



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDO SOBRE O HIDRÓXIDO DE
POTÁSSIO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO
INDUSTRIAL DE POLIOL POLIÉTER**

Mestrado Profissional

ROGÉRIO DIAS BAIXO

Químico de Pesquisa e Desenvolvimento e Suporte Técnico

DOW BRASIL S. A.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Professor Dr. Mitsukimi Tsunoda

Co-orientador: Dr. Abel de Oliveira

DOW BRASIL S.A.

São Carlos, SP

2010

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

B164es

Baixo, Rogério Dias.

Estudo sobre o hidróxido de potássio no processo de produção industrial de poliálcool poliéster / Rogério Dias Baixo. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

114 f.

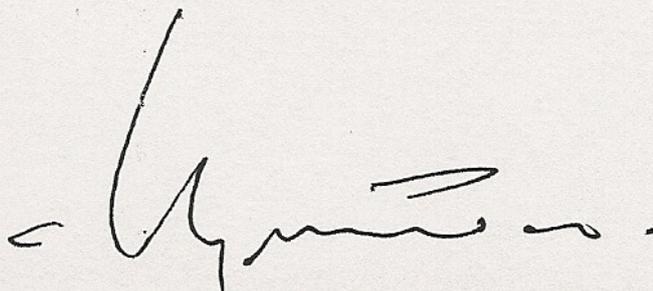
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Polímeros. 2. Complexação. 3. Potássio. 4. Raios-X - espalhamento a baixo ângulo. 5. Poliálcool poliéster. I. Título.

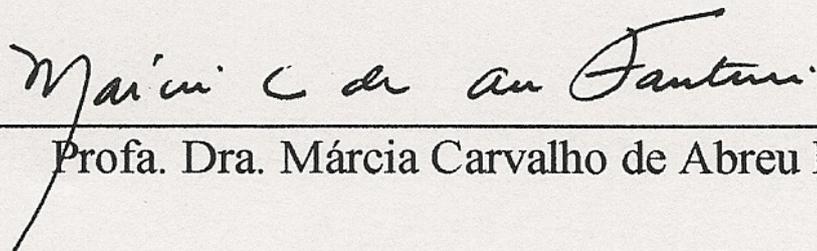
CDD: 547.7 (20ª)

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

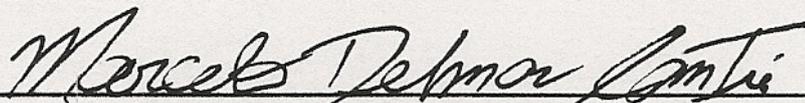
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional do candidato Rogério Dias Baixo, realizada em 26 de novembro de 2010:



Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda



Profa. Dra. Márcia Carvalho de Abreu Fantini



Dr. Marcelo Delmar Cantú

A minha esposa Flávia, meus filhos Raphael e Matheus.

Agradecimentos,

Ao Professor Dr. Mitsukimi TSUNODA, pela orientação acadêmica, interesse, dedicação, e motivação ao longo do projeto.

Ao Dr. Abel de OLIVEIRA, pela co-orientação tecnológica, interesse, incentivo e amizade ao longo destes anos.

A ambos pela sugestão do tema, advindo de um “pequeno” problema industrial, no qual vislumbraram um tema interessante tanto, acadêmico quanto tecnológico e por terem acreditado e depositado a sua confiança no meu trabalho.

Ao Professor Dr. Aldo Félix CRAIEVICH e Professora Dra. Márcia Carvalho de Abreu FANTINE, ambos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus da Capital, pela permissão para utilizar a câmara de baixo ângulo, proporcionar o treinamento na arte do tratamento e interpretação dos dados de SAXS, cujas participações foram decisivas para o desenvolvimento do projeto.

Ao Professor Dr. Antônio Gilberto FERREIRA, do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, pela ajuda nos testes de RMN e discussões sobre os resultados que muito me ajudaram além de influenciar na obtenção de informação e geração de resultados.

Aos professores do programa de pós graduação do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos pelas

aulas e discussões frutíferas que contribuíram para minha formação acadêmica.

A todos os colegas da DOW Brasil pelo apoio e incentivo ao longo do desenvolvimento do projeto.

À DOW Brasil pelo interesse, estímulo e permissão para utilizar dados proprietários no desenvolvimento deste projeto como instrumento de consolidação da capacitação profissional.

Por fim, à Universidade Federal de São Carlos pela implementação do programa de Mestrado Tecnológico que, contribuiu para um avanço significativo da interação academia-indústria ao proporcionar aos profissionais a oportunidade do aprimoramento pessoal e profissional.

RESUMO

ESTUDO SOBRE O HIDRÓXIDO DE POTÁSSIO NO PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE POLIOL POLIÉTER.

Alguns íons metálicos podem interagir com determinados poliéteres polióis e formar complexos macromoleculares. Neste contexto, a interação de íons potássio por poliéteres polióis, foi estudada e caracterizada através de diversas técnicas a fim de comprovar a complexação bem como os meios e formas de sua ocorrência.

A síntese industrial dos poliéteres polióis não produz um produto único mas uma mistura com uma larga distribuição de pesos moleculares. A cromatografia preparativa foi utilizada para isolar uma gama de produtos com pesos moleculares representativos. A espectrometria de massa foi utilizada para analisar a distribuição do peso molecular em cada fase retirada do cromatógrafo preparativo.

O estudo da condutividade de soluções de poliéteres polióis contendo íons de potássio permitiu a detecção da interação entre as moléculas orgânicas e os íons, sugerindo a existência da capacidade de complexação nos ligantes lineares.

A ocorrência da complexação dos íons potássio pelos poliéteres polióis foi confirmada por estudos de ressonância magnética nuclear de próton.

Utilizando o método de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foi possível estudar o tamanho e a morfologia dos complexos resultantes da interação das moléculas de poliéteres polióis com o íon potássio.

As amostras dos poliéteres polióis utilizados neste projeto foram obtidas diretamente do processo de produção da empresa DOW BRASIL S.A.

ABSTRACT

STUDY OF POTASSIUM HYDROXIDE IN THE POLYOL POLYETHER INDUSTRIAL PROCESS.

Metallic ions may interact with polyether polyols giving macromolecular complexes. From this approach, it was investigated the interaction of cationic potassium with polyether polyols by means of several techniques in order to proof complexation as well as its occurrence.

The industrial synthesis of polyether polyols does not result in a pure product but gives a mixture with a range of molecular weights. The preparative chromatography was used to isolate a selection of products with representative molecular weights. The mass spectrometry was used to analyse the chromatographically separated fractions with representative molecular weights.

The conductivimetric study of polyether polyols solutions containing potassium ions allowed detection of interactions occurring between the organic molecules and the metallic ions, implying the existence of complexation capacity in the linear ligands.

The complexation of the cationic potassium was further confirmed by proton nuclear magnetic resonance.

The small angle X-ray scattering (SAXS) spectroscopy allowed the characterization of the size and morphology of the macromolecular complexes.

The polyether polyols used in the present study were supplied from DOW Brasil S.A.

<u>TABELAS</u>	<u>Página</u>
TABELA 2.1 - Iniciadores para polióis poliéteres.....	21
TABELA 2.2 – Diferentes tipos de estruturas dos PPG's.....	24
TABELA 2.3 – Mat. primas do proc. de produção do P-400 e P-3000.....	25
TABELA 2.4 – Principais carac.dos ácidos H_3PO_4 e H_3PO_2	29
TABELA 2.5 – Aspectos e propriedades do P-400.....	30
TABELA 2.6 – Aspectos e propriedades do P-3000.....	30
TABELA 5.1 – Descrições das frações (P-400).....	43
TABELA 5.2 – Descrições das frações de coleta das amostras (P-400)....	45
TABELA 5.3 – Descrições das frações (P-3000).....	46
TABELA 5.4 – Descrições das frações coleta das amostras (P-3000).....	48
TABELA 6.1 – Relação dos sais de fosfato e hipofosfito com os polióis poliéteres de peso molecular médio 400 e 3000.....	53
TABELA 6.2 – Valores titulação condutividade (P400).....	57
TABELA 6.3 – Valores titulação condutividade (P3000).....	61
TABELA 7.1 – Concentração molar de K^+ no P400 testes de RMN.....	68
TABELA 7.2 – Concentração molar de K^+ no P3000 testes de RMN.....	68
TABELA 8.1 – Concentração solução P400/MeOH.....	90
TABELA 8.2 – Concentração solução P3000/MeOH.....	90
TABELA 4.1 – Faixa de espectro de absorções Infravermelho.....	116

<u>FIGURAS</u>	<u>Página</u>
FIGURA 1.1- Divisão do mercado de poliuretano por aplicação.....	19
FIGURA 2.1 - Etapas da reação de obtenção do PPG	20
FIGURA 2.2 – Poliol poliéter de Mannich.....	23
FIGURA 2.3 – Mecanismo da reação dos PPG's.....	26
FIGURA 2.4 – Reação de neutralização do Ácido Hipofosforoso.....	27
FIGURA 2.5 – Reação de neutralização do Ácido Ortofosfórico.....	28
FIGURA 2.6 – Fluxograma do processo de produção P400 e P3000.....	29
FIGURA 2.7 – Fórmula estrut. do poliol de peso molecular 400.....	31
FIGURA 2.8 – Fórmula estrut. do poliol de peso molecular 3000.....	31
Figura 3.1 – Hipótese da complexação do íon potássio evitando a neutralização e formação de sal.....	33
FIGURA 3.2 – Interação tipo ponte de hidrogênio entre os ácidos fosfórico e hipofosforoso com o poliol poliéter.....	34
FIGURA 4.1 – Espectro do Poliol poliéter de peso molecular médio 400.....	35
FIGURA 4.2 – Espectro do Poliol poliéter de peso molecular médio 3000.....	35
FIGURA 4.3 – Espectro do poliol poliéter de PM= 3000 e do mesmo poliol poliéter com 5% de K adicionado.....	35
FIGURA 5.1 – Representação simplificada da reação para obtenção do P - 400 e P-3000.....	40
FIGURA 5.2 – Representação da distribuição normal do peso molecular de um poliéter (condições padrão).....	41
FIGURA5.3 - Cromatograma do poliol poliéter de peso molecular médio 400, Coluna: YMC-pack Diol-120-NP 4.6 mm x 250 mm, 5µm, Fase	

Móvel: Hexano/Acetato de etila 1:1, Taxa Fluxo: 0.5 mL/min, Condições MS: voltagem capilar: 3kV, voltagem cone: 110V, temp. 180 °C.....44

FIGURA 5.4 – Detecção através de índice de refração do poliol poliéter de peso molecular médio 400. Cromatograma HPLC prep. - Coluna: 50 x 250 mm YMC-Pack Diol-120-NP, partícula de 10-µm Detector: índice de refração, Eluente: 50/50 heptano/acetato de etila (v/v, mistura em linha), temperat.: ambiente, taxa fluxo: 90 mL/min, 220 psi, Injeção: 10 mL solução P-400 (1:1 P-400/eluente).....44

FIGURA 5.5 – Espec. de massa das frações oriundas do HPLC (P-400)...45

FIGURA 5.6 - Cromatograma do poliol poliéter de peso molecular médio 3000, Coluna: YMC-pack Diol-120-NP 4.6 mm x 250 mm, partículas de 5-µm, Fase Móvel: Hexano/acetato de etila 7:3, Taxa Fluxo: 0.8 mL/min, Condições MS: voltagem capilar: 3 kV, voltagem cone: 110 V, temperatura. 180 °C.....47

FIGURA 5.7 - Detecção através de índice de refração poliol poliéter de peso molecular médio 3000 - Coluna: 50 x 250 mm YMC-Pack Diol-120-NP, partícula de 10-µm detector: índice de refração, eluente: 70/30 heptano/acetato de etila (v/v, mistura em linha), temperatura: ambiente, taxa de fluxo: 90 mL/min, 220 psi, Injeção: 15 mL solução P-3000 (1:1 P-3000/eluente).....47

FIGURA 5.8 – Espec. de massa das frações oriundas do HPLC (P-3000).....48

FIGURA 6.2 – Condutividade do KCl com éter 18-cora-6 a) metanol; b) sol. clorofórmio/metanol 9:1.....52

FIGURA 6.3– Condutividade da solução de KCl em função da quantidade de poliol poliéter P400. Cada ponto da curva equivale a 0,5 ml do poliol poliéter. Valores originais retirados diretos das leituras de condutividade.....56

FIGURA 6.4 – Quant. máxima de P400 (mol) complexado na solução....59

FIGURA 6.5 – Representação do efeito de diluição teórico através da reta que liga os pontos inicial e final do resultado obtidos na titulação real.....59

- FIGURA 6.6 – Condutividade da solução de KCl em função do P3000 (mol). Cada ponto na curva equivale a 0,5 ml do poliálcool poliéster. Valores originais retirados diretamente das leituras de condutividade..... 62
- FIGURA 6.7 – Quant. máxima de P3000(mol) complexado na solução.....63
- FIGURA 6.8 – Condutividade da solução de KCl em função do MOH (mol). Valores originais obtidos diretamente da leitura durante titulação.....64
- FIGURA 7.1 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 400, 12% K^+ , 50% K^+ e 100% K^+ (conc. mol/mol)69
- FIGURA 7.2 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 3000, 12% K^+ , 50% K^+ e 100% K^+ (conc. mol/mol).....70
- FIGURA 7.3 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 400, réplicas das amostras de conc. 12%, 50% e 100% (mol/mol).....71
- FIGURA 7.4 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 3000, réplicas das amostras de conc. 25%, 50% e 100% (mol/mol).....72
- FIGURA 7.5 – Análise estatística da região R1 do poliálcool poliéster peso molecular médio 3000 das amostras e suas triplicatas.....73
- FIGURA 7.6 – Análise estatística da região R1 do poliálcool poliéster de peso molecular médio 400 das amostras e suas réplicas.....74
- FIGURA 7.7 – Correlação das amostras da região 2 do poliálcool poliéster de peso molecular médio 400.....75
- FIGURA 7.8 – Matriz de correlação das amostras da região 2 do poliálcool poliéster de peso molecular médio 400.....76
- FIGURA 7.9 – Correlação das amostras da região 3 do poliálcool poliéster de peso molecular médio 400.....77

FIGURA 7.10 – Matriz de correlação das amostras da região 3 do poliálcool poliéter de peso molecular médio 400.....	78
FIGURA 7.11 – Correlação das amostras da região 1 do poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000.....	79
FIGURA 7.12 – Matriz de correlação das amostras da região 1 do poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000.....	80
FIGURA 7.13 – Correlação das amostras da região 2 do poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000.....	81
FIGURA 7.14 – Matriz de correlação das amostras da região 2 do poliálcool poliéter de PM =3000.....	82
FIGURA 7.15 – Deslocamentos dos picos conforme aumento da concentração de potássio.....	83
FIGURA 7.16 – Espectro do poliálcool poliéter de peso molecular médio 400 com D ₂ O. O pico destacado não desaparece conforme esperado.....	84
FIGURA 8.1 – Incidência da radiação sobre partículas macromoleculares.....	86
FIGURA 8.2 – Diferenças no espalhamento dos raios X em relação ao tamanho da partícula.....	87
FIGURA 8.3 – Esquema de um equipamento de SAXS.....	88
FIGURA 8.4 – Esquema das amostras no equipamento Nanostar.....	91
FIGURA 8.5 – Dados do Nanostar considerando todas as amostras analisadas já subtraído o capilar vazio.....	93
FIGURA 8.6 – Dados do Nanostar, poliálcool poliéter de peso molecular médio 400 subtraído o branco MeOH/KCl.....	94
FIGURA 8.7 – Dados do Nanostar do poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000 retirado o “branco” MeOH/KCl.....	95
FIGURA 8.8 – Gráfico região Guinier do poliálcool poliéter P3000. Polímero puro sem a presença de íons K ⁺	97

FIGURA 8.9 – Gráfico região Guinier do poliol poliéter P3000 ind. Presença de ions k^+ adicionado em processo industrial.....	98
FIGURA 8.10 – Gráfico região Guinier do poliol poliéter P3000 KCl. Íons k^+ adicionados através de KCl.....	98
FIGURA 8.11 – Gráfico região Guinier do poliol poliéter P400. Polímero puro sem a presença de ions k^+	99
FIGURA 8.12 – Gráfico região Guinier do poliol poliéter P400 industrial. Presença de ions k^+ adicionado em processo industrial.....	100
FIGURA 8.13 – Gráfico região Guinier do poliol poliéter P400 KCl. Íons k^+ adicionados através de KCl.....	100
FIGURA 8.14 – Gráfico da “invariante” dos polióis poliéteres de peso molecular médio 3000.....	103
FIGURA 8.14 – Gráfico de $p(r)$ em função do raio de giro do P3000KCl. Os dois picos da curva caracterizam um polímero polidisperso.....	104
FIGURA 8.15 – Gráfico de $D(R)$ em função do raio de giro do P3000KCl. Picos bem definidos nas regiões onde se encontram maiores volumes de partículas daquele raio de giro.....	105
FIGURA 8.16 – Gráfico de $D(R)$ em função do raio de giro do P3000.....	106
FIGURA 8.17 – Gráfico de $D(R)$ em função do raio de giro do P3000Ind.....	107
FIGURA 8.18 – Gráfico de correlação dos dados experimentais contra os dados calculados da amostra P3000.....	108
FIGURA 8.19 – Gráfico de correlação dos dados experimentais contra os dados calculados da amostra P3000Ind.....	109
FIGURA 8.20 – Gráfico de correlação dos dados experimentais contra os dados calculados da amostra P3000KCl.....	109

Abreviações e explicações:

Compostos orgânicos

PO	óxido de propileno.
PP	poliol poliéter.
PPG	polipropilenoglicol.
EO	óxido de etileno.
P400	amostra de poliol poliéter de peso molecular médio 400.
P3000	amostra de poliol poliéter de peso molecular médio 3000.

Compostos inorgânicos

KOH	hidróxido de potássio.
H ₃ PO ₄	ácido ortofosfórico.
H ₃ PO ₂	ácido hipofosforoso.
KCl	cloreto de potássio.
KH ₂ PO ₄	dihidrogeno fosfato de potássio.
KH ₂ PO ₂	hipofosfito de potássio.

Técnicas:

SAXS	small angle X-ray scattering = espalhamento de raios X em baixo ângulo.
RMN	Ressonância Magnética Nuclear.

Explicações:

Este trabalho fez uso de informações proprietárias e ou confidenciais da DOW Chemical Company e ou DOW Brasil. Assim, alguns dados e resultados foram suprimidos ou descritos de forma a manter a confidencialidade.

<u>ÍNDICE:</u>	<u>Página</u>
1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	1
Origem do Projeto	
Aspectos históricos da química dos poliéteres polióis	
Evolução das aplicações tecnológicas	
2 – SÍNTESE INDUSTRIAL dos POLIÓIS PROCESSO DOW.....	7
Síntese dos polióis poliéteres	
Processo de produção dos polióis P-400 e P-3000	
Características dos polióis P-400 e P-3000	
3 – ESTUDO, METODOLOGIA e ESTRATÉGIA.....	22
Problemas na indústria	
Hipóteses	
4 – INFRA VERMELHO.....	25
Introdução	
Aspectos básicos da técnica	
Resultados e Discussão	
5 – CROMATOGRAFIA PREPARATIVA e ESPECTROSCOPIA de MASSA	29
Introdução	
Aspectos básicos da técnica	
Resultados e Discussão	
6 – CONDUTIVIDADE	41

7 – RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	58
Introdução	
Experimentos	
Resultados e Discussão	
8 – ESPALHAMENTO a BAIXO ÂNGULO de RAIOS X.....	79
Introdução	
Aspectos básicos da técnica	
Experimentos	
Resultados e Discussão	
9 – CONCLUSÃO FINAL.....	107
10 – REFERÊNCIAS.....	110
ANEXOS.....	112

1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 Origem do Projeto

Os polióis poliéteres são moléculas bastante conhecidas tanto no meio acadêmico como no industrial ^[1]. Os principais processos de síntese de polímeros com diversos tamanhos de cadeia e diferentes pesos moleculares atualmente em uso são conhecidos ^[1] ^[2] ^[3].

Em discussões técnicas sobre um fenômeno que ocorria, por vezes, no processo de neutralização do meio reacional durante o processo de produção de alguns tipos de polióis poliéteres, quando não ocorria a formação do sal inorgânico resultante do processo de neutralização do catalisador utilizado, aventou-se a possibilidade da ocorrência e ou existência de algum tipo de interação entre íons e moléculas orgânicas em função de condições reacionais no reator.

A interação entre moléculas orgânicas heteronucleares poliméricas e espécies catiônicas com a formação de macromoléculas é um tema de grande interesse, tanto acadêmico como industrial, pelas implicações na síntese de novas espécies supramoleculares ou como complexantes ^[4] ^[5] ^[6].

Uma das principais hipóteses discutidas era a de que o poliálcool poliéter interagisse com o íon potássio dificultando a precipitação do produto da neutralização. Sendo assim, parte substancial dos trabalhos de pesquisa ficaria concentrada na obtenção de dados que demonstrassem a capacidade de complexação de

poliéteres polióis lineares com íons metálicos, visto que os trabalhos sobre complexantes lineares são bastante limitados ^[7] quando comparados ao número de trabalhos sobre complexantes cíclicos ^[5] ^[6].

Um estudo bibliográfico indicou que a maioria dos estudos publicados tratava de polímeros derivados de óxido de etileno, enquanto que os estudos com polímeros derivados do óxido de propileno eram limitados ^[7].

Por fim, as espécies macromoléculas derivados de complexantes lineares são interessantes em termos de aplicações tecnológicas vislumbradas por volta de 1990 com a preparação de matérias bi-dimensionais e mais recentemente como poli-eletrólitos ^[4].

Pelo exposto, uma investigação básica sobre a(s) razão (ões) do fenômeno, acoplado às implicações tecnológicas resultaram em um projeto de pesquisa adequado para um tema de mestrado.

1.2 Aspectos históricos da química dos poliéteres polióis

Os polióis poliéteres são compostos contendo vários grupos funcionais hidroxila disponíveis. Uma molécula com dois grupos hidroxila é um diol, um com três é um triol, um com quatro é um tetrol, etc. Geralmente, são de peso molecular médio elevado, sintetizados através da reação de grupos epóxidos com hidrogênios ativos das hidroxilas nos iniciadores ^[6] ^[7] ^[8].

A química dos polióis poliéteres evoluiu dos trabalhos pioneiros de C.A. Wurtz (1817-1884) e A.W. Von Hofmann (1818-1892) sobre reações de isocianatos com compostos hidroxílicos realizados por volta de 1849. Wurtz pode ser considerado o precursor dos estudos sobre polióis poliéteres. Em 1855 revisando substâncias que tinham sido obtidas da glicerina, chegou à conclusão de que a glicerina era uma substância de natureza alcoólica ^[9].

Atualmente os polióis poliéteres são largamente utilizados na indústria dos poliuretanos, que foi iniciada por Otto Bayer (1902-1982). Em 1937, Otto Bayer trabalhando nos laboratórios do IG Farben em Leverkusen, Alemanha, juntamente com seus colaboradores, descobriu que a reação de poliadição permitia produzir poliuretanos a partir de poli-isocianatos líquidos ^{[10] [11] [12]}.

1.3 Evolução das aplicações tecnológicas

A origem dos poliuretanos data de antes da Segunda Guerra Mundial, onde foram inicialmente desenvolvidos para substituir a borracha. A habilidade de substituir matérias primas escassas, estimulou diversas aplicações. Durante a Segunda Guerra, revestimentos poliuretânicos foram usados na fabricação de materiais resistentes ao gás mostarda, revestimentos de madeira e outros materiais.

Entre 1957 e 1958, as empresas DOW Chemical Company, Union Carbide Corporation e Wyandotte Chemical Company

viabilizaram o desenvolvimento da indústria de poliuretanos através da introdução dos polióis poliéteres. O uso destes novos produtos possibilitou a fabricação de espumas com melhores propriedades, e menor custo do que aquelas feitas anteriormente (baseadas em polióis poliésteres) ^{[10] [11] [12]}.

Na metade dos anos 60 a DOW foi a pioneira na introdução dos polióis poliéteres contendo óxido de etileno e óxido de propileno (heteropolímeros) que permitiram uma melhoria no processo de fabricação das espumas flexíveis de poliuretano.

A partir dos meados da década de 80, a preocupação crescente com o meio ambiente, particularmente a reciclagem dos produtos a base de poliuretano e a destruição da camada de ozônio, provocada pelos clorofluorocarbonos, marcou o início de uma nova fase de desenvolvimento de produtos e processos para os vários segmentos da indústria de poliuretano.

Novas tecnologias isentas de clorofluorocarbonos e novos polióis poliéteres, além de agentes alternativos de expansão, bem como novos processos têm sido empregados e implementados com sucesso.

