector, foi utilizado um *beamstop* de diâmetro $\varnothing = 3.15 \text{ mm}$. O sistema foi equipado com um detector de fótons a gás xenônio bi-dimensional multifilar HISTAR™ *Area Detector* de diâmetro $\varnothing = 11.5 \text{ cm}$ (BRUKER ADVANCED X-RAY SOLUTIONS). As amostras foram montadas em um suporte sobre um motor de deslocamento bidimensional cartesiano para posicionamento preciso das amostras, controlado pelo programa do equipamento [6.23]. A câmara de amostra foi selada e operada a vácuo.



FIGURA 6.9. Foto ilustrativa do equipamento NanoSTAR SAXS SYSTEM utilizado neste estudo.

Medidas iniciais foram realizadas em capilares de vidro Lindemann, composto por óxido berilo e borato de lítio, com diâmetro interno $\varnothing = 2$ mm selados em apenas uma extremidade (Glaskapillaren MARK-RÖHRCHEN FÜR RÖNTGENOGRAPHISCHE com comprimento $l = 80$ mm). Para as medidas dos sistemas de copolímeros diluídos em água, depois de introduzida a solução de estudo nos capilares de vidro, estes foram selados à chama. Em seguida os capilares foram recobertos na extremidade recém selada com uma camada de massa de modelar negra (composta de amido modificado, óleo mineral, tetraborato de sódio, água, negro de fumo e aditivos) e adesivo base cianoacrilato de cura rápida. Estes capilares de vidro foram utilizados somente nas medidas iniciais. Entretanto, devido a sua extrema fragilidade, foram posteriormente substituídos por capilares de quartzo.

As medidas dos sistemas de copolímeros poliéter glicóis em solução solvente a diferentes concentrações foram realizadas em capilares de quartzo de diâmetro interno de $\varnothing = 2$ mm também com uma das extremidades seladas (Quarzkapillaren MARK-RÖHRCHEN FÜR RÖNTGENOGRAPHISCHE com comprimento $l = 80$ mm) que apresentam resistência mecânica superior. Desta maneira, estes capilares de quartzo foram mais adequados para introdução de soluções de alta viscosidade e eficiente selagem. A selagem destes capilares foi feita sem chama. Uma quantidade de massa de modelar negra foi introduzida na extremidade do capilar e em seguida mergulhada no adesivo cianoacrilato para criação de uma espessa camada de vedação. Adicionalmente, uma fina camada de resina fenólica (esmalte de unhas feminino) foi pincelada para finalizar a vedação. Este sistema se demonstrou altamente eficiente levando à ausência de perdas de capilares ou vazamentos na câmara de amostras à vácuo do NanoSTAR.

As paredes do capilar de aproximadamente 0.01 – 0.02 mm geraram, na prática, uma seção interna para espalhamento com diâmetro de aproximadamente 1.7 mm, adequado para um feixe com foco ponto na ordem de 1 mm de diâmetro, de acordo com a representação na FIGURA 6.10.

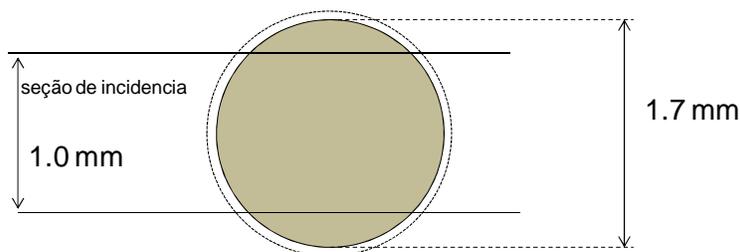


FIGURA 6.10. Descrição da região interna do capilar de quartzo utilizado nesse estudo.

Para medidas realizadas à temperatura ambiente, os capilares foram montados verticalmente em um suporte acrílico para posicionamento cartesiano XY na câmara de amostras do equipamento (FIGURAS 6.11 e 6.12).

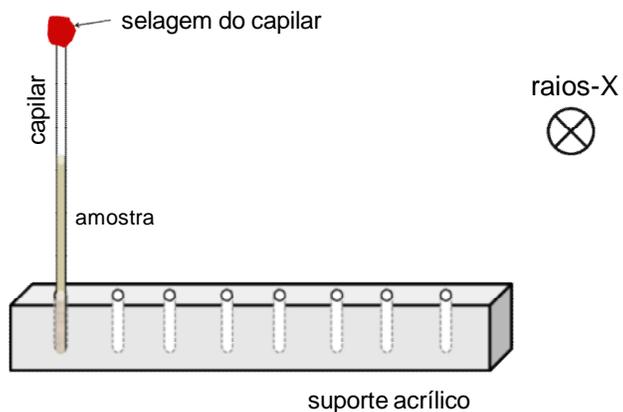


FIGURA 6.11. Representação esquemática do suporte acrílico de capilares para experimentos de SAXS no NanoSTART do IF-USP.

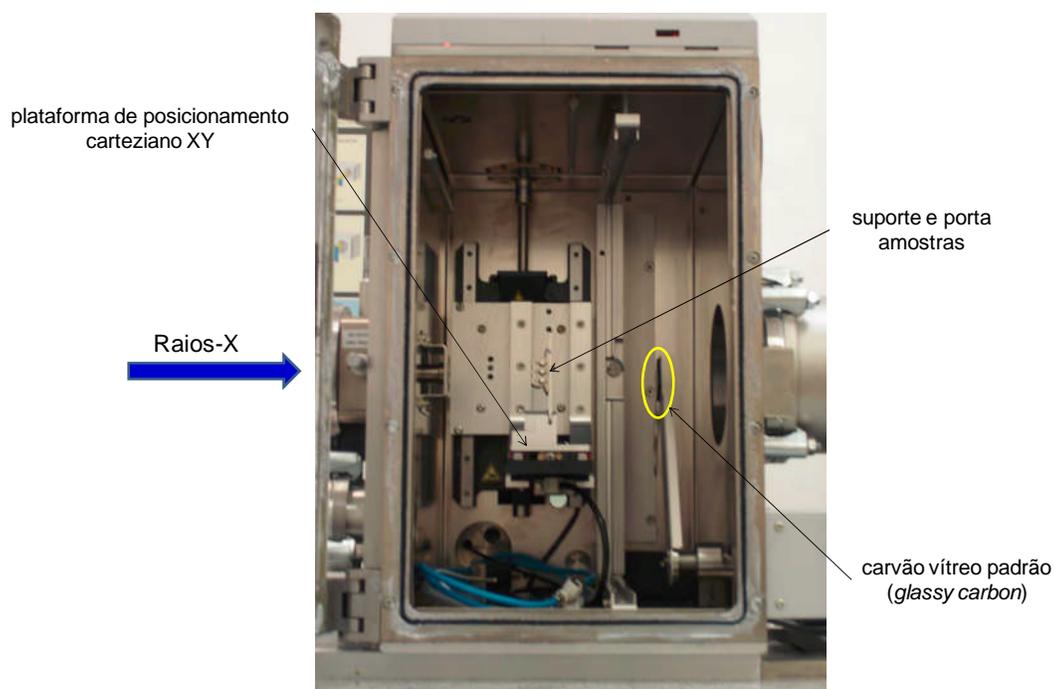


FIGURA 6.12. Câmara de amostras do equipamento NanoSTAR com o posicionamento do carvão vítreo e porta amostras (capilares) (M. C. A. Fantini, com permissão).

Experimentos de SAXS foram realizados em função da temperatura. Os capilares foram montados em uma placa metálica termostática de aço inox com fixações de bronze, com capacidade de acomodar 3 capilares, equipada com um controle de temperatura tipo Peltier de alta precisão (0.01°C) e água deionizada como fluido térmico. Para incrementar a condutividade térmica e equalizar o controle de temperatura para o volume líquido dos capilares, estes foram recobertos com uma pasta térmica à base de silicone, mantendo apenas uma fração do capilar de quartzo livre para incidência dos raios X [228]. Este aparato é demonstrado na FIGURA 6.13. A cada temperatura determinada, os capilares permaneceram por aproximadamente 15 minutos para estabilização da temperatura no porta amostras.

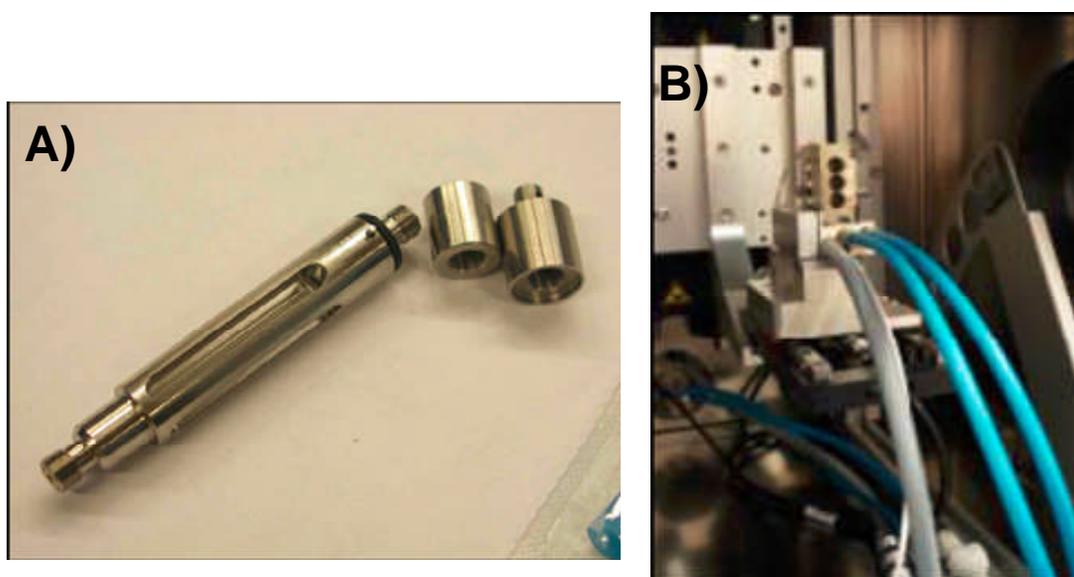


FIGURA 6.13. A) Porta amostras metálico de capilares. B) Suporte metálico de capilares e sistema Peltier de fluxo para controle de temperatura instalado na câmara de amostras utilizada nos experimentos de SAXS no NanoSTAR do IF-USP (M. C. A. Fantini, com permissão).

Para as análises de SAXS, os polímeros produzidos em escala industrial DIOL e TRIOL foram utilizados sem nenhuma purificação adicional. As amostras foram preparadas com adição dos copolímeros poliéter glicóis à água deionizada Millipore™ e às soluções solventes 25DB e 50IPA descritas no Capítulo 2 deste estudo (preparadas com água Millipore™). A quantidade dos copolímeros foi medida em massa em balança analítica (METTLER AE200). Estas soluções foram agitadas manualmente até homogeneização completa e posteriormente injetadas nos capilares com agulhas e seringas dedicadas para cada amostra.

6.2.2. TRATAMENTO DE DADOS

Os dados de SAXS foram analisados utilizando os programas DATASQUEEZE v.2.2.8, SAXS Offline Software (Bruker AXS) e o pacote ATSAS v.2.3. A manipulação de dados numéricos e a construção de gráficos cartesianos foi realizada com os programas MICROCAL ORIGIN™ v.8 e MICROSOFT OFFICE EXCEL™ 2007.

O programa DATASQUEEZE consiste em uma interface gráfica que permite o tratamento de dados brutos de detectores bidimensionais de espalhamentos de raios X, assim como a análise dos perfis de espalhamento [229]. SAXS Offline Software é o sistema de análise e integração de dados de SAXS da BRUKER AXS para análise de transmissão, normalização e subtração das intensidades de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar [230]. O pacote ATSAS é composto de diversas ferramentas para avaliação e interpretação de dados de espalhamento de macromoléculas, incluindo fatores de forma e função de distribuição de distâncias $p(r)$ [231-236].

O espalhamento de SAXS de uma amostra captada pelo detector de fótons produz uma imagem bidimensional da intensidade do espalhamento, equivalente ao espaço recíproco da estrutura do material da amostra. Uma imagem do perfil de espalhamento de um sistema isotrópico, tal qual foram as soluções objetos deste estudo, é demonstrada na FIGURA 6.14.

O primeiro passo para análise dos dados consistiu em integrar radialmente o vetor \vec{q} ($\int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} dq$) a intensidade (ou contagem de fótons analisa pelo pixels da imagem do detector) espalhada para obtenção do perfil contínuo unidimensional do espalhamento. Tal integração gerou uma série de dados de intensidade em unidades arbitrárias em função do ângulo de espalhamento $2\theta(^{\circ})$ ou $q(\text{\AA}^{-1})$. Este procedimento foi realizado com os programas DATASQUEEZE e SAXS Offline.

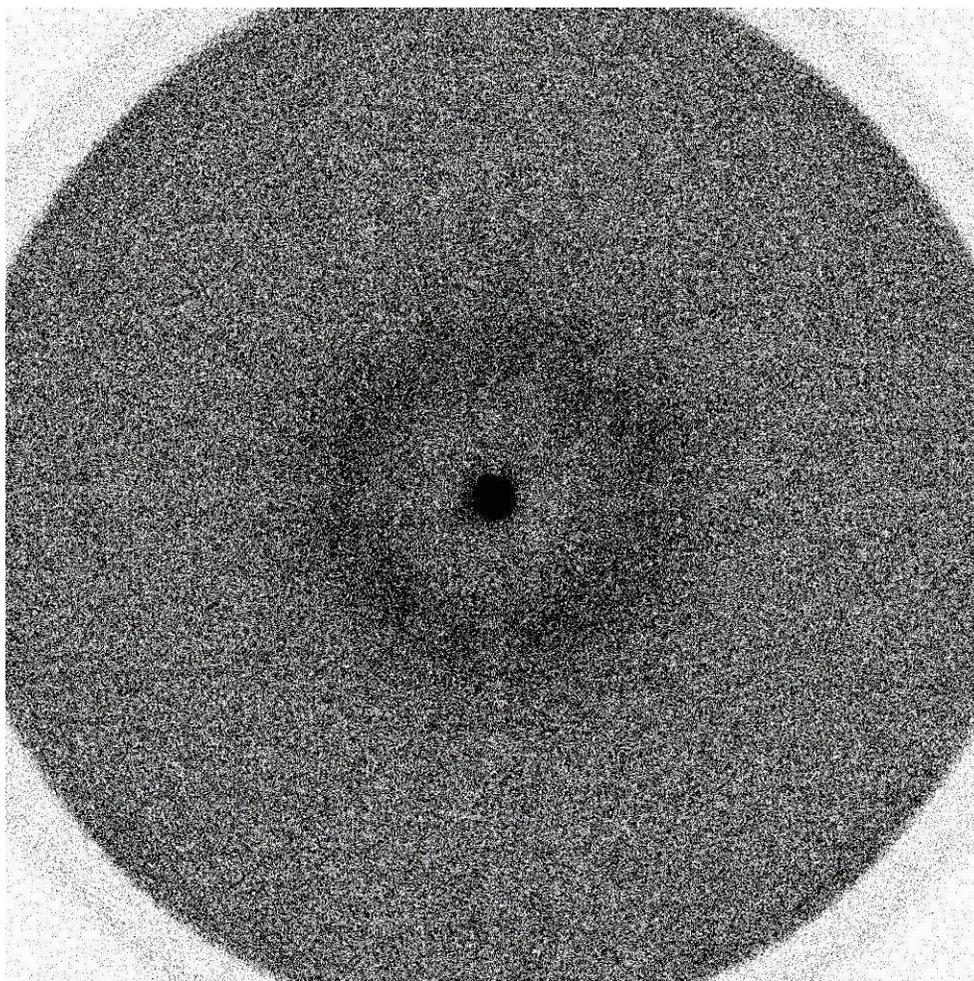


FIGURA 6.14. Exemplo de imagem de SAXS bruta (detector bidimensional) obtida no equipamento NanoSTAR para amostra uma solução isotrópica de 35% em massa do polímero TRIOL na solução 25DB, com uma exposição de 14400 segundos em escala branco e preto.

Nota: A coloração preta mais escura representa maior contagem de fótons.

As curvas de SAXS foram analisadas em escala relativa [237], *i.e.* de forma comparativa entre as amostras de polímeros em soluções. Em escala relativa, a dependência da intensidade de espalhamento com o módulo do vetor do espaço recíproco, \vec{q} , permite obter parâmetros estruturais relevantes, *e.g.* o raio de giro de nanopartículas em solução diluída mediante a aplicação da lei de Guinier, e a avaliação de aspectos relativos a conformação morfológica das macromoléculas em solução. A precisão destas análises foi refinada com a eliminação dos espalhamentos de fundo de ruído, parasitas e espalhamentos provenientes de objetos que não são alvo da análise, *e.g.* o recipiente da amostra (capilar de quartzo).

Desta maneira, a análise dos dados foi realizada efetuando-se a medida e a subtração de espalhamentos que não são objetos de estudo, de acordo com a representação esquemática ilustrada na FIGURA 6.15. As curvas de SAXS foram corrigidas pela transmissão relativa de acordo com a equação (eq. 6.99), normalizadas pelo tempo de contagem e realizada a subtração do espalhamento de fundo.

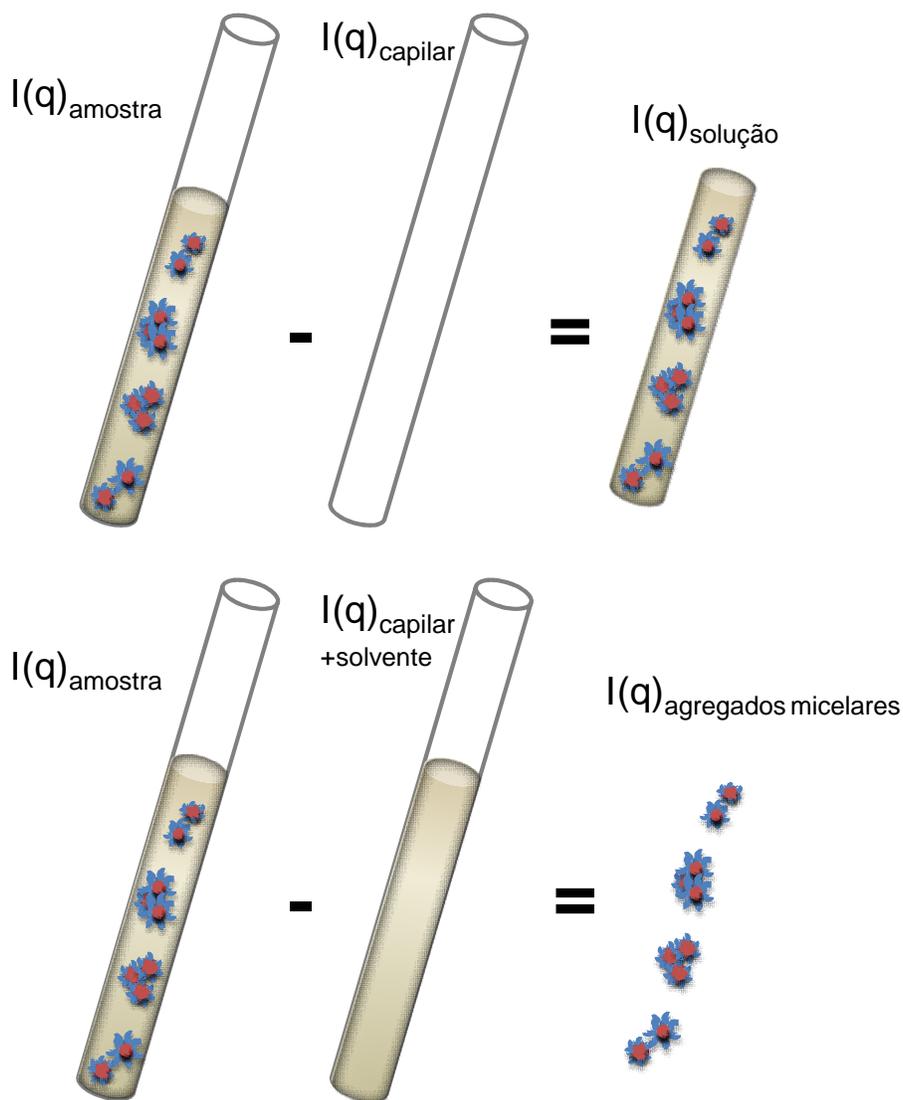


FIGURA 6.15. Ilustração esquemática da análise de dados de SAXS em escala relativa, com um capilar contendo uma solução de copolímeros de bloco anfífilicos.

Neste presente estudo, tanto o capilar vazio quanto o capilar contendo a solução solvente pura, foram considerados como espalhamento de fundo (*background*) para subtração no tratamento das curvas de SAXS.

Foram realizadas medidas do feixe de raios X (sem a presença de amostra), denominado feixe direto (fd), para determinar seu perfil de espalhamento devido a interferências parasíticas do equipamento como as fendas, desvio de colimação do feixe, ou *beamstop*. Esta medida do feixe direto buscou permitir uma potencial análise em escala absoluta.

Adicionalmente foram também realizadas medidas de espalhamento de uma amostra padrão de carvão vítreo (*glassy carbon* - GC) com 1 mm de espessura e com sua curva de seção de choque diferencial por unidade de volume conhecida [237]. Cada amostra analisada foi submetida a incidência do feixe direto juntamente com o carvão vítreo posicionado em linha com a amostra de acordo com a FIGURA 6.12 [238]. Este procedimento foi utilizado na avaliação da transmissão das amostras.

A transmissão das amostras t_x foi calculada de acordo com a equação (eq. 6.99) [227]:

$$t_x = \frac{I_{X+GC} - t_{GC} \cdot I_X}{I_{GC} - t_{GC} \cdot I_0} \quad (\text{eq. 6.99})$$

Onde t_{GC} é a transmissão do carvão vítreo padrão utilizado e é conhecida em escala absoluta [237], I_{GC} é a intensidade do espalhamento do feixe direto (fd) pelo carvão vítreo (GC), I_0 é a intensidade do feixe direto e I_{X+GC} é a intensidade do espalhamento da amostra com o carvão vítreo.

O perfil do espalhamento corrigido, $I_c(q)$, para análise em escala relativa é dado por:

$$I_c(q) = \frac{I_{amostra}(q)}{t_x} - I_{background}(q) \quad (\text{eq. 6.100})$$

As análises dos dados de SAXS foram realizadas com base no perfil de espalhamento da intensidade corrigida e normalizada pelo tempo de contagem da aquisição do espalhamento.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. INVESTIGAÇÃO DO ESPALHAMENTO DOS COPOLÍMEROS EM DISTINTAS SOLUÇÕES SOLVENTES

Os resultados preliminares de SAXS para copolímeros poliéter glicóis DIOL e TRIOL foram obtidos em solução de água deionizada em concentração de 1% m/m de polímero. Os resultados do espalhamento em escala relativa normalizadas pela transmissão e subtraídas do *background* capilar para estas soluções de polímero e para água são apresentados na FIGURA 6.16.

Observa-se que estas soluções com concentrações de 1% dos poliéter glicóis não geraram espalhamento com intensidade suficiente para um análise estrutural dos fatores de forma e distribuição de distâncias nestes sistemas. As curvas de espalhamento das soluções com os polímeros e a curva de espalhamento da água deionizada foram praticamente idênticas. O tempo de exposição utilizado foi de 18000 segundos. Estes dados, obtidos sob estas condições de energia e tempo de exposição, evidenciam que não houve espalhamento significativo detectado pelas soluções aquosas dos distintos polímeros nos experimentos de SAXS.