Contudo, existem muitas outras aplicações para os polióis poliéteres como lubrificantes sintéticos, aditivos para sistemas de troca térmica, antiespumantes, anticongelantes, desemulsificantes, emulsificantes, fluidos de alto desempenho, mas o principal uso dos polióis poliéteres poliméricos é como matéria prima para outros polímeros, podendo ser reagidos com isocianatos para fazer

poliuretanos. Estes materiais são, em última análise, utilizados para fazer solas de calçados, fibras de isolamento, espuma para isolamento para eletrodomésticos (refrigeradores e freezers), adesivos, colchões, assentos de automóvel, entre outros [13].

O maior mercado para os polióis poliéteres é, sem dúvida, o de poliuretanos onde as aplicações se dividem em diversas áreas como espumas flexíveis, flexíveis moldadas, construção, isolamento térmico e acústico, revestimento, adesivos, selantes e elastômeros. A figura 1.1 mostra como o mercado de poliuretanos está dividido por aplicação.

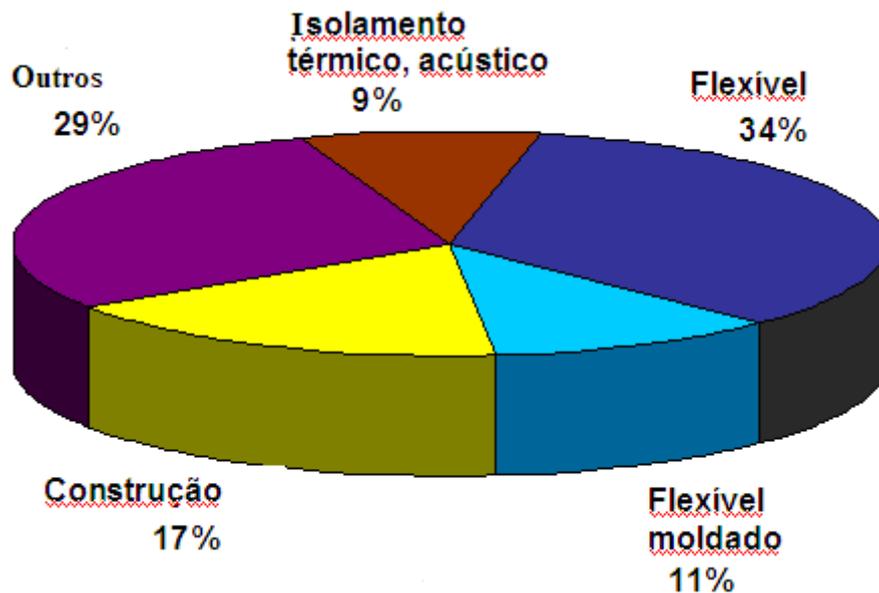


FIGURA 1.1- Divisão do mercado de poliuretano por aplicação.

Contudo uma grande variedade de aplicações podem ser citados:

- detergentes;
- trabalhos em metal;
- eletrônicos;
- lubrificantes;

- processos têxteis;
- alimentação;
- grau Kosher;
- usos pessoais;
- calor;
- borracha;
- plástico;
- petróleo e gás;
- processamento de papel;
- controle de espuma;
- fluídos de transferência de
- fluido hidráulico;
- surfactantes industriais;

2 – SÍNTESE INDUSTRIAL DOS POLIÓIS POLIÉTERES

PROCESSO DOW

2.1. Síntese dos polióis poliéteres ^[14]

Os polióis poliéteres, também chamados de PPG's, geralmente são formados através da polimerização do óxido de propileno (PO) e também podem ser obtidos através de copolímeros de PO e óxido de etileno (EO).

O processo de reação consiste de um iniciador e catalisador, geralmente uma solução aquosa concentrada de hidróxido de potássio. Como a água abre o anel do PO atuando como um iniciador difuncional, seu teor deve ser controlado e o excedente removido. O PO é adicionado em reator sob pressão de 3 a 5 atmosferas e na ausência de oxigênio. A polimerização aniônica é conduzida entre 105 a 120°C. Tomando como exemplo o óxido de propileno, a Figura 2.1 ilustra o mecanismo da polimerização e formação do polioli poliéter com estrutura cabeça / cauda, possuindo hidroxila secundária (cerca de 95%) resultante do ataque nucleofílico ao átomo de carbono menos impedido do anel oxirânico do PO.

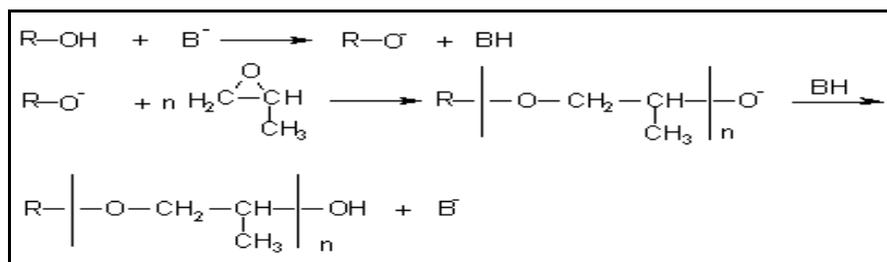
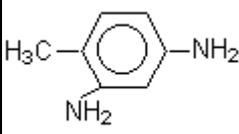
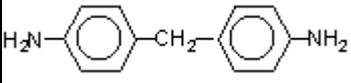
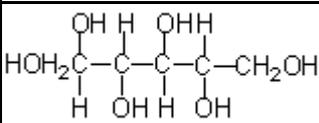
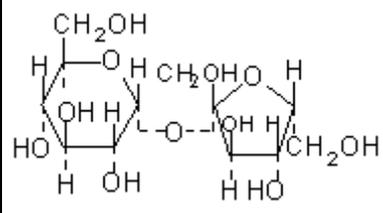


FIGURA 2.1 - Etapas da reação de obtenção do PPG

O peso molecular desejado é controlado pela adição PO, pois trata-se de uma reação entre PO e o iniciador utilizado. Em virtude da rápida transferência de próton entre os grupos hidroxila e óxido, a adição do PO ocorre com igual probabilidade em todos os grupos terminais, resultando em uma distribuição de pesos moleculares mais estreita controlada termodinamicamente.

TABELA 2.1 - Iniciadores para polióis poliéteres

INICIADOR	FÓRMULA QUÍMICA	FUNCIONALIDADE
Água	HOH	Dois
Etileno glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	Dois
1,2-propanodiol	HOCH ₂ CH(CH ₃)OH	Dois
Glicerina	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} $	Três
Trimetilol propano	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $	Três
Trietanol amina	N-(-CH ₂ -CH ₂ OH) ₃	Três
Pentaeritritol	C-(-CH ₂ OH) ₄	Quatro
Etileno diamina	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Quatro
2,4 tolueno diamina (ou 2,6)		Quatro

4',4'-diamino difenilmetano		Quatro
Dietilenotriamina	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Cinco
Sorbitol		Seis
Sacarose		Oito

A funcionalidade dos polióis poliéteres corresponde à dos compostos hidroxilados e aminados, utilizados como iniciador (Tabela 2.1).

PPG's dióis, com peso molecular médio entre 400 e 2000, são utilizados na fabricação de elastômeros e são obtidos com iniciadores como o propileno glicol. PPG's trióis, com peso molecular entre 3000 e 6000 são utilizados na fabricação de espumas flexíveis e são produzidos a partir de glicerina, trimetilol propano e trietanolamina.

Altas funcionalidades são associadas aos PPG's de estrutura altamente ramificada, como por exemplo, as funcionalidades entre três e oito são obtidos com iniciadores de maior funcionalidade, como a sacarose, sorbitol, glicerina, tolueno diamina, etileno diamina, diaminodifenilmetano, etc. A sacarose possui baixo custo e alta funcionalidade (oito); porém é um sólido que oxida em temperatura superior a 130°C, o que resulta em problemas na adição de óxido de

propileno. O método mais usado na oxipropilação da sacarose é em solução com um segundo iniciador, como glicerina. O co-iniciador reduz a funcionalidade e a viscosidade do poliol poliéter e permite a produção de um poliol poliéter sob medida para satisfazer as necessidades da aplicação. Para aplicações que requerem funcionalidade alta, a sacarose pode ser parcialmente oxipropilada em suspensão / solução aquosa, seguida de remoção da água e dos glicóis de baixo peso molecular, para então se completar a oxipropilação. Na Europa, os polióis poliéteres de sorbitol são os mais usados ao invés dos de sacarose para aplicações em temperatura elevadas, como isolamento de tubos de aquecimento, devido às propriedades térmicas superiores.

As aminas primárias também podem ser utilizadas como iniciadores. Devido a sua elevada nucleofilicidade, em relação às hidroxilas, é dispensável o uso de catalisador (KOH). Cada hidrogênio amínico é capaz de reagir com uma unidade alcoxi. A adição de KOH pode ser necessária para o prosseguimento da polimerização. Etileno diamina e tolueno diamina são exemplos destes iniciadores, que conduzem à obtenção de polióis poliéteres de funcionalidade igual a quatro. A maior basicidade destes polióis os torna mais reativos.

Os polióis poliéteres de Mannich, veja figura 2.2, são produzidos pela condensação de fenol (ou nonilfenol) com formaldeído e dietanolamina, formando bases de Mannich, tri, penta ou heptafuncionais. Estas bases são alcoxiladas com óxido de

propileno ou etileno, formando os polióis de Mannich. Os produtos comerciais têm funcionalidade de três a cinco, reatividades altas, e são adequados para aplicações de “spray” de espumas rígidas de poliuretanos como isolamento térmico em climas frios.

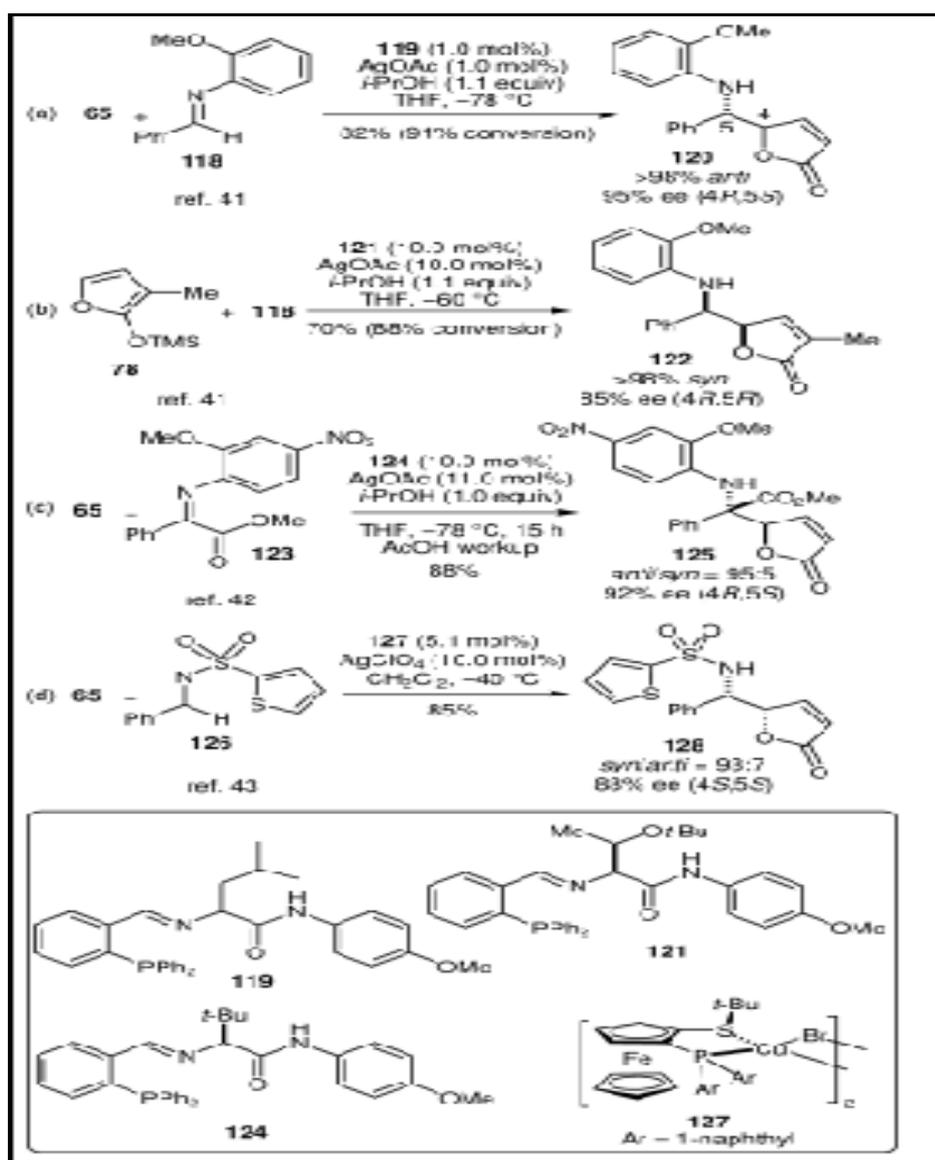
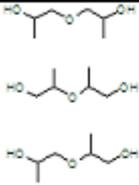
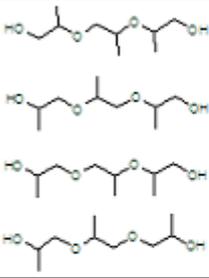
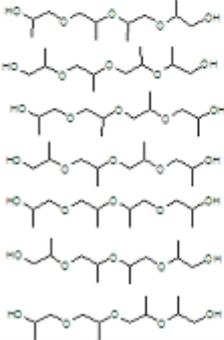


FIGURA 2.2 – Poliál poliéter de Mannich

Industrialmente, os PPG's são produzidos em larga escala a partir do óxido de propileno. Normalmente, os produtos finais contém 20% de 1,2-propanodiol (MPG), 1,5% de dipropileno glicol (DPG) e pequena quantidade de outros polipropileno glicóis. A produção de PPG's de peso molecular mais alto, em sua maioria, deriva destes propileno glicóis e seu peso molecular é expresso como uma média dos pesos moleculares contidos nestes PPG's. As possibilidades de ligações nestas moléculas são inúmeras, gerando estruturas diferentes conforme tabela 2.2. No dipropileno glicol, por exemplo, 3 estruturas são possíveis e a quantidade de cada uma no produto final depende da presença das hidroxilas primárias e secundárias, as quais apresentam reatividades diferentes. Já o tripropileno glicol apresenta quatro estruturas possíveis. Para PPG's de pesos moleculares maiores, as variedades de estruturas possíveis são muito maiores.

TABELA 2.2 – Diferentes tipos de estruturas dos PPG's.

Tipo de PPG	Estruturas possíveis
DPG	
TPG	
PPGs (4POs)	

2.2 Processo de produção dos polióis poliéteres P-400 e P-3000

O presente trabalho está diretamente relacionado a fatos observados no processo de separação de subprodutos na etapa de neutralização do hidróxido de potássio ao final do processo da produção dos polióis poliéteres de peso molecular médio 400 a 3000. O processo envolve os reagentes listados a seguir na tabela 2.3 e ocorre em 4 etapas como descritas a seguir.

TABELA 2.3 – Matérias primas do processo de produção do P-400 e P-3000;

Reagentes
MPG (Monopropilenoglicol)
PO (Óxido de Propileno)
KOH (Hidróxido de Potássio)
H ₃ PO ₄ (Ácido Fosfórico);
H ₃ PO ₂ (Ácido Hipofosforoso)

1ª ETAPA

O poliol polietér de peso molecular médio 400 é obtido através da reação do MPG com o PO catalisado com KOH em concentrações que giram em torno de 2,5%.

O poliol poliéter de peso molecular médio 3000 é iniciado a partir do polímero de peso molecular médio 400 até atingir o peso molecular de 3000, também com KOH como catalisador e nas mesmas condições de concentração citada acima.

O mecanismo da reação pode ser observado na Figura 2.3.

Esta reação é efetuada à temperatura de 120°C. O monopropileno glicol é previamente misturado ao catalisador hidróxido de potássio e o óxido de propileno é adicionado a fluxo constante. Pressão e temperatura são controlados durante todo o processo de reação.

Após o término da adição de óxido de propileno, o produto permanece no reator por 2 horas a temperatura constante de 120°C. Esta etapa do processo é chamada “digestão”.

Esta etapa termina com um poliol poliéter de peso molecular médio em torno de 400.

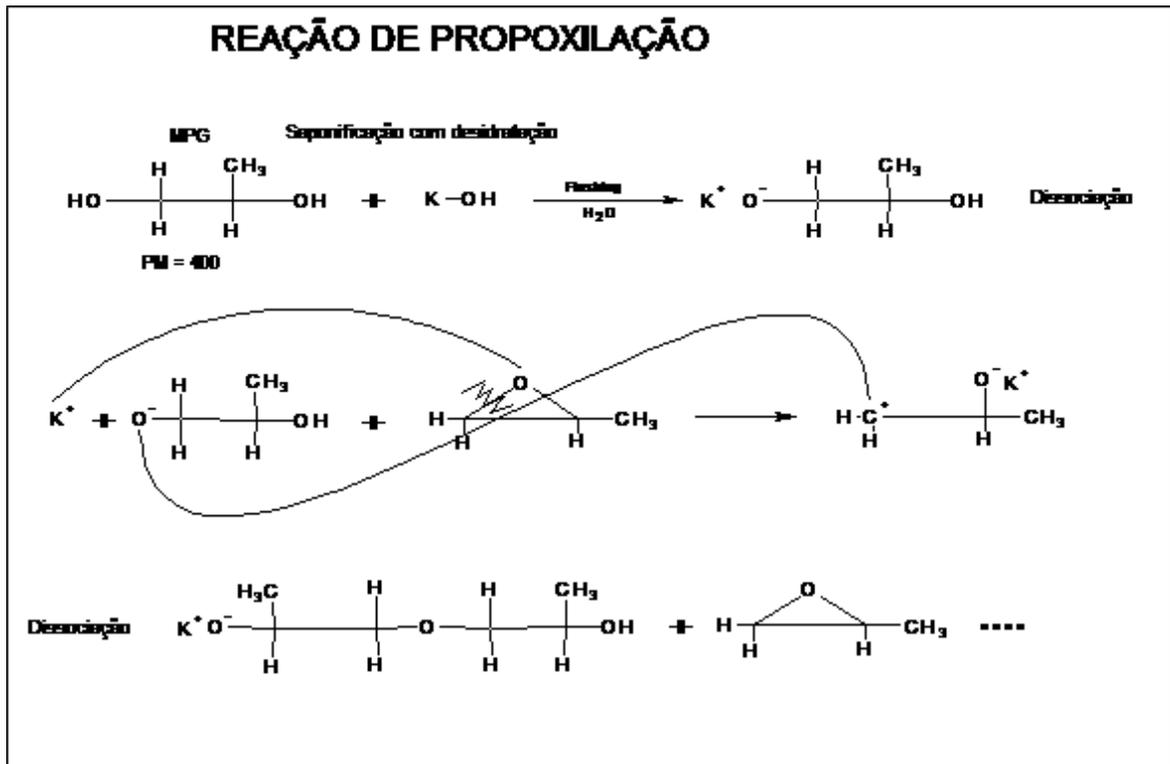


FIGURA 2.3 – Mecanismo da reação dos PPG's.

2ª ETAPA

Nesta etapa, uma quantidade do poliol poliéter da 1ª etapa é novamente retornada ao reator onde será adicionado novamente o óxido de propileno para alcançar o peso molecular médio final de 3000. O óxido de propileno é adicionado de forma contínua sob fluxo constante e controlado.

O catalisador usado também é o hidróxido de potássio a uma concentração de 2,5%. O processo reacional é o mesmo observado acima na 1ª etapa.

As razões para se efetuar a produção do polímero de peso molecular médio 3000 a partir do peso molecular médio 400 estão relacionadas às condições de processo e capacidade do reator as quais não podem ser descritas devido a tratar-se de informação confidencial DOW QUÍMICA.

3ª ETAPA

Após o término da 2ª etapa, todo o catalisador é neutralizado com Ácido Fosfórico - H_3PO_4 ou Ácido Hipofosforoso - H_3PO_2 (ver Tabela 2.4) resultando na precipitação do fosfato ou do hipofosfito de potássio, dependendo do tipo de ácido usado.

O processo de neutralização ocorre à temperatura entre 115°C e 125°C sob agitação constante a fim de manter a homogeneidade da mistura reacional. O ácido é adicionado diretamente no reator por uma linha disponível para este fim. O tempo de bombeamento de adição do ácido varia em torno de 5 a 10 minutos e após 30 minutos do término da adição do ácido, é retirada uma amostra para verificação do pH.

Estando o pH abaixo de 7, o polímero é transferido por bombeamento para o processo de filtração chamado trem de acabamento. Caso contrário, uma análise de KOH é efetuada a fim de determinar a quantidade de catalisador ainda presente no produto. Após esta análise, uma nova adição de ácido é realizada de acordo com a quantidade necessária para a neutralização do catalisador residual.

O processo de amostragem e reneutralização se repete até que o produto no reator apresente um pH menor que 7.

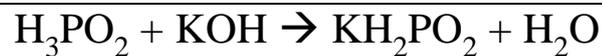
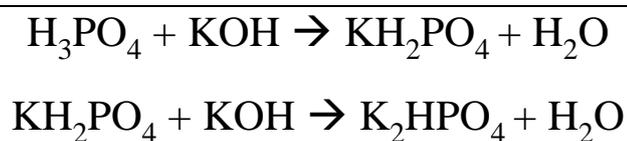


FIGURA 2.4 – Reação de neutralização do Ácido Hipofosforoso.



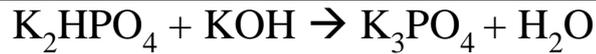


FIGURA 2.5 – Reação de neutralização do Ácido Ortofosfórico.

TABELA 2.4 – Principais características físico químicas dos ácidos H_3PO_4 e H_3PO_2

CARACTERISTICAS	H_3PO_2	H_3PO_4	Notas
Estado Físico	Líquido	Líquido	
Peso Molecular	66	98	
Densidade	1.493	1.834	g/ml
Ponto de amolecimento	26.5	42.35	
Temp. Ebulição	130	213	°C,
Constante dissociação	1.23	2.12	pKa(-log(Ka))
Pureza	50 %	85 %	Máximo
Outros	Agente de Redução		

4ª ETAPA

Após a neutralização, segue o processo de filtração para retirada do sal formado. Esta filtração ocorre em um vaso fechado com controle de pressão de entrada e saída. A filtração do produto e retenção do sal formado se dá através de placas com malhas de aço inox revestidas com mantas de tecido de poliéster de trama muito fechada, as quais retém o sal. A Figura 2.6 mostra um fluxograma das etapas descritas.

Outra opção de elemento filtrante é feita quando o produto apresenta dificuldades de filtração. Nesta opção, é efetuada uma mistura de terra diatomácea, silicato de magnésio e produto em um tanque misturador. Posteriormente, esta mistura é bombeada através das placas de filtração, em um sistema fechado de reciclo, até formar uma “pré capa” que servirá como elemento filtrante para o restante do produto. Após a etapa de filtração o produto

passa por um processo de secagem, onde é retirado o excesso de água através de torres de secagem a vácuo.

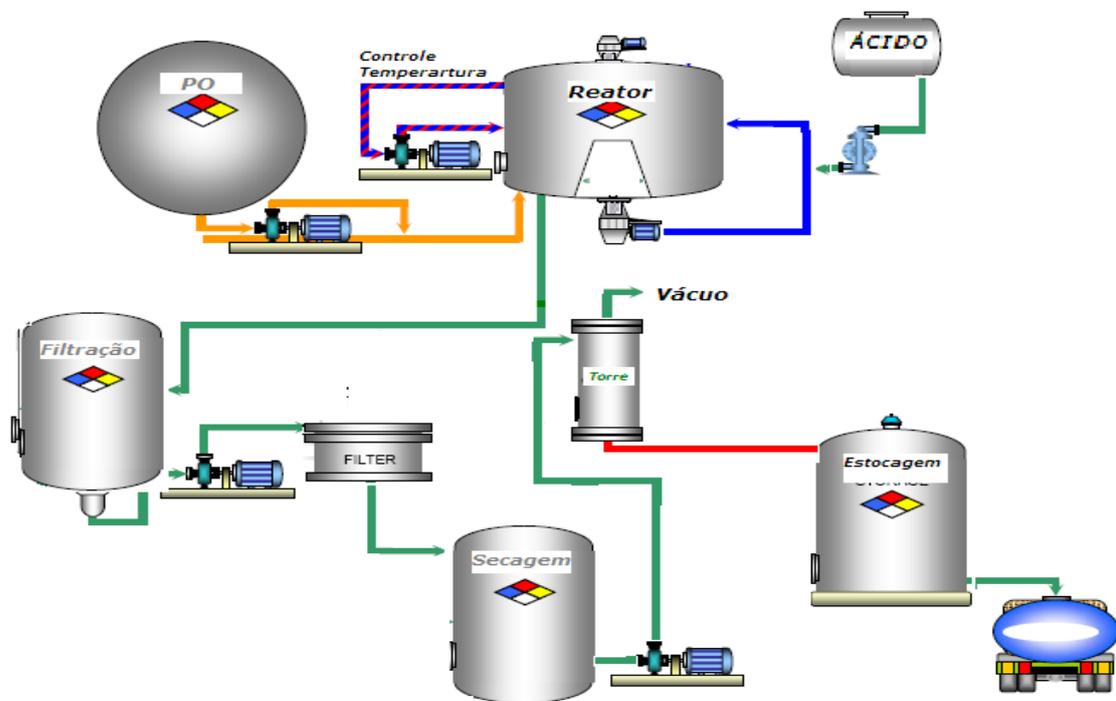


FIGURA 2.6 – Fluxograma do processo de produção do Polímeros P400 e P3000

2.2 Características dos Polióis Poliéteres P-400 e P-3000

Tipicamente, os polióis poliéteres deste estudo são líquidos claros, levemente amarelados, sendo que o poliol poliéter de peso molecular médio 400 possui viscosidade mais baixa comparada a do material de peso molecular médio 3000. As Tabelas 2.5 e 2.6 mostram os resultados de análises efetuados nas amostras dos polímeros estudados neste trabalho.

TABELA 2. 5 – Aspectos e propriedades do P-400

Tipo Análise	Resultado
Aspecto	Líquido claro e homogêneo
Viscosidade (cPs)	28.8
Água (%)	0.0771
% OH médio (Mn)	7.75
pH	7.3
Densidade (g/cm ³)	1.011

TABELA 2.6 – Aspectos e propriedades do P-3000

Tipo Análise	Resultado
Aspecto	Líquido claro e homogêneo
Viscosidade (cPs)	256.6
Água (%)	0.2558
% OH médio (Mn)	1.93
pH	7.5
Densidade (g/cm ³)	1.021

Nas figuras 2.7 e 2.8 estão representadas as fórmulas estruturais bem como seus pesos moleculares teóricos. As estruturas e os valores de peso molecular foram obtidos através do uso do programa de simulação ACD/ChemSketch 10.0, considerando-se apenas as moléculas poliméricas discretas de pesos moleculares aproximados de 400 e 3000.

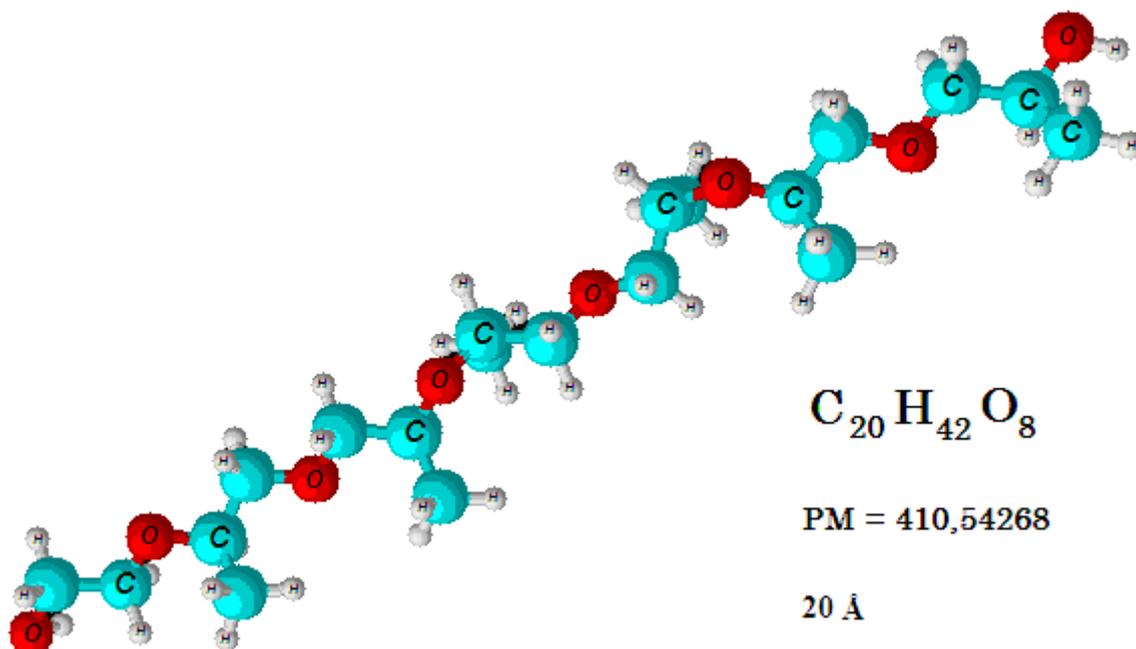


FIGURA 2.7 – Fórmula estrutural do poliálcool poliéter de peso molecular 400.

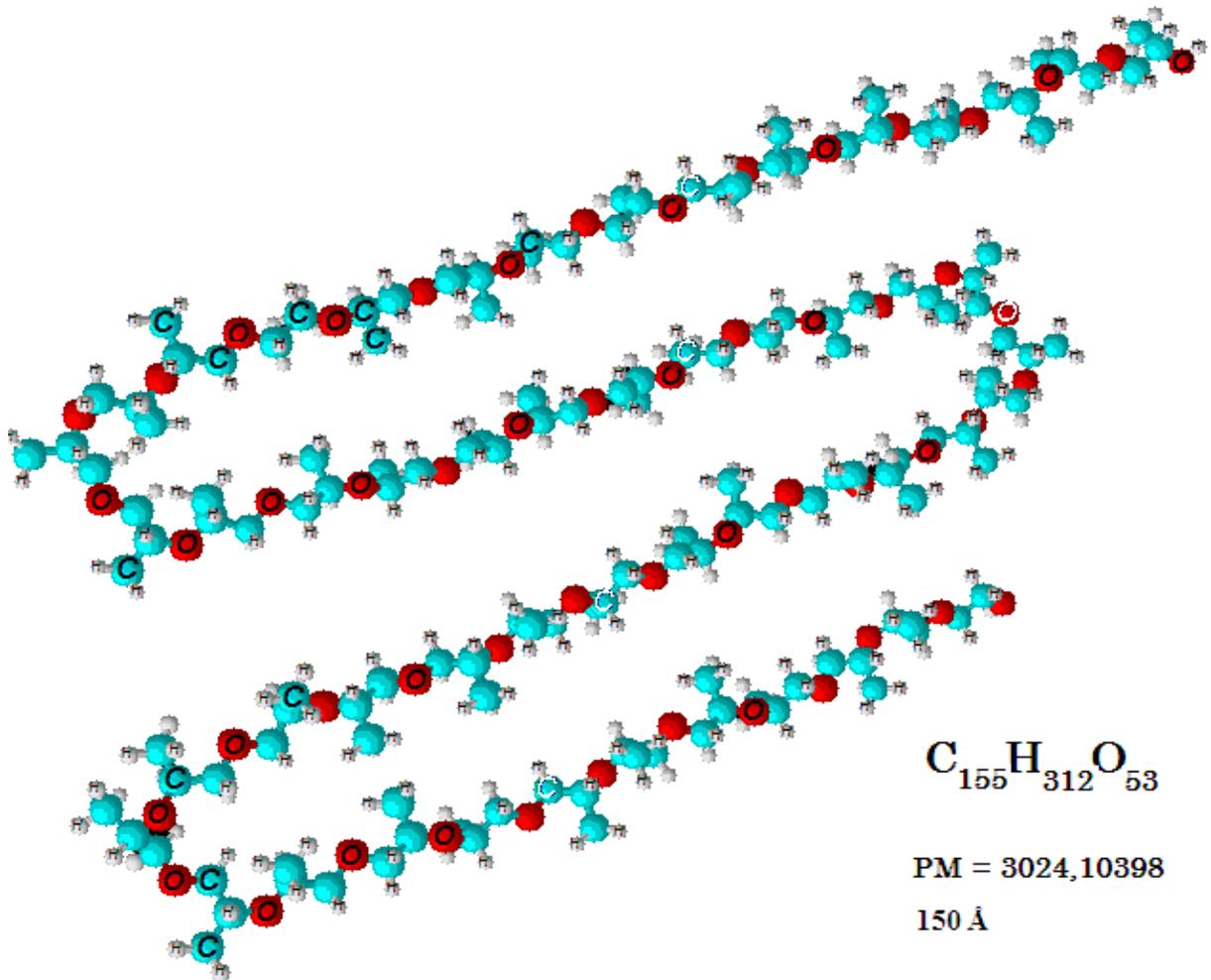


FIGURA 2.8 – Fórmula estrutural do polioli poliéter de peso molecular 3000.

3 – ESTUDO, METODOLOGIA e ESTRATÉGIA

3.1 Hipóteses sobre a origem do problema

De acordo com o processo de produção descrito no capítulo 2, muitas vezes, após a neutralização, não ocorre a precipitação do fosfato ou do hipofosfito de potássio mesmo estando o produto com pH menor que 7. Ou então, é gerada uma pequena quantidade de sal muito fino que permanece em suspensão e dificulta o processo de filtração do produto em razão da obstrução parcial do filtro com conseqüente aumento no tempo do processo de filtração.

O controle da presença ou não de fosfato ou do hipofosfito de potássio no produto é visual. Se a cristalização for correta o produto passa pelos elementos filtrantes sem problemas e sem alterar o ΔP de pressão no filtro.

A constatação da formação do chamado “sal fino” também é visual, onde nota-se um produto com uma turbidez bem acentuada e um aumento considerável no ΔP de pressão do filtro.

Uma das hipóteses levantadas, foi que, por uma combinação de fatores, estivesse ocorrendo a formação de uma estrutura semelhante a um éter-coroa [4] [7] [15] [16] [17] [18] que, encapsulando o íon Potássio, não permitiria a precipitação do mesmo na forma de sal de potássio conforme as Figuras 3.1.

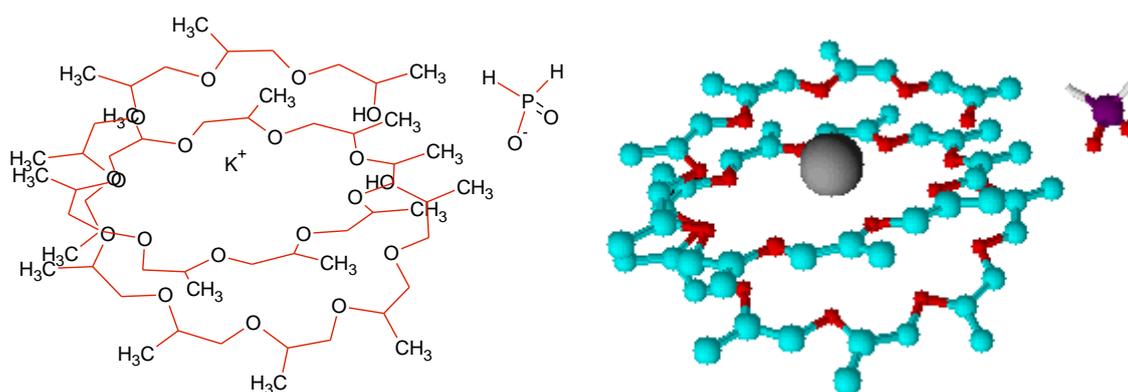


Figura 3.1 – Hipótese da complexação do íon potássio evitando a neutralização e formação de sal.

Outra hipótese seria que os sais KH_2PO_4 e KH_2PO_2 formados, que são estruturalmente diferentes, estabeleceriam interações fracas do tipo ponte de hidrogênio com a estrutura de poliálcool poliéter, formando complexos que impediriam a precipitação do sal de potássio resultante da neutralização do catalisador, como sugerido na Figura 3.2, que ilustra a interação do KH_2PO_2 por meio da ligação P-H com as hidroxilas terminais dos polióis e a interação do KH_2PO_4 por meio da ligação P-OH com os grupos éter dos polióis.

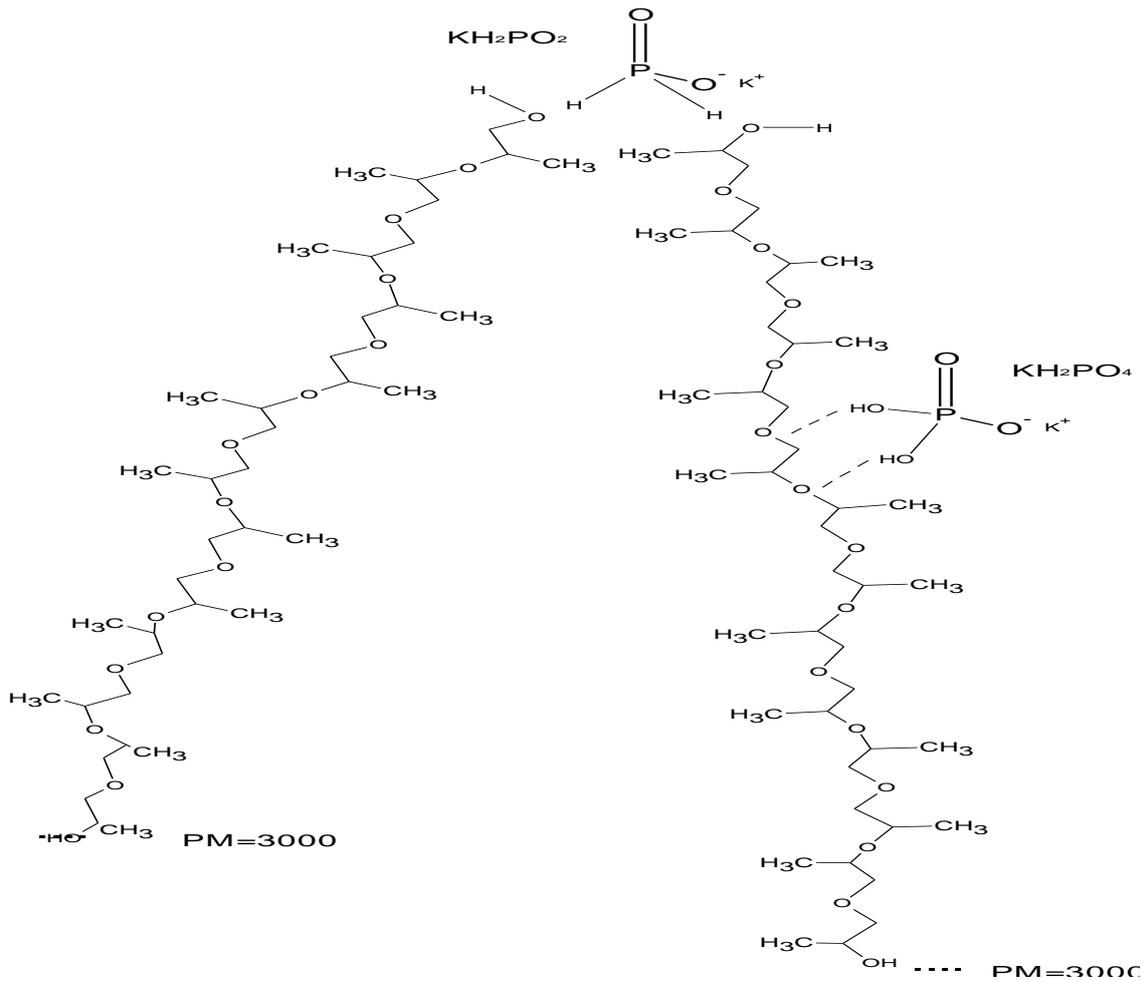


FIGURA 3.2 – Interação tipo ponte de hidrogênio entre os ácidos fosfórico e hipofosforoso com o poliéter.

Em uma terceira hipótese considera-se que a energia de cristalização versus a energia de solubilização do sal resultante, devido às pontes de hidrogênio, afetam a cristalização e ou solubilização seguindo uma bem conhecida equação:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T \cdot \Delta S^{\circ}$$

O KH₂PO₂ cristal hexagonal tem uma simetria maior que o KH₂PO₄ cristal tetragonal ^[19]. Alta simetria significa que durante o processo de cristalização a variação de entropia para o KH₂PO₂ é maior no sentido da formação do cristal do que para o KH₂PO₄.

4 – INFRAVERMELHO

4.1 – Aspectos básicos da espectroscopia infravermelha.

A espectroscopia na região do infravermelho ^[20] constitui um dos principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas. São, também, relevantes na determinação da pureza, identificação de substâncias orgânicas e monitoramento e ou controle de processos químicos na pesquisa e na indústria ^[21].

A radiação infravermelha é uma parte do espectro eletromagnético com comprimentos de onda entre 0,7 e 300 micrometros.

Resumidamente, a espectroscopia rotacional e vibracional é uma técnica baseada na sensibilidade das vibrações e rotações dos átomos componentes de uma molécula à energia da região infravermelha do espectro eletromagnético. Está baseada no fato de que as ligações químicas das moléculas apresentam frequências de vibração e ou rotações específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula (chamados nesse caso de níveis vibracionais), tais frequências dependem da energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente do acoplamento vibrônico. A tabela 4.1 (ver anexos) pode ajudar a determinar o tipo de grupo funcional de acordo com a faixa de absorção de espectro.

As amostras deste estudo foram analisados em um equipamento Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR ESP - Programa Omnic 6.2.

As amostras foram ambientadas a temperatura de 20°C e preparadas conforme procedimento apropriado para análises em estado líquido.

4.2 – Análise de infravermelho dos polióis poliéteres.

Os espectros infravermelhos das amostras de P400 e P3000 estão apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2:

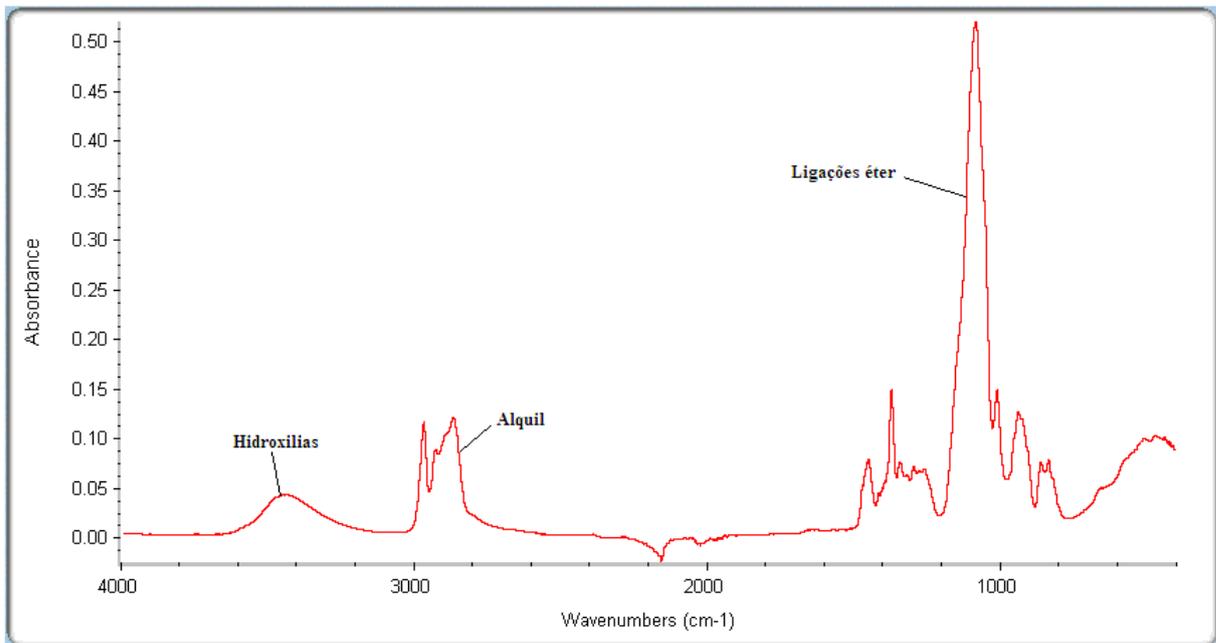


FIGURA 4.1 – Espectro do Poliál poliéter de peso molecular médio 400.

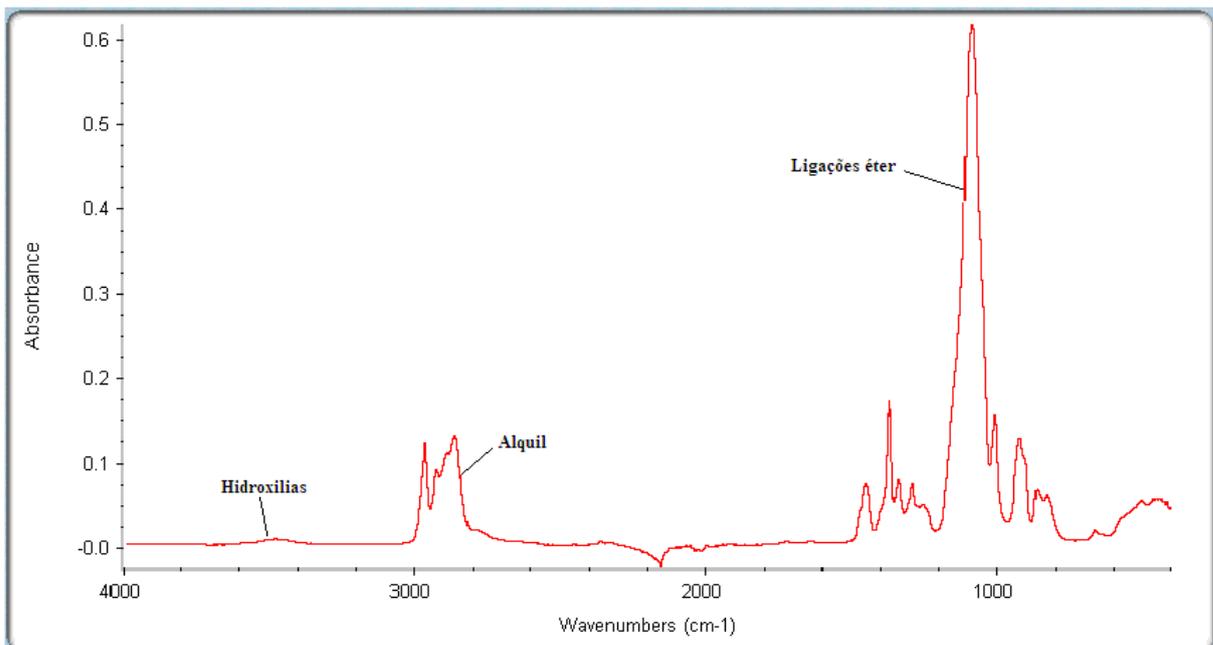


FIGURA 4.2 – Espectro do Poliál poliéter de peso molecular médio 3000

Nos espectros observa-se um pico de absorção bastante forte entre 1120 e 1220 cm^{-1} que corresponde ao grupo C-O-C e que comprova a presença do grupo funcional éter nas amostras.

Os picos de absorção médios na região entre 2870 a 2960 cm^{-1} indicam a presença do grupo alquil nas amostras. O espectro do poliol poliéter de peso molecular médio 400 apresenta uma banda de absorção larga e de baixa intensidade na região de 3500 cm^{-1} indicativo da presença de hidroxilas. Todavia, o espectro do poliol poliéter de peso molecular médio 3000 apresenta uma banda de absorção de intensidade muito fraca nessa região, apesar de conter também grupos hidroxilas.

Este fato parece ser uma consequência do aumento na cadeia carbônica, corroborado pelo aumento da ordem de 10 vezes na viscosidade do poliol poliéter de peso molecular médio 3000 em relação ao poliol poliéter de peso molecular médio 400 ^[22] ^[23].

Convém observar que essa relação entre o crescimento da cadeia carbônica e o aumento na magnitude das forças de dispersão de London e o conseqüente aumento na interação intermolecular, é observada nos ácidos orgânicos e nos alcoóis lineares, nos quais o crescimento da cadeia carbônica resulta no aumento da viscosidade e diminuição da solubilidade ^[21] ^[22].

Com o propósito de verificar-se alterações nos espectros infravermelhos dos polióis poliéters estudados, amostras saturadas com hidróxido de potássio foram preparadas e seus espectros infravermelhos comparados. Esperava-se observar alguma modificação no espectro infravermelho dos polióis nas regiões identificadas nas figuras 4.1 e 4.2,

contudo, nenhuma alteração significativa foi observada entre os espectros dos polióis poliéteres com e sem potássio.

Esta constatação pode ser observada na Figura 4.3, onde observa-se os espectros do polióis de peso molecular médio 3000 puro e do mesmo poliol com 5% em massa de hidróxido de potássio anidro. Os espectros são idênticos, sugerindo que a presença do hidróxido de potássio não é um fator que modifica a estrutura do poliol poliéter, pelo menos do ponto de vista da espectroscopia no infra-vermelho.