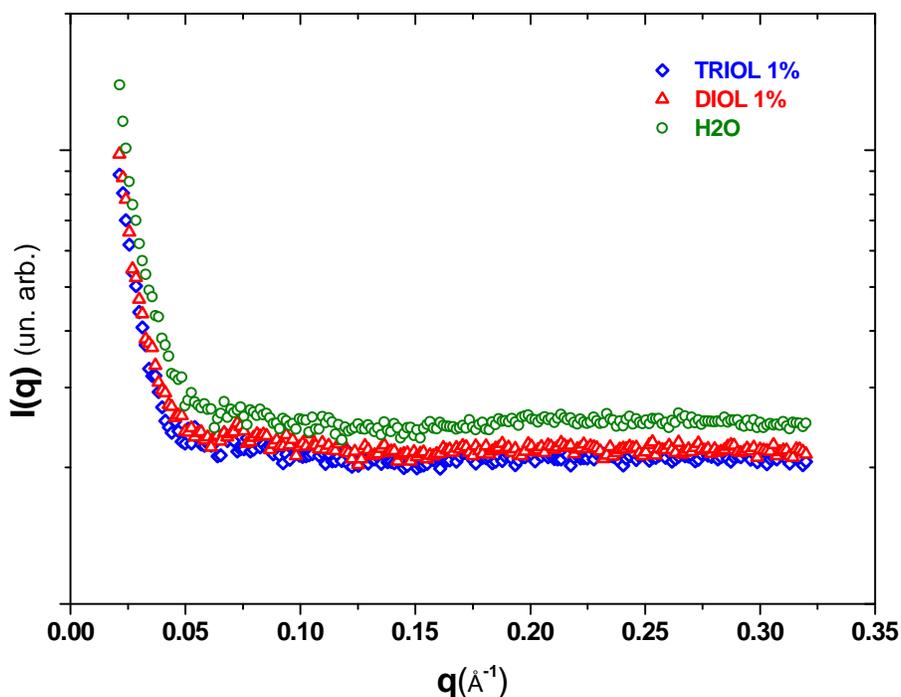


FIGURA 6.16. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros DIOL e TRIOL em concentração de 1% m/m em água analisadas em capilares de vidro e da água desmineralizada utilizada como sistema solvente.

O contraste eletrônico (diferença de densidade eletrônica) dos poliéter glicóis em água é baixo [57, 89, 239-240] em temperaturas próximas de 20°C (TABELA 6.1). O espalhamento significativamente baixo, praticamente ausente, nessas soluções aquosas com concentração de 1%, pode ser explicado pela falta de um contraste ideal para gerar diferenças de espalhamento que permitam e evidenciem a formação de estruturas e fatores de forma. Estes dados são corroborados por estudos com soluções aquosas de copolímeros de bloco poliéter glicóis [57, 88-90, 239, 241-249]. Entretanto, na maior parte deste estudos, os copolímeros de bloco possuíam estruturas químicas lineares (copolímeros de funcionalidade 1 ou 2), com monômeros como óxido de butileno e com uma porcentagem significativamente maior de óxido de etileno. Além disso, em diversos estudos, uma fonte de raios X síncrotron foi utilizada devido a sua alta intensidade. Assim mesmo, há relatos de

obtenção de espalhamento suficiente para a determinação de fator de forma com solução de um copolímero de funcionalidade 2 e 40% de óxido de etileno em sua estrutura química [239].

Devido à limitada solubilidade dos poliéter glicóis DIOL e TRIOL deste estudo em água em temperatura ambiente e entre aproximadamente 20°C e 30°C, soluções verdadeiras em água deste material em maiores concentrações de polímeros não podem ser obtidas o que não permitiu a exploração de seu comportamento em SAXS.

Apenas a partir de concentrações de 5% m/m dos poliéter glicóis de alta fração de PEO (acima de 40%) em água é que a intensidade do espalhamento deixa de ser um fator limitante para sua análise [239; 250]. Nesta concentração os poliéter glicóis DIOL e TRIOL não formam soluções estáveis a temperaturas acima de 15°C.

TABELA 6.1. Densidades eletrônicas ρ (e/nm³) estimadas da água e dos blocos de PEO e PPO dos copolímeros poliéter glicóis [251-252].

Grupo químico	ρ (e/nm ³)		
	@ 20°C	@ 40°C	@ 60°C
H2O	334	332	319
PEO	394	387	379
PPO	334	333	330

A densidade eletrônica da unidade monomérica PEO apresenta um contraste com a água significativamente maior que a unidade monomérica PPO. Isso torna o contraste dos copolímeros poliéter glicóis deste estudo, DIOL e TRIOL, menor em relação à água devido à sua alta porcentagem de PPO na molécula. Tais dados corroboram o baixo espalhamento obtido no SAXS para as soluções aquosas dos polímeros, como demonstrados na FIGURA 6.16. O contraste de densidade eletrônica do bloco de PPO aumenta com a temperatura em relação à água, entretanto a solução já não é estável em temperaturas próximas de 30°C.

Em estudos de SAXS, um solvente adequado tem que ser escolhido para alcançar um contraste ideal para obtenção de uma intensidade significativa de espalhamento. No caso de espalhamento por nêutrons a baixos ângulos (*Small Angle Neutron Scattering* – SANS), a deuteração da água muitas vezes soluciona esta dificuldade. Modelos micelares desenvolvidos com espalhamentos de SANS são tipicamente baseados em esferas rígidas, sem levar em conta a heterogeneidade do núcleo-corona [250-251]. Entretanto, SAXS é uma técnica mais eficiente para analisar estruturas de agregados moleculares com morfologias heterogêneas como núcleos e coronas compostos por distintos blocos do anfifílico e suas conformações em solução [57, 89, 243, 251].

Desta forma, foram realizadas avaliações de SAXS em soluções solventes que proporcionam maior solubilidade para os polímeros DIOL e TRIOL, *i.e.* soluções solventes onde os poliéter glicóis apresentam “ponto de névoa” em temperaturas mais elevadas ou que não apresentam o fenômeno de “ponto de névoa” (Capítulo 2). Soluções com altas concentrações dos poliéter glicóis foram obtidas com o intuito de intensificar o espalhamento provocado pelos copolímeros.

As curvas de SAXS geradas nestas condições de alta concentração com as soluções solventes utilizadas não puderam gerar diretamente dados sob o fator de forma dos poliéter glicóis nas soluções devido a interação entre as moléculas e interação também entre os agregados micelares. Assim, houve a necessidade de considerar um sistema com contribuição do fator de estrutura para interpretar e os dados de espalhamento.

As FIGURAS 6.17A e 6.17B mostram as curvas de SAXS obtidas para sistemas de distintas concentrações dos poliéter glicóis em solução 50/50 m/m de isopropanol e água (50IPA) após a normalização e a subtração da curva de espalhamento do capilar de quartzo considerado como *background*. Estes resultados foram obtidos em temperatura ambiente (23°C) e a distância da amostra ao detector foi de 649mm. Para medidas do polímero DIOL em distintas concentrações em 50IPA, o tempo de exposição foi de 10000 segundos, enquanto que para o TRIOL foi de 14400 segundos. As medidas de espalhamento da solução solvente 50IPA foram realizadas com exposição de 14400.

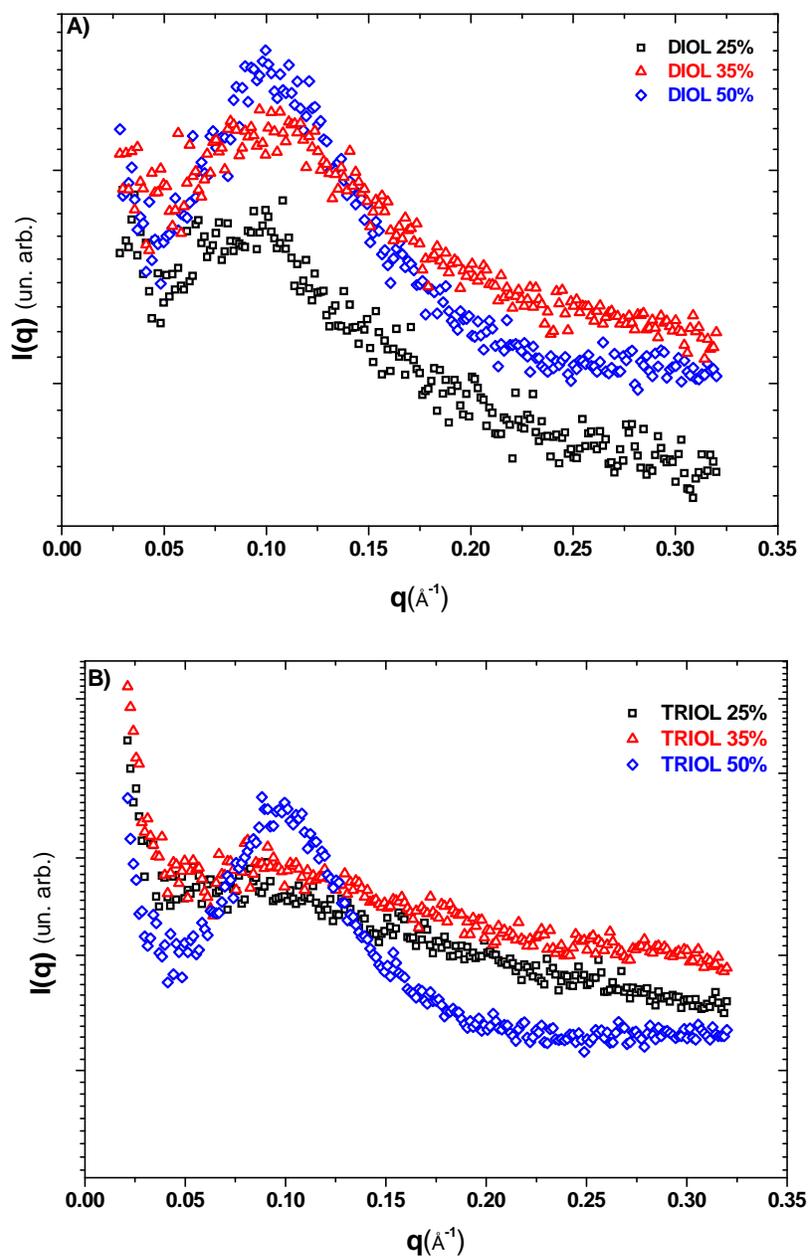


FIGURA 6.17. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 50IPA com subtração do capilar considerado como *background*: A) Poliéter glicol DIOL em diferentes concentrações; B) Poliéter glicol TRIOL em diferentes concentrações.

A FIGURA 6.18 apresenta o comparativo direto entre as curvas de SAXS para ambos poliéter glicóis na solução 50IPA.

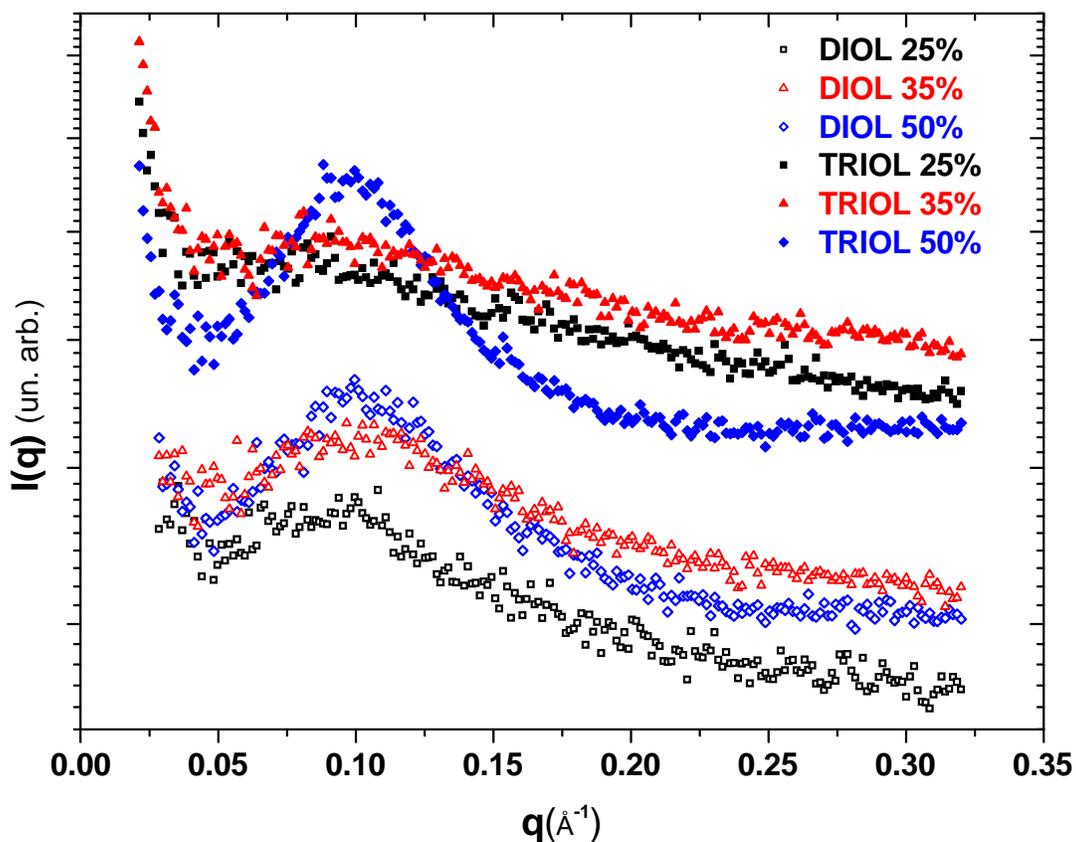


FIGURA 6.18. Curvas de SAXS para os sistemas do poliéter glicóis em solução 50IPA (capilar como *background*).

A possível presença de moléculas do solvente, seja de água ou isopropanol (compostos com distintas características e estruturas químicas) dentro de micelas ou agregados de moléculas dos poliéter glicóis foi considerada para a escolha do capilar como *background* adequado para subtração nestas análises preliminares mostradas nas FIGURAS 6.17 e 6.18. Entretanto, a análise do espalhamento de raios X a baixos ângulos permitiu uma nova avaliação, considerando o sistema solvente como *background*.

O espalhamento a baixos ângulos obtidos nestas curvas de SAXS evidenciou variações na densidade eletrônica na solução dos poliéter glicóis com o meio solvente. Estas variações puderam ser geradas em diversas regiões da interação dos polímeros com as moléculas de água e/ou de IPA. A presença das moléculas de água ou IPA próximas, dentro ou nas superfícies dos agregados micelares (regiões das estruturas organizadas dos polímeros em solução) geraram diferenças de densidade eletrônica, independentemente de estas moléculas formarem o meio solvente.

Tal efeito é representado esquematicamente no diagrama da FIGURA 6.19. O diagrama ilustra a representatividade da mudança de interação entre os copolímeros e o meio solvente aquoso com compostos polares (25DB ou 50IPA) e baixa presença de moléculas de água. O núcleo micelar é representado com uma composição de cadeias PPO e com moléculas do composto polar que é um solvente para esta cadeia interagindo com o núcleo. A coroa é representada pela cadeia PEO que contém moléculas de todos compostos da solução solvente, interagindo com a cadeia polimérica.

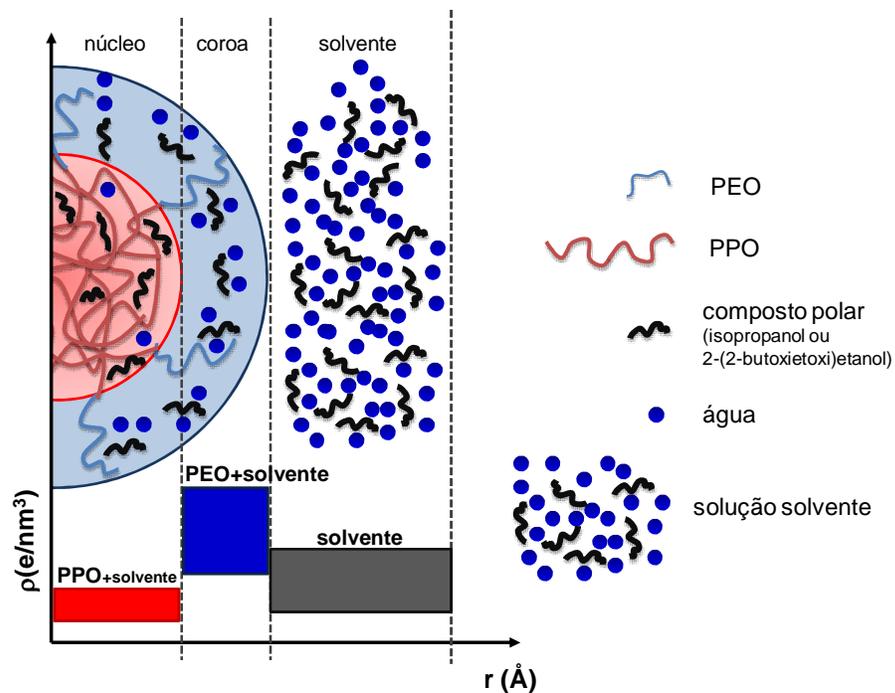


FIGURA 6.19. Modelo de variação de densidade eletrônica para um sistema micelar tipo núcleo-coroa.

A FIGURA 6.20 apresenta o espalhamento da solução 50IPA subtraída do espalhamento do capilar. A própria interação da água com isopropanol gerou um contraste significativo.

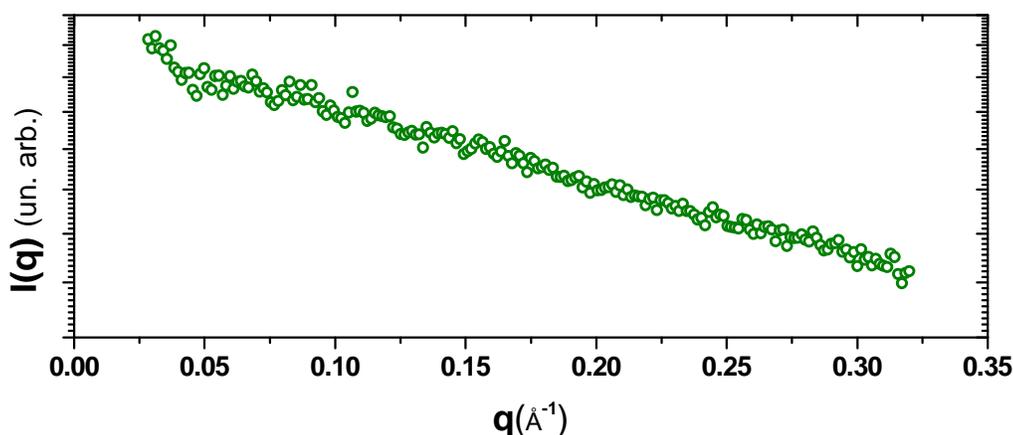


FIGURA 6.20. Curva de SAXS para a solução solvente 50IPA corrigida com subtração do capilar considerado como *background*.

Desta forma, a utilização do espalhamento do solvente 50IPA como *background* mostrou-se interessante para subtração das curvas de SAXS das amostras com poliéter glicóis sem perda de informação, melhorando a análise do contraste gerado pela interação com os poliéter glicóis [251].

As FIGURAS 6.21A, 6.21B e 6.21C apresentam as curvas de SAXS corrigidas para 50IPA como *background*. Nestes perfis de espalhamento, assim como os apresentados pelos sistemas nas FIGURAS 6.17A, 6.17B e 6.18, destaca-se o desenvolvimento de um pico largo de máximo em $q \sim 0.10 \text{ \AA}^{-1}$. A evolução da formação deste pico ocorre com o aumento da concentração dos poliéter glicóis, tanto para o DIOL quanto para o TRIOL. Entretanto, para o poliéter glicol DIOL já foi possível identificar uma inflexão na solução com concentração de 25%. Já para o TRIOL não foi possível observar este efeito em concentrações menores que 50%. Este dado sugere que o aparecimento deste pico pode estar relacionado com a concentração molar e a razão molar entre polímero:água ou polímero:álcool (TABELA 6.2). O máximo de espalhamento foi mais evidente na concentração testada de 50% m/m para ambos os copolímeros em solução, como destacam as FIGURAS 6.21A, 6.22 e 6.23.

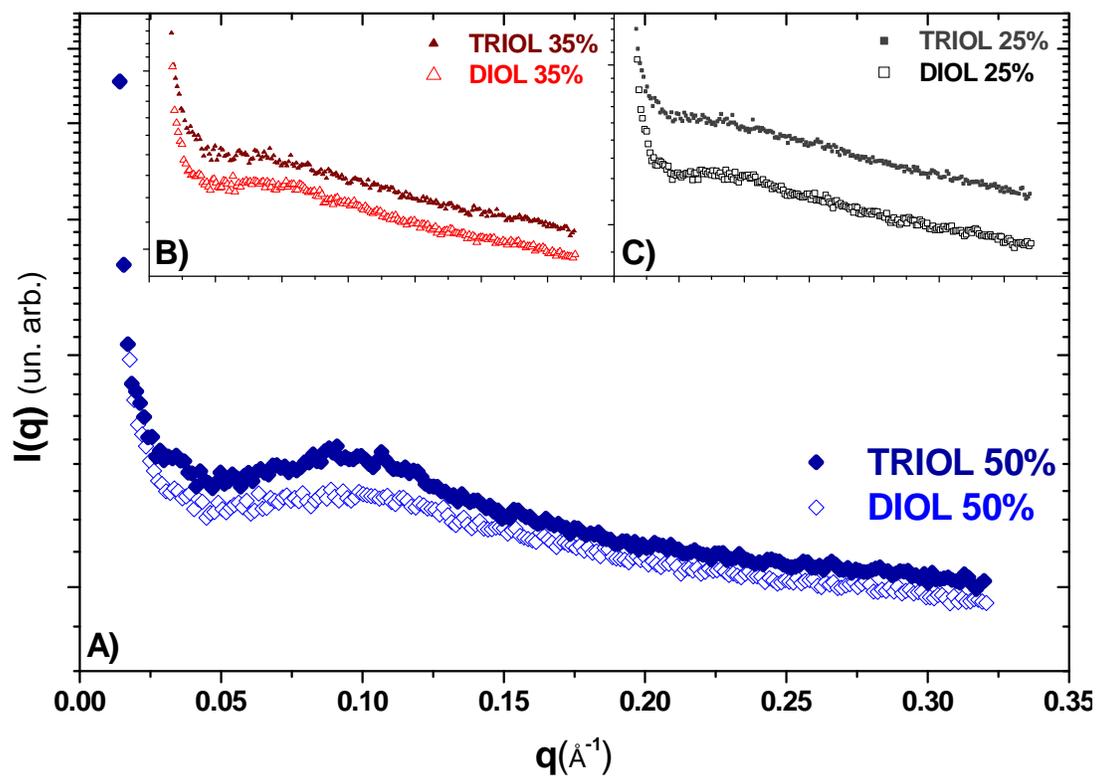


FIGURA 6.21. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 50IPA com subtração do solvente 50IPA (capilar+solvente) como *background*.

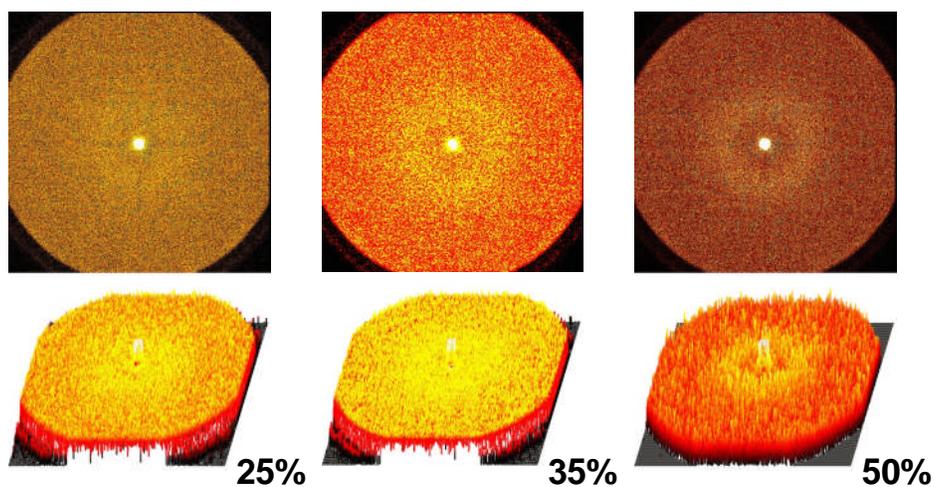


FIGURA 6.22. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero DIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 50IPA. Tempo de exposição: 10000 segundos.