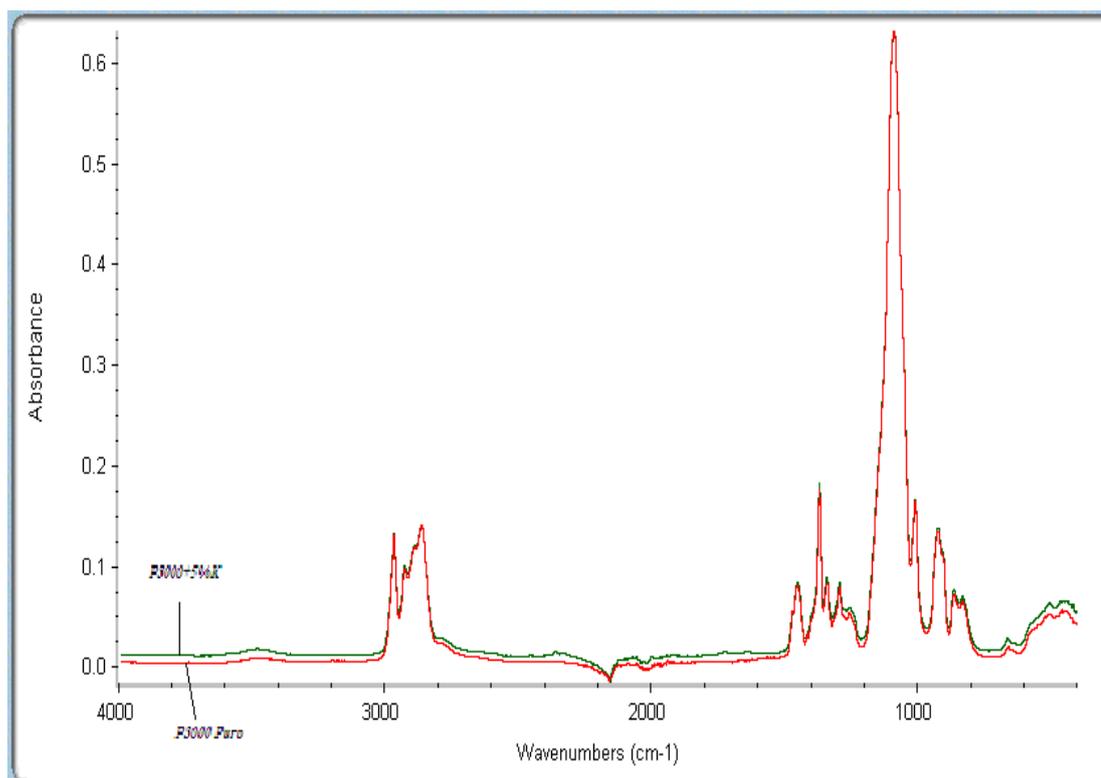


FIGURA 4.3 – Espectro do poliol poliéter de PM= 3000 e do mesmo poliol poliéter com 5% de K adicionado.

5 – CROMATOGRAFIA PREPARATIVA e ESPECTROMETRIA de MASSA

5.1 Técnicas de fracionamento, separação e determinação dos polímeros.

Dependendo da natureza química dos monômeros e da técnica empregada para a polimerização, os polímeros podem exibir diferentes tipos de arquiteturas. Os mais comuns são os de estrutura linear, ramificada ou em rede.

Polióis poliéteres são feitos pela reação de epóxidos como óxido de etileno ou óxido de propileno e tendo como iniciador uma molécula multifuncional na presença de um catalisador como hidróxido de potássio.

Alternativamente, um cianeto bimetálico complexo como o hexacianocobaltato (III) de zinco/t-butanol pode ser usado como catalisador ^[24].

Os poliéteres dióis comuns, são polietileno glicol, polipropileno glicol, e poli (éter tetrametileno) glicol. Na realidade, as cadeias não são de igual comprimento e apresentam uma distribuição que pode variar de acordo com a interferência nas variáveis que controlam o tamanho da cadeia, mas que de um modo geral mostram uma distribuição normal.

Neste trabalho foram usados polióis poliéteres obtidos por polimerização por adição. Simplificadamente, a reação dos polímeros deste estudo pode ser representada pela Figura 5.1 onde o iniciador pode ser o monopropilenoglicol, no caso do poliálcool poliéter de peso molecular médio 400 ou para o caso poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000 são classificados como lineares.

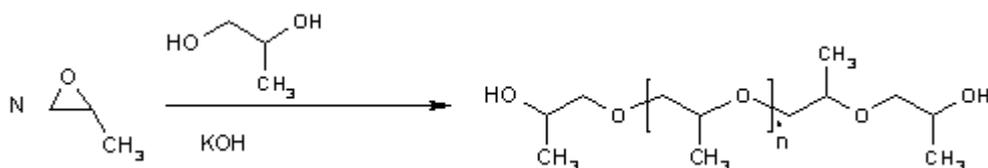


FIGURA 5.1 – Representação simplificada da reação para obtenção do P -400 e P-3000.

Tecnicamente, nas reações deste tipo, as moléculas podem apresentar diferentes dimensões e pesos moleculares. Dependendo da composição dos iniciadores, monômeros, do controle do processo de reação e dos procedimentos adotados, o mecanismo de polimerização pode acontecer de diferentes formas e diferentes graus de heterogeneidades. Assim, dependendo do processo, o polímero pode ter um número diferente de grupos funcionais finais, ou seja, ser mono, bifuncional, etc.... Além disso, os polióis poliéteres podem ser de diferentes arquiteturas, podendo ser ramificados.

A complexidade estrutural dos polióis poliéteres sintéticos pode ser descrita utilizando o conceito de heterogeneidade molecular ^[21], os diferentes aspectos de distribuição de massa molar podem ser visualizados na Figura 5.2.

Utilizando os métodos tradicionais de análise de polímeros, tais como a espectroscopia infravermelha ou ressonância nuclear magnética, pode-se determinar o tipo de monômeros ou grupos funcionais presentes na amostra ^[25] ^[26] ^[27]. Por outro lado, estes métodos não fornecem informações sobre como diferentes grupos funcionais são distribuídos na molécula do polímero, além de não fornecer informações sobre a massa molar.

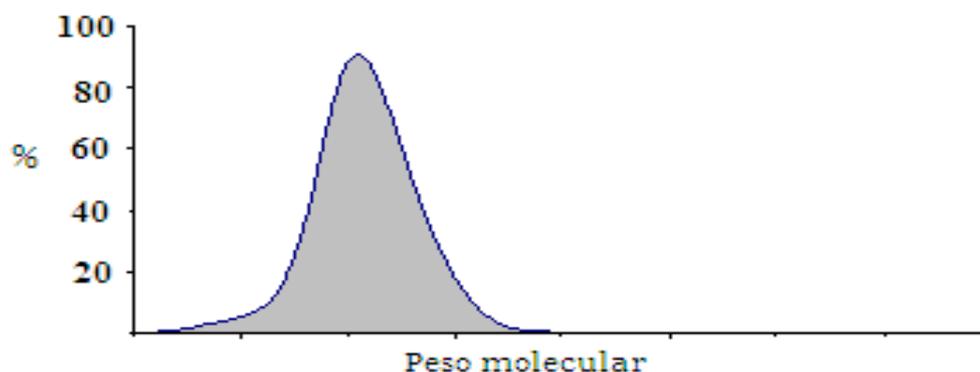


FIGURA 5.2 – Representação da distribuição normal do peso molecular de um poliéster (condições padrão).

As separações são frequentemente realizadas em química orgânica usando técnicas cromatográficas de alta resolução como a cromatografia gasosa (GC), líquida (CLAE) e eletroforese capilar (CE). Misturas complexas são separadas nos seus componentes, que são então identificados por espectrometria de massa (MS).

Separados por GC-MS, HPLC-MS, e CE-MS as várias centenas de diferentes componentes podem ser identificados com uma sensibilidade muito elevada.

Outra opção para a análise de polímeros complexos é a separação em função da composição química ou funcional por meio da interação cromatográfica^[28]. Neste caso, frações homogêneas são obtidas e em seguida submetidas a uma determinação de peso molecular.

Um método cromatográfico que separa frações dos polímeros, pode ser combinado com um método de determinação de peso molecular seletivo^[25]^[26]. Abaixo, são apresentadas diferentes técnicas de cromatografia líquida preparativa:

- Cromatografia por exclusão de tamanho (size exclusion chromatography – SEC).
- Cromatografia líquida de adsorção (adsorption liquid chromatography – ALC).

- Cromatografia líquida no ponto crítico de adsorção (liquid chromatography at the critical condition – LC-CC), usada para identificar os grupos funcionais presentes no polímero.

O uso destas técnicas permitem o fracionamento de polímeros de acordo com diferentes aspectos da heterogeneidade molecular, incluindo a massa molar, funcionalidade e composição química.

5.2 Fracionamento, separação e determinação dos peso moleculares dos polióis poliéteres estudados.

Os polióis poliéteres usados neste estudo foram caracterizados em termos de peso molecular através de técnica de fracionamento por cromatografia líquida preparativa (prep LC). Os solventes utilizados foram hexano, heptano e acetato de etila de grau HPLC.

O equipamento de cromatografia preparativa utilizado neste projeto foi um cromatógrafo Varian R&S zonator ® 200 equipado com um refratômetro Knauer (RI), detector Modelo K-2401 e um injetor manual Rheodyne 3725-038 com capacidade de 20 ml de amostra. Foi utilizada uma coluna YMC-Pack diol-120-NP de 50 x 250 mm.

A preparação da fase móvel foi efetuada no reservatório de eluente que continha acetato de etila e hexano ou heptano, que eram misturados em linha na taxa desejada para cada separação.

Nota: hexano e heptano são intercambiáveis para esta separação.

Condições Cromatográficas – Sistema Preparativo LC

Coluna: YMC-Pack Diol-120-NP, partículas 10 µm, 50 x 250 mm

Detector: Índice de Refração

Eluente: 50/50 heptano/acetato de etila (v/v) para o P-400
70/30 hexano/ acetato de etila (v/v) para o P-3000

Temperatura: Ambiente

Taxa Fluxo: 90 mL/min, 220 psi

Injeção: 10 mL P-400 solução (1:1 P-400/eluente)
15 mL P-3000 solução (1:1 P-3000/eluente)

LC/MS Condições

Coluna: YMC-Pack Diol-120-NP, partículas 5µm, 4.6 x 250 mm

Fase móvel: 65/35 hexano/acetato de etila

Taxa Fluxo: 0.8 mL/min

Voltagem Capilar: 3 kV

Voltagem Cone: 110V

Temperatura: 180 °C

Uma solução de ácido fórmico foi adicionada para facilitar a ionização.

Uma solução de 1:1 hexano / acetato de etila se mostrou mais adequada para separação do poliol poliéter de peso molecular P400 com uma coluna YMC-Pack diol-120-NP (4,6 x 250 mm, partículas de 5 µm) utilizando LC / MS (Figura 5.3). Um sistema LC preparativo foi criado com um reservatório contendo heptano e um reservatório contendo acetato de etila. Uma alíquota de 6 mL de uma solução P-400 (1:1 em eluente) foi injetado no LC preparativo para o sistema com um eluente de 1:1 heptano / acetato de etila (misturado em linha) com uma taxa de 90 ml / min.

Um detector de índice de refração foi utilizado para controlar a separação (Figura 5.4).

Frações foram coletadas conforme Tabela 5.1 e analisadas por LC / MS (Figura 5.5). Com base nos resultados do LC / MS, a quantidade injetada foi

aumentada para 10 ml e múltiplas injeções foram feitas com as frações sendo coletadas em sete diferentes frascos.

TABELA 5.1 – Descrições das frações (P-400)

Número de Fração	LC/MS descrição
1	Material alílico
2	Mistura de poliglicol e alílicos
3	Mistura de poliglicol (PM ~ 450) e alílicos
4	PM ~400
5, 6 e 7	PM ~370

As frações foram secas sob fluxo de nitrogênio à 50 ° C (frações 5, 6 e 7 foram combinadas).

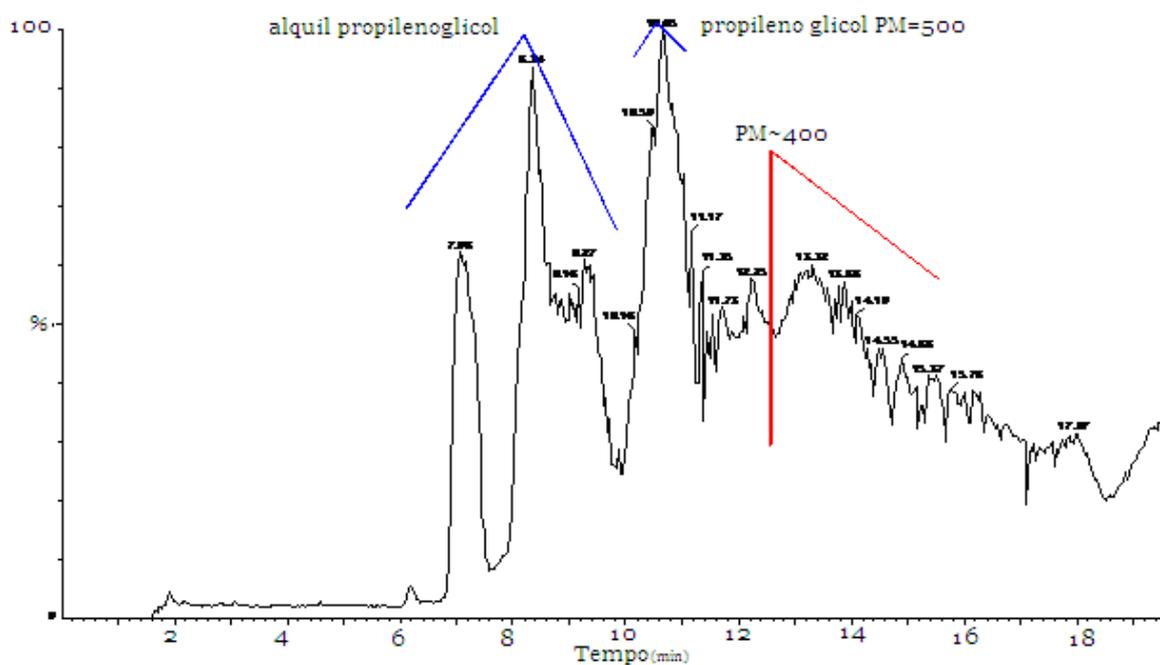
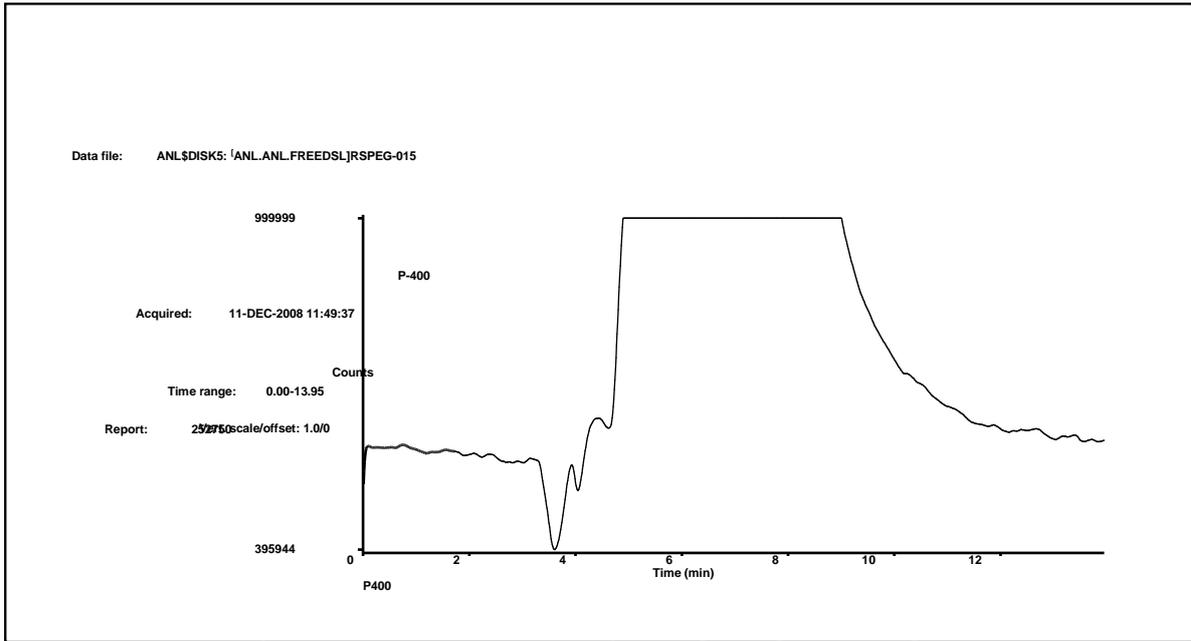


FIGURA5.3 - Cromatograma do polioli poliéter de peso molecular médio 400, Coluna: YMC-pack Diol-120-NP 4.6 mm x 250 mm, 5µm, Fase Móvel: Hexano/Acetato de etila 1:1, Taxa Fluxo: 0.5 mL/min, Condições MS: voltagem capilar: 3kV, voltagem cone: 110V, temp. 180 °C.



Cromatograma HPLC preparativo - Coluna: 50 x 250 mm YMC-Pack Diol-120-NP, partícula de 10- μ m Detector: índice de refração, Eluente: 50/50 heptano/acetato de etila (v/v, mistura em linha), temperatura: ambiente, taxa fluxo: 90 mL/min, 220 psi, Injeção: 10 mL solução P-400 (1:1 P-400/eluente).

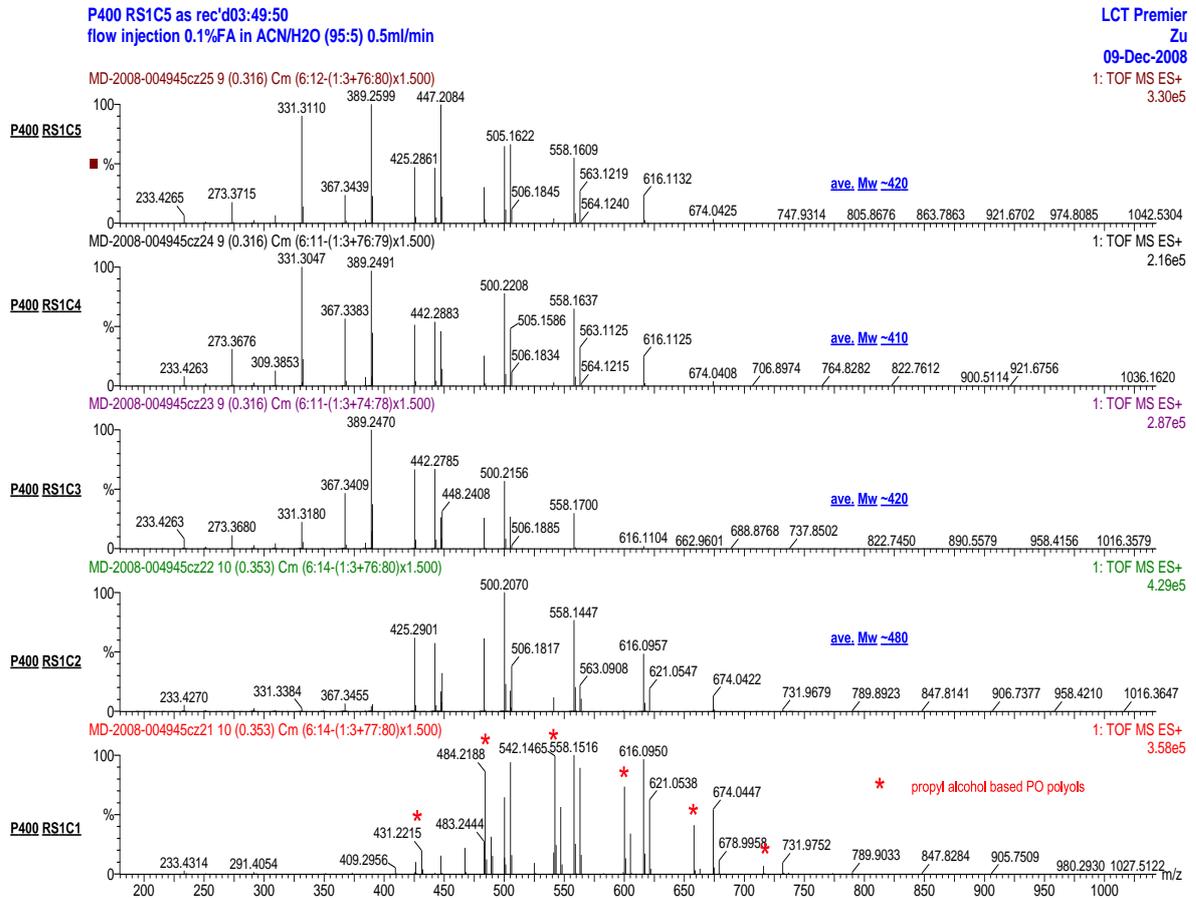


FIGURA 5.5 – Espectrometria de massa das frações oriundas do HPLC (P-400).

Os tempos de coleta e os montantes coletados constam da Tabela 5.2 conforme as condições acima descritas.

TABELA 5.2 – Descrições das frações com tempo e montante de coleta das amostras (P-400)

<u>Número da Fração</u>	<u>Tempo de coleta (h)</u>	<u>Resultado LC/MS</u>	<u>Montante isolado (g)</u>
1	4:19 – 5:37	Material alílico	6,97
2	5:37 – 5:56	Mat. alílico e mist.	3,92
3	5:56 – 8:37	Poliglicóis PM ~450	37,6
4	8:37 – 10:14	PM ~400	4,54
5,6 e 7	10:14 – 15:00	PM ~370	2,42

Seguindo o mesmo procedimento utilizado no poliálcool poliéter de peso molecular médio 400, para a separação do poliálcool poliéter de peso molecular 3000 foi utilizado como eluente uma mistura hexano / acetato de etila, porém desta vez nas proporções de 70:30 que se mostrou mais adequada para separação deste poliálcool poliéter. Foi utilizada uma coluna YMC-Pack diol-120-NP (4,6 x 250 mm, partículas de 5 µm) utilizando LC / MS (Figura 5.6). Um sistema preparativo LC foi criado com um reservatório contendo heptano e um reservatório contendo acetato de etila. Uma alíquota de 10 ml de uma solução P-3000 (1:1 em eluente) foi injetada no LC preparativo com um eluente de heptano / acetato de etila na proporção de 7:3 (misturado em linha) com uma taxa de 90 ml / min. Um detector de índice de refração foi utilizado para controlar a separação (Figura 5.7).

As frações foram coletadas conforme Tabela 5.3 e analisadas por LC / MS (Figura 5.8). Com base nos resultados do LC / MS, a quantidade injetada foi incrementada para 15 ml e múltiplas injeções foram feitas com as frações sendo coletadas em quatro frascos diferentes.