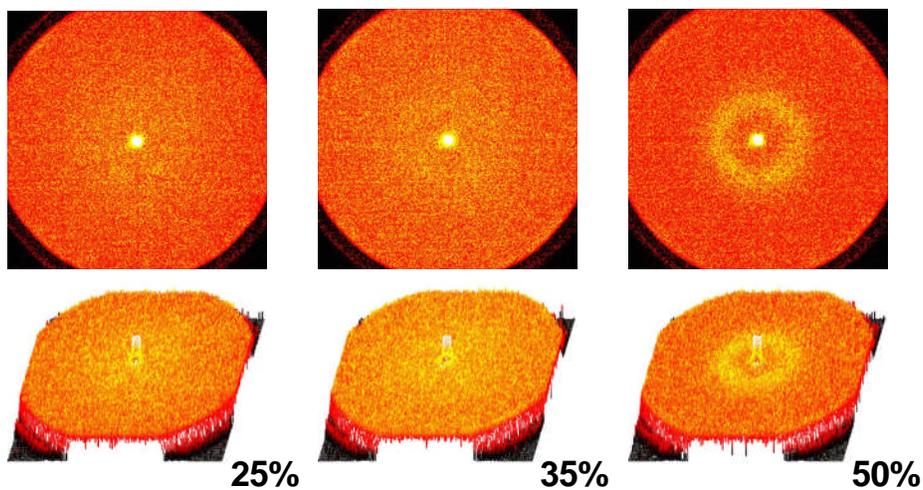


FIGURA 6.23. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero TRIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 50IPA. Tempo de exposição: 14400 segundos.

A formação de um pico largo e de maior intensidade em concentrações mais elevadas de polímero em solução 50IPA foi resultado da agregação das micelas no sistema [256].

As concentrações molares e a razão molar polímero:água e polímero:IPA, apresentadas na TABELA 6.2 demonstram que o início do surgimento do pico de espalhamento ocorreu em concentrações molares de polímero em solução e razões molares de água:polímero similares para os dois poliéter glicóis. Tal efeito se tornou evidente em aproximadamente 0.13-0.15 mol/L de polímero e razão água:polímero entre 110-120. Estudos de copolímeros com composições químicas similares ao DIOL e TRIOL, *e.g.* com alta proporção de bloco de PPO, em soluções compostas por álcoois, são escassos. Entretanto, a avaliação do comportamento em solução em função das molares entre polímero:solvente são também descritas para sistemas aquosos [241, 251, 253-254]. É interessante notar que, apesar da alta concentração do polímero em massa nas soluções, a razão molar deste em relação à água e ao IPA foi sempre menor.

TABELA 6.2. Concentrações molares e a razão molar polímero:água e polímero:IPA nas soluções estudadas [255].

Polímero	DIOL	TRIOL	DIOL	TRIOL	DIOL	TRIOL
% de polímero (m/m)	25.0	25.0	35.0	35.0	50.0	50.0
concentração molar polímero (mol/L)	0.11	0.07	0.15	0.09	0.22	0.13
concentração molar H ₂ O (mol/L)	20.83	20.83	18.06	18.06	13.89	13.89
concentração molar IPA (mol/L)	4.91	4.91	4.26	4.26	3.28	3.28
razão molar H ₂ O:polímero	189.39	320.51	117.24	200.62	63.42	106.85
razão molar IPA:polímero	44.66	75.58	27.65	47.31	14.95	25.19

Com o objetivo de obter mais informações sobre o comportamento micelar e morfologias em solução dos poliéter glicóis, foi analisado o espalhamento dos copolímeros na solução composta por 25% m/m de 2-(2-butoxi)etanol em água (25DB). Esta composição solvente (descrita no Capítulo 2) foi a principal solução utilizada para caracterização do “ponto de névoa” dos produtos e, desta maneira, também se tornou de grande importância para o estudo de SAXS.

As curvas de SAXS para os sistemas em solução 25DB em concentrações de 25, 35 e 50% dos poliéter glicóis (FIGURAS 6.24 a 6.30) apresentaram um perfil interessante similar ao sistema em solvente 50IPA, indicando agregação no sistema.

Estes experimentos de SAXS em sistema solvente 25DB foram realizados nas mesmas condições descritas para os sistema 50IPA, em temperatura ambiente de 23°C, com tempo de exposição de 10000 segundos e 144000 segundos para os polímeros DIOL e TRIOL respectivamente. As medidas de espalhamento da solução solvente 25DB foram realizadas com exposição de 14400 segundos.

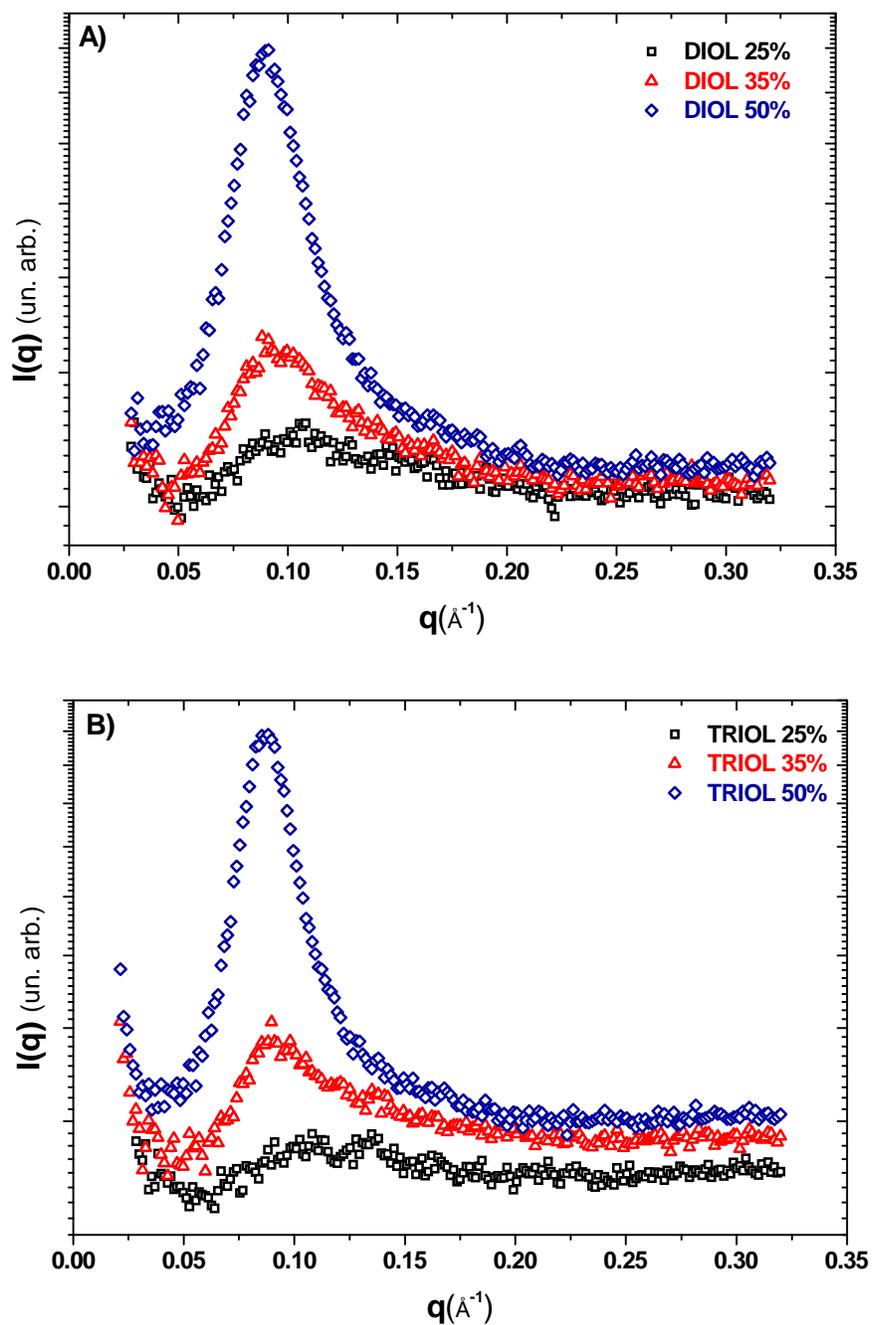


FIGURA 6.24. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 25DB com subtração do capilar considerado como *background*: A) Poliéter glicol DIOL em diferentes concentrações em solução 25DB; B) Poliéter glicol TRIOL em diferentes concentrações em solução 25DB.

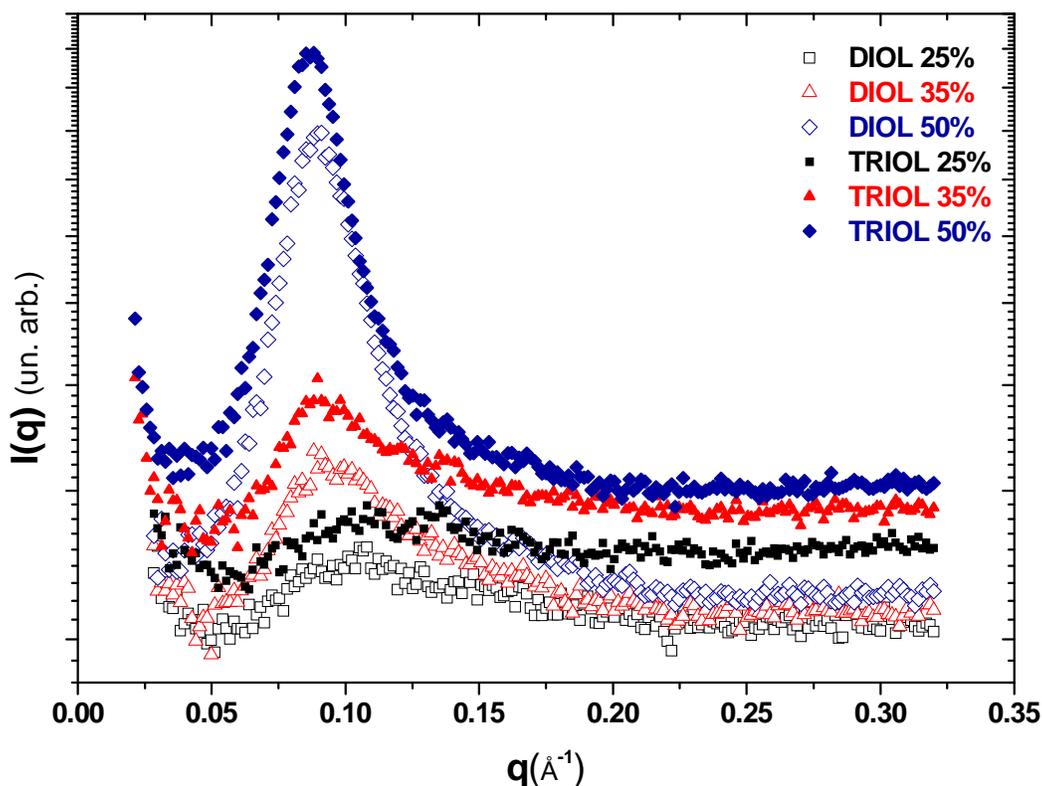


FIGURA 6.25. Comparativo do espalhamento de SAXS para os sistemas dos copolímeros DIOL e TRIOL em solução 25DB com subtração do *background* (capilar).

Novamente, o espalhamento a baixos ângulos obtidos nestas curvas de SAXS, com picos evidentes, mostrou com mais intensidade variações na densidade eletrônica na solução dos poliéter glicóis com o meio solvente 25DB, geradas nas regiões da estrutura micelar. A presença das moléculas de água ou de 2-(2-butoxi)etanol, dentro ou nas superfícies das regiões organizadas dos polímeros geram essa variação na densidade eletrônica. Assim o espalhamento da solução 25DB (FIGURA 6.26) foi considerado como *background* para outra análise do perfil de espalhamento dos polímeros neste sistema (FIGURAS 6.27-6.30).

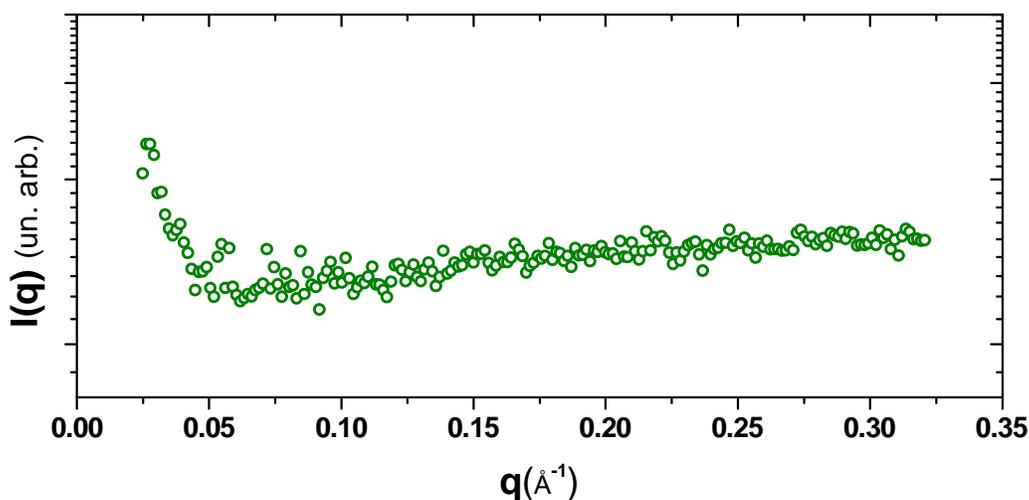


FIGURA 6.26. Espalhamento SAXS da solução 25DB.

Nas curvas de SAXS para o sistema dos poliéter glicóis em solução 25DB destacou-se a formação de um pico que atinge uma intensidade maior em função da concentração e é significativamente mais estreito e intenso na concentração de 50% m/m dos copolímeros. Este pico apresenta um máximo em $q \sim 0.10 \text{ \AA}^{-1}$, mesma região de q apresentada pelo pico em solução 50IPA.

Os dados de SAXS proporcionaram indicativos importantes sobre a organização do sistema e seus componentes (solventes e macromoléculas). A formação deste pico estreito de relativa alta intensidade indicou agregação no sistema e agregação das macromoléculas espalhadoras [256]. Este efeito é esquematicamente apresentado na FIGURA 6.31, sugerindo a formação de agregados micelares. É importante observar que na medida em que ocorre o aumento da concentração dos polímeros em massa ou em razão molar (TABELA 6.3), o máximo de intensidade do pico aparentemente não foi deslocado em q . Este efeito sugere que alguns parâmetros da morfologia e estrutura destes agregados não foram alterados em função da concentração. Entretanto, a correlação da posição do máximo e largura do pico é complexa, e pode estar relacionada com vários fatores como raio do núcleo vs. raio da coroa (no caso de uma estrutura

núcleo/coroa), volume hidrodinâmico micelar, e o raio de interação entre micelas [256].

Além disso, os perfis de SAXS demonstram que o sistema destes copolímeros na solução 25DB não formam uma estrutura semicristalina, nem fases nemáticas.

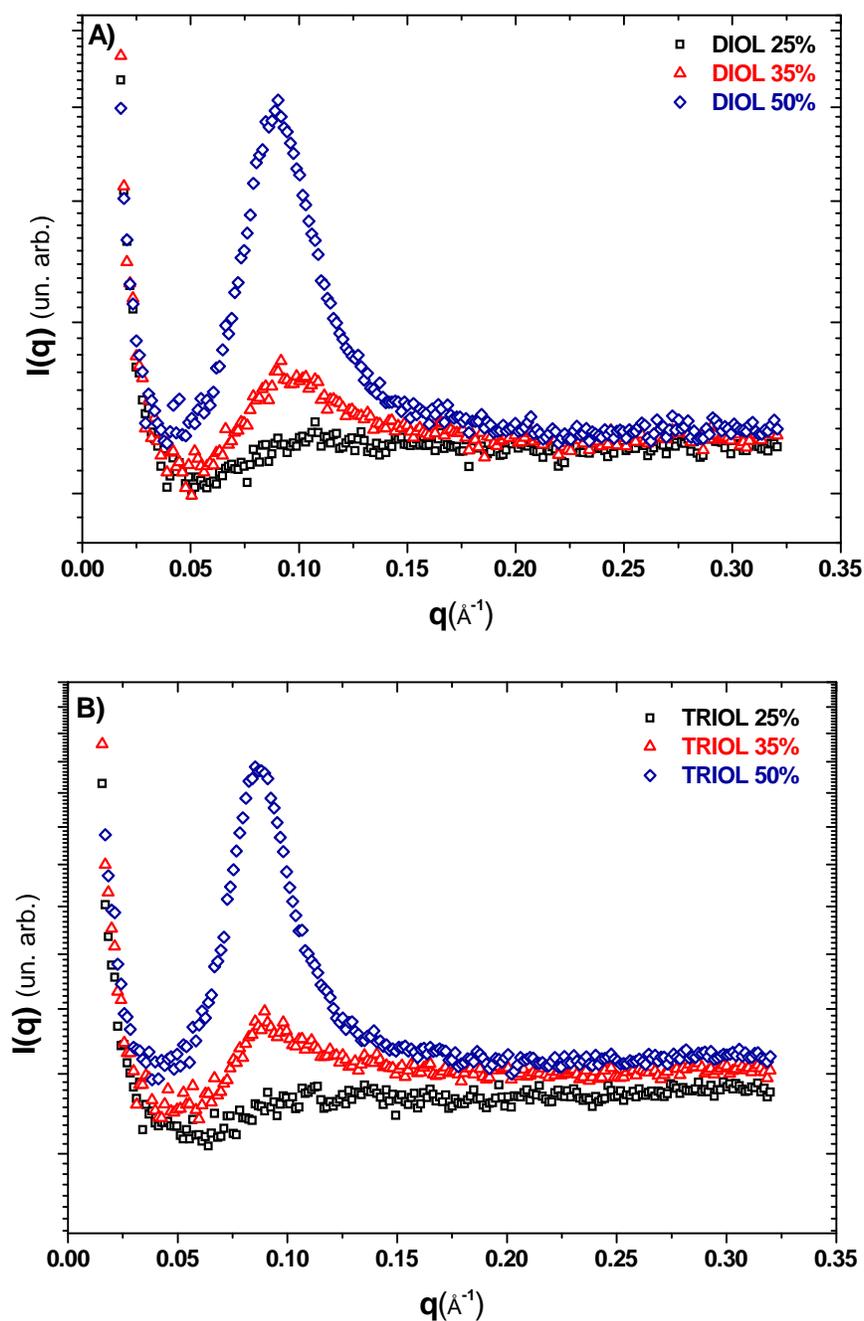


FIGURA 6.27. Curvas de SAXS para os sistemas dos copolímeros em solução 25DB com subtração do solvente 25DB (capilar+solvente) como *background*: A) Poliéter glicol DIOL em diferentes concentrações em solução 25DB; B) Poliéter glicol TRIOL em diferentes concentrações em solução 25DB.

A comparação das curvas de SAXS em solução 25DB dos dois copolímeros poliéter glicóis DIOL e TRIOL, apresentada nas FIGURAS 6.28 a 6.30, demonstrou uma grande similaridade do espalhamento entre os polímeros. Nesta solução, o surgimento de pico de espalhamento ocorreu igualmente para as soluções com 35% e 50% m/m. Tal efeito ocorreu mesmo que as razões molares e as razões água:polímero (TABELA 6.3) foram diferentes para os poliéter glicóis nessas concentrações de massa, na solução 25DB. Adicionalmente, é interessante observar que a razão molar dos poliéter glicóis em relação à água ou ao 2-(2-butoxi)etanol foi sempre menor, apesar da alta concentração percentual em massa dos polímeros na solução.

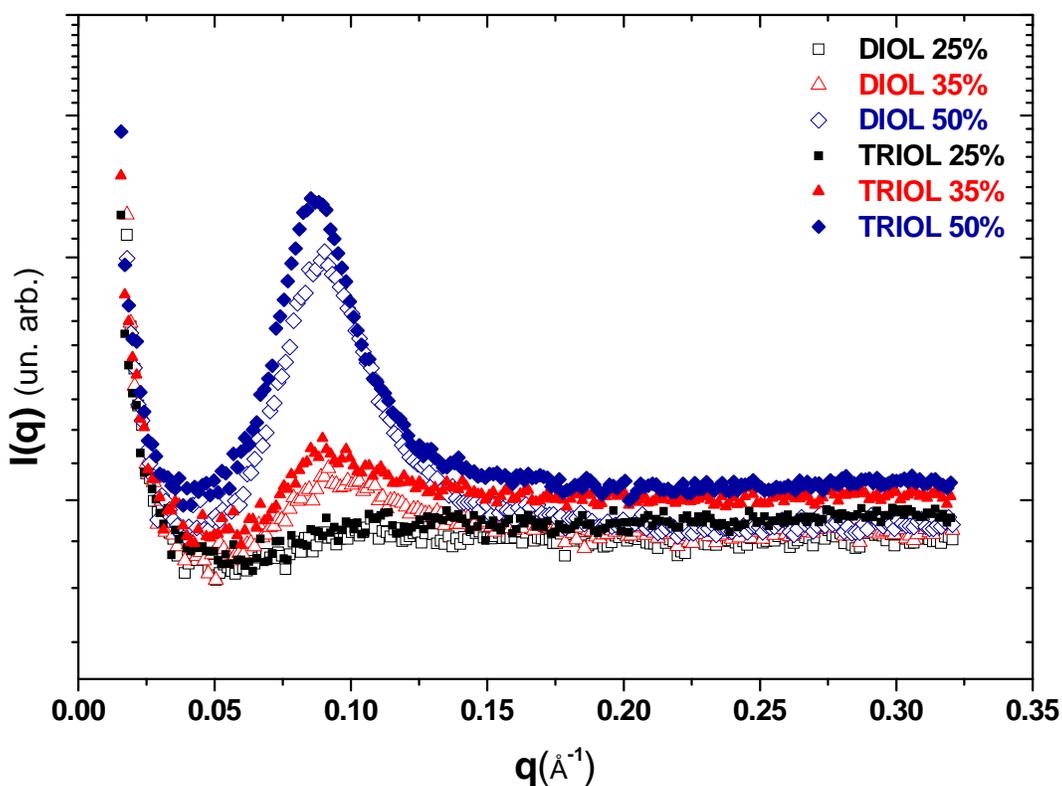


FIGURA 6.28. Comparativo do espalhamento de SAXS para os sistemas dos copolímeros DIOL e TRIOL em solução 25DB com subtração da solução 25DB como *background*.

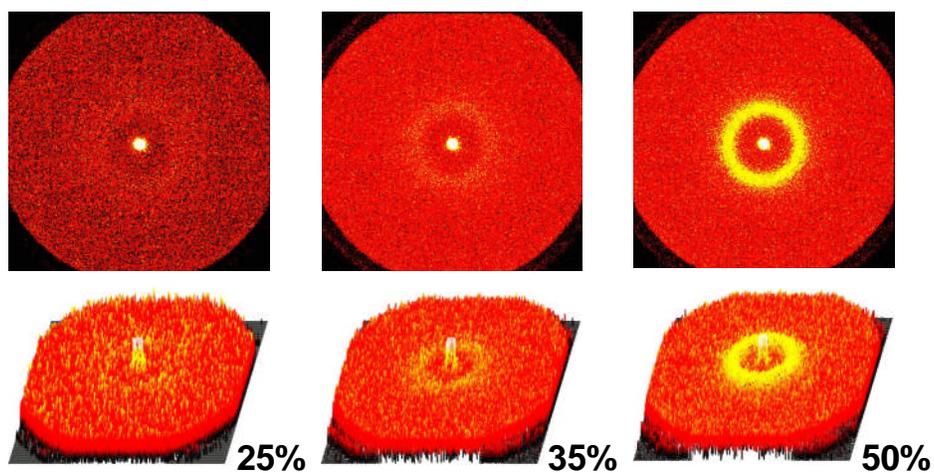


FIGURA 6.29. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero DIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 25DB. Tempo de exposição 10000 segundos.

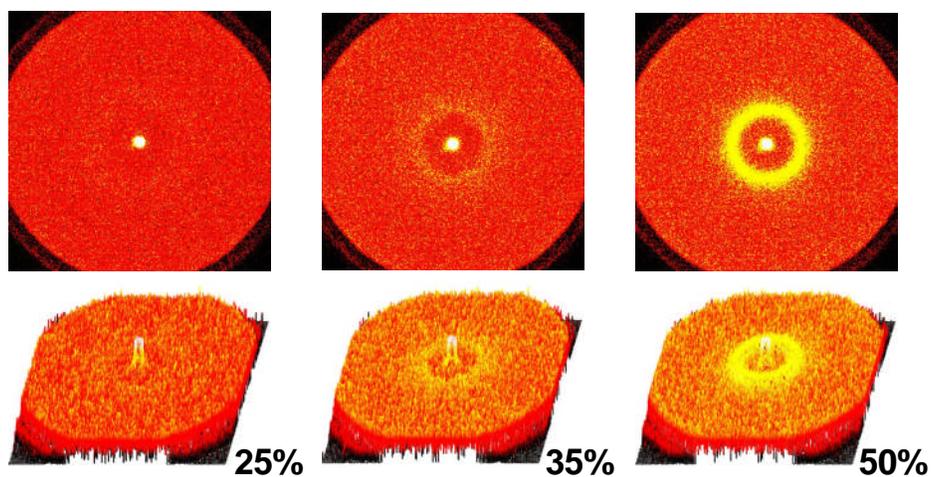


FIGURA 6.30. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o polímero TRIOL nas concentrações 25%, 35% e 50% em solução 25DB. Tempo de exposição 14400 segundos.

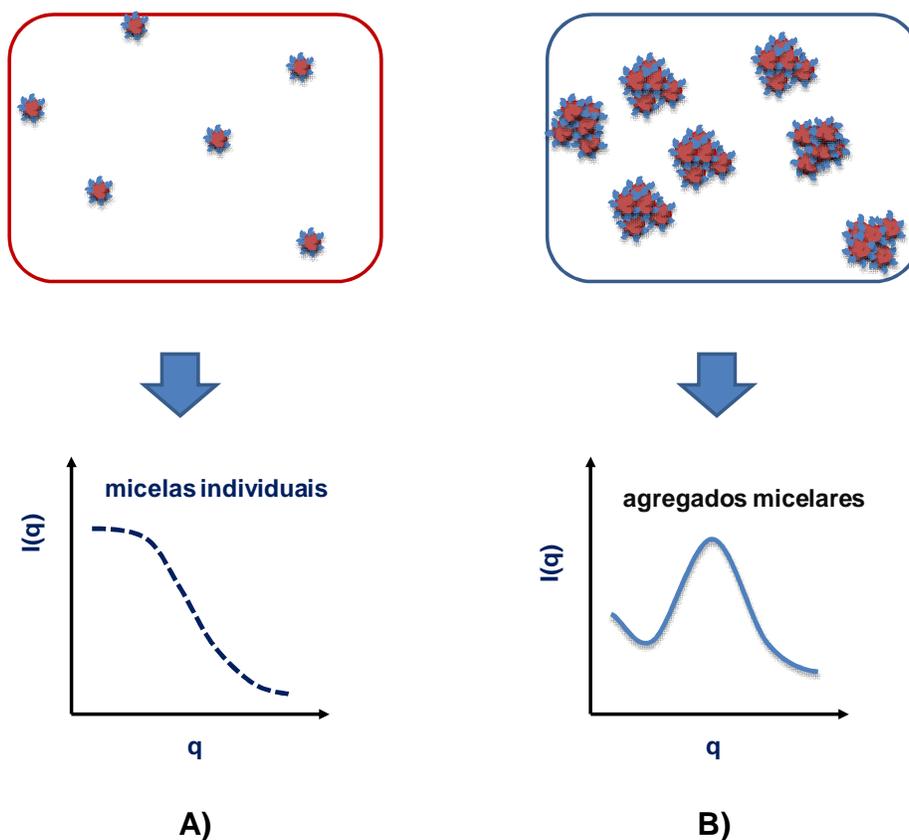


FIGURA 6.31. Representação esquemática de sistemas micelares em solução e seus respectivos espalhamentos: A) sistemas suficientemente diluídos que apresentam interação desprezível entre as micelas, formando micelas individuais; B) sistemas concentrados formando agregados micelares.

TABELA 6.3. Concentrações molares e a razão molar polímero:água e polímero:25DB das soluções analisadas em SAXS [255].

Polímero	DIOL	TRIOIOL	DIOL	TRIOIOL	DIOL	TRIOIOL
% de polímero (m/m)	25.0	25.0	35.0	35.0	50.0	50.0
concentração molar polímero (mol/L)	0.11	0.06	0.15	0.09	0.22	0.13
concentração molar H ₂ O (mol/L)	31.25	31.25	27.08	27.08	20.83	20.83
concentração molar DB (mol/L)	1.10	1.10	0.95	0.95	0.73	0.73
razão molar H ₂ O:polímero	284.09	480.82	175.87	297.65	94.94	160.27
razão molar DB:polímero	10.01	16.94	6.20	10.49	3.35	5.65

Estes resultados de SAXS em solução 25DB indicaram um sistema interessante, onde os comportamentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos e resultados de contrastes de densidade eletrônica, foram bastante similares para os distintos poliéter glicóis deste estudo. Esta similaridade também foi observada nos resultados para os “pontos de névoa” destes materiais em solução 25DB (Capítulo 2), podendo haver uma correlação entre estas medidas indiretas de comportamento dos poliéter glicóis em solução.

Desta forma, uma avaliação mais completa do espalhamento de raios X a baixos ângulos para os dois copolímeros em solução 25DB foi realizado e será discutido nas seções 6.3.2. e 6.3.3.

6.3.2. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO POLÍMERO NO SISTEMA

Com o intuito de explorar com profundidade o comportamento dos poliéter glicóis e obter informações indicativas sobre sua estrutura e potenciais variações de densidade eletrônica da própria macromolécula, foram caracterizados os perfis de espalhamento a baixos ângulos do copolímero TRIOL bruto puro (FIGURAS 6.32 e 6.33). Nestas análises de SAXS, destaca-se que não houve um espalhamento nulo, e sim um máximo de espalhamento observado. A curva de SAXS da macromolécula pura gerou um pico largo de baixa intensidade com máximo em $q \sim 0.13 \text{ \AA}^{-1}$. Devido a similaridade na estrutura química de blocos de PPO e PEO do dois polímeros estudados, foi possível inferir que o copolímero DIOL puro apresentou um espalhamento similar.

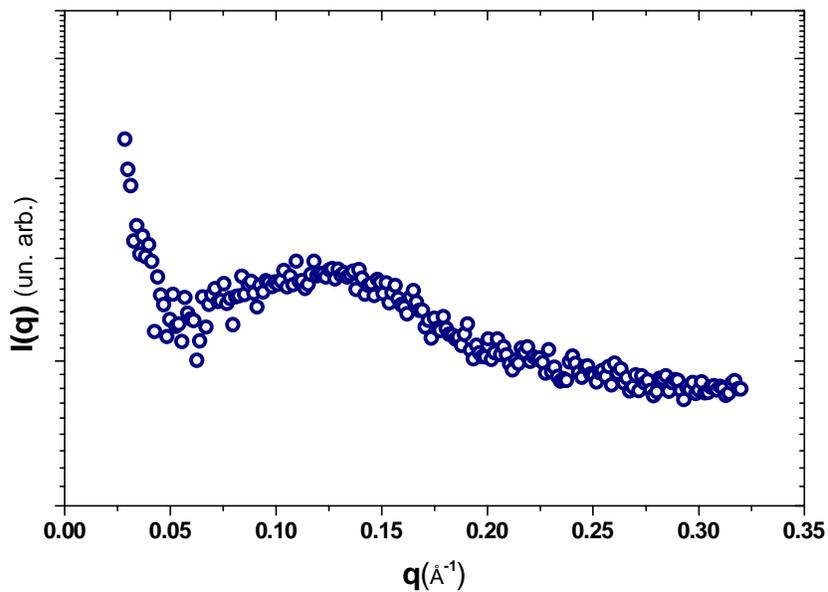


FIGURA 6.32. Perfil de SAXS para o copolímero TRIOL puro, com subtração da curva do capilar de quartzo como *background*. Espalhamento obtido com alta exposição de 7000 segundos.

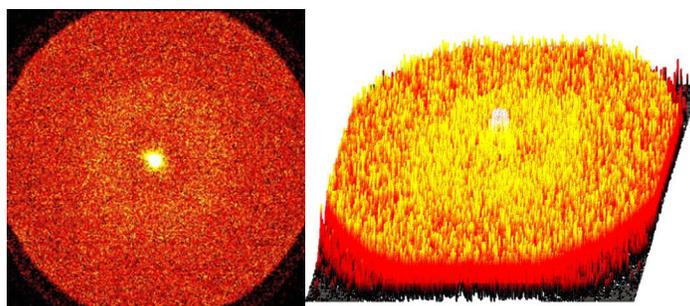


FIGURA 6.33. Imagens de SAXS obtidas no equipamento NanoStar para o poliéter glicol TRIOL puro. Tempo de exposição 7000 segundos.

Foi realizada uma investigação detalhada de SAXS em uma ampla faixa de concentrações dos poliéter glicóis em solução 25DB. As concentrações utilizadas, em percentual em massa dos polímeros, compreenderam uma região de um sistema semidiluído (5% m/m), concentrações intermediárias e concentrações predominantes do copolímero (>50% m/m). A FIGURA 6.34 apresenta os resultados de SAXS obtidos do efeito da concentração do poliéter glicóis em solução 25DB com a subtração da curva da solução solvente como *background* do espalhamento. Foi utilizado um tempo de exposição de 1800 segundos para obtenção destas curvas de SAXS, pois este tempo foi suficiente para gerar espalhamento significativo nas amostras testadas (FIGURAS 6.34 - 6.36).

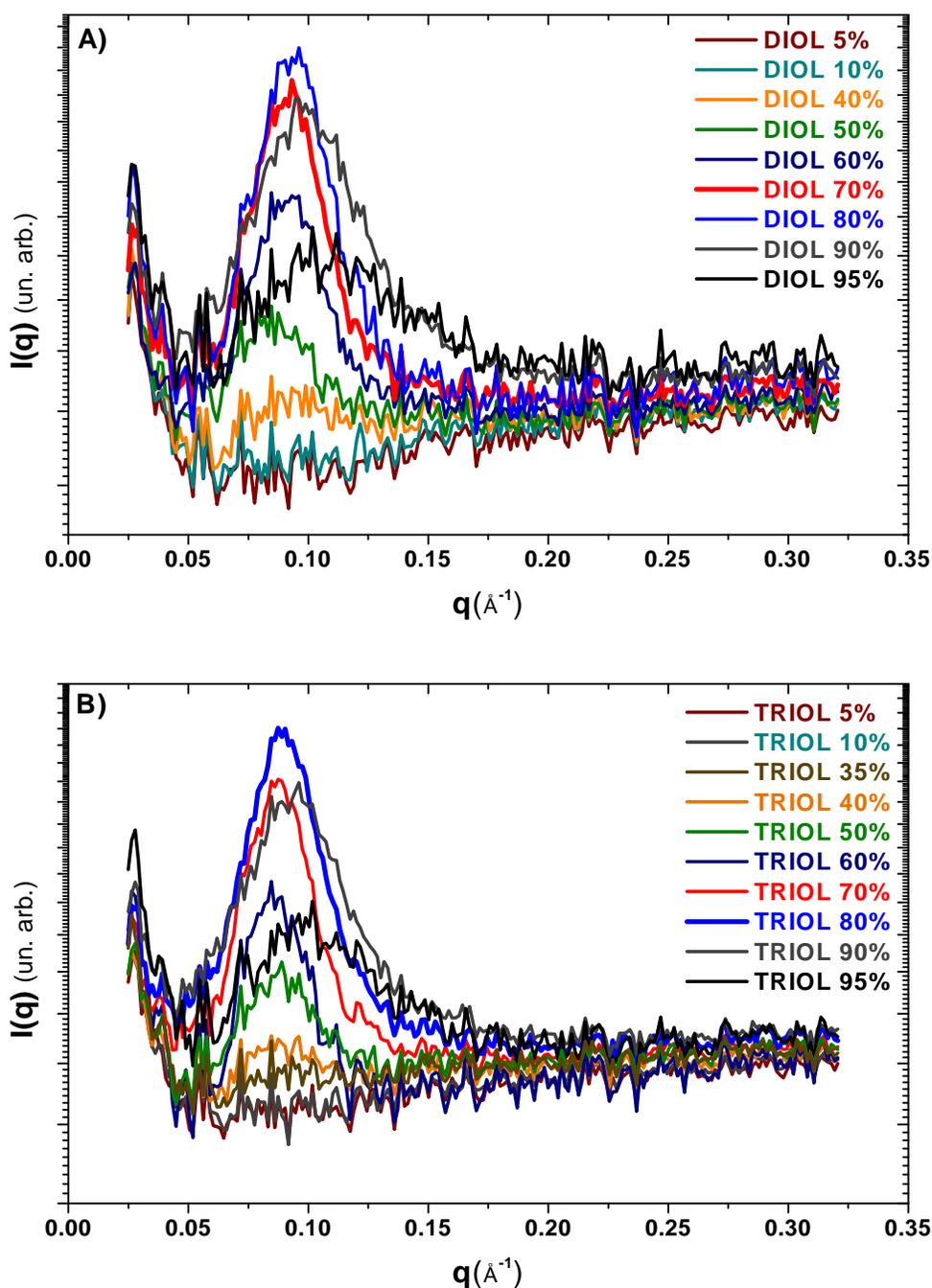


FIGURA 6.34. Efeito concentração dos poliéter glicóis no perfil de espalhamento por SAXS em solução 25DB. Curvas corrigidas pelo *background* da solução 25DB obtidas em 1800 segundos. A) Copolímero poliéter glicol DIOL; B) Copolímero poliéter glicol TRIOL.

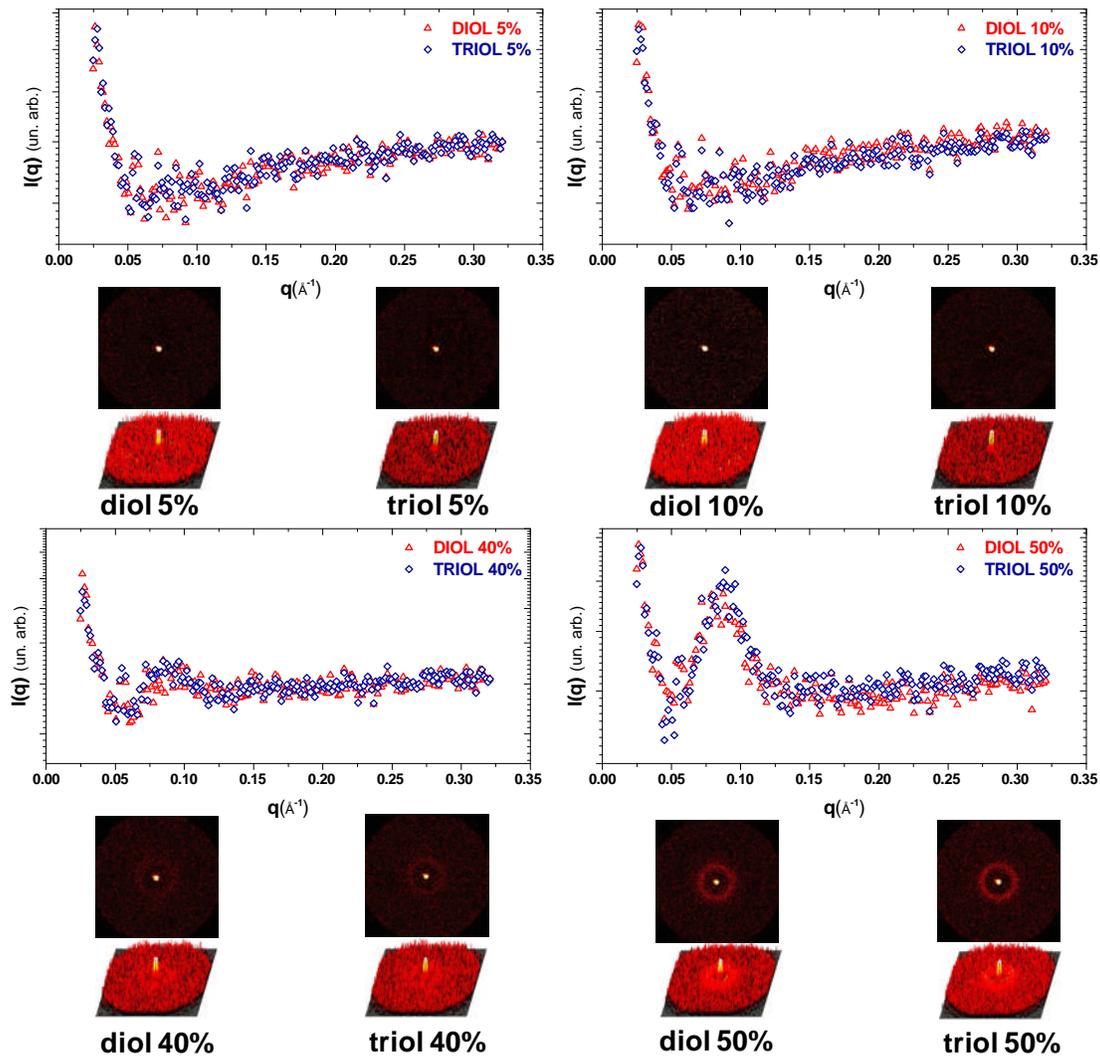


FIGURA 6.35. Curvas SAXS comparativas entre os copolímeros DIOL e TRIOL nas concentrações 5%, 10%, 40% e 50% (m/m), subtraídas pelo *background* da solução 25DB obtidas em 1800 segundos, e suas respectivas imagens de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar.

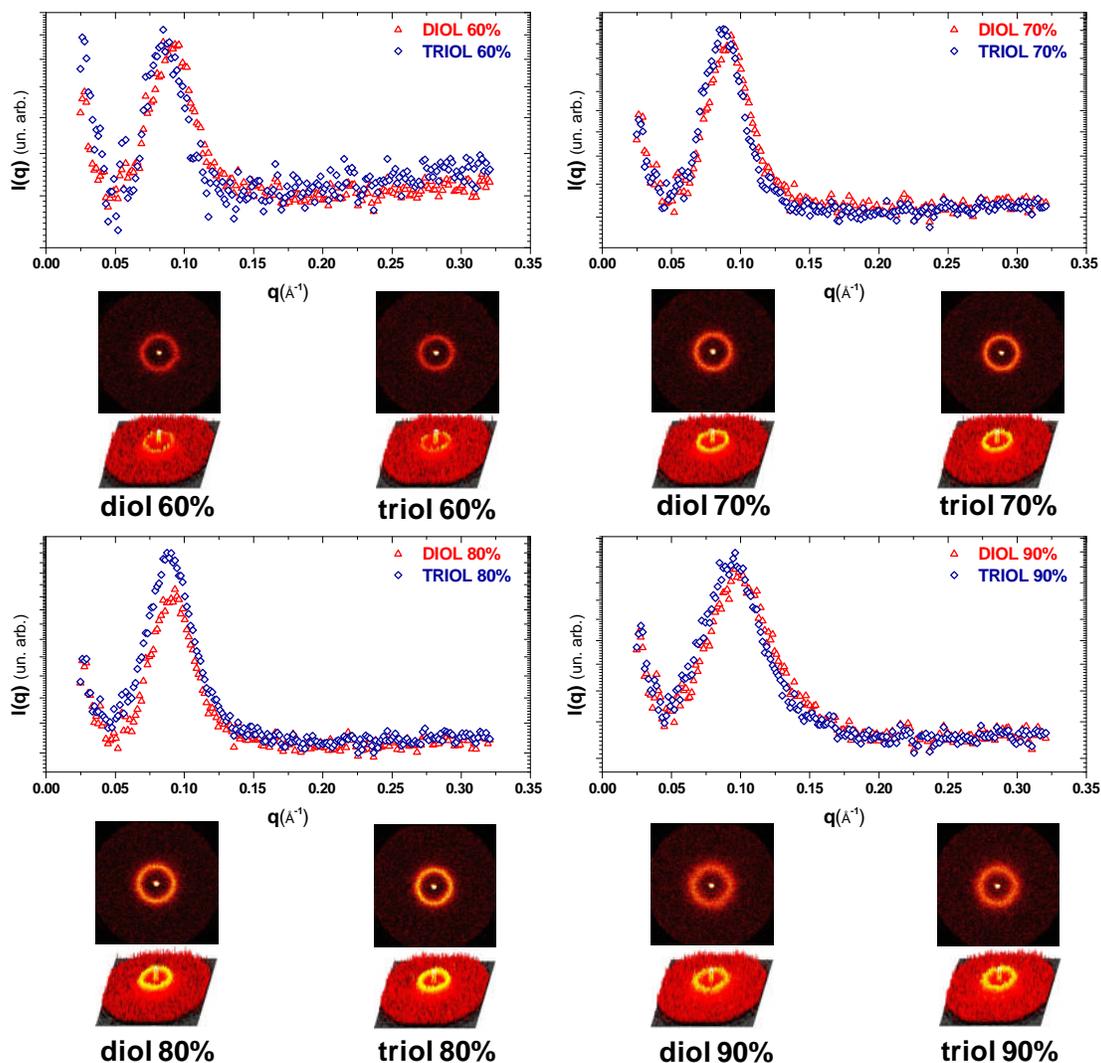


FIGURA 6.36. Curvas SAXS comparativas entre os copolímeros DIOL e TRIOL nas concentrações 60%, 70%, 80% e 90% (m/m), subtraídas pelo *background* da solução 25DB obtidas em 1800 segundos e suas respectivas imagens de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar.

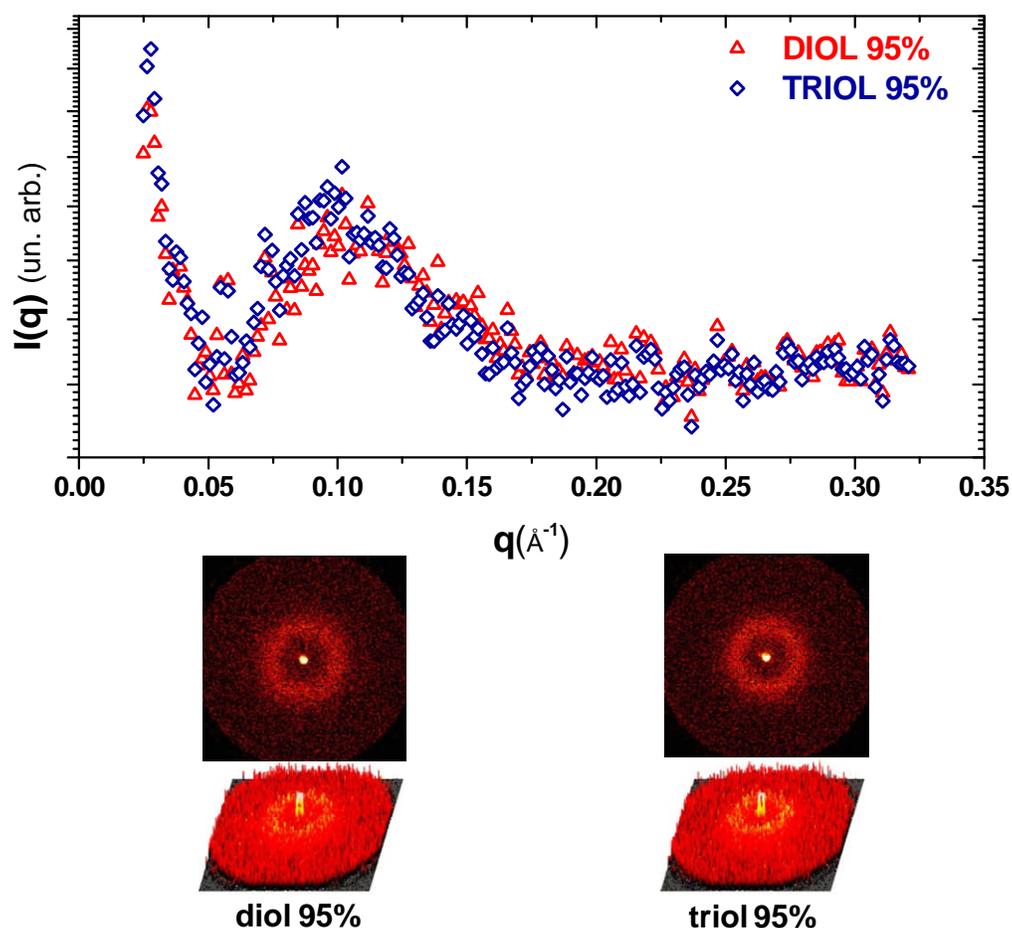


FIGURA 6.37. Curvas SAXS comparativas entre os copolímeros DIOL e TRIOL na concentração de 95% (m/m), subtraídas pelo *background* da solução 25DB obtidas em 1800 segundos e suas respectivas imagens de espalhamento obtidas no equipamento NanoStar.

É importante destacar que o espalhamento de SAXS destes sistemas dos copolímeros em solução não apresentaram um regime de Guinier para análise do raio de giro (R_g) (coeficiente angular da relação $\ln(I(q)) \times q^2$) pois o sistema não é diluído e monodisperso [207]. Desta forma, a aproximação linear de $\ln(I(q)) \times q^2$ não é válida, devido a interação entre as partículas do sistema concentrado dos copolímeros em solução.