TABELA5.3 – Descrições das frações (P-3000)

Número de Fração	LC/MS descrição
1	PM ~600
2	Mistura de baixo e altos pesos moleculares
3	Mistura de baixo e altos pesos moleculares
4	Mistura de baixo e altos pesos moleculares

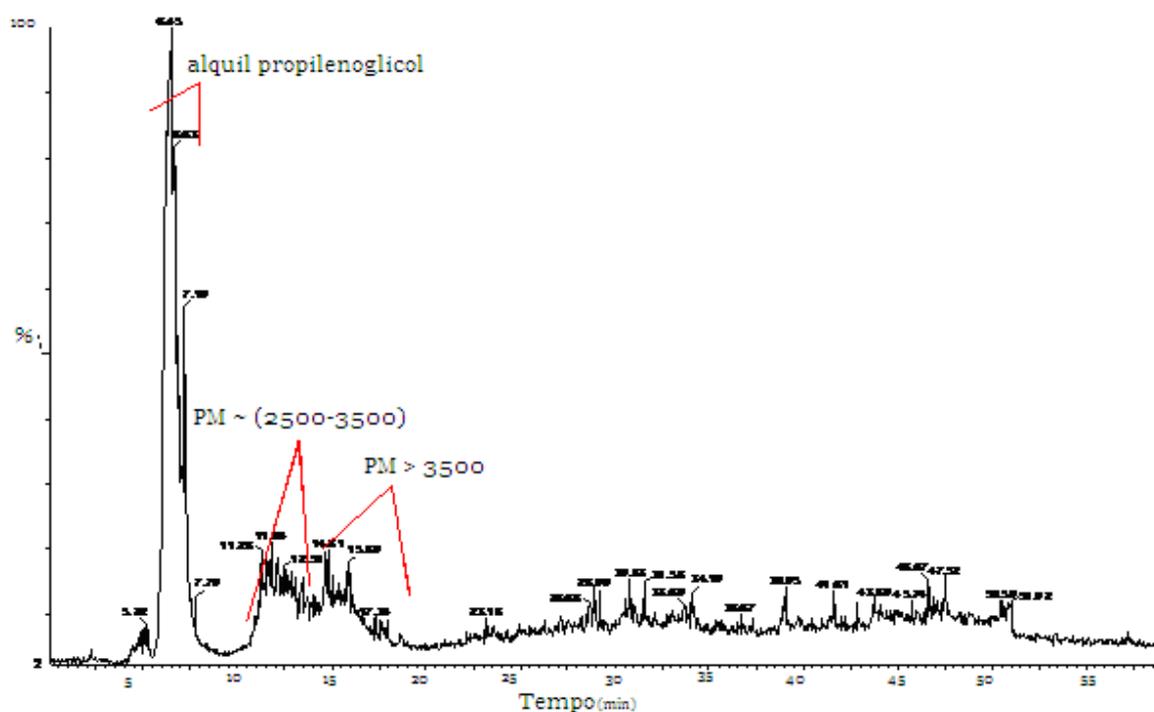


FIGURA 5.6 - Cromatograma do poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000, Coluna: YMC-pack Diol-120-NP 4.6 mm x 250 mm, partículas de 5- μ m, Fase Móvel: Hexano/acetato de etila 7:3, Taxa Fluxo: 0.8 mL/min, Condições MS: voltagem capilar: 3 kV, voltagem cone: 110 V, temperatura. 180 °C;

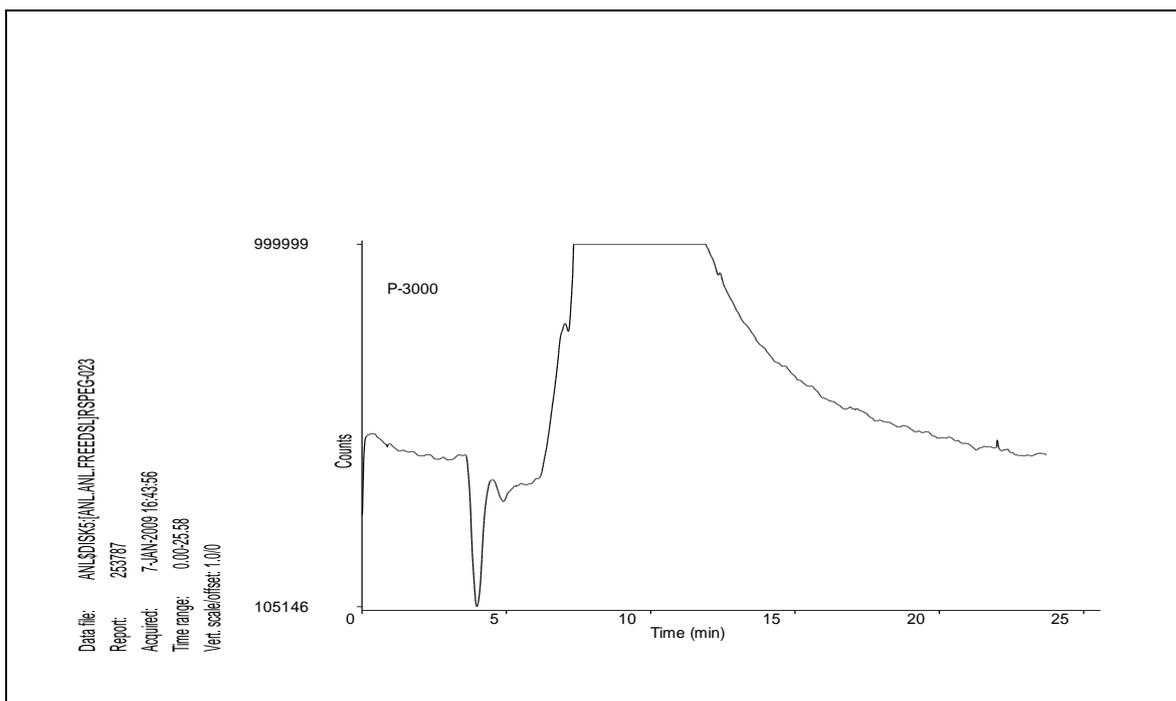


FIGURA 5.7 - Detecção através de índice de refração poliol poliéter de peso molecular médio 3000 - Coluna: 50 x 250 mm YMC-Pack Diol-120-NP, partícula de 10- μ m detector: índice de refração, eluente: 70/30 heptano/acetato de etila (v/v, mistura em linha), temperatura: ambiente, taxa de fluxo: 90 mL/min, 220 psi, Injeção: 15 mL solução P-3000 (1:1 P-3000/eluente).

Os tempos de coleta e os montantes coletados constam da Tabela 5.4 conforme as condições acima descritas.

TABELA 5.4 – Descrições das frações, tempo e montante de coleta das amostras (P-3000)

<u>Número da Fração</u>	<u>Tempo de coleta (h)</u>	<u>Resultado LC/MS</u>	<u>Montante isolado (g)</u>
1	5:00 – 10:30	PM ~600	20,5
2	10:30 – 12:00	Mistura de baixo e altos pesos moleculares	7,5
3	12:00 – 15:00	Mistura de baixo e altos pesos moleculares	7,5
4	15:00 - 22:00	Mistura de baixo e altos pesos moleculares	7,5

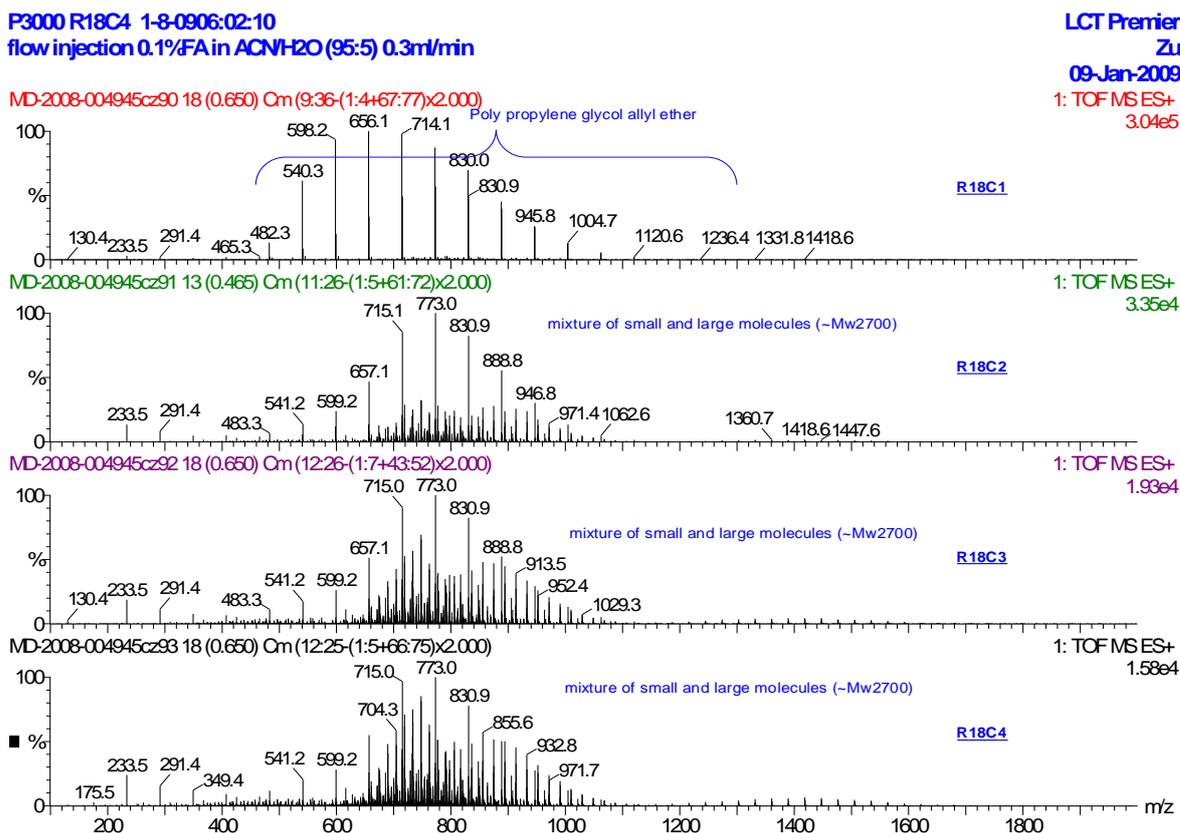


FIGURA 5.8 – Espectrometria de massa das frações oriundas do HPLC (P-3000)

A técnica com o HPLC preparativo juntamente com o LC/MS foi bem sucedida no fracionamento do polioliol de peso molecular médio 400 conforme pode ser verificado acima nas tabelas 5.2 e nas frações do espectro de massa na figura 5.5. Contudo, não obtivemos faixas mais definidas do polioliol de peso molecular médio 3000, o qual, metade da amostra coletada (tabela 5.4), tem uma ampla mistura de pesos moleculares. Na figura 5.8 verificou-se que a amostra do polioliol poliéster de peso molecular médio 3000, apresenta em metade de seu volume, valores de peso molecular médio em torno de 2700.

Os resultados do polioliol poliéster de peso molecular médio 400 são bastante consistente com o esperado tendo uma concentração do peso molecular na faixa de 450 e o restante da faixa obedecendo a uma distribuição normal. Demonstra também quantidades significativas de alílicos que também é esperado neste tipo de polioliol poliéster devido ao descontrole de parâmetros

pertinentes ao processo durante a produção ou reação do poliol poliéter. O mesmo tipo de descontrole de processo ocorre para o poliol poliéter de peso molecular 3000.

6 – CONDUTIVIDADE

6.1 Aspectos básicos da Condutividade.

Condutividade elétrica ou condutividade específica ^[29] é comumente definida como o recíproco da resistência elétrica medida entre faces opostas de um cubo de solução aquosa de 1 cm de aresta, a uma dada temperatura. A unidade de medida é o mho/cm, ou o $\mu\text{mho/cm}$ e a sua fórmula poder ser vista na equação 8.1 abaixo.

Cela de condutividade é um sistema constituído de dois eletrodos platinizados de 1 cm de lado, mantido dentro de 1 tubo de vidro em posições paralelas e a 1 cm de distância entre si. Colocando o sistema uma porção de amostra, fica delimitada pelos eletrodos uma coluna de amostra de 1 cm de secção e de 1 cm de comprimento.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad \text{EQ.: 8.1}$$

Normalmente, materiais sólidos exibem grandes faixas de condutividades e geralmente são classificados de acordo com a facilidade com que conduzem uma corrente elétrica. Neste esquema de classificação, existem 3 grupamentos:

- condutores;
- semicondutores;
- isolantes;

De um modo geral, os metais são considerados como bons condutores, atingindo normalmente condutividades da ordem de $10^7 (\Omega\text{-m})^{-1}$.

Os materiais com condutividades situando-se entre 10^{-10} e $10^{-20}(\Omega\cdot\text{m})^{-1}$ são classificados como isolantes elétricos. Materiais com condutividades intermediárias geralmente entre 10^{-6} e $10^4 (\Omega\cdot\text{m})^{-1}$, entram na classe dos semicondutores.

A condutividade da água destilada é $5,5 \times 10^{-6} \text{ Sm}^{-1}$, que é baixa. A constante de dissociação da água pura à 25 C, é $1,2 \times 10^{-14}$ ($\text{pK}_w = 13.92$) o que significa que o número de moléculas de água que se dissocia é considerado desprezível, tornando a água destilada um fraco condutor de elétrons.

A grandeza física de medida usada na determinação de condutividade é a resistividade elétrica da solução. No SI (Sistema Internacional de Unidades), a condutividade é medida em Siemens por metro. Isto significa que a condutividade de uma solução é a somatória considerando todos os íons presentes em uma solução. No caso do valor do recíproco da resistência de uma solução, conhecido como “condutância” e expresso em Siemens ($S = \Omega^{-1}$), a geometria da cela de medição deve ser levada em conta, isto é a constante de cela “c” ($c = \text{distância entre eletrodos de platina platinizada/área do eletrodo}$) da célula de medida condutimétrica deverá ser conhecida. Por isso o resultado de medida de condutância é expresso sempre como condutividade específica, “k”, e cuja unidade é Simens por cm ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Por isso um condutímetro deve ser calibrado por meio da determinação da sua constante de cela usando uma solução de condutividade específica conhecida. As condutividades específicas de diversos sais para diferentes concentrações encontram-se tabeladas. A condutividade específica, “k”, está ligada à concentração do íon individual, c_i , por meio da condutividade equivalente, Δi .

Nas titulações condutimétricas, mede-se a condutividade da solução a titular à medida que é adicionada a solução padrão. O gráfico que então se obtém será composto de duas partes:

- uma até o ponto de equivalência;
- outra, após este ponto.

A interseção das duas partes indicará o ponto de equivalência [30]

A capacidade de complexação de ligantes pode também ser estudada por condutividade [31] [32]. É conhecido que substâncias complexantes diminuem a condutividade de soluções de sais dissolvidos em solventes polares, por exemplo, metanol, devido à formação do complexo que diminui a concentração iônica. Todavia isto é válido somente quando ocorrer a formação de um complexo neutro.

Mas, em meios pouco polares como uma mistura de clorofórmio e metanol, no qual um sal iônico está pouco dissociado, a condutividade sofre aumento, com a introdução de um ligante poliéter macrocíclico capaz de formar um complexo com a espécie catiônica, que significará um aumento na concentração da espécie aniônica “nua” na solução (Figura 6.2).

A condutividade da solução cresce com a concentração dos íons, com a sua condutância limite e com o seu número de oxidação.

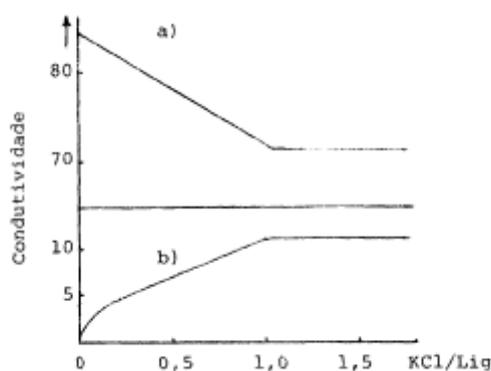


FIGURA 6.2 – Condutividade do KCl com éter 18-cora-6 a) metanol; b) sol. clorofórmio/metanol 9:1

Esta abordagem foi empregada, por exemplo, em síntese orgânica [33] para conseguir a dissolução de agentes oxidantes inorgânicos como permanganato de potássio e dicromato de potássio, sabidamente insolúveis, para gerar anions inorgânicos oxidantes em solventes orgânicos polares [34] [35] [36]. O mesmo princípio está na base da utilização de poliéteres cíclicos com agentes de

extração^[37] [38] e catalisadores de transferência de fase^[39] [40].

Testes preliminares com os sais de fosfato de potássio e hipofosfito de potássio foram realizados a fim de verificar se seria viável trabalhar com os mesmos nos testes de condutividade bem como em outras técnicas como SAXS e RMN. Os procedimentos iniciais mostraram que os sais eram insolúveis em metanol, que foi solvente escolhido para os testes de SAXS por apresentar uma diferença de densidade eletrônica com relação aos polióis.

Contudo, observou-se que os sais tornavam-se solúveis conforme se adicionava os polióis em questão. Esta observação é um importante indício de que a complexação do íon potássio estava ocorrendo no meio.

Levando em conta esta observação, foram preparadas soluções de metanol em concentrações diferentes de sais de fosfato e hipofosfito de potássio. As soluções foram preparadas em béqueres de 50 mls e as adições dos polióis poliéteres foram efetuadas com o auxílio de pipetas transferpettor de canal simples de 10 μl sob agitação leve com o objetivo de se determinar qual a relação em mol de cada poliol poliéter para o íon potássio. As adições dos polióis poliéteres eram efetuadas até que não fosse mais observado a presença visual dos cristais de sais na solução.

A tabela 6.1 apresenta os resultados dos testes efetuados. Através destes resultados, cresceu a suspeita que a diluição dos cristais dos sais estariam ocorrendo por complexação dos íons potássio pelo polióis poliéteres e que a relação destes com o íon potássio eram diferentes de acordo com o peso molecular do poliol poliéter. Para o poliol poliéter de peso molecular médio 400 a relação mostrou-se na proporção de 0,00073 moles de sal de fosfato para 0,075 moles do poliol poliéter enquanto que para o poliol poliéter de peso molecular médio 3000 a proporção foi determinada em 0,00096 moles do sal de hipofosfito para 0,01 moles do poliol poliéter.

Obviamente devemos levar em consideração que os polióis poliéteres utilizados são um conjunto de moléculas de peso molecular que

variam conforme mostramos no capítulo 5 e que esta relação irá variar de acordo com a distribuição do peso molecular do poliol poliéter utilizado. Para os resultados da tabela 6.1 foram utilizados os valores de peso molecular médio, 400 e 3000 respectivamente.

TABELA 6.1 – Relação dos sais de fosfato e hipofosfito com os polióis poliéteres de peso molecular médio 400 e 3000.

Tipo de sal	Quantidade sal na solução (mol)	Poliol poliéter usado	Quantidade de poliol (mol)
Fosfato	0,00073	P400	0,075
Hipofosfito	0,00096	P3000	0,01

A dificuldade de dissolver o sais de fosfato e hipofosfito em metanol gerou a necessidade de utilização de outro sal de potássio. O cloreto de potássio se mostrou uma boa escolha por dissolver razoavelmente bem em metanol e por ser um padrão muito usado em testes químicos como por exemplo solução de calibração padrão para medir a condutividade elétrica em soluções, além disso, tem boa reprodutibilidade nos testes desde que cuidadosamente preparados.

Com estes fatos em mente realizamos um estudo sobre a condutividade de sistemas formados por haleto de metal alcalino, poliol poliéter, e mistura de solventes orgânicos.

Os testes de condutividade foram realizados conforme procedimento descrito:

6.2 Aparelhagem

1 - Becker de pirex, 300 ml, forma alta.

- 2 - Condutivímetro digital HI 98311 medidor de EC, TDS, T° DIST5 (0-3999 uS/cm), sonda em grafite substituível, coeficiente de compensação da temperatura regulável, a $20^{\circ}\text{C} \pm 2\%$.
- 3 - Termômetro, para uso na faixa de temperatura de 20°C a $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

6.3 Reagentes

- 1 - Metanol (CH_3OH), de condutividade menor que $1 \mu\text{mho/cm}$.
- 2 - Solução-padrão de cloreto de potássio 0,0100 M: - dissolver 745,6 mg KCl anidro, p.a., em metanol e completar a 1000 ml em balão volumétrico, a 25°C . Esta solução tem condutância específica de cerca de $1413 \mu\text{mho/cm}$.

6.4 Execução do ensaio

6.4.1 - Determinação da condutância específica

- 1 - A condutância específica da amostra é determinada a partir da sua resistência elétrica.

6.4.2 – Preparação da Amostra

- 1 - As amostras para determinação da condutividade são preparadas de preferência em frasco plástico, podendo também ser empregado em frasco de vidro.

6.5 - Procedimento

- 1 - Lavar o eletrodo de condutividade com 3 porções de solução de KCl de condutividade próxima à condutividade da amostra ou de preferência com porções da mesma amostra a ser lida.
- 2 - As amostras foram termostatizadas em 25°C ($\pm 0,1^{\circ}\text{C}$) usando banho térmico e agitador magnético.
- 3 - A resistência R_{KCl} da amostra foi lida e anotada, assim como a temperatura (t).
- 4 - O eletrodo de medição foi lavado com uma ou mais porções de amostra seguinte a ser controlada.
- 5 - Leitura e anotação da resistência da amostra, R, e da temperatura, (t).

6.6 Titulação

Uma vez verificada a constante de cela, usando a solução padrão de KCl, realizou-se a etapa de titulação da solução.

- 1 - Bureta graduada de 50 ml (precisão de 0,5 ml) contendo os polióis poliéteres de peso molecular médio 400 ou de peso molecular médio 3000.

NOTA: O preenchimento da bureta deve ser feito cautelosamente, a fim de se evitar que os polióis poliéteres possam aderir na parede da bureta, devido a sua viscosidade, ou apresentar bolhas de ar, fatores que prejudicariam a leitura do menisco durante a titulação.

- 2 - A solução de KCl foi termostalizada.
- 3 - O conjunto acima (2) foi colocado sobre um agitador magnético.
- 4 – Imersão do eletrodo na solução.
- 5 - Ligar o condutivímetro e aguardar a leitura estabilizar.
- 6 - Anotar a leitura inicial e efetuar a titulação conforme abaixo.
- 7 - Adicionar alíquotas entre 0,2 e 1,0 ml de poliol poliéter (P400 ou P3000), anotando a condutividade após a estabilização da mesma.
- 8 - A titulação deve ser finalizada quando a condutividade estabilizar ou quando as leituras entre uma adição e outra do polímero tiver quedas menores que $10\mu\text{S}$.

6.7 Resultados experimentais

A tabela 6.2 mostra os dados coletados para o poliol poliéter de **peso molecular 400**. O poliol poliéter foi adicionado em alíquotas de 0,5 ml e com registro da condutividade após estabilização da mesma.

TABELA 6.2 – Valores titulação condutividade (P400).

P400 (ml)	P400 (g)	P400 (mol)	Condutividade (μ S)
0	0	0	1710
0,5	0,5	0,001254	1642
1	1	0,002508	1592
1,5	1,5	0,003761	1537
2	2,01	0,005015	1493
2,5	2,51	0,006269	1456
3	3,01	0,007523	1420
3,5	3,51	0,008776	1394
4	4,01	0,01003	1363
4,5	4,51	0,011284	1337
5	5,02	0,012538	1310
5,5	5,52	0,013791	1280
6	6,02	0,015045	1266
6,5	6,52	0,016299	1245
7	7,02	0,017553	1226
7,5	7,52	0,018806	1209
8	8,02	0,02006	1189
8,5	8,53	0,021314	1171
9	9,03	0,022568	1159
9,5	9,53	0,023821	1142
10	10	0,025075	1126
10,5	10,5	0,026329	1111
11	11	0,027583	1090
11,5	11,5	0,028836	1083
12	12	0,03009	1068
12,5	12,5	0,031344	1054
13	13	0,032598	1040
13,5	13,5	0,033851	1028
14	14	0,035105	1019
14,5	14,5	0,036359	1006
15	15	0,037613	995
15,5	15,5	0,038866	982
16	16	0,04012	971
16,5	16,6	0,041374	960
17	17,1	0,042628	949
17,5	17,6	0,043881	937
18	18,1	0,045135	927
18,5	18,6	0,046389	916
19	19,1	0,047643	907
19,5	19,6	0,048896	896
20	20,1	0,05015	885
20,5	20,6	0,051404	875
21	21,1	0,052658	864

A Figura 6.3 mostra a representação gráfica da variação condutividade em função da concentração molar do poliálcool polietéico de peso molecular médio 400.

Os dados da curva são resultados da leitura direta da condutividade, onde é observada uma queda não linear nos valores de condutividade da solução de Metanol/KCl com adição do poliálcool polietéico P400 como titulante.

Uma queda linear seria esperada caso o efeito fosse somente relativo à diluição da solução, conforme apresentado na figura 6.8.

Após 21 mls de adição, os valores de condutividade medidos passaram a apresentar quedas com valores constantes e inferiores a $10\mu\text{S}$. A partir deste ponto, consideramos a queda de condutividade linear ocorrendo apenas pelo efeito de diluição do sistema e desprezamos os resultados subsequentes.

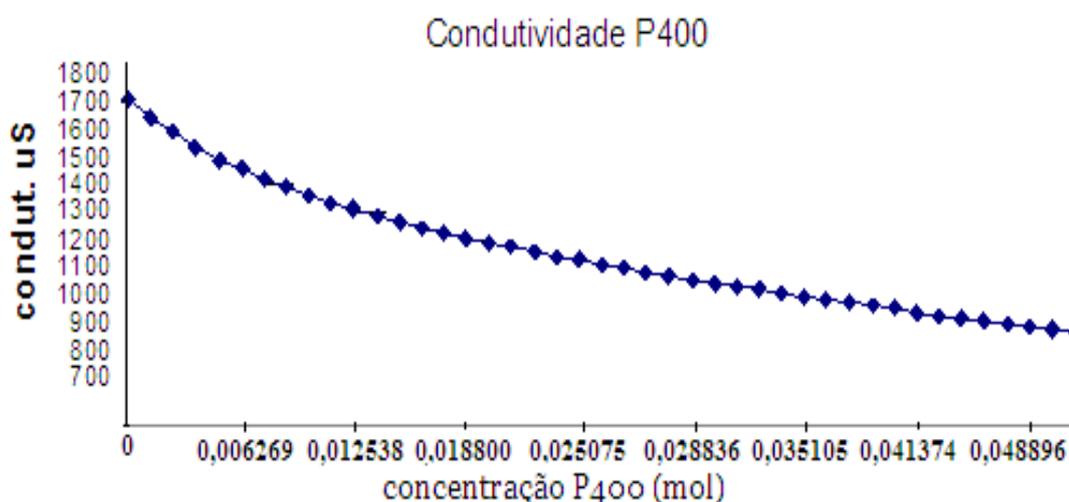


FIGURA 6.3– Condutividade da solução de KCl em função da quantidade de poliol poliéter P400. Cada ponto da curva equivale a 0,5 ml do poliol poliéter. Valores originais retirados diretos das leituras de condutividade.