Também é possível investigar a região de Porod para altos valores de q . Esta é uma região de espalhamento importante em todos os sistemas e faz parte da interpretação do perfil de espalhamento [206]. Tipicamente esta região pode ser observada com um regime de *plateau* no gráfico $I(q)q^4 \times q^4$.

De uma forma genérica, a região de Porod pôde ser analisada pela relação de potência [257]:

$$I(q) = \frac{C}{q^d} + b \quad (\text{eq. 6.101})$$

Onde C é uma constante, fator de escala de Porod, b é o intercepto e d é o expoente de Porod (ou coeficiente angular de Porod).

A região de Porod fornece informações sobre a morfologia e organização da estrutura local das partículas espalhadoras em relação a interface delas com o meio. Expoente $d = 1$ indica o espalhamento de cilindros rígidos (bastões); $d = 4$ caracteriza um indício de interface suave para a partícula espalhadora enquanto que $d = 3$ sugere interfaces rígidas das partículas espalhadoras. Um expoente $d = 2$ pode representar o espalhamento de cadeias gaussianas de polímeros diluídos em solvente ou uma estrutura bidimensional e.g. lamelar; $d = 5/3$ é característico de cadeias de polímeros inchados (*swollen coils*). Expoentes $2 < d < 3$ e $3 < d < 4$ indicam fractais [257].

Entretanto, nos sistemas analisados neste estudo, não foi possível identificar uma região de Porod evidente nas curvas de SAXS das soluções dos polímeros DIOL e TRIOL em altos valores de q (FIGURA 6.38). Desta forma, não foi identificado um expoente de Porod consistente para estes sistemas. Nas curvas de $I(q)q^4 \times q^4$ os coeficientes angulares foram muito próximos (entre 10 e 11) para todas as curvas, tornando difícil a interpretação da informação sobre a estrutura local nesta curva da região de Porod. Além disso, ficou evidente a similaridade dos comportamentos dos dois poliéter glicóis na solução 25DB.

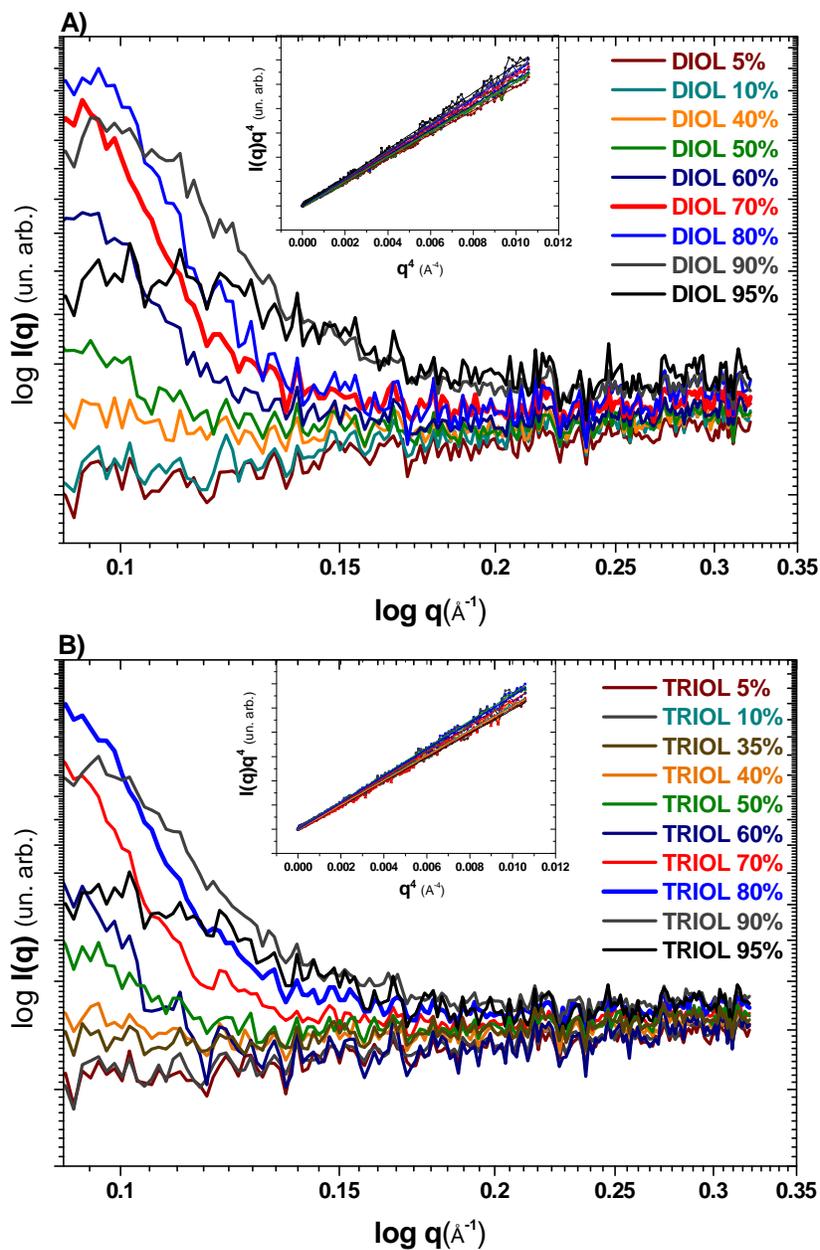


FIGURA 6.38. Análise da região de Porod para os copolímeros: A) poliéter glicol DIOL; B) poliéter glicol TRIOL.

Nota: os gráficos inseridos representam a curva $I(q)q^4$ versus q^4 para todas as concentrações testadas dos copolímeros

Nesta análise do efeito da concentração do polímero no sistema, se tornou evidente como os dois copolímeros poliéter glicóis deste estudo possuem comportamentos de espalhamento de raios X a baixos ângulos semelhantes na solução 25DB. A posição dos máximos dos picos foi similar em todas as concentrações avaliadas, com apenas um desvio observado na amostra com 95% do TRIOL. O ponto máximo dos picos surgiu em $q \sim 0.10 \text{ \AA}^{-1}$, o que apenas indica uma agregação das partículas do sistema, *i.e.* agregação das micelas [256].

Apesar das distintas estruturas químicas, *e.g.* massa molecular, funcionalidade e composição percentual de blocos de PPO e PEO, os dados de SAXS indicaram que o efeito de agregação micelar e as estruturas morfológicas assumidas pelos poliéter glicóis DIOL e TRIOL em solução foram significativamente similares.

O único efeito observado em função da concentração dos copolímeros em solução, sob o a análise de SAXS, foi uma agregação micelar característica evidente para frações em massa acima de 40% para ambos os polímeros.

Uma investigação mais profunda do comportamento dos agregados formados pelos copolímeros em solução, em função de suas concentrações, pôde ser interpretada por meio de ajuste dos perfis de SAXS com modelos de interação teóricos. Esta modelagem das curvas requer ferramentas matemáticas e investigações refinadas dos diversos parâmetros envolvidos em cada modelo aplicado. Cada modelo, *e.g.* aqueles descritos anteriormente neste capítulo, considera distintos potenciais de interação assim como fatores de forma e estrutura. O ajuste das curvas de espalhamento dos sistemas deste estudo oferece uma perspectiva para futuros estudos baseados nesta avaliação do espalhamento dos poliéter glicóis. Esta perspectiva será mencionada de forma introdutória e investigativa na seção 6.3.4 deste capítulo.

6.3.3.EFEITO DA TEMPERATURA NO ESPALHAMENTO DO SISTEMA

As mudanças nas soluções de copolímeros de bloco poliéter glicóis em função da temperatura caracterizam uma propriedade de extrema importância para esta família de polímeros, conforme discutido nos Capítulos 2 e 3. Adicionalmente, o caráter anfifílico dos copolímeros é afetado intensamente com mudanças em parâmetros termodinâmicos, sendo a temperatura ou energia do sistema o fator mais relevante. Conforme discutido anteriormente, estas propriedades são características particulares e fundamentais desta classe de anfifílicos não iônicos, sendo que o “ponto de névoa” é uma grandeza específica e amplamente utilizada para sua caracterização. Desta forma, o estudo de espalhamento de raios X a baixos ângulos possui um importante potencial para o estudo dos detalhes que governam essas propriedades. A formação de agregados micelares, assim como a transições de fase e ordenação em mesoescala como resposta a um estímulo termodinâmico, *i.e.* com o efeito da temperatura, podem ser elucidados com análises de SAXS [256].

Uma vez que os resultados de SAXS obtidos para as soluções dos copolímeros no solvente 25DB são semelhantes à temperatura ambiente, considerou-se apenas o copolímero poliéter glicol TRIOL para a investigação do efeito da temperatura no perfil de espalhamento deste em solução.

Os resultados de SAXS obtidos para concentração de 25% em massa do poliéter glicol TRIOL na solução 25DB são apresentados na FIGURA 6.39 separados por um deslocamento vertical arbitrário para melhor visualização.

É possível observar que o espalhamento praticamente não apresentou uma variação significativa em função da temperatura. Na temperatura do “ponto de névoa” desta solução (55°C), representado por losangos azuis na FIGURA 6.35, a curva de SAXS não demonstrou nenhum efeito aparente. As curvas obtidas a temperaturas (25°C e 53°C) abaixo do “ponto de névoa” foram significativamente similares às curvas obtidas em temperatura (61°C) acima do ponto de névoa. A curva adquirida a 53°C (triângulos vermelhos) apresentou um desvio em valores de q relativamente mais altos ($q > 0.22$). A similaridade das curvas de SAXS sugere

que este desvio no espalhamento apenas observado nesta amostra pode estar associado a um desvio de espalhamento de fundo ou irregularidades como a parede do capilar de quartzo.

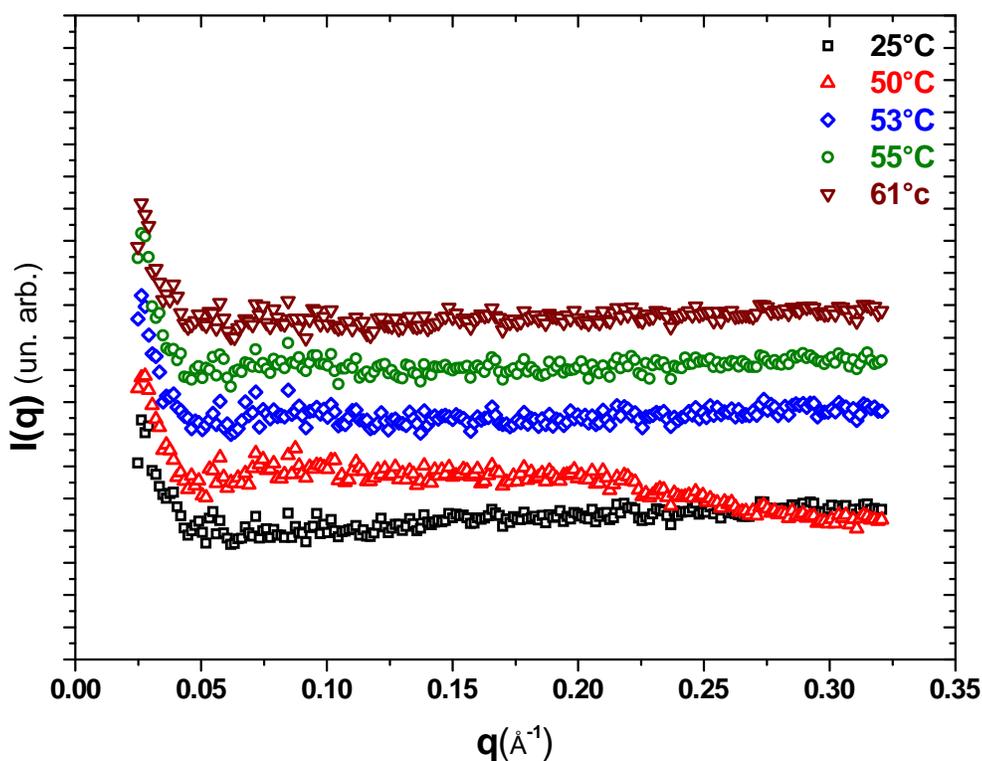


FIGURA 6.39. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 25% (m/m) em solução 25DB.

O espalhamento obtido para o poliéter glicol TRIOL na concentração de 35% em massa em função da temperatura (FIGURA 6.40) novamente não indicou uma mudança significativa na estrutura ou morfologia da solução que possa ser identificado nos resultados de SAXS. A curva obtida na temperatura do “ponto de névoa” (55°C), representada no gráfico por losangos azuis, não apresentou uma característica significativamente distinta das curvas obtidas acima (61°C) ou abaixo (25°C e 53°C) da temperatura do “ponto de névoa” nas condições do experimento

realizado. Entretanto, um leve pico na região de $q \sim 0.075 \text{ \AA}^{-1}$, pode ser observado para as curvas à 53°C e 55°C , mesmo apresentando uma baixa intensidade. Embora pouco evidente, este pico indica uma potencial agregação nas proximidades desta faixa de temperatura, que é próxima à temperatura do “ponto de névoa”. Este pico diminui de intensidade com o aumento da temperatura. Uma investigação mais detalhada do efeito da temperatura foi realizada para uma concentração distinta de copolímero. Um comportamento similar não foi observado para soluções com diferentes frações do poliéter glicol TRIOL.

Analogamente às curvas para 25%, os dados apresentados na FIGURA 6.40 foram separados por um deslocamento vertical arbitrário para melhor visualização.

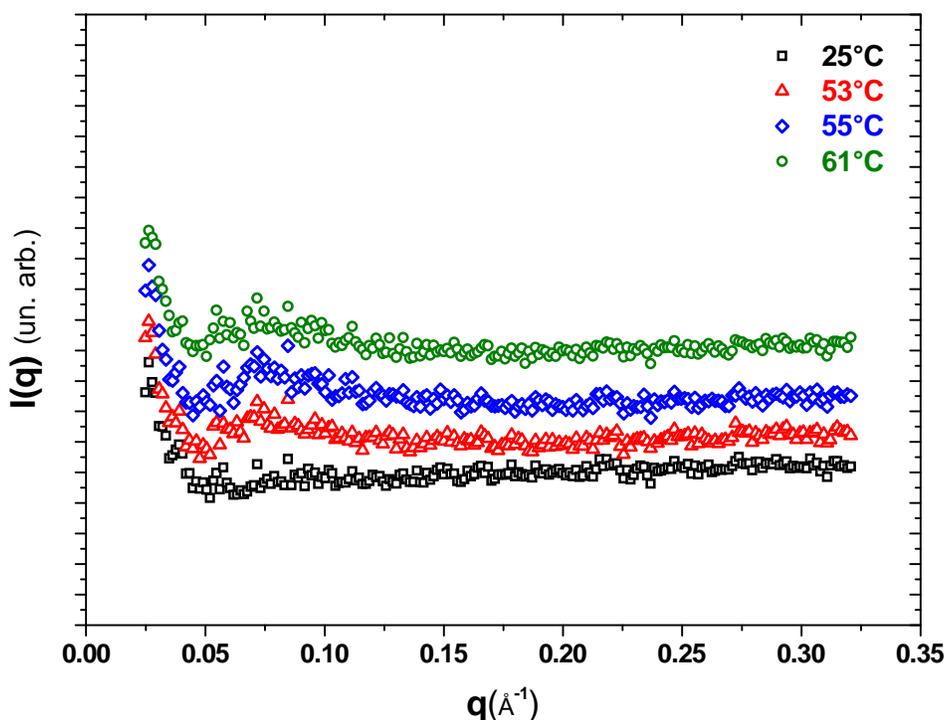


FIGURA 6.40. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 35% (m/m) em solução 25DB.

A análise de SAXS em função da temperatura do copolímero TRIOL em 50% (m/m) na solução 25DB demonstra um perfil levemente distinto, mostrado na FIGURA 6.41. Destaca-se um pico bastante pronunciado de espalhamento medido a 61°C, temperatura do “ponto de névoa” (Capítulo 2) desta solução.

Uma extensão da investigação do espalhamento em função da temperatura para a solução com 50% em massa do polímero TRIOL foi realizada em uma temperatura mais próxima da temperatura do ponto de névoa e até 68°C (FIGURA 6.42).

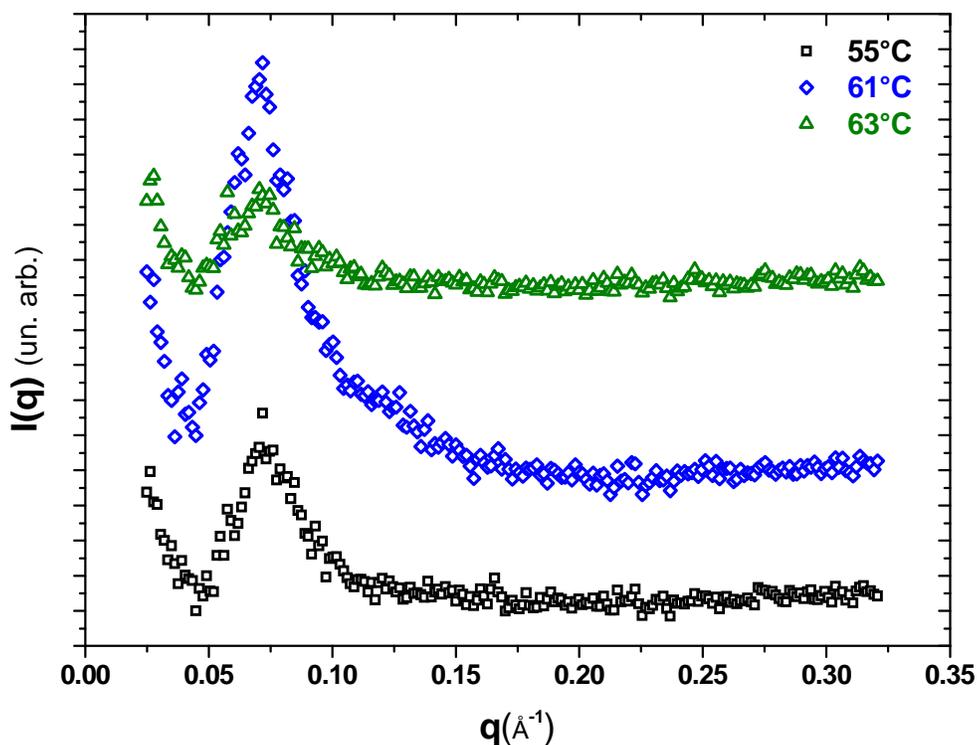


FIGURA 6.41. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 50% (m/m) em solução 25DB (55°C a 63°C).

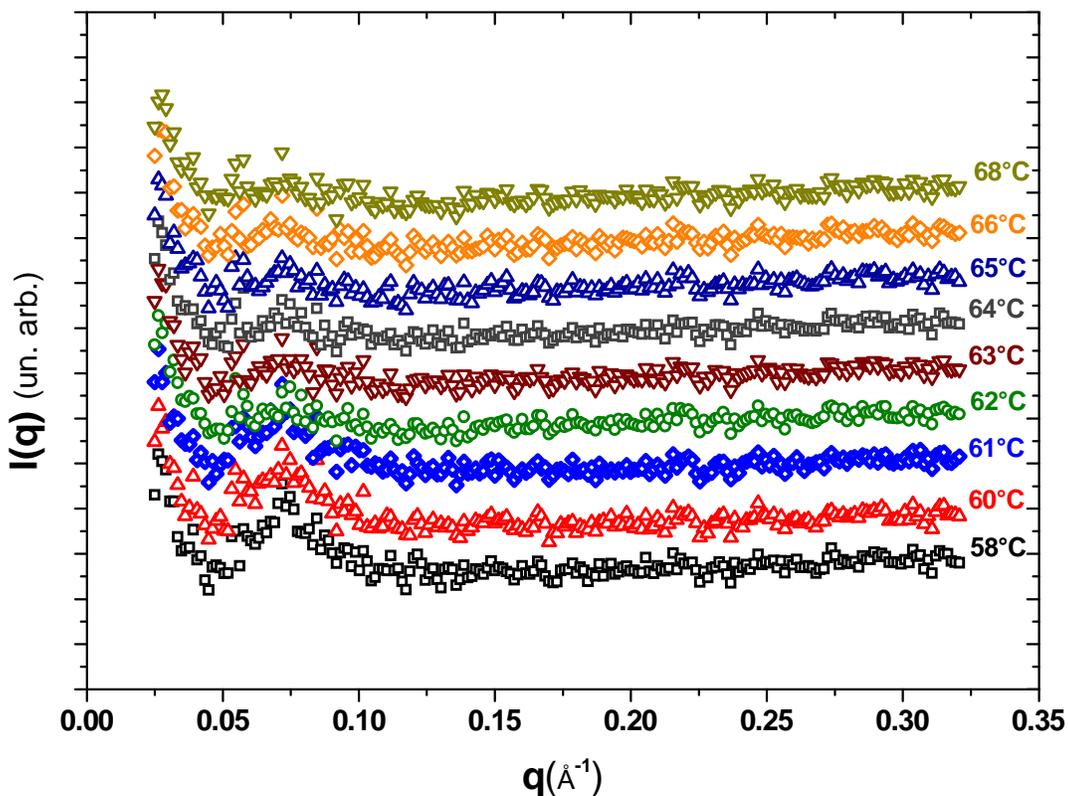


FIGURA 6.42. Efeito da temperatura no espalhamento SAXS para o poliéter glicol TRIOL na concentração 50% (m/m) em solução 25DB (58°C a 68°C).

Estas curvas de SAXS do polímero TRIOL em distintas temperaturas foram obtidas com diferentes tempos de aquisição do espalhamento. Foram realizados experimentos com tempos de 3000 segundos, 7200 segundos e 1800 segundos para as temperaturas de 55°C, 61°C e 63°C respectivamente. Apesar de primeiros experimentos deste estudo não evidenciarem uma diferença no espalhamento de uma amostra deste sistema para tempos de aquisição acima de 1000 segundos (FIGURA 6.42), o mais longo tempo de obtenção do espalhamento pode estar associado ao pico de maior intensidade (FIGURA 6.41). Acima da concentração de 40% dos copolímeros no solvente 25DB, a viscosidade da solução aumenta significativamente (FIGURA 6.43), podendo gerar menor mobilidade das micelas na solução e, conseqüentemente, um maior tempo de equilíbrio e formação dos

agregados micelares. Assim, o maior tempo de aquisição em SAXS pode ter permitido um tempo suficiente para uma maior agregação ou compactação dos agregados micelares. Tal efeito sugere que pode haver uma potencial agregação ou organização em função da temperatura, em maiores tempos de estabilização, para os sistemas que atingem viscosidades elevadas. Há indícios de que amostras de copolímeros poliéter glicóis em concentrações altas (regimes semidiluídos) e alta viscosidade podem apresentar uma leve diferença de perfil de espalhamento de SAXS após extensos períodos de tempo (maiores de 6 meses), devido a um equilíbrio atingido pelas soluções [258]. Uma investigação mais profunda no espalhamento de raios X a baixos ângulos dos sistemas com elevadas viscosidades com maior tempo de aquisição é indicada para que este fenômeno seja validado.

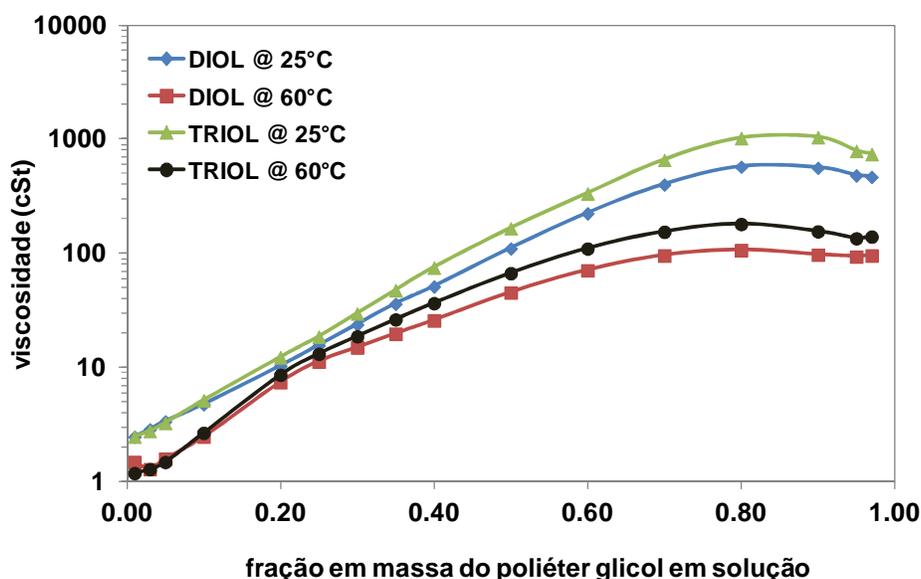


FIGURA 6.43. Viscosidade cinemática das soluções de diferentes frações dos poliéter glicóis em solvente 25DB.