A partir da concentração de potássio na solução ($1,45 \times 10^{-3}$ mol), obteve-se a proporção molar do P400 / K^+ para cada alíquota adicionada de titulante. Dessa forma consegue-se determinar o ponto de inflexão da condutividade, correspondente à quantidade do poliol poliéter que complexa, conforme Figura 6.4. Este ponto foi calculado encontrando-se a maior diferença entre uma condutividade linear teórica e a condutividade real medida. A condutividade linear teórica foi calculada através dos pontos inicial e final da tabela 6.1 gerando a equação 6.2 abaixo representada na figura 6.5.

$$y = -23,2x + 1710$$

EQ.: 6.2

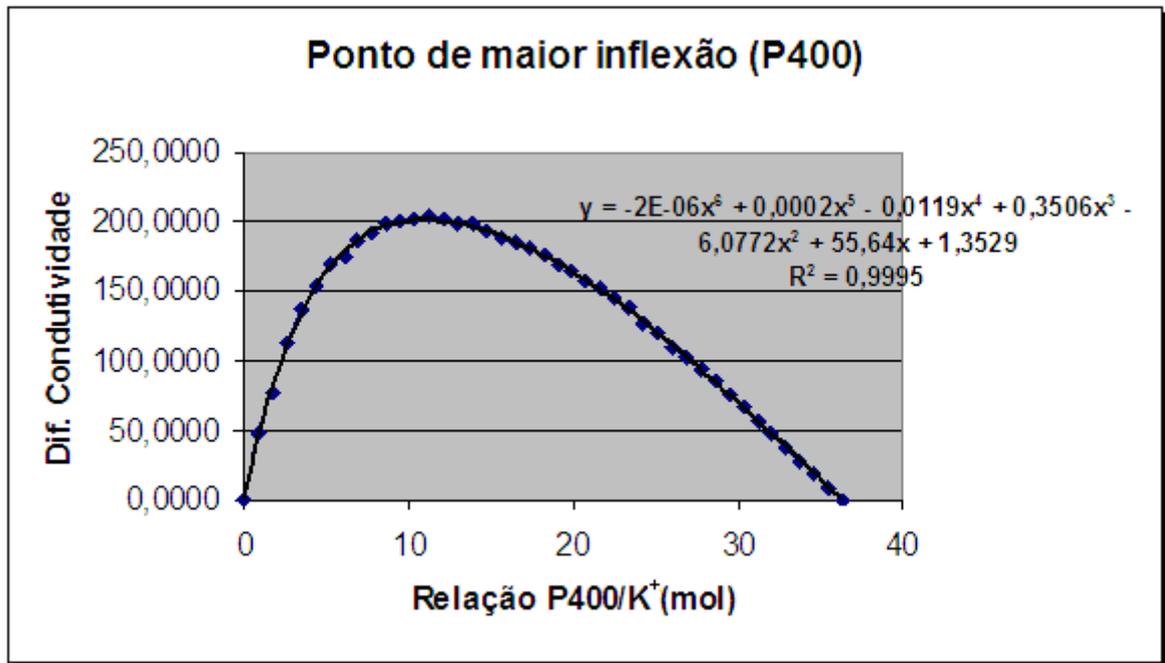


FIGURA 6.4 – Quantidade máxima de P400 (mol) complexado na solução.

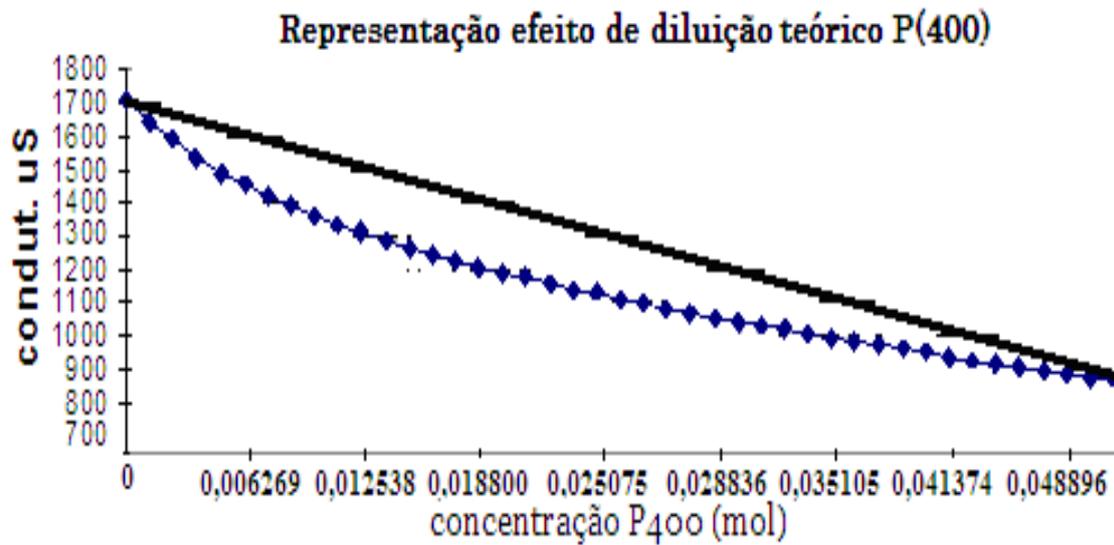


FIGURA 6.5 – Representação do efeito de diluição teórico através da reta que liga os pontos inicial e final do resultado obtidos na titulação real.

A maior diferença entre a curva linear teórica e a curva real foi calculada através da equação apresentada na equação 6.3 abaixo.

$$y = -2E - 06x^6 + 0,0002x^5 - 0,0119x^4 + 0,3506x^3 - 6,0772x^2 + 55,64x + 1,3529 \quad \text{EQ.: 6.3}$$

O valor de maior inflexão encontrado foi na relação de **8,7** mols de p400 para cada mol de íon potássio na solução.

Os resultados do poliol poliéter de **peso molecular médio 3000** também foram tratados da mesma forma. A tabela 6.32 mostra os resultados da condutividade deste poliol poliéter e as curvas de condutividade podem ser visualizadas na Figura 6.6 e Figura 6.7.

TABELA 6.3 – Valores titulação condutividade (P3000).

P3000 (ml)	P3000 (g)	P3000 (mol)	Condutividade (μ S)
0	0	0	2151
0,5	0,5015	0,000167	2108
1	1,003	0,000334	2018
1,5	1,5045	0,000502	1944
2	2,006	0,000669	1875
2,5	2,5075	0,000836	1802
3	3,009	0,001003	1743
3,5	3,5105	0,00117	1707
4	4,012	0,001337	1665
4,5	4,5135	0,001505	1606
5	5,015	0,001672	1582
5,5	5,5165	0,001839	1511
6	6,018	0,002006	1473
6,5	6,5195	0,002173	1443
7	7,021	0,00234	1417
7,5	7,5225	0,002508	1393
8	8,024	0,002675	1356
8,5	8,5255	0,002842	1334
9	9,027	0,003009	1313
9,5	9,5285	0,003176	1289
10	10,03	0,003343	1264
10,5	10,532	0,003511	1242
11	11,033	0,003678	1233
11,5	11,535	0,003845	1214
12	12,036	0,004012	1194
12,5	12,538	0,004179	1177
13	13,039	0,004346	1157
13,5	13,541	0,004514	1135
14	14,042	0,004681	1119
14,5	14,544	0,004848	1109
15	15,045	0,005015	1087
15,5	15,547	0,005182	1065
16	16,048	0,005349	1051
16,5	16,55	0,005517	1036
17	17,051	0,005684	1015
17,5	17,553	0,005851	1006
18	18,054	0,006018	992
18,5	18,556	0,006185	978
19	19,057	0,006352	967
19,5	19,559	0,00652	946
20	20,06	0,006687	938
20,5	20,562	0,006854	918
21	21,063	0,007021	903

A itulação foi efetuada conforme o procedimento descrito anteriormente. Após 21 mililitros adicionados do poliol poliéter de peso molecular médio 3000, a queda da condutividade passa a ser constante e inferior a 10 μ S sendo então finalizada a titulação. A figura 6.6 mostra a curva de condutividade em função da concentração do poliol poliéter de peso molecular médio 3000.

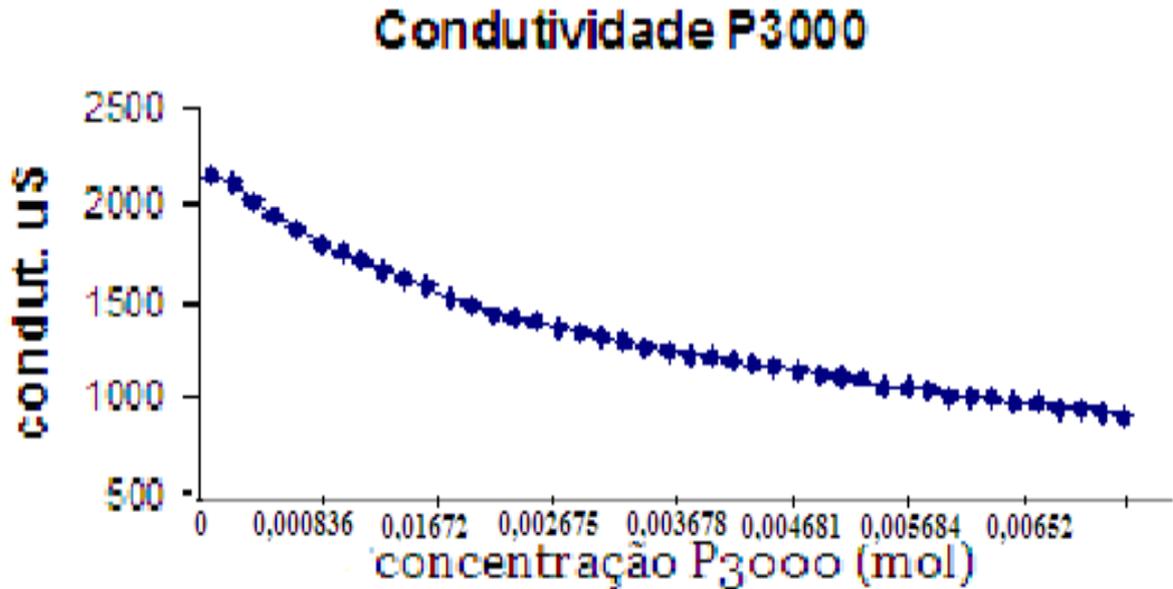


FIGURA 6.6 – Condutividade da solução de KCl em função do P3000 (mol). Cada ponto na curva equivale a 0,5 ml do poliálcool poliéster. Valores originais retirados diretamente das leituras de condutividade.

Aqui novamente calculou-se a relação molar entre P3000 e o íon potássio a partir da concentração de potássio na solução ($1,45 \times 10^{-3}$ mol). O ponto de inflexão que determina qual a quantidade máxima de poliálcool poliéster que complexa foi calculado a partir da equação 6.5 e a curva de inflexão apresentada na figura 6.7.

Este ponto foi calculado conforme o mesmo procedimento utilizado para outro poliálcool poliéster (P400), ou seja, encontrando-se a maior diferença entre uma condutividade linear teórica e a condutividade real medida. A condutividade linear teórica foi calculada através dos pontos inicial e final da tabela 6.3 gerando a equação 6.4.

$$y = -334,87x + 2151$$

EQ.: 6.4

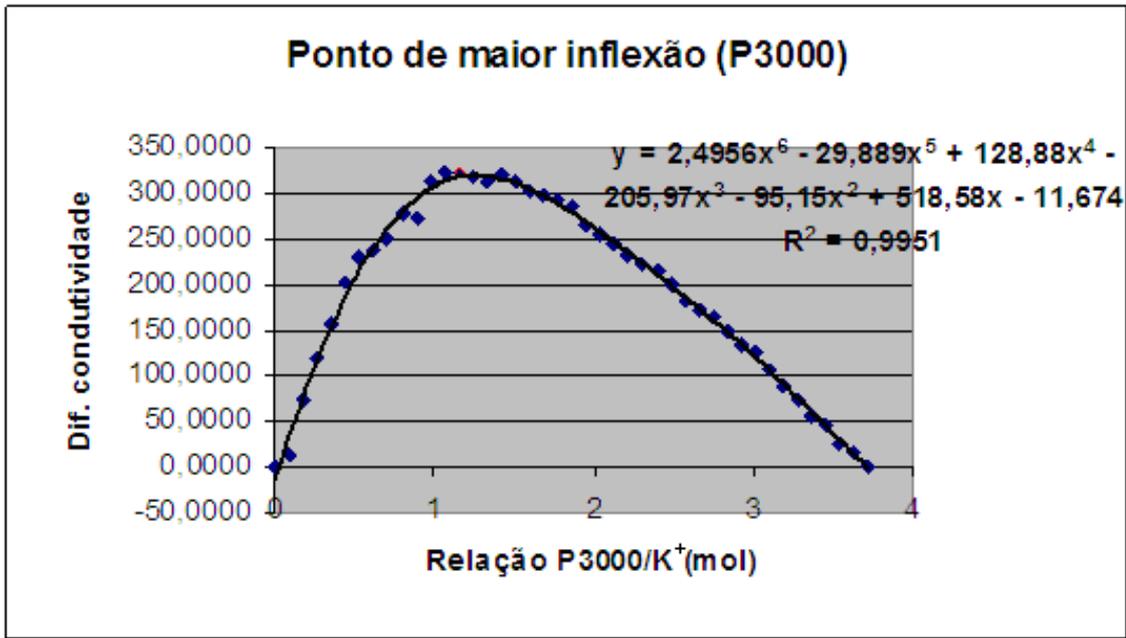


FIGURA 6.7 – Quantidade máxima de P3000(mol) complexado na solução.

$$y = 2,4956x^6 - 29,889x^5 + 128,88x^4 - 205,97x^3 - 95,15x^2 + 518,58x + 11,674 \quad \text{EQ.: 6.5}$$

Para este peso molecular a quantidade de poliálcool poliéter necessária, em mols, para a complexação é menor quando comparada a quantidade do poliálcool poliéter de peso molecular 400. A relação de maior inflexão encontrada foi de **1,3** mols do poliálcool poliéter de peso molecular 3000 para cada mol de potássio.

Na figura 6.8 pode ser verificado o efeito de diluição quando titulamos a solução de Metanol/KCl com metanol puro. O gráfico mostra a condutividade em função da sequência de adição. Cada sequência equivale a 0,5 mililitros de metanol.

A queda da condutividade é linear devido ao efeito da diluição do potássio no meio. O mesmo não ocorre quando efetuamos a titulação com os Polióis estudados onde o efeito da diluição é observado apenas a partir de

determinada quantidade de material adicionado, de acordo com o do tipo de polioliol poliéter (P400 ou P3000).

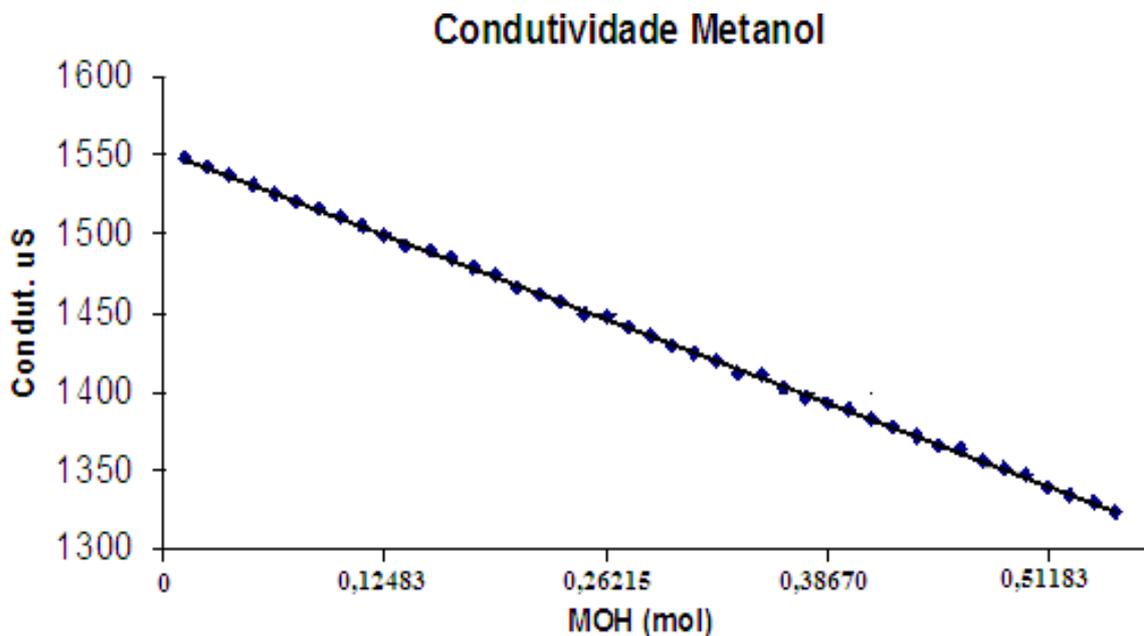


FIGURA 6.8 – Condutividade da solução de KCl em função do MOH (mol). Valores originais obtidos diretos da leitura durante titulação.

6.8 Discussão dos resultados

Os resultados dos testes de condutividade mostram que tanto o polioliol poliéter de peso molecular médio 400 quanto o de peso molecular médio 3000 interagem com o potássio influenciando na condutividade do meio, o que pode ser uma evidência preliminar que sugere uma interação do tipo complexação.

Esta interação dos polióis poliéteres com o íon potássio fica clara quando comparamos os dados das titulações dos mesmos com o efeito da diluição da titulação na figura 6.8. Notoriamente, a linearidade da curva da titulação com metanol puro mostra uma diluição do meio, enquanto nas curvas

dos polióis poliéteres a queda de condutividade não é linear, apresentando um ponto de inflexão, a partir do qual se observa então o efeito de diluição.

Embora ambos os polióis poliéteres apresentem evidências de complexação com o íon potássio, a quantidade de poliol poliéter em mol necessária para cada um é diferente. Os resultados analisados demonstram que, para uma complexação total, é necessária uma quantidade em mol menor do poliol poliéter de peso molecular médio 3000 do que do poliol poliéter de peso molecular médio 400. Provavelmente devido a uma diferença grande no tamanho das cadeias dos polióis.

Apesar de tratar-se de polióis poliéteres com peso molecular médio e não de moléculas de mesmo tamanho e peso constantes, a determinação do total de mols necessários para a “complexação” foi calculada, figuras 6.4 e 6.7.

Contudo, este valor deve variar de acordo com a distribuição do peso molecular do poliol poliéter estudado, ou seja, esta quantidade de poliol poliéter complexado pode e deve variar dependendo da distribuição de peso molecular da amostra do poliol poliéter usado.

7 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

A ressonância magnética nuclear (NMR - sigla em Inglês) baseia-se na medição de absorção de radiação de radiofrequência por um núcleo em um campo magnético^[41]. A absorção da radiação faz com que o spin nuclear se alinhe ou gire em direção à maior energia. Após absorver energia, os núcleos irradiam radiofrequência e voltam ao estado de energia mais baixo.

O princípio da RMN está baseado em que os núcleos com número ímpar de prótons, nêutrons ou ambos terão um spin nuclear intrínseco.

Quando um núcleo com um spin nuclear diferente de zero é colocado em um campo magnético, o spin nuclear pode alinhar-se na mesma direção ou em direção oposta ao campo. Estes dois alinhamentos de spin nucleares têm diferentes energias e a aplicação de um campo magnético produz a degeneração dos spins nucleares. Um núcleo que possui seu spin alinhado com o campo terá uma energia mais baixa que quando seu spin estiver alinhado em direção oposta ao campo.

A espectroscopia RMN é uma das ferramentas mais poderosas para elucidar a estrutura de espécies orgânicas e inorgânicas^[42]. Também possibilita a identificação dos grupos químicos presentes em uma molécula.

Neste estudo, as medidas foram feitas em um equipamento de 9,4 Tesla (400 MHz para frequência do hidrogênio), marca Bruker, modelo AVANCE, utilizando a sonda de 5 mm de detecção direta (BBO), mantendo-se a temperatura constante em 298 °K e utilizando D₂O com TMSP-d₄ (Trimetilsililpropionato de sódio deuterado) em capilar como referência externa. Os tubos de amostra utilizados tinham 5mm de diâmetro.

Os espectros de hidrogênio foram obtidos com uma janela espectral (SWH) de 5376 Hz, tempo de aquisição (AQ) de 6,1 s, tempo de relaxação (d1) de 1,0 s e 8 promediações. Eles foram processados utilizando-se uma função exponencial com um fator de multiplicação (lb = 0,3 Hz).

Os polióis poliéteres com potássio foram submetidos a uma análise de ressonância magnética com o objetivo de verificar a ocorrência de alterações no padrão dos espectros, indicando assim alguma interação do íon potássio com o poliol poliéter mesmo que mínima. O espectro de RMN ^1H com metais alcalinos tem sido reportado bem como a formação de complexos com polímeros lineares ^{[43] [44]}.

7.1 Preparação das Amostras

Inicialmente foram preparadas amostras dos polióis poliéteres diluídos em metanol e na concentração de potássio conforme os resultados dos testes de condutividade descritos no capítulo 5, que também foram utilizadas para testes de SAXS descritos no capítulo 8. A concentração de potássio na amostra diluída era insuficiente e mesmo com um tempo prolongado de acúmulo de sinal, nada pode ser retirado de informação destas amostras.

Após estes testes iniciais, efetuamos tentativas com os polióis poliéteres puros em concentrações de potássio de acordo com as concentrações encontradas no processo da indústria e também nas concentrações de complexação obtidas nos testes de condutividade utilizadas no capítulo 6.

Foram efetuadas medições nos núcleos de ^{13}C , ^{39}K e ^1H .

No caso do ^{13}C , que tem faixa de absorção entre zero e 240 ppm, foi necessário um longo tempo de aquisição de sinais, contudo, nenhuma mudança significativa foi observada, assim como nos espectros do ^{39}K .

Porém, no caso do ^1H , com faixa de absorção magnética entre 0 - 14 ppm, pequenas alterações foram observadas. A literatura mostra que, para os prótons, as mudanças de absorção e leituras de energia no tipo de polímero do nosso estudo são, de uma maneira geral, bastante sutis ^[16], requerendo um tratamento quimiométrico, de modo a evidenciar leves diferenças de energia.

Amostras dos polióis poliéteres de peso molecular médio 400 e 3000 foram preparadas adicionando-se o íon K^+ na forma de KOH (sólido, que contém cerca de 15% de água), para que as condições fossem as mais próximas possíveis das encontradas no processo industrial. As amostras foram secas posteriormente por vácuo.

As concentrações molares percentuais podem ser verificadas conforme tabela 7.1 e 7.2 abaixo. As amostras foram feitas em triplicata para serem analisadas quimiometricamente e assim verificar estatisticamente as alterações no espectro.

TABELA 7.1 – Concentração molar de K^+ no P400 para testes de RMN

Amostras	Concentração Potássio/Poliol (mol/mol)
P400	0%
Amostra 12 (1)	12%
Amostra 12 (2)	
Amostra 12 (3)	
Amostra 50 (1)	50%
Amostra 50 (2)	
Amostra 50 (3)	
Amostra 100 (1)	100%
Amostra 100 (2)	
Amostra 100 (3)	

TABELA 7.2 – Concentração molar de K^+ no P3000 para testes de RMN

Amostras	Concentração Potássio/Poliol (mol/mol)
P3000	0%
Amostra 25 (1)	25%
Amostra 25 (2)	
Amostra 25 (3)	
Amostra 50 (1)	50%
Amostra 50 (2)	
Amostra 50 (3)	
Amostra 100 (1)	100%
Amostra 100 (2)	
Amostra 100 (3)	

7.2 Apresentação dos resultados.

O objetivo dos testes de RMN ^1H foi determinar o efeito da variação da concentração do K^+ sobre o deslocamento químico nas amostras apresentadas nas tabelas 7.1 e 7.2, visando verificar uma possível interação da espécie catiônica com o poliol poliéter.

A amostra contendo a concentração molar de 12% de K^+ no poliol poliéter de peso molecular médio 400, foi escolhida por ser a concentração que nos testes de condutividade foi observada a maior variação de condutividade, sugerindo a “complexação” das moléculas desta amostra. As concentrações molares de 50% e 100% de K^+ foram adotadas como comparação a fim de verificar as alterações na presença de altas concentrações do íon potássio.

No caso do poliol poliéter de peso molecular médio 3000, as amostras foram preparadas nas concentrações de 25%, 50% e 100%.

As amostras eram preparadas em tubo apropriado com capilar contendo D_2O , imerso na amostra.

O resultado dos espectros podem ser observados nas Figuras 7.1 e 7.2 do poliol poliéter de peso molecular médio 400 e 3000, respectivamente.