6.3.4. AJUSTE DOS PERFIS DE ESPALHAMENTO DOS SISTEMAS

O modelo de esferas duras de Kinning-Thomas (HSM K-T) é extensamente utilizado para ajuste de perfis de espalhamento a baixos ângulos de sistemas micelares e copolímeros em bloco em solução [219; 250; 259].

O software DATASQUEEZE possui uma ferramenta de ajuste baseada em um algoritmo de mínimos quadrados de regressão não linear (*non-linear least-squares minimization*) com o modelo HSM K-T [229].

Desta maneira, um ajuste preliminar das curvas de SAXS obtidas para os dois copolímeros poliéter glicóis foi realizado no software DATASQUEEZE. A FIGURA 6.44 demonstra os ajustes obtidos para os perfis de espalhamento corrigidos de algumas concentrações selecionadas dos copolímeros em solução 25DB. Os dados obtidos para os parâmetros dos modelos são apresentados na TABELA 6.4.

Os resultados obtidos dos ajustes das curvas de espalhamento indicam uma grande semelhança entre os sistemas em distintas concentrações de polímero e entre os dois polímeros avaliados. Os raios das micelas, $R_{partícula}$, consideradas como as esferas duras ou partículas no modelo HSM, não apresentaram grandes variações nestes ajustes preliminares. O raio de interação $R_{interação}$, definido como a distancia entre as partículas espalhadoras, também não demonstrou uma variação significativa entre os polímeros. A proximidade entre o raio das micelas ($R_{partícula}$) e o raio de interação ($R_{interação}$) nas soluções avaliadas sugere um alto empacotamento do sistema sem uma evidente mudança na morfologia estrutural dos agregados micelares na solução [239]. Tal efeito é plausível pela alta fração mássica dos polímeros que favorece a interação entre as micelas, e a alta viscosidade das soluções que indica um potencial enovelamento das cadeias entre micelas em agregados micelares [239]. Entretanto, estes parâmetros necessitam maior de maior refinamento e melhor ajuste estatístico do modelo para serem validados.

A modelagem HSM K-T para os sistemas resulta em valores mais altos de $R_{partícula}$ e $R_{interação}$ para ambos copolímeros na fração de 0.5 em massa na solução 25DB. Os dados do modelo mostram uma leve diminuição no valor destes

parâmetros para frações de 0.4 e 0.8 dos polímeros DIOL e TRIOL nos sistemas. Estes dados sugerem que a concentração de 0.5 seja um ponto de inflexão no sistema. Acima desta concentração, ambos os sistemas dos poliéter glicóis DIOL e TRIOL poderiam gerar micelas reversas, com a matriz polimérica envolvendo pequenas micelas de 2-(2-butoxi)etanol e água, mas sem uma estrutura morfológica definida. Esta hipótese também necessita de uma modelagem mais refinada para ser validada.

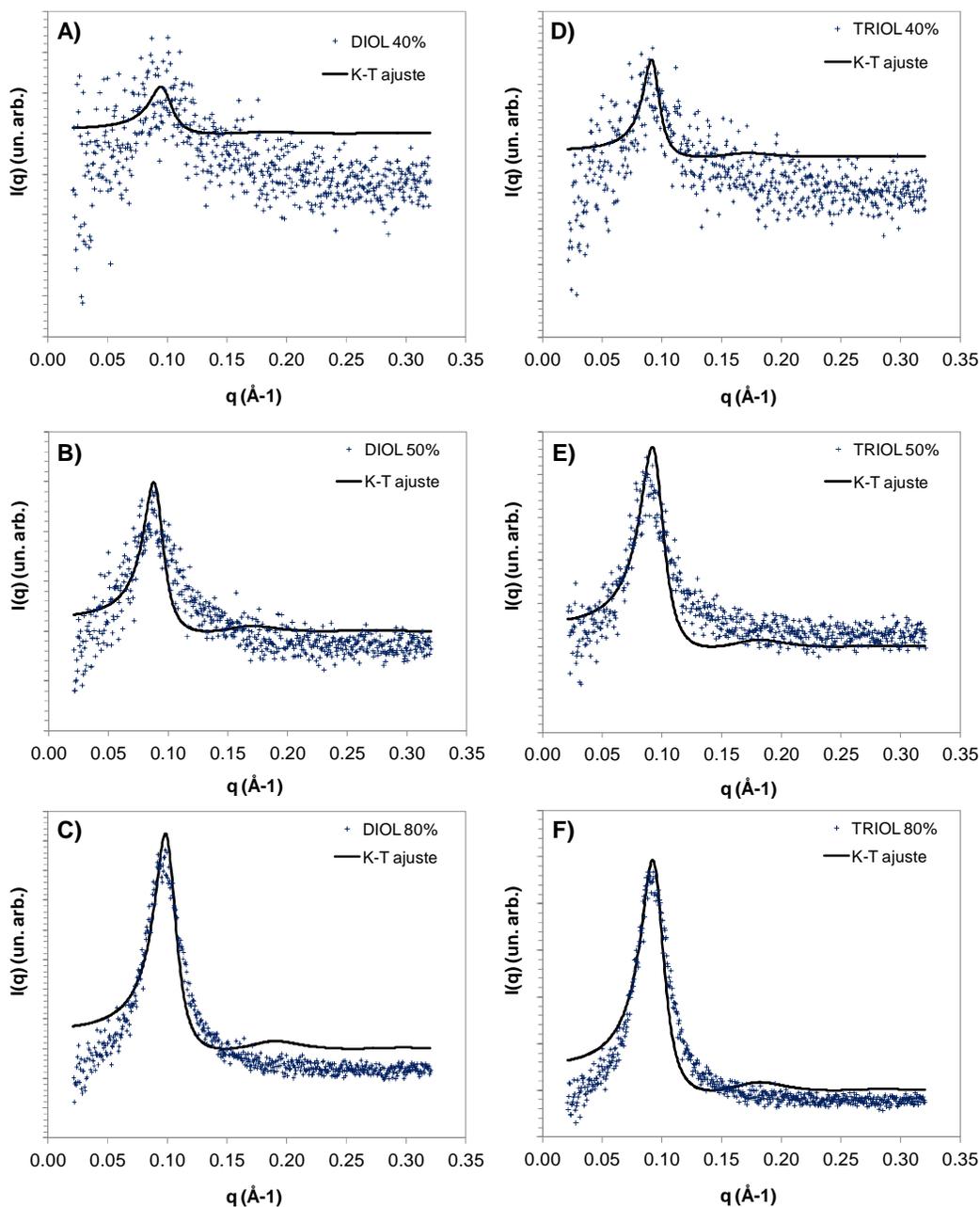


FIGURA 6.44. Curvas de ajuste para os dados de SAXS dos copolímeros poliéter glicóis analisados: A) Solução 40% (m/m) do poliéter glicol DIOL; B) Solução 50% (m/m) do poliéter glicol DIOL; C) Solução 80% (m/m) do poliéter glicol DIOL; D) Solução 40% (m/m) do poliéter glicol TRIOL; E) Solução 50% (m/m) do poliéter glicol TRIOL; F) Solução 80% (m/m) do poliéter glicol TRIOL.

TABELA 6.4. Parâmetros de ajuste do modelo HSM obtidos para as curvas de espalhamento dos poliéter glicóis analisados.

Fração em massa	0.40	0.40	0.50	0.50	0.80	0.80
Poliéter glicol	DIOL	TRIOL	DIOL	TRIOL	DIOL	TRIOL
Amplitude	0.1	0.2	0.5	0.9	1.3	1.8
$R_{partícula}$	31.1	33.6	33.8	31.7	30.3	31.7
$R_{interação}$	34.2	36.9	37.2	34.9	33.3	34.8

Este ajuste realizado neste software representou uma modelagem preliminar apenas para efeitos qualitativos. Os ajustes preliminares não representaram aproximações refinadas e podem ser melhorados com ferramentas mais adequadas de modelagem, e.g. softwares mais poderosos como IGOR™ Pro [260] e inclusão dos efeitos de polispersividade [259], além de formação de micelas reversas [256]. Este maior refinamento dos ajustes representa uma perspectiva futura de trabalho que já foi iniciada.

6.4. CONCLUSÕES PARCIAIS

O espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS) dos copolímeros poliéter glicóis DIOL e TRIOL, em distintas soluções de solventes polares, foi realizado. Em concentrações reduzidas, os poliéter glicóis apresentaram baixa intensidade de espalhamento nas soluções estudadas que são utilizadas para caracterização do “ponto de névoa” de anfífilos não-iônicos, *i.e.* água deionizada, solução de isopropanol e água (50IPA) e solução solvente composta por 2-(2-butoxi)etanol e água (25DB). Desta forma, o comportamento de SAXS dos polímeros foi avaliado em sistemas concentrados, eliminando as condições idealizadas de sistemas diluídos monodispersos.

Os perfis de SAXS dos sistemas avaliados demonstraram a isotropia das soluções de ambos poliéter glicóis nos solventes polares em temperatura ambiente. Não foram identificadas estruturas organizadas em nível intermolecular, estruturas semi-cristalinas, cristais líquidos, ou outras microestruturas nos distintos sistemas analisados.

O comportamento dos poliéter glicóis DIOL e TRIOL foi extensamente avaliado na solução solvente 25DB, principal solução utilizada para caracterização do “ponto de névoa” dos copolímeros anfífilos. Em temperatura ambiente, o aumento da fração de ambos copolímeros em solução 25DB promoveu uma agregação intensa das micelas. Este efeito foi evidenciado para frações em massa acima de 40% para ambos os polímeros. Esta agregação gerou um pico que se tornou mais estreito e intenso até aproximadamente 80% em massa do polímero e em seguida teve sua amplitude reduzida. Entretanto, o pico manteve-se evidente na máxima concentração avaliada de 95% dos dois copolímeros. Foi observado que, apesar das distintas estruturas químicas, as curvas de SAXS indicaram que o efeito de agregação micelar e as estruturas morfológicas assumidas pelos poliéter glicóis DIOL e TRIOL em solução foram significativamente semelhantes à temperatura ambiente.

O efeito da temperatura nas proximidades do “ponto de névoa” foi investigado para sistemas concentrados do copolímero TRIOL na solução 25DB (frações em massa do poliéter glicol de 0.25, 0.35 e 0.50). Os perfis de SAXS não sofreram alteração significativa em temperaturas abaixo, nas proximidades, ou acima do

“ponto de névoa”. Desta forma, o efeito da temperatura não demonstrou uma mudança significativa na estrutura ou morfologia do copolímero em solução polar que pudessem ser evidenciado e interpretado pelo espalhamento de raios X a baixos ângulos. Os perfis de SAXS em temperaturas acima e nas proximidades do ponto de névoa revelaram a ausência de uma microestrutura macromolecular organizada do anfifílico poliéter glicol em solução 25DB durante o processo reversível de turvação e separação em microfase.

Um ajuste investigativo das curvas de SAXS com um modelo de esferas duras (HSM K-T) reforçaram a grande semelhança do comportamento estrutural e morfológico entre os dois poliéter glicóis industriais DIOL e TRIOL avaliados neste estudo.

7. CONCLUSÕES

A caracterização detalhada da estrutura química, distribuição de massas moleculares, polidispersividade e do comportamento macroscópico em solução por meio dos “pontos de névoa” dos dois poliéter glicóis produzidos industrialmente, foi realizada e demonstrou as principais semelhanças e diferenças entre os copolímeros DIOL e TRIOL. O comportamento LCST foi demonstrado para ambos polímeros em solução 25DB, solução esta de extrema importância tecnológica para identificação e controle de qualidade dos poliéter glicóis produzidos industrialmente.

O primeiro desafio relacionado ao desenvolvimento deste estudo foi avaliar uma metodologia de fracionamento dos copolímeros poliéter glicóis com respeito a suas heterogeneidades de massas moleculares e cadeias de blocos de unidades monoméricas de distintas polaridades. Em busca de uma técnica capaz de obter frações de macromoléculas em maior quantidade possível, sistemas de cromatografia de alto desempenho foram testadas. O fracionamento do poliéter glicol DIOL por meio de cromatografia líquida preparativa com coluna de exclusão de tamanho (prep-LC-SEC) acoplada à análise molecular por espectrometria de massa (ESI-MS) apresentou eficiência limitada quanto a separação e caracterização das frações no que diz respeito a heterogeneidade de massas moleculares. Esta eficiência limitada foi atribuída à baixa polidispersividade do polímero ($M_w/M_n = 1.12$).

Entretanto, a heterogeneidade das frações obtidas por cromatografia líquida preparativa se mostrou mais significativa sob o aspecto de diferenças de polaridade nas cadeias. Os resultados demonstraram que houve separação por polaridade do copolímero poliéter glicol no sistema prep-LC-SEC. Esse resultado é de grande importância para a elucidação do comportamento e propriedades médias observadas nos poliéter glicóis brutos produzidos em reatores de escala industrial.

A cromatografia em fluido supercrítico (SFC) em CO_2 demonstrou-se capaz de caracterizar a distribuição anfífila dos poliéter glicóis sob o aspecto de polaridade das cadeias de PPO e PEO. Além disso, esta técnica foi aplicada na avaliação analítica de frações do copolímero DIOL, indicando diferenças

significativas nas polaridades das frações de macromoléculas obtidas por prep-LC-SEC.

A investigação dos efeitos da temperatura e concentração dos polímeros em solução polar 2-(2-butoxi)etanol e água (25DB) foi realizada por combinação da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier associada à reflectância total atenuada (ATR-FTIR) com o espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS).

A combinação destas técnicas evidenciou o efeito da agregação micelar na solução solvente polar e ainda revelou a grande similaridade do comportamento em solução dos copolímeros poliéter glicol DIOL e TRIOL avaliados neste estudo. Esta combinação das técnicas de ATR-FTIR e SAXS demonstrou-se uma interessante nova forma de avaliar as interações intermoleculares e estrutura em solução dos copolímeros poliéter glicóis em solução.

Os espectros das soluções dos poliéter glicóis em solvente 25DB obtidos por ATR-FTIR apresentaram mudanças significativas em função da temperatura e concentração. Estas mudanças foram evidenciadas na análise dos picos de regiões de absorção características das principais ligações identificadas no sistema.

Na análise de ATR-FTIR, foi demonstrado um deslocamento hipsocrômico do pico da ligação O-H com aumento da concentração em solução para os copolímeros DIOL e TRIOL. Este efeito foi consistente em temperaturas baixas e altas. O deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção da ligação O-H indica um incremento das ligações de hidrogênio entre a água e o 2-(2-butoxi)etanol em detrimento das ligações deste tipo com a cadeia do poliéter. Há um ponto de inflexão nos comportamentos em solução dos dois copolímeros ao redor de uma fração em massa de 50%. Neste ponto, foi observou-se uma dissociação mais acentuada do solvente das macromoléculas, evidenciando a agregação das micelas dos copolímeros. Um estreitamento na largura dos picos de absorção da ligação C-O com aumento da concentração foi demonstrado. Um leve efeito batocrômico foi observado nos máximos dos picos relacionados às ligações C-H em função da concentração. Esta maior interação intermolecular corrobora com a agregação e organização das micelas em solução concentrada.

Os perfis de SAXS dos sistemas avaliados demonstraram a isotropia das soluções de ambos poliéter glicóis nos solventes polares em temperatura ambiente.

Não foram identificadas estruturas organizadas a nível intermolecular, estruturas semi-cristalinas, cristais líquidos, ou outras microestruturas nos distintos sistemas analisados.

O comportamento dos poliéter glicóis DIOL e TRIOL foi extensamente avaliado na solução solvente 25DB, principal solução utilizada para caracterização do “ponto de névoa” dos copolímeros anfifílicos. Em temperatura ambiente, o aumento da fração de ambos copolímeros em solução 25DB promoveu uma agregação intensa das micelas. Este efeito foi evidenciado para frações em massa acima de 40% para ambos os polímeros. Esta agregação gerou um pico que se tornou mais estreito e intenso até aproximadamente 80% em massa do polímero que depois reduziu de amplitude mas manteve-se evidente na máxima concentração avaliada de 95% dos dois copolímeros. Foi observado que, apesar das distintas estruturas químicas, as curvas de SAXS indicaram que o efeito de agregação micelar e as estruturas morfológicas assumidas pelos poliéter glicóis DIOL e TRIOL em solução foram significativamente semelhantes à temperatura ambiente.

O efeito da temperatura nas proximidades do “ponto de névoa” foi investigado para sistemas concentrados do copolímero TRIOL na solução 25DB (frações em massa do poliéter glicol de 0.25, 0.35 e 0.50). Os perfis de SAXS não sofreram alteração significativa em temperaturas abaixo, nas proximidades, ou acima da temperatura do “ponto de névoa”. Desta forma, o efeito da temperatura não demonstrou uma mudança significativa na estrutura ou morfologia do copolímero em solução polar que pudessem ser evidenciado pelo espalhamento de raios X a baixos ângulos. Os perfis de SAXS em temperaturas acima e nas proximidades do ponto de névoa revelaram a ausência de uma microestrutura macromolecular organizada do anfifílico poliéter glicol em solução 25DB durante o processo reversível de turvação e separação em microfase.

Um ajuste investigativo das curvas de SAXS com um modelo de esferas duras (HSM K-T) reforçou a profunda semelhança do comportamento em solução 25DB entre os dois poliéter glicóis industriais DIOL e TRIOL avaliados neste estudo.

Este estudo evidenciou a semelhança de comportamentos de agregação e organização estrutural destes copolímeros tribloco de funcionalidades 2 e 3 em soluções solventes polares. Demonstrou-se que estes comportamentos moleculares

de interação intermolecular e morfologia de auto-organização dos copolímeros anfifílicos poliéter glicóis brutos sintetizados em escala industrial avaliados neste estudo, estão profundamente correlacionados com a temperatura de separação em microfase detectada pelo efeito macroscópico de turvação repentina em solução, *i.e.* o “ponto de névoa”.

8. REFERÊNCIAS

- [1] *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*. Nace, V. M., Ed.; Surfactant Science Series 60; Marcel Dekker Incorporated: New York, USA, 1996.
- [2] Hamley, I. W. Introduction to Block Copolymers. In *Developments in Block Copolymer Science and Technology*; Hamley, I. W., Ed. John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2004.
- [3] Alexandridis, P.; Hatton, A. Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **1995**, *96*, 1-46.
- [4] Blomqvist, B. H.; Warnheim, T.; Claesson, P. M. Surface Rheology of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers at the Air-Water Interface: Comparison of Spread and Adsorbed Layers. *Lagmuir*. **2005**, *21*(4), 6373-6384.
- [5] *Nonionic Surfactants*. Schick, M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated: New York, USA, 1967.
- [6] Schott, H. A linear relation between the cloud point and the number of oxyethylene units of water-soluble nonionic surfactants valid for the entire range of ethoxylation. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2003**, *260*, 219-224.
- [7] Edens, M. W.; Whitmarsh, R. H. Applications of Block Copolymer Surfactants. In *Developments in Block Copolymer Science and Technology*; Hamley, I. W., Ed.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2004.
- [8] TERGITOL™ L-64 Surfactant. Especificação técnica de vendas. *The Dow Chemical Company*, 2012.
- [9] Ryu, C. Y.; Park, H.; Jung, G. Y. Purification and Fractionation of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers. *Bulletin of the American Physical Society*, **2012**, *57*(1), APS March Meeting 2012 Boston, MA. February 27–March 2 2012; American Physical Society; C1.160.

- [10] Liu, X.; He, F.; Salas, C.; Pasquinelli, M.; Genzer, J.; Rojas, O. J. Experimental and Computational Study of the Effect of Alcohols on the Solution and Adsorption Properties of a Nonionic Symmetric Triblock Copolymer. *Journal of Physical Chemistry B*. **2012**, *116*(4), 1289-1298.
- [11] D'Errico, G.; Paduano, L.; Ortona, O.; Mangiapia, G.; Coppola, L.; Lo Celso, F. Temperature and concentration effects on supramolecular aggregation and phase behavior for poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide) copolymers of different concentration in aqueous mixtures, 2. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2011**, *359*, 179-188.
- [12] Kadam, Y.; Singh, K.; Marangoni, D. G.; Ma, J. H.; Aswal, V. K.; Badahur, P. Induced micellization and micellar transitions in aqueous solutions of non-linear block copolymer Tetronic® T904. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2010**, *351*, 449-456.
- [13] Parekh, P.; Singh, K.; Marangoni, D. G.; Aswal, V. K.; Badahur, P. Solubilization and location of phenol and benzene in a nonlinear amphiphilic EO-PO block copolymer micelles: ¹H NMR and SANS studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2012**, *400*, 1-9.
- [14] Parekh, P.; Singh, K.; Marangoni, D. G.; Aswal, V. K.; Badahur, P. Effect of alcohols on aqueous micellar solutions of PEO-PPO-PEO copolymers: A dynamic light scattering and ¹H NMR study. *Journal of Molecular Liquids*. **2012**, *165*, 49-54.
- [15] Hambardzumyan, A.; Aguié-Béghin, V.; Daoud, M.; Douillard, R. β -Casein and Symmetrical Triblock Copolymer (PEO-PPO-PEO and PPO-PEO-PPO) Surface Properties at the Air-Water Interface. *Langmuir*. **2004**, *20*(3), 756-763.
- [16] Khristov, K.; Jachimska, B.; Malysa, K.; Exerowa, D. 'Static' and steady-state foams from ABA triblock copolymers: influence of the type of foam films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **2001**, *186*, 93-101.
- [17] Blomqvist, B. R.; Ridout, M. J.; Mackie, A. R.; Warnheim, T.; Claesson, P. M.; Wilde, P. Disruption of Viscoelastic α -Lactoglobulin Surface Layers at the Air-Water Interface by Nonionic Polymeric Surfactants. *Langmuir*. **2004**, *20*(3), 10150-10158.
- [18] Linak, E.; Lochner, U.; Kumanoto, T. Polyalkylene Glycols. *SRI PAGs. Chemical Economics Handbook*. SRI Consulting, Product Review. 2010.
- [19] Chinn, H.; Lochner, U.; Kishi, A. Polyether Polyols For Urethanes. *Chemical Economics Handbook*. SRI Consulting. CEH Marketing Research Report. 2009.

- [20] Whitmarsh, B. Synthesis and Chemical Modifications of Polyoxyalkylene Block Copolymers. In *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*; Nace, V. M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated, New York, USA, 1996.
- [21] Baixo, R. D. Estudo Sobre o Hidróxido de Potássio no Processo de Produção Industrial de Poliálcool Poliéter. Dissertação. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2010.
- [22] Di Serio, M.; Tesser, R.; Dimiccoli, R.; Santacesaria, E. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of Ethylene Glycol Catalyzed by KOH. *Industrial and Engineering Chemistry*. **2002**; *41*(21), 5196-5206.
- [23] Di Serio, M.; Vairo, G.; Iengo, P.; Felippone, F.; Santacesaria, E. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of 1- and 2-Octanol Catalyzed by KOH. *Industrial and Engineering Chemistry*. **1996**; *36*(11), 3848-3853.
- [24] Shachat, N.; Greenwald, H. L. Mechanism of Ethylene Oxide Condensation. In *Nonionic Surfactants*; Schick, M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated: New York, USA, 1967.
- [25] POLYOX™ Water Soluble Resins, *The Dow Chemical Company*, Product Brochure, 2002.
- [26] Ionescu, M. *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*, 1st ed.; Rapra Technology: Shropshire, UK, 2005.
- [27] Oliveira, A. Polyether Glycols Reactions and Consequences. *The Dow Chemical Company Internal Report*, **1992**, 924695.
- [28] Ding, J.; Heatley, F.; Price, C.; Booth, C. Use of crown ether in the anionic polymerization of propylene oxide--2. Molecular weight and molecular weight distribution. *European Polymer Journal*. **1991**; *27*(9), 895-899.
- [29] Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. 1st ed.; Cornell University Press: Ithaca, USA, 1953.
- [30] Gold, L. Statistics of Polymer Molecular Size Distribution for an Invariant Number of Propagating Chains. *Journal of Chemical Physics*. **1958**; *28*(1), 91-99.
- [31] Di Serio, M.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Comparison of Different Reactor Types Used in the Manufacture of Ethoxylated, Propoxylated Products. *Industrial and Engineering Chemistry*. **2005**; *44*(25), 9482-9489.

- [32] Greaves, M.; Zaug-Hoozemans, E.; Khelidj, N.; van Voorst, R.; Meertens, R. Performance properties of oil-soluble synthetic polyalkylene glycols. *Lubrication Science*. **2012**, doi: 10.1002/lis.1179, In press.
- [33] Nace, V. M. Properties of Polyoxyalkylene Block Copolymers. In *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*; Nace, V. M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated, New York, USA, 1996.
- [34] McMurry, J. *Química Organica*. 6th ed.; Thomson: São Paulo, Brasil, 2006.
- [35] Rosen, M. *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 1st ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1989.
- [36] Chu, B.; Zhou, Z. Physical Chemistry of Polyoxyalkylene Block Copolymer Surfactants. In *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*; Nace, V. M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated, New York, USA, 1996.
- [37] Hiemenz, P.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 1st ed.; Marcel Dekker Incorporated: New York, USA, 1997.
- [38] Alexandridis P. Poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) block copolymer surfactants. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **1997**; 2(5), 478-489.
- [39] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of Chemical Terminology*. 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, UK, 1997.
- [40] Zhou, Z.; Chu, B. Light-Scattering Study on the Association Behavior of Triblock Polymers of Ethylene Oxide and Propylene Oxide in Aqueous Solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1988**; 126(1), 171-180.
- [41] Chu, B.; Zhou, Z.; Wu, G. Structure and dynamics of polymeric micelles in solution. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1994**, 172-174, 1094–1102.
- [42] Nakagawa, T. Solubilization. In *Nonionic Surfactants*; Schick. M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated: New York, USA, 1967.
- [43] Almgren, M.; Bahadur, P.; Jansson, M.; Li, P.; Brown, W.; Bahadur, A. Static and Dynamic Properties of PEO-PPO-PEO Block Copolymers in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1992**, 151(1), 157-165.

- [44] Bedrov, D.; Smith, G.; Yoon, J. Structure and Interactions in Micellar Solutions: Molecular Simulations of Pluronic L64 Aqueous Solutions. *Langmuir*. **2007**, *23*(24), 12032–12041.
- [45] Kalinoski, H. T. Chemical Analysis of Polyoxyalkylene Block Copolymers. In *Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers*; Nace, V. M., Ed.; Marcel Dekker Incorporated, New York, USA, 1996.
- [46] Philipsen, H. J. A. Determination of Chemical Composition Distributions in Synthetic Polymers. *Journal of Chromatography A*. **2004**; *1037*, 329–350.
- [47] DOW Surfactants Reference Chart. *The Dow Chemical Company*. 2010.
- [48] Emulsifiers for Formulations in Crop Protection. *Clariant GmbH*. 2011.
- [49] Non-ionic surface-active agents obtained from ethylene oxide and mixed non-ionic surface-active agents -- Determination of cloud point. *International Standards Organization for Business, Government and Society*. 1991, ISO Standard 1065:1991.
- [50] Harrington, M. Cloud Point of Alkoxylates (Polyols, Polyglycols and Polyalkylene Glycols). *The Dow Chemical Company*. DOWM 101476-I05B Internal Testing Methodology. 2005.
- [51] Resolução nº 12. Comissão Nacional de Normas e Padrões para Alimentos do Ministério da Saúde. Padrões de identidade e qualidade para açúcar refinado. Março de 1978.
- [52] Lee, H.; Newell, N.; Bai, Z.; Lodge, T. T. Unusual Lower Critical Solution Temperature Phase Behavior of Poly(ethylene oxide) in Ionic Líquids. *Macromolecules*, **2012**, *45*(8), 3627–3633.
- [53] Saeki, S.; Kuwahara, N.; Nakata, M.; Kaneko, M. Upper and lower critical solution temperatures in poly (ethylene glycol) solutions. *Polymer*, **1976**, *17*, 685-689.
- [54] Schilling, F. C.; Tonelli, A. E. Carbon-13 NMR determination of poly(propylene oxide) microstructure. *Macromolecules*, **1986**, *19*(5), 1337–1343.
- [55] Canevarolo, S. V. *Ciência dos Polímeros*, 2nd ed.; Artliber: Sao Paulo, BR, 2006.
- [56] Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; 4th ed. Wiley-Interscience: Hoboken, USA, 2006.

- [57] Hamley, I. W. *Developments in Block Copolymer Science and Technology*, 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, UK, 2004.
- [58] Booth, C.; Attwood, D. Effects of block architecture and composition on the association properties of poly(oxyalkylene) copolymers in aqueous solution. *Macromolecular Rapid Communications*, **2000**, 9(21), 501-527.
- [59] Booth, C.; Attwood, D.; Price, C. Self-association of block copoly(oxyalkylene)s in aqueous solution. Effects of composition, block length and block architecture. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2006**, 8, 3613-3622.
- [60] Riess, G. Micellization of Block Copolymers. *Progress in Polymer Science*, **2003**, 28, 1107-1170.
- [61] Gompper, G.; Schick M. An Introduction to Soft Matter. In *Soft Matter, Volume 1: Polymer Melts and Mixtures*; Gompper, G.; Schick M., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Netherlands, 2006.
- [62] Hamley, I. W. *Introduction to Soft Matter – Polymers, Colloids, Amphiphiles and Liquid Crystals*, 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd: Chichester, UK 2000.
- [63] Marini, D. *Some Thoughts on Statistical Thermodynamics*. Lectures of The Department of Mechanical Engineering at the Massachusetts Institute of Technology; Cambridge US, 2002.
- [64] Hock, K. *Basic Statistical Mechanics*. Lectures of Department of Physics at the University of Liverpool; Liverpool UK, 2012.
- [65] Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. Theory of self-assembly of hydrocarbons into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions 2*. **1976**, 72, 1525-1568.
- [66] Ruckenstein, E.; Nagarajan R. Critical micelle concentration. Transition point for micellar size distribution. *Journal of Physical Chemistry*. **1975**, 79(24), 2622–2626.
- [67] Ruckenstein, E.; Nagarajan R. On Critical Concentrations in Micellar Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1976**, 57(2), 388-390.
- [68] Nagarajan, R.; Ruckenstein, E. Critical micelle concentration: A transition point for micellar size distribution: A statistical thermodynamical approach. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1977**, 60(2), 221-231.

- [69] Reif, I.; Mulqueen, M.; Blankschtein D. Molecular-Thermodynamic Prediction of Critical Micelle Concentrations of Commercial Surfactants. *Langmuir*. **2001**, *17*(19), 5801-5812.
- [70] Mulqueen, M.; Blankschtein, D. Theoretical and Experimental Investigation of the Equilibrium Oil–Water Interfacial Tensions of Solutions Containing Surfactant Mixtures. *Langmuir*. **2000**, *18*(2), 365–376.
- [71] Stephenson, B. C.; Stafford, K. A.; Beers, K. J.; Blankschtein, D. Application of Computer Simulation Free-Energy Methods to Compute the Free Energy of Micellization as a Function of Micelle Composition. 1. Theory. *Journal of Physical Chemistry B*. **2008**, *112*(6), 1634–1640.
- [72] Nagarajan, N. Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail. *Langmuir*. **2002**, *18*(1), 31-38.
- [73] Nagarajan, N.; Ruckenstein, E. Theory of Surfactant Self -Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach. *Langmuir*. **1991**, *7*(12), 2943-2969.
- [74] Ginzburg, V. V.; Chang, K.; Jog, P. K.; Argenton, A. B.; Rakesh, L. Modeling the Interfacial Tension in Oil–Water–Nonionic Surfactant Mixtures Using Dissipative Particle Dynamics and Self-Consistent Field Theory. *Journal of Physical Chemistry B*. **2011**, *115*(16), 4654–4661.
- [75] Español, P.; Warren, P. B. Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters*. **1995**, *30*(4), 191-196.
- [76] Warren, P. B. Dissipative Particle Dynamics. *Current Opinion on Colloids & Interface Science*. **1998**, *3*, 620-624.
- [77] Groot, R. D.; Warren, P. B. Dissipative particle dynamics: bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *Journal of Chemical Physics*. **1997**, *107*(11), 4423-4435.
- [78] Groot, R. D.; Madden T. J. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation. *Journal of Chemical Physics*. **1998**, *108*(20), 8713-8724.
- [79] Español, P. Dissipative particle dynamics. In *Handbook of Materials Modeling*; Yip, S., Ed.; Springer: Dordrecht, Netherlands. 2005.
- [80] Groot, R. D.; Madden, T. J.; Tildesley, T. On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation. *Journal of Chemical Physics*. **1999**, *110*(19), 9739-9749.

- [81] Yamamoto, S.; Maruyama, Y.; Hyodo, S. Dissipative particle dynamics study of spontaneous vesicle formation of amphiphilic molecules. *Journal of Chemical Physics*. **2002**, *116*(13), 5842-5849.
- [82] Jury, S.; Bladon, P.; Cates, M.; Krishna, S.; Hagen, M.; Ruddock, N.; Warren, P. B. Simulation of amphiphilic mesophases using dissipative particle dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **1999**, *1*(9), 2051-2056.
- [83] Ginzburg, V. V. Comunicação pessoal interna, The Dow Chemical Company, 2010.
- [84] Matsen, M. W. Self-consistent field theory and its applications. In *Soft Matter, Volume 1: Polymer Melts and Mixtures*; Gompper, G.; Schick, M., Ed.; Wiley – VCH: Weinheim, Nehterlands, 2006.
- [85] Borisov, O. V.; Zhulina, E. B.; Leermakers, F. A. M.; Muller, A. H. E. Self-Assembled Structures of Amphiphilic Ionic Block Copolymers: Theory, Self-Consistent Field Modeling and Experiment. In *Advances in Polymer Science*; Abe, A.; Albertsson, A.-C.; Dusek, K.; Genzer, J.; Jeu, W. H. de; Kobayashi, S.; Lee, K.-S.; Leibler, L.; Long, T. E.; Manners, I.; Möller, M.; Terentjev, E. M.; Vicent, M. J.; Voit, B.; Wiesner, U., Eds.; Springer-Verlag: Berlim, Germany, 2011. Vol. 241; p 57.
- [86] Abetz, V. Block Copolymers II. In *Advances in Polymer Science*. Abe, A.; Albertsson, A.-C.; Dusek, K.; Genzer, J.; Jeu, W. H. de; Kobayashi, S.; Lee, K.-S.; Leibler, L.; Long, T. E.; Manners, I.; Möller, M.; Terentjev, E. M.; Vicent, M. J.; Voit, B.; Wiesner, U., Eds.; Springer-Verlag: Berlim, Germany, 2005. Vol. 190.
- [87] Ginzburg, V. V.; Singh, C.; Balazs, A. C. Theoretical Phase Diagrams of Polymer/Clay Composites: The Role of Grafted Organic Modifiers. *Macromolecules*. **2000**, *33*(3), 1089–1099.
- [88] Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*, 1st ed.; Oxford University Press: Oxford, UK, 1998.
- [89] Alexandridis, P.; Lindman, B. *Amphiphilic Block Copolymers – Self Assembly and Applications*, 1st ed.; Elsevier Science: Amsterdam, Netherlands, 2000.
- [90] Hamley, I. W. *Block Copolymers in Solution: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex; UK, 2005.
- [91] Noolandi, J.; Hong, K. M. Theory of Block Copolymer Micelles in Solution. *Macromolecules*. **1983**, *16*(9), 1443-1448.

- [92] Whitmore, M. D.; Noolandi, J. Theory of micelle formation in block copolymer-homopolymer blends. *Macromolecules*. **1985**, *18*(4), 657–665.
- [93] van Lent, B.; Scheutjens, J. M. H. M. Influence of Association on Adsorption Properties of Block Copolymers. *Macromolecules*. **1989**, *22*(4), 1931-1937.
- [94] Linse, P.; Malmsten, M. Temperature-dependent micellization in aqueous block copolymer solutions. *Macromolecules*. **1992**; *25*(20), 5434-5439.
- [95] Linse, P. Phase Behavior of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymers in Aqueous Solution. *The Journal of Physical Chemistry*. **1993**, *97*(51), 13896-13902.
- [96] Linse, P. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymer in Aqueous Solution: Effect of Polymer Impurities. *Macromolecules*. **1994**, *27*(10), 2685-2693.
- [97] Linse, P. Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Block Copolymer in Aqueous Solution: Effect of Polymer Polydispersivity. *Macromolecules*. **1994**, *27*(22), 6404-6417.
- [98] Hurter, P. N.; Scheutjens, J. M. H. M.; Hatton, T. A. Molecular Modeling of Micelle Formation and Solubilization in Block Copolymer Micelles. 1. A Self-consistent Mean-Field Lattice Theory. *Macromolecules*. **1993**, *26*(21), 5592-5601.
- [99] Hurter, P. N.; Scheutjens, J. M. H. M.; Hatton, T. A. Molecular Modeling of Micelle Formation and Solubilization in Block Copolymer Micelles. 2. Lattice Theory for Monomers with Internal Degrees of Freedom. *Macromolecules*. **1993**, *26*(19), 5030-5040.
- [100] Chapman, W. G.; Jackson, G.; Gubbins, K. E. Phase equilibria of associating fluids. Chain molecules with multiple bonding sites. *Molecular Physics*. **1988**, *65*(5), 1057-1079.
- [101] Ghonasgi, D.; Chapman, W. G. Prediction of the Properties of Model Polymer Solutions and Blends. *AIChE Journal*. **1994**, *40*(5), 878-887.
- [102] Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2001**, *40*(4), 1244-1260.

- [103] Gross, J.; Sadowski, G. Modeling Polymer Systems Using the Perturbed-Chain Statistical Associating Fluid Theory Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2002**, *41(5)*, 1084-1093.
- [104] Tumakaka, F.; Gross, J.; Sadowski, G. Modeling of polymer phase equilibria using Perturbed-Chain SAFT. *Fluid Phase Equilibria*. **2002**, *194-197*: 541-555.
- [105] Fraaije, J. G. E. M.; van Vlimmeren, B. A. C.; Maurits, N. M.; Postma, M.; Evers, O. A.; Hoffman, C.; Altevogt, P.; Goldbeck-Wood, G. The dynamic mean-field density functional method and its application to the mesoscopic dynamics of quenched block copolymer melts. *Journal of Chemical Physics*. **1997**, *106(10)*, 4260-4270.
- [106] Maurits, N. M.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; van Vlimmeren, B. A. C.; Fraaije, J. G. E. M. Hydrodynamic effects in three-dimensional microphase separation of block copolymers: dynamic mean-field density functional approach. *Journal of Chemical Physics*. **1998**, *108(21)*, 9150-9155.
- [107] van Vlimmeren, B. A. C.; Maurits, N. M.; Zvelindovsky, A. V.; Sevink, G. J. A.; Fraaije, J. G. E. M. Simulation of 3D Mesoscale Structure Formation in Concentrated Aqueous Solution of the Triblock Polymer Surfactants (Ethylene Oxide)₁₃(Propylene Oxide)₃₀(Ethylene Oxide)₁₃ and (Propylene Oxide)₁₉(Ethylene Oxide)₃₃(Propylene Oxide)₁₉. Application of Dynamic Mean-Field Density Functional Theory. *Macromolecules*. **1999**, *32(3)*, 646-656.
- [108] Tan, S. P.; Adidharma, H.; Radosz, M. Recent Advances and Applications of Statistical Associating Fluid Theory. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2008**, *47(21)*, 8063–8082.
- [109] Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules: Extension to Fluid Mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **1991**, *30(8)*, 1994-2005.
- [110] Muller, E.; Gubbins, K. Molecular-Based Equations of State for Associating Fluids: A Review of SAFT and Related Approaches. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2001**, *40(10)*, 2193-2211.
- [111] Lam, Y. M.; Goldbeck-Wood, G. Mesoscale simulation of block copolymers in aqueous solution: parameterisation, micelle growth kinetics and the effect of temperature and concentration morphology. *Polymer*. **2003**, *44(12)*, 3593–3605.

- [112] Banaszak, M.; Chen, C. K.; Radosz, M. Copolymer SAFT Equation of State. Thermodynamic Perturbation Theory Extended to Heterobonded Chains. *Macromolecules*. **1996**, *29*(20), 6481-6486.
- [113] Tan, S. P.; Winoto, W.; Radosz, M. Statistical Associating Fluid Theory of Homopolymers and Block Copolymers in Compressible Solutions: Polystyrene, Polybutadiene, Polyisoprene, Polystyrene-block-Polybutadiene, and Polystyrene-block-Polyisoprene in Propane. *Journal of Physical Chemistry C*. **2007**, *111*(43), 15752-15758.
- [114] García-Lisbona, M. N.; Galindo, A.; Jackson, G.; Burgess, A. N. An examination of the cloud curves of liquid-liquid immiscibility in aqueous solutions of alkyl polyoxyethylene surfactants using the SAFT-HS approach with transferable parameters. *Journal of the American Chemical Society*. **1998**, *120*(17), 4191–4199.
- [115] Nagarajan, R.; Ganesh, K. Block copolymer self-assembly in selective solvents: Spherical micelles with segregated cores. *Journal of Chemical Physics*, **1989**, *90*(10), 5843-5856.
- [116] Nagarajan, R.; Ganesh, K. Block Copolymer Self-Assembly in Selective Solvents: Theory of Solubilization in Spherical Micelles. *Macromolecules*, **1989**, *22*(11), 4312-4325.
- [117] van Krevelen, D. W.; te Nijenhuis, K. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. 4th ed., Elsevier: Amsterdam Netherlands, 2009.
- [118] Miller-Chou, B. A.; Koenig, J. L. A Review of Polymer Dissolution. *Progress in Polymer Science*. **2003**, *28*, 1223–1270.
- [119] Gu, T.; Sjoblom, J. Surfactant structures and its relation to the Krafft point, cloud point and micellization: some empirical relationships. *Colloids and Surfaces*. **1992**, *64*, 39-46.
- [120] Huibers, P. D. T.; Shah, D. O.; Katritzky, A. R. Predicting Surfactant Cloud Point from Molecular Structure. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1997**, *193*, 132-136.
- [121] Huibers, P. D. T.; Lobanov, V. S.; Katritzky, A. R.; Shah, D. O.; Karelson, M. Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure–Property Relationship Approach 1. Nonionic Surfactants. *Langmuir*. **1996**, *12*(6), 1462-1470.

- [122] Huibers, P. D. T.; Lobanov, V. S.; Katritzky, A. R.; Shah, D. O.; Karelson, M. Prediction of Critical Micelle Concentration Using a Quantitative Structure–Property Relationship Approach 2. Anionic Surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1997**, *187*, 113-120.
- [123] Hu, J.; Zhang, X.; Wang, Z. A Review on Progress in QSPR Studies for Surfactants. *International Journal of Molecular Sciences*. **2010**, *11*, 1020-1047.
- [124] Karelson, M.; Maran, U.; Wang, Y.; Katritzky, A. R. QSPR and QSAR Models Derived with CODESSA Multipurpose Statistical Analysis Software. AAI Technical Report SS-99-01. 1999.
- [125] Katritzky A. R.; Pacureanu, L. M.; Slavov, S. H.; Dobhchev, D. A.; Karelson, M. QSPR Study of Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants. *Industrial & Engineering Chemical Research*. **2008**, *47*(23), 9687–9695.
- [126] Larsen, B. L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A. A Modified UNIFAC Group-Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Industrial & Engineering Chemical Research*. **1987**, *26*(11), 2274-2286.
- [127] Flores, M. V.; Voutsas, V. C.; Spiliotis, N.; Eccleston, G. M.; Bell, G.; Tassios, D. P.; Halling, P. J. Critical Micelle Concentrations of Nonionic Surfactants in Organic Solvents: Approximate Prediction with UNIFAC. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2001**, *240*, 277-283.
- [128] Miller, C. A.; Neogi, P. Intefacial Phenomena – Equilibrium and Dynamic Effects. In *Surfactant Science Series*, Fowkes, F. M.; Schick, M., Eds.; Marcel Dekker Incorporated: New York, USA, 1985; Vol 17.
- [129] Kim, H. C.; Kim, J-D. The polydispersity effect of distributed oxyethylene chains on the cloud points of nonionic surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2010**, *352*, 444-448.
- [130] Ren, Y.; Zhao, B.; Chang, Q.; Yao, X. QSPR modeling of nonionic surfactant cloud points: An update. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2011**, *358*, 202-207.
- [131] Huggins, M. L. Solutions of Long Chain Compounds. *Journal of Chemical Physics*. **1941**, *9*(5), 440.
- [132] Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal of Chemical Physics*. **1941**, *9*(8), 660-661.

- [133] Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal of Chemical Physics*. **1942**, *10(1)*, 51-62.
- [134] Huggins, M. L. Some Properties of Solutions of Long Chain Compounds. *Journal of Chemical Physics*. **1942**, *46(1)*, 151-158.
- [135] Dormidontova, E. E. Role of Competitive PEO-Water and Water-Water Hydrogen Bonding in Aqueous Solution PEO Behavior. *Macromolecules*. **2002**, *35(3)*, 987-1001.
- [136] Munch, M. R.; Gast, A. P.; Block copolymers at interfaces. 1. Micelle formation. *Macromolecules*. **1988**, *21(5)*, 1360-1366.
- [137] ten Brink, G.; Hadziioannou, G. Topological constraints and their influence on the properties of synthetic macromolecular systems. 1. Cyclic macromolecules. *Macromolecules*. **1987**, *20(3)*, 480-485.
- [138] Matsuyama, A.; Tanaka, F. Theory of Solvation-Induced Reentrant Phase Separation in Polymer Solutions. *Physical Review Letters*. **1990**, *65(3)*, 341-344
- [139] Semenov, A. N.; Rubinstein, M. Thermoreversible Gelation in Solutions of Associative Polymers. 1. Statics. *Macromolecules*. **1998**, *31(4)*, 1373-1385.
- [140] Dormidontova, E. E. Influence of End Groups on Phase Behavior and Properties of PEO in Aqueous Solutions. *Macromolecules*. **2004**, *37(20)*, 7747-7761.
- [141] Ginzburg, V. V.; Varineau, P. Modeling Thermodynamic Behavior of Nonionic Surfactants in Water. Presentation Given at the American Physical Society, 2009 APS March Meeting, March 16-20, 2009.
- [142] Hvidt, S.; Trandum, C.; Batsberg, W. Effects of Poloxamer Polidispersity on Micellization in Water. *Journal of Colloid and Interfacial Science*. **2002**, *250(1)*, 243-250.
- [143] Liu, T.; Nace, V. M.; Chu, B. Cloud-Point Temperatures of $B_nE_mB_n$ and $P_nE_mP_n$ Type Triblock Copolymers in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry B*. **1997**, *101(41)*, 8074-8078.
- [144] Liu, T.; Zhou, Z.; Wu, C.; Nace, V. M.; Chu, B. Effects of Block Lengths on the Association Numbers and Micellar Sizes of $B_nE_nB_n$ Type Triblock Copolymer Micelles in Aqueous Solution. *Macromolecules*. **1997**, *30(24)*, 7624-7626.