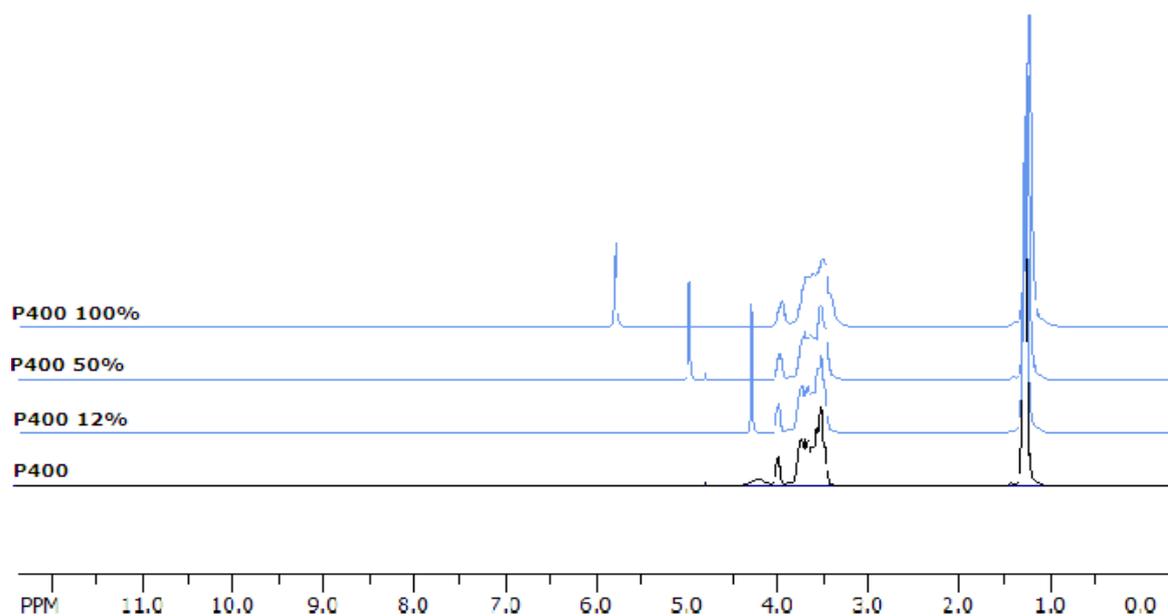


FIGURA 7.1 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 400, 12% K^+ , 50% K^+ e 100% K^+ (conc. mol/mol)

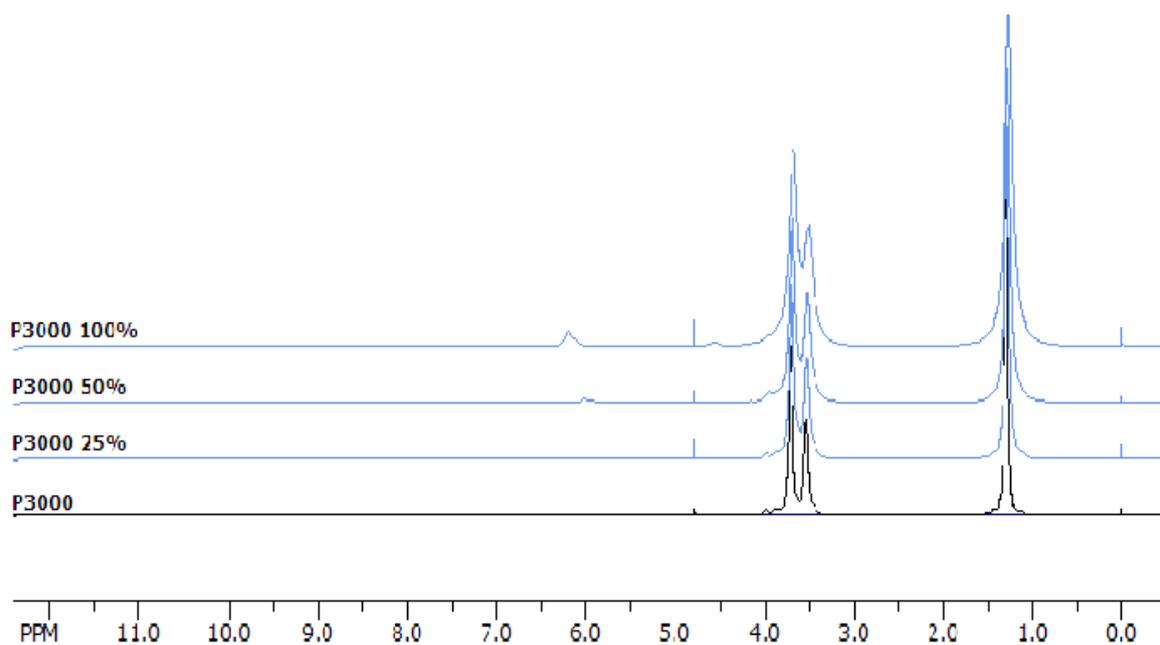


FIGURA 7.2 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 3000, 12% K^+ , 50% K^+ e 100% K^+ (conc. mol/mol)

Tanto nos espectros do poliálcool poliéter de peso molecular médio 400 quanto no de 3000, observa-se claramente os picos das metilas entre 1,0 e 1,5 ppm, bem como uma região com picos pouco definidos e muito próximos entre

3,25 e 4,00 ppm, onde se encontra a maior parte das ligações éter, sendo difícil extrair informação mais detalhada.

Preliminarmente efetuou-se uma análise estatística dos resultados obtidos, comparando as amostras em triplicatas, a fim de verificar a consistência dos dados. As figuras 7.3 e 7.4 mostram os espectros das amostras dos polióis poliéteres de peso molecular médio 400 e 3000 respectivamente e suas triplicatas.

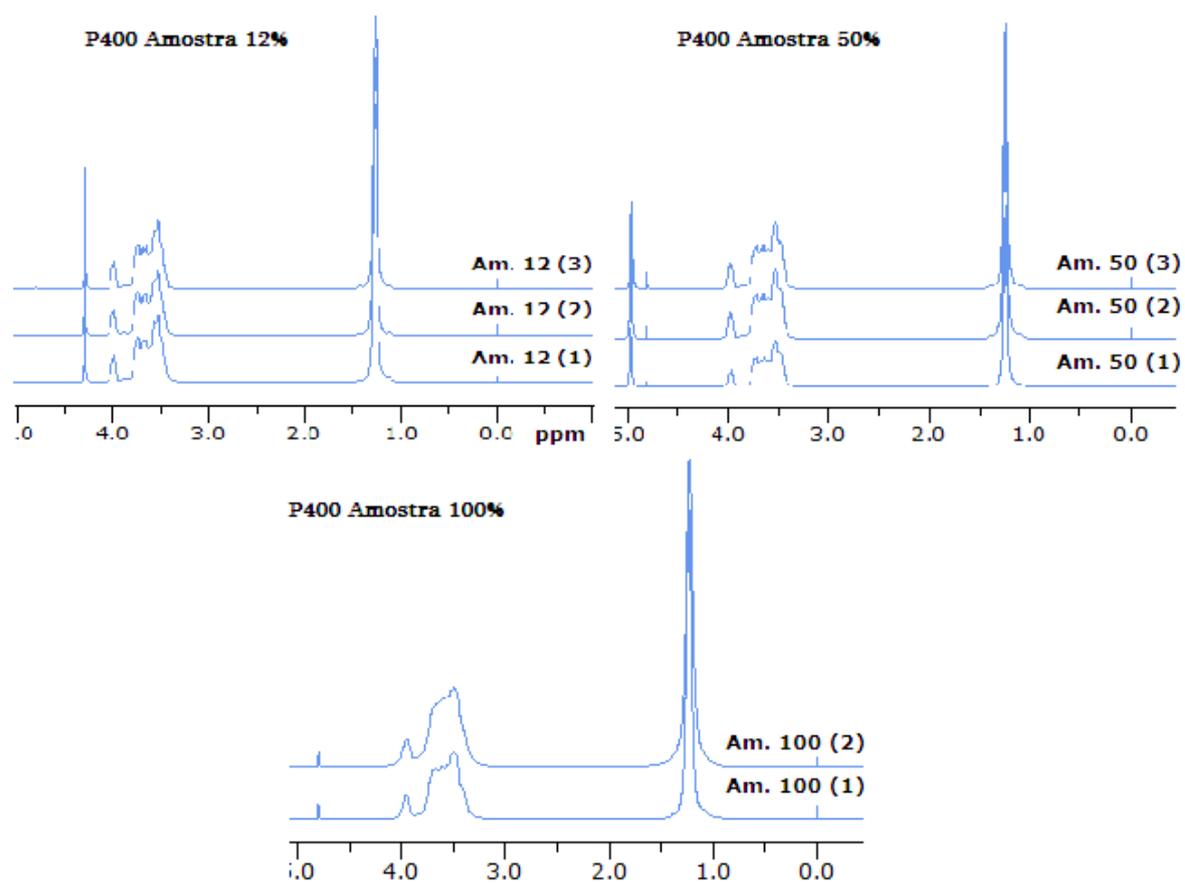


FIGURA 7.3 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 400, réplicas das amostras de conc. 12%, 50% e 100% (mol/mol)

Observação 1: a amostra 3 de concentração 100% foi danificada durante o manuseio e portanto, seus resultados não foram considerados para o estudo.

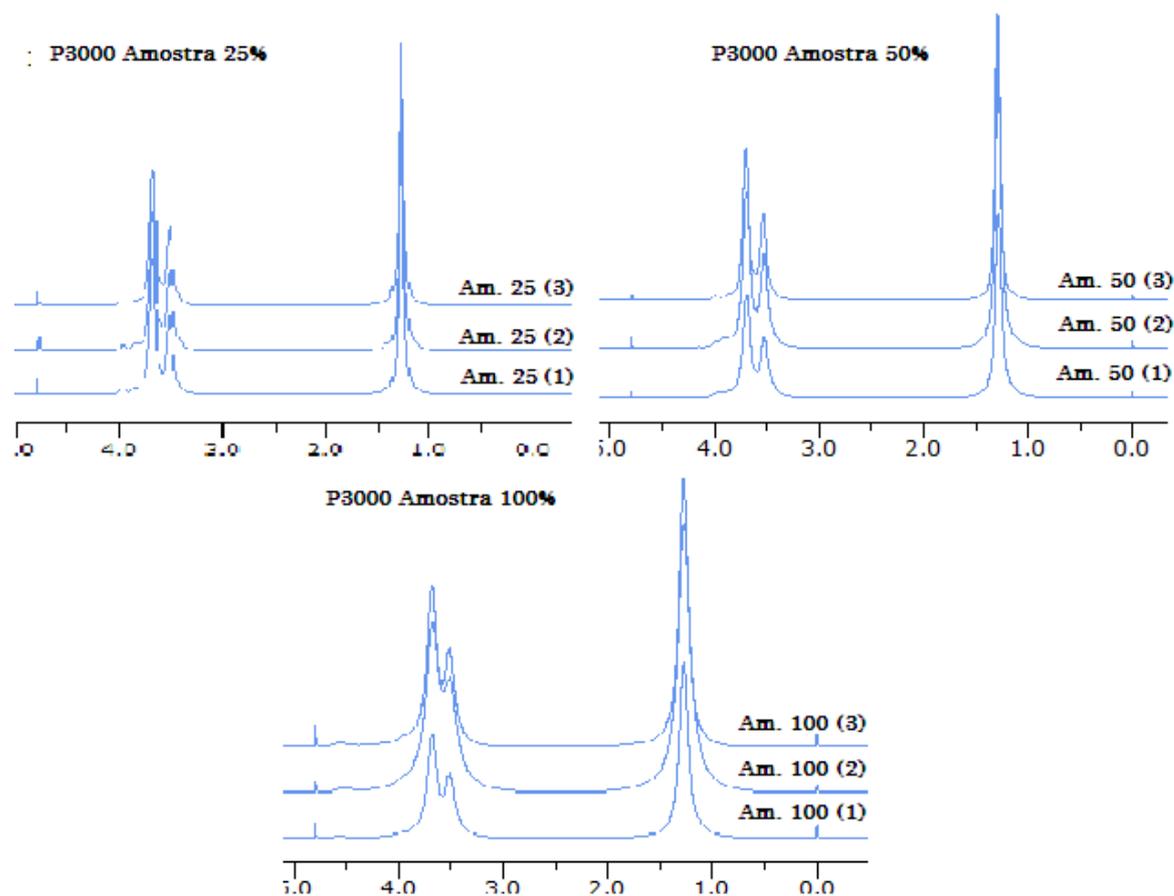


FIGURA 7.4 – Espectros ^1H RMN, peso molecular médio 3000, réplicas das amostras de conc. 25%, 50% e 100% (mol/mol)

Observação 2: A amostra 2 de concentração 100% apresentou separação de fase, provavelmente devido a uma secagem ineficiente da amostra ou contaminação, a amostra foi descartada.

A análise estatística dos resultados das triplicatas indica que a variabilidade é bastante baixa como apresentado a seguir. As figuras abaixo

mostram uma análise efetuada com auxílio do programa estatístico JMP 8.0.2 (Statistical Discovery™ from SAS).

Nesta análise foi considerado somente o pico da região da metila a qual foi denominado R1, como referência à região 1 dos espectros. Nota-se que, os resultados apresentados mostram um desvio padrão muito baixo calculado através das amostras e suas respectivas triplicatas. Através destes cálculos, podemos dizer que as amostras apresentam um nível de confiança maior que 95%.

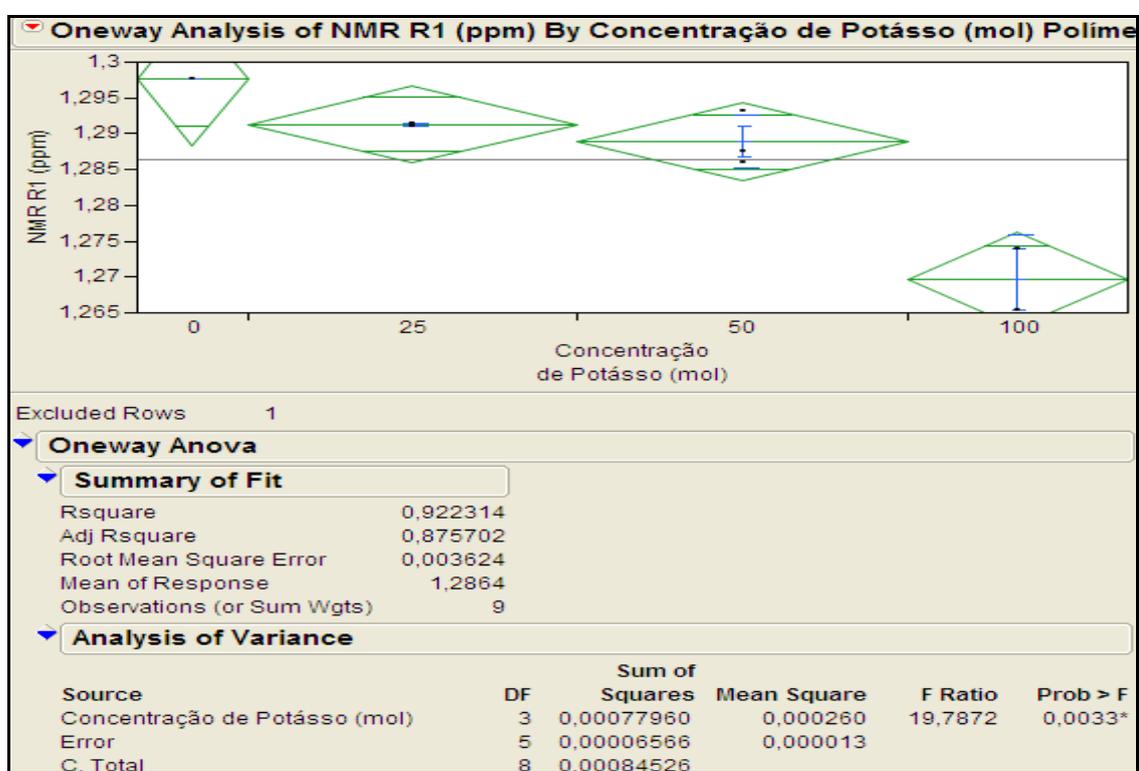


FIGURA 7.5 – Análise estatística da região R1 do poliálcool poliéster peso molecular médio 3000 das amostras e suas triplicatas.

Os valores de R^2 (Rsquare ~ 1) e o termo Prob>F <0.01 apresentados nas figuras 7.5 e 7.6, demonstram que a flutuação experimental é baixa e dentro dos 95 % de nível de confiança já mencionados.

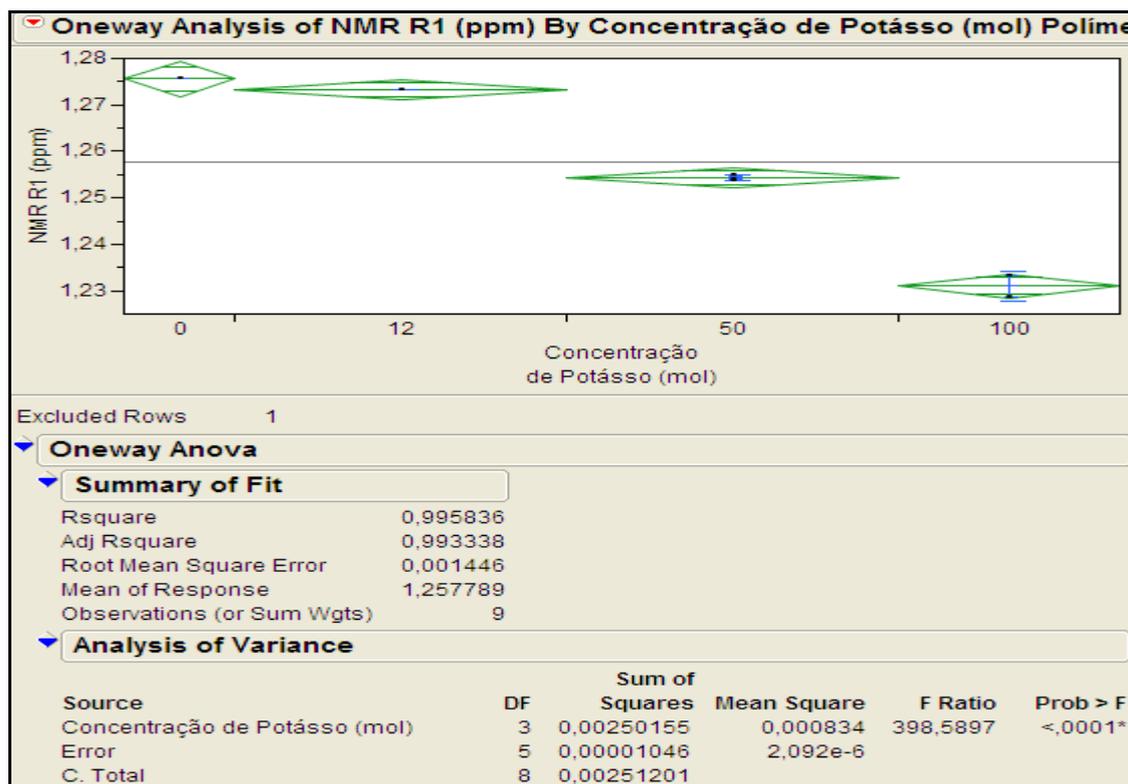


FIGURA 7.6 – Análise estatística da região R1 do poliálcool poliéter de peso molecular médio 400 das amostras e suas réplicas.

Cada losango em verde nas figuras 7.5 e 7.6 representam as triplicatas e identifica uma concentração do íon potássio no respectivo poliálcool poliéter. A posição do losango com relação ao eixo das ordenadas mostra o quanto cada concentração difere em relação a outra em termos do valor do pico da metila, ou seja, cada losango contém os três pontos do pico da metila das triplicatas para cada concentração que são estatisticamente diferentes entre si.

Pelo espectro do poliálcool poliéter fica muito difícil apontar qualquer diferença, porém com o tratamento estatístico dos resultados podemos perceber claramente a diferença existente entre as concentrações atribuídas à interação do poliálcool poliéter com o cátion.

Uma análise quimiométrica estatística multivariada foi realizada com o objetivo de verificar estatisticamente se as triplicatas das concentrações preparadas eram realmente iguais como esperado ou se, independente de

estarem na mesma concentração, os espectros seriam diferentes demonstrando que não eram reprodutíveis. Além disso, a análise multivariada checkou se as amostras eram realmente diferentes entre si quando comparados nas diferentes concentrações apresentadas, o que comprovaria a interação dos íons potássio com os polióis poliéteres estudados.

Abaixo nas Figuras 7.7 e 7.8 são apresentados as análises dos dados estatísticos multivariado do poliol poliéter de peso molecular 400 da região entre 3,5 à 3,8 ppm onde se concentram as ligações éter a qual denominamos R2. As amostras são identificadas através dos códigos CC_AA_RR onde CC é concentração do íon K^+ . Onde o “(AA)” identifica a amostra e RR a região do espectro analisada. Os dados foram analisados com o auxílio do programa estatístico JUMP descrito anteriormente.

No resultado podem ser comprovadas as diferenças entre as amostras de diferentes concentrações do cátion bem como a similaridade entre as amostras de mesma concentração.

Correlations									
	P400	12_A1_R2	12_A2_R2	12_A3_R2	50_A1_R2	50_A2_R2	50_A3_R2	100_A1_R2	100_A2_R2
P400	1,0000	0,9795	0,9863	0,9735	0,8373	0,8461	0,8426	0,5829	0,5507
12_A1_R2	0,9795	1,0000	0,9977	0,9986	0,8733	0,8804	0,8772	0,6519	0,6230
12_A2_R2	0,9863	0,9977	1,0000	0,9933	0,8516	0,8595	0,8560	0,6211	0,5930
12_A3_R2	0,9735	0,9986	0,9933	1,0000	0,8810	0,8880	0,8849	0,6604	0,6300
50_A1_R2	0,8373	0,8733	0,8516	0,8810	1,0000	0,9997	0,9998	0,8742	0,8469
50_A2_R2	0,8461	0,8804	0,8595	0,8880	0,9997	1,0000	1,0000	0,8643	0,8363
50_A3_R2	0,8426	0,8772	0,8560	0,8849	0,9998	1,0000	1,0000	0,8667	0,8386
100_A1_R2	0,5829	0,6519	0,6211	0,6604	0,8742	0,8643	0,8667	1,0000	0,9924
100_A2_R2	0,5507	0,6230	0,5930	0,6300	0,8469	0,8363	0,8386	0,9924	1,0000

The correlations are estimated by REML method.

FIGURA 7.7 – Correlação das amostras da região 2 do poliol poliéter de peso molecular médio 400.



FIGURA 7.8 – Matriz de correlação das amostras da região 2 do polioli poliéter de peso molecular médio 400.

Através da figura 7.8 acima pode-se afirmar que a análise dos dados do espectro da região identificada como R2 para o polioli poliéter de peso molecular médio 400 são estatisticamente diferentes quando comparadas com relação à concentração do íon K^+ . Esta afirmação pode ser conferida no gráfico através do parâmetro “r” indicado na parte superior de cada quadrante, quanto mais próximo a 1 é o valor de “r” mais similar são as amostras.

Quando se comparam as mesmas concentrações do íon K^+ entre si (triplicatas), visualizado através da região destacada em azul do gráfico,

constatamos que as amostras são exatamente iguais em termos estatísticos, ou seja $r > 0.99$, significando que os resultados tem uma alta reprodutibilidade.

Por outro lado, ao compararmos as amostras entre as concentrações, notamos diferenças estatísticas importantes. O poliálcool poliéster puro, sem potássio, tem um $r < 0.98$ em comparação a amostra de concentração 12%, $r < 0.84$ em comparação a amostra de concentração 50% e $r < 0.58$ em comparação a amostra de concentração 100% indicando que a diferença aumenta conforme aumenta a concentração do íon potássio no poliálcool poliéster.

Os resultados também mostram que, quimiometricamente, as amostras são diferentes entre cada concentração, ou seja, a amostra de concentração 12% é diferente da amostra de concentração 50% e 100% e a amostra de concentração 50% é diferente da amostra de concentração 100%.

A mesma análise dos resultados foi efetuada para a região da metila que fica entre 1,0 e 1,5 ppm e identificadas como R3. As figuras 7.9 e 7.10 mostram a correlação estatística nesta região.

Correlations										
	P400_R3	12_A1_R3	12_A2_R3	12_A3_R3	50_A1_R3	50_A2_R3	50_A3_R3	100_A1_R3	100_A2_R3	
P400_R3	1,0000	0,9882	0,9963	0,9769	0,6882	0,6980	0,6963	0,2871	0,2658	
12_A1_R3	0,9882	1,0000	0,9969	0,9978	0,7798	0,7884	0,7872	0,3786	0,3467	
12_A2_R3	0,9963	0,9969	1,0000	0,9908	0,7315	0,7410	0,7396	0,3216	0,2945	
12_A3_R3	0,9769	0,9978	0,9908	1,0000	0,8057	0,8141	0,8130	0,4013	0,3649	
50_A1_R3	0,6882	0,7798	0,7315	0,8057	1,0000	0,9998	0,9998	0,7934	0,7219	
50_A2_R3	0,6980	0,7884	0,7410	0,8141	0,9998	1,0000	0,9999	0,7847	0,7128	
50_A3_R3	0,6963	0,7872	0,7396	0,8130	0,9998	0,9999	1,0000	0,7867	0,7155	
100_A1_R3	0,2871	0,3786	0,3216	0,4013	0,7934	0,7847	0,7867	1,0000	0,9801	
100_A2_R3	0,2658	0,3467	0,2945	0,3649	0,7219	0,7128	0,7155	0,9801	1,0000	

The correlations are estimated by REML method.

FIGURA 7.9 – Correlação das amostras da região 3 do poliálcool poliéster de peso molecular médio 400.