- [145] Mortensen, K.; Batsberg, W.; Hvidt, S. Effects of PEO-PPO Diblock Impurities on the Cubic Structure of Aqueous PEO-PPO-PEO Pluronic Micelles: fcc and bcc Ordered Structures in F127. *Macromolecules*. **2008**, *41*(5), 1720-1727.
- [146] Meguro, K.; Takasawa, Y.; Kawahashi, N.; Tabata, Y.; Ueno, M. Micellar Properties of a Series of Octaethyleneglycol-n-alkyl Ethers with Homogeneous Ethylene Oxide Chain and their Temperature Dependence. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1981**, *83*(1), 50-56.
- [147] Baumgaertel, A.; Altuntas, E.; Schubert, U. S. Recent developments in the detailed characterization of polymers by multidimensional chromatography. *Journal of Chromatography A*. **2012**, *1240*, 1-20.
- [148] Messaud, F. A.; Sanderson, R. D.; Runyon, J. R.; Otte, H.; Pasch, H.; Williams, S. K. R. An overview on field-flow fractionation techniques and their applications in the separation and characterization of polymers. *Progress in Polymer Science*. **2009**, *34*(4), 351-368.
- [149] Malik, M. I.; Trathnigg, B.; Bartl, K.; Saf, R. Characterization of polyoxyalkylene block copolymers by combination of different chromatographic techniques and MALDI-TOF-MS. *Analytica Chimica Acta*. **2010**, *658*, 217-224.
- [150] Eckelt, J.; Haase, T.; Loske, S.; Wolf, B. Large Scale Fractionation of Macromolecules. *Macromolecular Materials and Engineering*. **2004**, *289*, 393-399.
- [151] Trimpin, S.; Weidner, S. M.; Falkenhagen, J.; McEwen, C. Fractionation and Solvent-Free MALDI-MS Analysis of Polymers Using Liquid Adsorption Chromatography at Critical Conditions in Combination with a Multisample On-Target Homogenization/Transfer Sample Preparation Method. *Analytical Chemistry*. **2007**, *79*(19), 7565-7570.
- [152] Wiesenberg, G. L. B.; Schwark, L.; Schmidt, M.W.I. Improved automated extraction and separation procedure for soil lipid analyses. *European Journal of Soil Science*. **2004**, *55*(2), 349-356.
- [153] Williams, S. K. R.; Benincasa, M. A. Field Flow Fractionation in Analysis of Polymers and Rubbers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; Meyers, R. A.; Ed. John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, U.K., 2000.
- [154] Subramanian, M. N. *Polymer Testing: New Instrumental Methods*, 1st ed.; Momentum Press; New York, USA, 2012.

- [155] Falkenhagen, J.; Much, H. Characterization of Block Copolymers by Liquid Adsorption Chromatography at Critical Conditions. 1. Diblock Copolymers. *Macromolecules*. **2000**, *33*(10), 3687-3693.
- [156] Weidner, S.; Falkenhagen, J.; Krueger, R. P.; Just, U. Principle of Two-Dimensional Characterization of Copolymers. *Analytical Chemistry*. **2007**, *79*(13), 4814–4819.
- [157] Ardrey, R. E. Liquid Chromatography – Mass Spectrometry: An Introduction. In *Analytical Techniques in the Sciences*; Ando, A., Ed.; John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, U.K., 2000.
- [158] Bauser, M. Preparative High-Performance Liquid Chromatography–Mass Spectrometry for the High-Throughput Purification of Combinatorial Libraries. *Journal of Chromatographic Science*. **2002**, *40*(5), 292-296.
- [159] Gruending, T.; Weidner, S.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. Mass spectrometry in polymer chemistry: a state-of-the-art up-date. *Polymer Chemistry*. **2010**, *1*(5), 599-617.
- [160] Weidner, S.; Trimpin, S. Mass Spectrometry of Synthetic Polymers. *Analytical Chemistry*. **2008**, *80*(12), 4349-4361.
- [161] Barth, H.; Boyes, B. E.; Jackson, C. Size Exclusion Chromatography and Related Separation Techniques. *Analytical Chemistry*. **1998**, *70*(12), 251R-278R.
- [162] Thijs, H. M.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S. Application possibilities of preparative size exclusion chromatography to analytical problems in polymer science. *e-Polymers*. **2007**, *46*, 1-10.
- [163] Zhou, C.; Bahr, A.; Schwedt, G. Separation and determination of non-ionic surfactants of the nonylphenol polyglycol ether type by liquid chromatography. *Analytica Chimica Acta*. **1990**, *236*, 273-280.
- [164] Ahel, M.; Giger, W. Determination of Nonionic Surfactants of the Alkylphenol Polyethoxylate Type by High-Performance Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*. **1985**, *57*(3), 2584-2590.
- [165] Nguyen, S.; Hisiger, S.; Jolicoeur, M.; Winnik, F. M.; Buschmann, M. D. Fractionation and characterization of chitosan by analytical SEC and ^1H NMR after semi-preparative SEC. *Carbohydrate Polymers*. **2009**, *27*, 636-645.

- [166] Taylor, L. T. Supercritical Fluid Chromatography for the 21st Century. *Journal of Supercritical Fluid*. **2009**, *47*, 566-573.
- [167] Reinhold, V. N.; Sheeley, D. M. Supercritical Fluid Chromatography – Mass Spectrometry of High-Molecular-Weight Biopolymers. *Journal of Chromatography*. **1987**, *474*, 83-96.
- [168] Baker, L. R.; Orton, A. W.; Start, M. A.; Goates, S. R. Density gradients in packed columns: II. Effects of density gradients on efficiency in supercritical fluid separations. *Journal of Chromatography A*. **2009**, *1216*, 5594-5599.
- [169] Hoffman, B. J.; Taylor, L. T. A Study of Polyethoxylated Alkylphenols by Packed Column Supercritical Fluid Chromatography. *Journal of Chromatography Science*. **2002**, *40*, 61-68.
- [170] Hoffman, B. J.; Taylor, L. T.; Rumbelow, S.; Goff, L.; Pinkston, J. D. Determination of alcohol polyether average molar oligomer value/distribution via supercritical fluid chromatography coupled with UV and MS detection. *Journal of Chromatography A*. **2004**, *1043*, 285-290.
- [171] Hoffman, B. J.; Taylor, L. T.; Rumbelow, S.; Goff, L.; Pinkston, J. D. Separation of derivatized alcohol ethoxylates and propoxylates by low temperature packed column supercritical fluid chromatography using ultraviolet absorbance detection. *Journal of Chromatography A*. **2004**, *1034*, 207-212.
- [172] Hsu, S. L. *Vibrational Spectroscopy*. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. John Wiley & Sons Inc: New York, USA, 2001.
- [173] Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S. *Introduction to Spectroscopy*, 3rd ed.; Thomson Learning: Washington, USA, 2001.
- [174] Kink, M. A. *Fundamentals of Infrared Detectors*. Tutorial Texts in Optical Engineering Vol TT76. SPIE Press: Bellingham, USA, 2007.
- [175] Technical Information SD-12, *Characteristics and Use of Infrared Detectors*. Hamamatsu Photonics K.K., 2004.
- [176] Kenny, T. *Optical and Radiation Sensors*. Sensor Technology Handbook, Wilson J. S., Ed., Elsevier: Amsterdam, NH, 2005.
- [177] Liang, C. Y., Krimm, S., Sutherland, G. B. B. M. *Journal of Chemical Physics*, **1956**, *25*(3), 543-549.

- [178] Krimm, S. *Infrared Spectra of High Polymers*. Harrison M. Randall Laboratory of Physics, University of Michigan: USA, 1960.
- [179] Stuart, B. *Infrared Spectroscopy*. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons Inc: New York, USA, 2001.
- [180] Fingeli, U. P. *ATR and Reflectance IR Spectroscopy, Applications*. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Academic Press: New York, USA, 2000.
- [181] Schmidt, P.; Dybal, J.; Sturcova, A. ATR FTIR investigation of interactions and temperature transitions of poly(ethylene oxide), poly(propylene oxide) and ethylene oxide–propylene oxide–ethylene oxide tri-block copolymers in water media. *Vibrational Spectroscopy*, **2009**, *50*, 218-225.
- [182] Sturcova, A.; Schmidt, P.; Dybal, J. Role of hydration and water coordination in micellization of Pluronic block copolymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, *352*, 414-423.
- [183] Meng, S.; Sun, B.; Guo, Z.; Zhong, W.; Du, Q.; Wu, P. Two-dimensional correlation ATR-FTIR studies on PEO–PPO–PEO tri-block copolymer and its phosphorylcholine derivate as thermal sensitive hydrogel systems. *Polymer*, **2008**, *49*, 2738-2744.
- [184] OMNIC Software v. 5.12, ThermoScientific Incorporated, 2007.
- [185] Kimura, N.; Umemura, J.; Hayashi, S. Polarized FT-IR Spectra of Water in the Middle Phase of Triton X-100-Water System. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1996**, *182*, 356-364.
- [186] Frech, R.; Huang, W. Conformational Changes in Diethylene Glycol Dimethyl Ether and Poly(ethylene oxide) Induced by Lithium Ion Complexation. *Macromolecules*, **1995**, *28*(4), 1246-1251.
- [187] Dissanayake, M. A. K. L.; Frech, R. Infrared Spectroscopic Study of the Phases and Phase Transitions in Poly(ethylene oxide) and Poly(ethylene oxide)-Lithium Trifluoromethanesulfonate Complexes. *Macromolecules*, **1995**, *28*(15), 5312-5319.
- [188] Sun, B.; Lai, H.; Wu, P. Integrated Microdynamics Mechanism of the Thermal-Induced Phase Separation Behavior of Poly(vinyl methyl ether) Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry B*, **2011**, *115*(6), 1335-1346.

- [189] Su, Y-L.; Wang, J.; Liu, H-Z. FTIR Spectroscopic Study on Effects of Temperature and Polymer Composition on the Structural Properties of PEO-PPO-PEO Block Copolymer Micelles. *Langmuir*, **2002**, *18*(14), 5370-5374.
- [190] Su, Y-L.; Wang, J.; Liu, H-Z. FTIR Spectroscopic Investigation of Effects of Temperature and Concentration on PEO-PPO-PEO Block Copolymer Properties in Aqueous Solutions. *Macromolecules*, **2002**, *35*(16), 6426-6431.
- [191] Guo, C.; Liu, H-Z.; Chen, J-Y. A Fourier transform infrared study on water-induced reverse micelle formation of block copoly(oxyethylene–oxypropylene–oxyethylene) in organic solvent. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, *175*, 193-202.
- [192] Jia, L.; Guo, C.; Yang, L.; Xiang, J.; Tang, Y.; Liu, C.; Liu, H-Z. Mechanism of PEO–PPO–PEO micellization in aqueous solutions studied by two-dimensional correlation FTIR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2010**, *345*, 332-337.
- [193] Bayly, J. G.; Kartha, V. B.; Stevens, W. H. The Absorption Spectra of Liquid Phase H₂O, HDO, and D₂O from 0.7 μm to 10 μm. *Infrared Physics*, **1963**, *3*, 211-223.
- [194] Shen, Y.; Wu, S. Two-Dimensional ATR-FTIR Spectroscopic Investigation on Water Diffusion in Polypropylene Film: Water Bending Vibration. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, *107*(18), 4224-4226.
- [195] Malfatti, L.; Kidchob, T.; Falcaro, P.; Costacurta, S.; Piccinini, M.; Guidi, M. C.; Marcelli, A.; Corrias, A.; Casula, M. F.; Amenitsch, H.; Innocenzi, P. Highly ordered self-assembled mesostructured membranes: Porous structure and pore surface coverage. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2007**, *103*, 113-122.
- [196] Zhang, J.; Zhang, P.; Ma, K.; Han, F.; Chen, G.; Wei, X. Hydrogen bonding interactions between ethylene glycol and water: density, excess molar volume, and spectral study. *Science in China Series B: Chemistry*, **2008**, *51*(5), 420-426.
- [197] McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book*, 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, UK, 1997.
- [198] Montgomery, D. C. *Design and Analysis of Experiments*; 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, USA, 1986.
- [199] JMP™ Statistical Discovery Software v. 9.0.3, SAS Institute Inc., 2010.

- [200] D'Aprano, A.; Lizzio, A.; Liveri, V. T.; Aliotta, F.; Vasi, C.; Migliardo, P. Aggregation States of Water in Reversed AOT Micelles: Raman Evidence. *Journal of Physical Chemistry*. **1988**, *92*(15), 4436-2239.
- [201] Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T.; Kodama, M.; Seki, S. Fourier Transform Infrared Study on the Phase Transitions of an Octadecyltrimethylammonium Chloride-Water System. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1985**, *103*, 56-61.
- [202] Guo, C.; Wang, J.; Liu, H-Z.; Chen, J-Y. Hydration and Conformation of Temperature-Dependent Micellization of PEO-PPO-PEO Block Copolymers in Aqueous Solutions by FT-Raman. *Langmuir*, **1999**, *15*(8), 2703-2708.
- [203] Cabana, A.; Ait-Kadi, A.; Juhasz, J. Study of the Gelation Process of Polyethylene Oxide_a – Polypropylene Oxide_b – Polyethylene Oxide_a Copolymer (Poloxamer 407) Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1997**, *190*, 307-312.
- [204] Su, Y-L.; Wei, X-F.; Liu, H-Z. Influence of 1-Pentanol on the Micellization of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Block Copolymers in Aqueous Solutions. *Langmuir*. **2003**, *19*(7), 2995-3000.
- [205] Craievich, A. F. Small Angle X-Ray Scattering by Nanostructured Materials; In *Handbook of Sol-Gel Science and Technology*; Sakka, A. Ed.; Kluwer Academic Publishers: Norwell, USA, 2005.
- [206] Porod. G. General Theory. In *Small Angle X-Ray Scattering*; Glatter, O., Kratky O. Ed.; Academic Press: London, U.K., 1982; p 17-51.
- [207] Svergun, D. I., Feigin, L. A. *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*; 1st ed.; Plenum Press: New York, USA, 1987.
- [208] Oliveira Neto, M. Espalhamento de Raios X a Baixo Angulo Aplicado ao Estudo Estrutural de Proteínas. Ph.D. Dissertation, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- [209] Barbosa, L. R. S. Estudo de Sistemas de Relevância Biológica por Espalhamento de Raios X a Baixos Ângulos. Ph.D. Dissertation, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [210] Svergun, D. I.; Koch, M. H. J. Small-angle scattering studies of biological macromolecules in solution. *Reports on Progress in Physics*. **2003**, *66*, 1735-1782.

- [211] Ruland W. Small-angle scattering of 2-phase systems: Determination and significance of systematic deviations from Porod's law. *Journal of Applied Crystallography*. **1971**, 4(1), 70-73.
- [212] Torkkeli, M. SAXS Studies on Ionomers and Polymer-Amphiphile Complexes. Ph.D. Dissertation. University of Helsinki, Helsinki, 2000.
- [213] Kirwood, J.G.; Maun, E. K.; Alder, B. J. Radial Distribution Functions and the Equation of State of a Fluid Composed of Rigid Spherical Molecules. *Journal of Chemical Physics*. **1950**, 18(8), 1040-1047.
- [214] Thiele, E. Equation of State for Hard Spheres. *Journal of Chemical Physics*. **1963**, 39(2), 474-480.
- [215] Waisman, E. Ornstein-Zernike Equation for a two-Yukawa $c(r)$. *Chemical Physics Letters*. **1976**, 40(3), 514-516.
- [216] Percus, J. K.; Yevick, G. J. Analysis of classical Statistical Mechanics by Means of Collective Coordinates. *Physical Review Letters*. **1958**, 110(1), 1-13.
- [217] Percus, J. K. Approximation Methods in Classical Statistical Mechanics. *Physical Review Letters*. **1962**, 8(11), 462-463.
- [218] Baxter, R. J. Ornstein-Zernike Relation and Percus-Yevick Approximation for Fluid Mixtures. *Journal of Chemical Physics*. **1970**, 52, 4559-4562.
- [219] Kinning, D. J.; Thomas, E. L. Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers. *Macromolecules*. **1984**, 17(9), 1712-1718.
- [220] Baxter, R. J. Percus-Yevick Equation for Hard Spheres with Surface Adhesion. *Journal of Chemical Physics*. **1968**, 49(6), 2770-2774.
- [221] Regnaut, C.; Ravey, J. C. Application of the adhesive sphere model to the structure of colloidal suspensions. *Journal of Chemical Physics*. **1989**, 91(2), 1211-1221.
- [222] Menon, S. V. G.; Manohar, C.; Srinivasa Rao, K. A new interpretation of the sticky hard sphere model. *Journal of Chemical Physics*. **1991**, 95(12), 9186-9191.
- [223] van Breuten, P.; Vrij, A. Polydispersity effects in the small-angle scattering of concentrated solutions of colloidal spheres. *Journal of Chemical Physics*. **1981**, 74(5), 2744-2749.

- [224] Salacuse, J. J.; Stell, G. Polydisperse systems: Statistical thermodynamics, with applications to several models including hard and permeable spheres. *Journal of Chemical Physics*. **1982**, *77*(7), 3714-3726.
- [225] Jansson, J.; Schillén, K.; Nilsson, M.; Soderman, O.; Firtz, G.; Bergmann, A.; Glatter, O. Small-Angle X-ray Scattering, Light Scattering, and NMR Study of PEO-PPO-PEO Triblock Copolymer/Cationic Surfactant Complexes in Aqueous Solution. *Journal of Physical Chemistry B*. **2005**, *109*(15), 7073–7083.
- [226] Mandel, F. A solution of the Percus–Yevick equation in two dimensions. *Journal of Chemical Physics*. **1975**, *62*(4), 1595-1597.
- [227] Bruker AXS. DOC-M89-E07001 NanoSTAR SAXS System User's Manual, Vol. 2.; Karlsruhe, Germany, 2003.
- [228] Boyd, B. J.; Fong, W. Liquid Crystal Composition and Methods of Use. WIPO PCT Patent Application WO 2011/050388 A1, May 05, 2011.
- [229] Heiney, P. A. Datasqueeze Software Graphical Tools for X-Ray Data Analysis. 2010; v. 2.2.8.
- [230] Bruker AXS, SAXS Offline Software: SAXS Small Angle X-Ray Scattering System, 2010, v. 4.1.42.
- [231] ATSAS Software Package. 2009; v.2.3.
- [232] Konarev, P. V.; Petoukhov, M. V.; Volkov, V. V.; Svergun, D. I. ATSAS 2.1, a program package for small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography*. **2006**, *39*, 277-286.
- [233] Petoukhov, M. V.; Konarev, P. V.; Kikhney A. G.; Svergun, D. I. ATSAS 2.1 - towards automated and web-supported small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography*. **2007**, *40*, 223-228.
- [234] Petoukhov, M. V.; Franke, D.; Shkumatov, A. V.; Tria, G.; Kikhney, A. G.; Gajda, M.; Gorba, C.; Mertens, H. D. T.; Konarev, P. V.; Svergun, D. I. New developments in the ATSAS program package for small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography*. **2012**, *45*, 342-350.
- [235] Konarev, P. V.; Volkov, V. V.; Sokolova, A. V.; Koch M. H. J.; Svergun, D. I. PRIMUS: a Windows PC-based system for small-angle scattering data analysis. *Journal of Applied Crystallography*. **2003**, *36*, 1277-1282.

- [236] Svergun, D. I. Determination of the regularization parameter in indirect-transform methods using perceptual criteria. *Journal of Applied Crystallography*, **1992**, *25*, 495-503.
- [237] Craievich, A. F. Tutorial sobre a determinação dos resultados de SAXS em escala absoluta. *Tutorial Interno do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – LCr IF-USP*. **2010**; 12p.
- [238] Fantini, M. C. A. Introdução à Operação do Nanostar. *Tutorial Interno do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Universidade de São Paulo – LCr IF-USP*. **2008**; 32p.
- [239] Glatter, O.; Scherf, G.; Schillén, K.; Brown, W. Characterization of a Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide) Triblock Copolymer (EO27-PO39-EO27) in Aqueous Solution. *Macromolecules*. **1994**, *27(21)*, 6046-6054.
- [240] Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Cahoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. Phase structures and morphologies determined by self-organization, vitrification, and crystallization: confined crystallization in an ordered lamellar phase of PEO-b-PS diblock copolymer. *Polymer*, **2001**, *42*, 5829-5839.
- [241] Wu, G.; Liu, L.; Buu, V-B.; Chu, B.; Schneider, D. K. SANS and SAXS studies of Pluronic L64 in Concentrated Solution. *Physica A*, **1996**, *231*, 73-81.
- [242] Chu, B. Structure and Dynamics of Block Copolymer Colloids. *Langmuir*, **1995**, *11(2)*, 414-421.
- [243] Castelleto, V.; Hamley, I. W. Modelling small-angle scattering data from micelles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2002**, *7*, 167-172.
- [244] Castelleto, V.; Caillet, C.; Fundin, J.; Hamley, I. W.; Yang, Z.; Kelarakis, A. The liquid–solid transition in a micellar solution of a diblock copolymer in water. *Journal of Chemical Physics*, **2002**, *116(24)*, 10947-10958.
- [245] Alexandridis, P.; Zhou, D.; Khan, A. Lyotropic Liquid Crystallinity in Amphiphilic Block Copolymers: Temperature Effects on Phase Behavior and Structure for Poly(ethylene oxide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(ethylene oxide) Copolymers of Different Composition. *Langmuir*, **1996**, *12(11)*, 2690-2700.

- [246] Chaibundit, C.; Ricardo, N. M. P. S.; Ricardo, N. M. P. S.; Costa, F. M. L. L.; Wong, M. G. P.; Hermida-Merino, D.; Rodriguez-Perez, J.; Hamley, I. W.; Yeates, S. G.; Booth, C. Effect of Ethanol on the Micellization and Gelation of Pluronic P123. *Langmuir*, **2008**, *24*(21), 12260-12266.
- [247] Svensson, M.; Alexandridis, P.; Linse, P. Phase Behavior and Microstructure in Binary Block Copolymer/Selective Solvent Systems: Experiments and Theory. *Macromolecules*, **1999**, *32*(3), 637-645.
- [248] Pople, J. A.; Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Ryan, A. J.; Komanscheck, B. U.; Gleenson, A. J.; Yu, G-E.; Booth, C. Ordered Phases in Aqueous Solutions of Diblock Oxyethylene/ Oxybutylene Copolymers Investigated by Simultaneous Small-Angle X-ray Scattering and Rheology. *Macromolecules*, **1997**, *30*(19), 5721-5728.
- [249] Hamley, I. W.; Daniel, C.; Mingvanish, W.; Mai, S-M.; Booth, C.; Messe, L.; Ryan, A. J. From Hard Spheres to Soft Spheres: The Effect of Copolymer Composition on the Structure of Micellar Cubic Phases Formed by Diblock Copolymers in Aqueous Solution. *Langmuir*, **2000**, *16*(6), 2508-2514.
- [250] Mortensen, K.; Pedersen, J. S. Structural Study on the Micelle Formation of Poly(ethylene oxide)-Poly(propylene oxide)-Poly(ethylene oxide) Triblock Copolymer in Aqueous Solution. *Macromolecules*, **1993**, *26*(4), 805-812.
- [251] Manet, S.; Lecchi, A.; Imperor-Clerc, M.; Zholobenko, V.; Durand, D.; Oliveira, C. L. P.; Pedersen, J. S.; Grillo, I.; Meneau, F.; Rochas, C. Structure of Micelles of a Nonionic Block Copolymer Determined by SANS and SAXS. *Journal of Physical Chemistry B*, **2011**, *115*(9), 11318-11329.
- [252] Sommer, C.; Pedersen, J. S.; Stein, P. C. Apparent Specific Volume Measurements of Poly(ethylene oxide), Poly(butylene oxide), Poly(propylene oxide), and Octadecyl Chains in the Micellar State as a Function of Temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, **2004**, *108*(20), 6242-6249.
- [253] Wu, G.; Ying, Q.; Chu, B. Lamellar Structure of Block Copolymer Poly(oxyethylene-oxypropylene-oxyethylene) in Xylene/Water Mixtures. *Macromolecules*, **1999**, *27*(20), 5758-5765.
- [254] Teixeira, C. V.; Itri, R.; Amaral, L. Q. Decanol Effect on Micellar Structure and Phase Transitions. *Langmuir*, **1999**, *15*(4), 936-939.
- [255] Wypych, G. *Knovel Solvents - A Properties Database*; ChemTec Publishing, 2008.

[256] Mortensen, K. Small-Angle Scattering Studies of Block Copolymer Micelles, Micellar Mesophases and Networks; in *Amphiphilic Block Copolymers – Self Assembly and Applications*; Elsevier Science: Amsterdam, Netherlands, 2000.

[257] Hammouda, B. A New Guinier-Porod model. *Journal of Applied Crystallography*. **2010**, *43*, 716-719.

[258] Ivanova, R.; Lindman, B.; Alexandridis, P. Effect of Glycols on the Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers in Water. 1. Phase Diagrams and Structure Identification. *Langmuir*, **2000**, *16*(8), 3660-3675.

[259] Pedersen, J. S. Analysis of small-angle scattering data from colloids and polymer solutions: modeling and least-squares fitting. *Advances in Colloid and Interface Science*, **1997**, *70*, 171-210.

[260] IGOR™ Pro. Wavemetrics Inc. 2010; v.6.2.