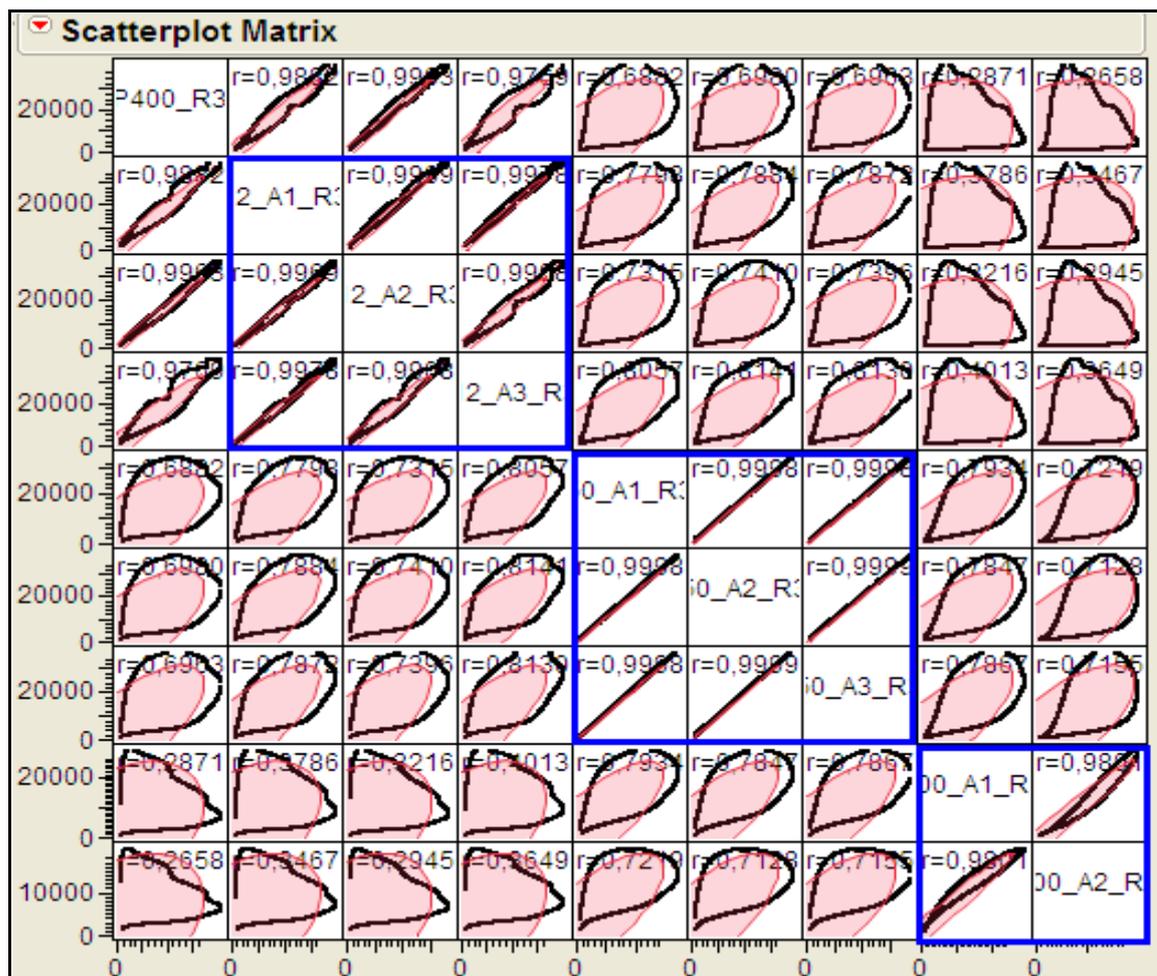


FIGURA 7.10 – Matriz de correlação das amostras da região 3 do polioli poliéter de peso molecular médio 400.

As mesmas comprovações feitas anteriormente podem ser assumidas para a região 3 (R3), contudo, deve-se destacar uma diferença maior quando efetuamos as comparações entre as diferentes concentrações do íon K^+ no polioli poliéter, significando que existe uma maior interação dos grupos metila com o cátion.

O polioli poliéter puro tem um $r < 0.98$ em comparação a amostra de concentração 12%, $r < 0.69$ em comparação a amostra de concentração 50% e $r < 0.28$ em comparação a amostra de concentração 100%. Com relação a comparação entre as concentrações, novamente, as amostras são diferentes entre cada concentração, ou seja, a amostra de concentração 12% é diferente da

amostra de concentração 50% e 100% e a amostra de concentração 50% é diferente da amostra de concentração 100%. Estas diferenças foram atribuídas à interação do cátion com os polióis poliéteres, evidenciada pelo aumento da concentração do íon potássio no poliál poliéter.

Para o poliál poliéter de peso molecular médio 3000 foram efetuados os mesmo tipos de análise de resultados como segue. As regiões analisadas foram identificadas como R1 e R2 onde R1, mostrados nas figuras 7.11 e 7.12, é a região onde se concentram os sinais das ligações éter (3.5 – 3.8 ppm) e a R2 o grupo metila (1.0 – 1.5 ppm).

Correlations										
	P3000_R1	25_A1_R1	25_A2_R1	25_A3_R1	50_A1_R1	50_A2_R1	50_A3_R1	100_A1_R1	100_A2_R1	100_A3_R1
P3000_R1	1,0000	0,9584	0,9521	0,9574	0,8853	0,8990	0,9694	0,7605	0,7219	0,7752
25_A1_R1	0,9584	1,0000	0,9997	0,9999	0,9744	0,9800	0,9989	0,8794	0,8297	0,8902
25_A2_R1	0,9521	0,9997	1,0000	0,9996	0,9782	0,9830	0,9977	0,8864	0,8358	0,8966
25_A3_R1	0,9574	0,9999	0,9996	1,0000	0,9746	0,9802	0,9986	0,8792	0,8291	0,8903
50_A1_R1	0,8853	0,9744	0,9782	0,9746	1,0000	0,9994	0,9683	0,9586	0,9153	0,9647
50_A2_R1	0,8990	0,9800	0,9830	0,9802	0,9994	1,0000	0,9751	0,9527	0,9103	0,9596
50_A3_R1	0,9694	0,9989	0,9977	0,9986	0,9683	0,9751	1,0000	0,8720	0,8257	0,8831
100_A1_R1	0,7605	0,8794	0,8864	0,8792	0,9586	0,9527	0,8720	1,0000	0,9858	0,9993
100_A2_R1	0,7219	0,8297	0,8358	0,8291	0,9153	0,9103	0,8257	0,9858	1,0000	0,9834
100_A3_R1	0,7752	0,8902	0,8966	0,8903	0,9647	0,9596	0,8831	0,9993	0,9834	1,0000

The correlations are estimated by REML method.

FIGURA 7.11 – Correlação das amostras da região 1 do poliál poliéter de peso molecular médio 3000.



FIGURA 7.12 – Matriz de correlação das amostras da região 1 do polioli poliéter de peso molecular médio 3000.

O polioli poliéter puro tem um $r < 0.95$ em comparação a amostra de concentração 25%, $r < 0.89$ em comparação a amostra de concentração 50% e $r < 0.76$ em comparação a amostra de concentração 100%. Com relação a comparação entre as concentrações, novamente, as amostras são diferentes entre cada concentração, ou seja, a amostra de concentração 25% é diferente da amostra de concentração 50% e 100% e a amostra de concentração 50% é diferente da amostra de concentração 100%. Contudo, a diferença entre as amostras de concentração 50% e 100% diminuiu o que pode ser explicado devido

a ambas as concentrações estarem próximas a concentração de complexação que encontramos no capítulo sobre condutividade que indicava uma concentração de 78% do íon potássio no ponto de inflexão. Estas diferenças foram atribuídas à interação do cátion com os polióis, evidenciada pelo aumento da concentração do íon potássio no poliálcool poliéter.

Observa-se também que quando comparados os resultados entre as amostras de mesma concentração do íon K^+ , o que pode ser visualizado na região destacada em azul do gráfico, constata-se que a amostra 3 de concentração 50% é mais correlacionada as amostras de concentração 25% (25_AA_R1), destacadas em vermelho, ainda que, estatisticamente, pode-se afirmar que as amostras de concentração 50% (50_AA_R1) são iguais entre si. Esta correlação se explica talvez por algum erro de preparação da amostra ou condição diferente entre as mesmas como, por exemplo, concentração do íon ou contaminação da amostra.

Como as amostras foram preparadas em triplicata, o erro na preparação ou contaminação da amostra pode ser considerado mínimo, já que outras duas amostras da mesma concentração apresentam resultados estatisticamente iguais.

Na figura 7.13 abaixo, efetuou-se a mesma análise estatística do poliálcool poliéter de peso molecular médio 3000 para a região da metila a qual denominamos R2.

Correlations										
	P3000_R2	25_A1_R2	25_A2_R2	25_A3_R2	50_A1_R2	50_A2_R2	50_A3_R2	100_A1_R2	100_A2_R2	100_A3_R2
P3000_R2	1,0000	0,9550	0,9479	0,9539	0,8785	0,8934	0,9683	0,7424	0,7051	0,7594
25_A1_R2	0,9550	1,0000	0,9996	0,9999	0,9728	0,9788	0,9986	0,8677	0,8168	0,8802
25_A2_R2	0,9479	0,9996	1,0000	0,9996	0,9771	0,9822	0,9971	0,8762	0,8240	0,8879
25_A3_R2	0,9539	0,9999	0,9996	1,0000	0,9731	0,9791	0,9983	0,8678	0,8164	0,8805
50_A1_R2	0,8785	0,9728	0,9771	0,9731	1,0000	0,9994	0,9655	0,9546	0,9100	0,9616
50_A2_R2	0,8934	0,9788	0,9822	0,9791	0,9994	1,0000	0,9730	0,9476	0,9041	0,9556
50_A3_R2	0,9683	0,9986	0,9971	0,9983	0,9655	0,9730	1,0000	0,8585	0,8114	0,8715
100_A1_R2	0,7424	0,8677	0,8762	0,8678	0,9546	0,9476	0,8585	1,0000	0,9848	0,9992
100_A2_R2	0,7051	0,8168	0,8240	0,8164	0,9100	0,9041	0,8114	0,9848	1,0000	0,9827
100_A3_R2	0,7594	0,8802	0,8879	0,8805	0,9616	0,9556	0,8715	0,9992	0,9827	1,0000

The correlations are estimated by REML method.

FIGURA 7.13 – Correlação das amostras da região 2 do polioli poliéter de peso molecular médio 3000.

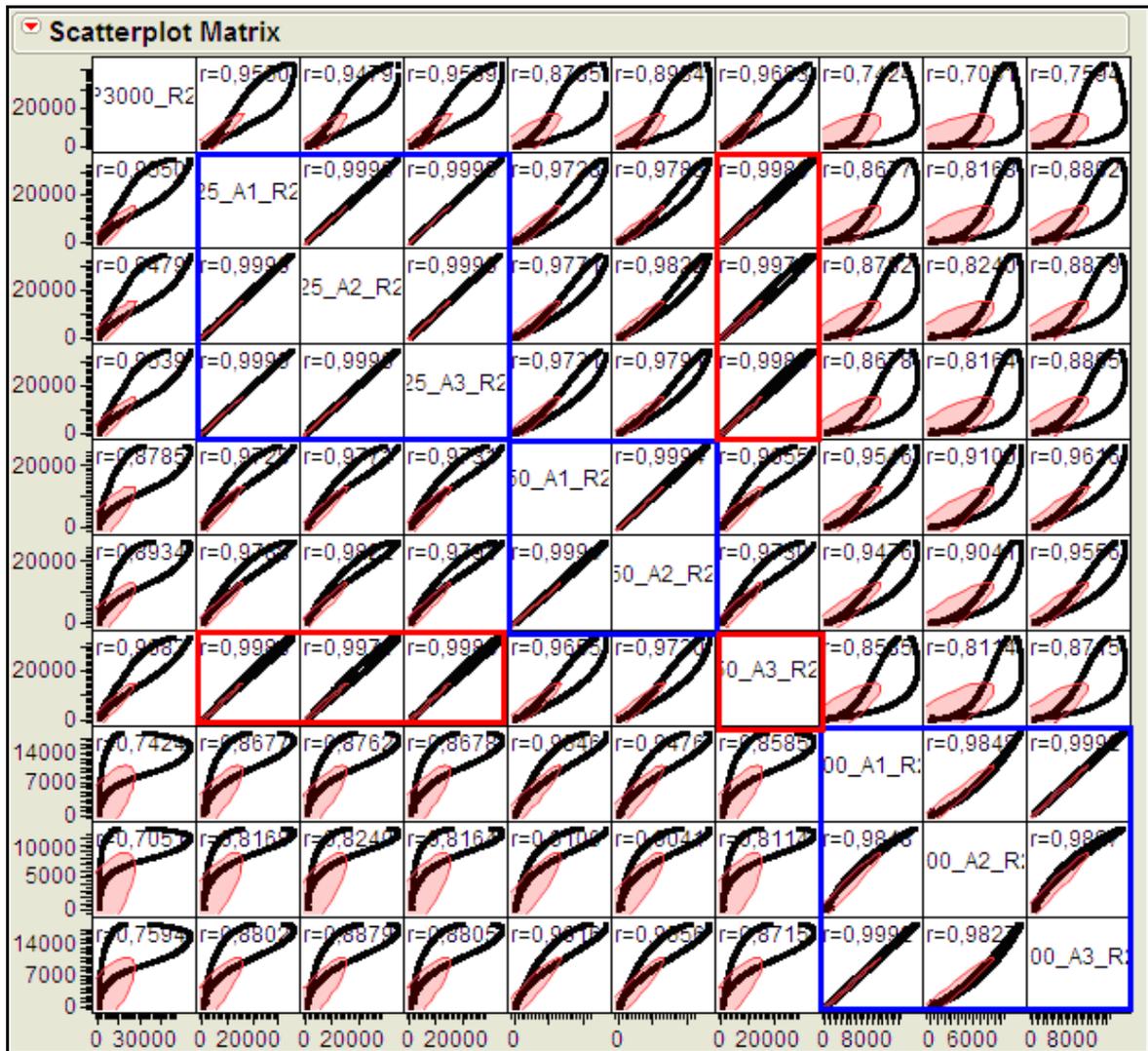


FIGURA 7.14 – Matriz de correlação das amostras da região 2 do polioli poliéter de PM =3000.

O polioli poliéter puro tem um $r < 0.95$ em comparação a amostra de concentração 25%, $r < 0.87$ em comparação a amostra de concentração 50% e $r < 0.74$ em comparação a amostra de concentração 100%. As amostras foram consideradas diferentes entre cada concentração, ou seja, a amostra de concentração 25% é diferente da amostra de concentração 50% e 100% e a amostra de concentração 50% é diferente da amostra de concentração 100% .

A diferença entre as amostras aumenta conforme aumenta a concentração do cátion nas amostras, novamente atribuído a interação do íon potássio com o grupo metila.

No espectro do poliol poliéter de peso molecular médio 400 foram observados picos que se deslocaram para a esquerda na escala de acordo com o aumento da concentração de potássio no poliol poliéter conforme pode ser observado nos picos destacados na figura 7.15.

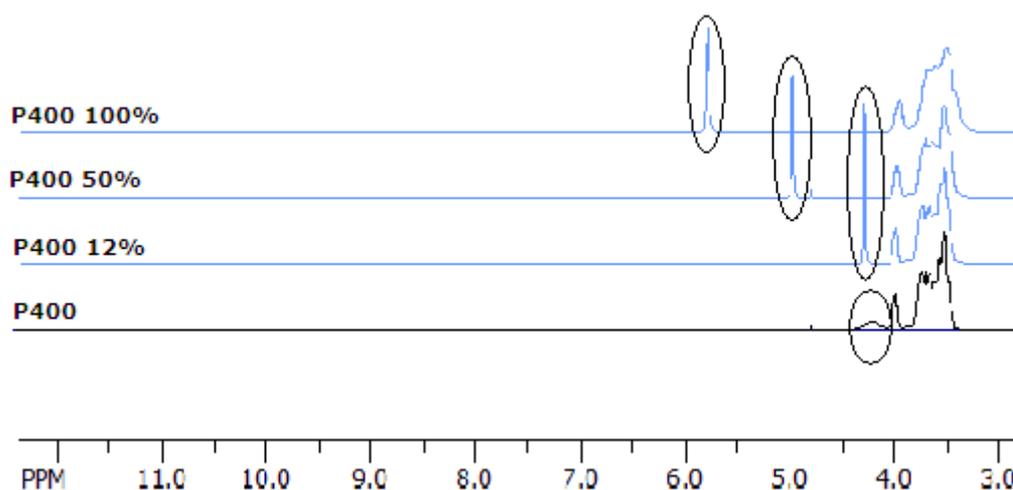


FIGURA 7.15 – Deslocamentos dos picos conforme aumento da concentração de potássio.

Inicialmente pensou-se tratar-se de água contida na amostra e para comprovar efetuou-se adição de D_2O à amostra de concentração 12% de potássio. O D_2O foi adicionado à amostra na proporção de 50% e a amostra ficou em repouso por 30 minutos para que houvesse tempo da troca do 1H pelo 2D sendo feito a RMN do próton em seguida.

Na figura 7.16 estão os espectros do poliol poliéter de peso molecular médio 400 sendo que o espectro identificado como P400 12% é o poliol poliéter com 12% de potássio e o espectro identificado como P400 12% D_2O , é o próprio poliol poliéter P400 a 12% de concentração de potássio com 50% de D_2O adicionado. Como não ocorreu alteração do sinal do próton com a adição de D_2O , evidenciou-se que a amostra estava seca.

Como o potássio foi adicionado na forma de hidróxido de potássio, concluiu-se então que o sinal seria devido ao ^1H da OH^- da base.

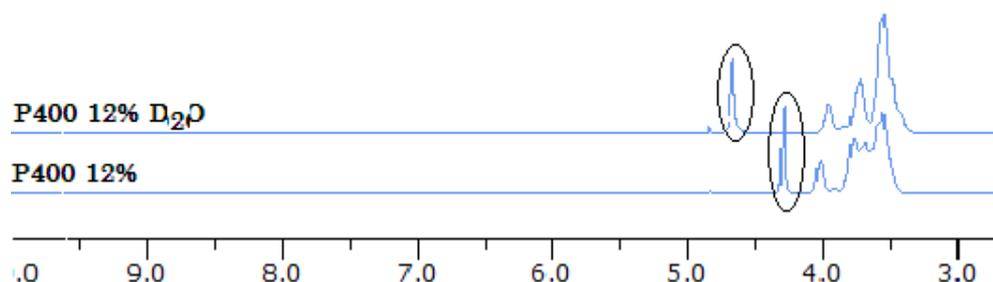


FIGURA 7.16 – Espectro do poliol poliéter de peso molecular médio 400 com D_2O . O pico destacado não desaparece conforme esperado.

7.2 Discussão dos resultados.

Os resultados de RMN apresentados demonstram que existe uma interação entre o íon potássio e os polióis poliéteres estudados. O tratamento quimiométrico dos resultados se mostrou bastante consistente, as amostras em triplicatas de ambos os pesos moleculares apresentaram resultados consistentes e reproduzíveis, independente da interação do íon com o poliol poliéter.

A diferença dos espectros entre as concentrações preparadas em cada poliol poliéter fica nítida no tratamento estatístico dado aos resultados (figuras 7.8, 7.10, 7.12 e 7.14). Os resultados e conclusões deste tratamento contribuem para reforçar a teoria de complexação do cátion. Esta afirmação é baseada na diferença encontrada nas correlações (figuras 7.7, 7.9, 7.11 e 7.13) de cada região do espectro que diminuem conforme aumenta a concentração do potássio, caso contrário, todas as correlações seriam igual a 1.

8 – ESPALHAMENTO A BAIXO ÂNGULO de RAIOS X – SAXS

8.1 Introdução

O fenômeno do “espalhamento a baixo ângulo de raios X” é produzido pelas heterogeneidades da densidade eletrônica da ordem de dezenas de angströms presentes na matéria condensada.

Um exemplo simples de uma amostra geradora do “espalhamento a baixo ângulo de raios X” é um sistema líquido composto por partículas semelhantes diluídas em um meio cuja densidade eletrônica é diferente daquele dos componentes da partícula.

Em sistemas desse tipo a medida da variação de intensidade do espalhamento do raios X com o ângulo permite o cálculo do “raio de giro” eletrônico. Também é possível obter a superfície específica das partículas. Estes dados fornecem uma indicação da forma e do tamanho da partícula.

À despeito das dificuldades experimentais, esta técnica tem sido aplicada ^[45] ^[46], com sucesso, por exemplo, no estudo da magnitude de macromoléculas biológicas em soluções diluídas, o que sugeriu o interesse de investigar a morfologia dos polióis poliéteres em soluções diluídas.

Teoria e definições

Os fundamentos do “espalhamento a baixo ângulo de raios X” foram estabelecidos nos anos 30 do século passado. Por volta de 1938, A. Guinier (1911-20 00), O. Kratky e R. Hosemann desenvolveram estudos sobre o tratamento quantitativo do fenômeno bem como suas possíveis aplicações ^[47].

SAXS é a sigla em inglês para “Small Angle X-ray Scattering” que significa “Espalhamento a baixo Ângulo de Raios X”. A abertura angular situa-se entre $0 - 2^\circ$ e o comprimento de onda dos raios X são, tipicamente, da ordem

de 0,1 a 0,8 nm. A figura 8.1 ilustra o processo de interação dos fótons de raio X com uma macromolécula.

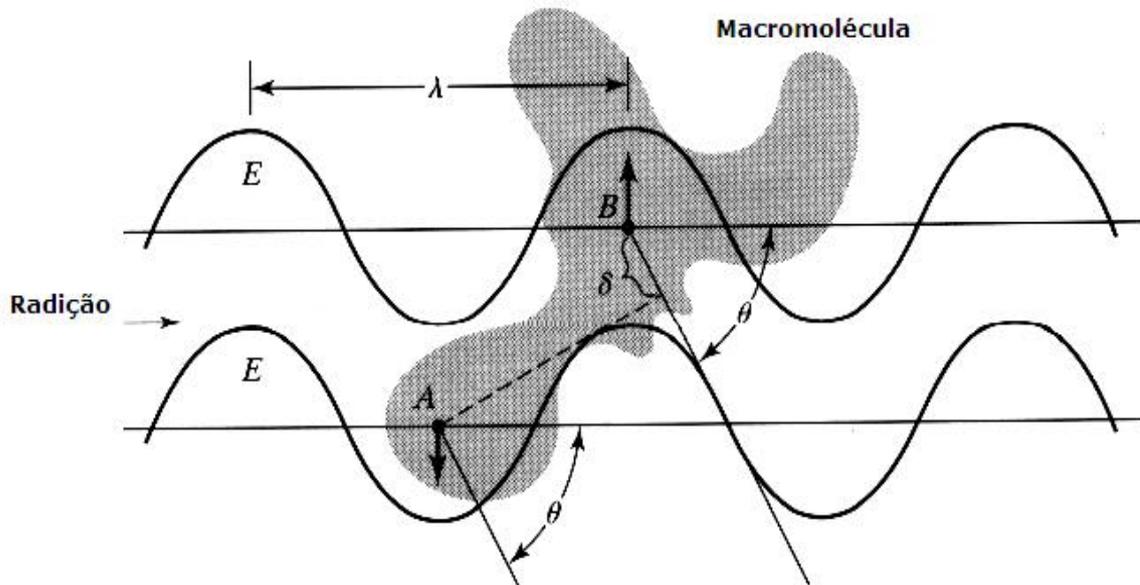


FIGURA 8.1 – Incidência da radiação sobre partículas macromoleculares.

Espalhamento a baixo ângulo de raios X é uma técnica usada para medições e estudos de estruturas coloidais [44] [45] [46] [48]. Os processos de espalhamento são caracterizados por uma relação inversa entre o tamanho de partícula e o ângulo espalhado.

Uma vez que os raios X são espalhados ou desviados primariamente por elétrons, podemos dizer que:

- O espalhamento a baixo ângulo de raios X, é observado e, somente observado, quando existe flutuação de densidade eletrônica não homogênea na amostra;

A figura 8.2 abaixo, mostra duas partículas esféricas. Podemos assumir que as ondas espalhadas ou desviadas oriundas de dois pontos indicados para um ângulo de 2θ tem um caminho diferente de 1λ . É fácil verificar que, se incluirmos todos os espalhamentos oriundos do dois pontos, a sobreposição das ondas com todas as possíveis fases, irão procar essencialmente uma interferência

destrutiva. O espalhamento máximo observado será obviamente em direção ao ângulo zero, onde todas as ondas estão exatamente em fase. Qualitativamente, a curva de espalhamento vista será a como a curva 1. No caso da esfera (b), que é maior do que a esfera (a), o ângulo de espalhamento será menor, resultando uma curva de espalhamento mais abrupta (curva 2). Portanto, o espalhamento a baixo ângulo de raios X ocorre para partículas com tamanhos muito maiores comparadas ao comprimento de onda e o ângulo de espalhamento sendo inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

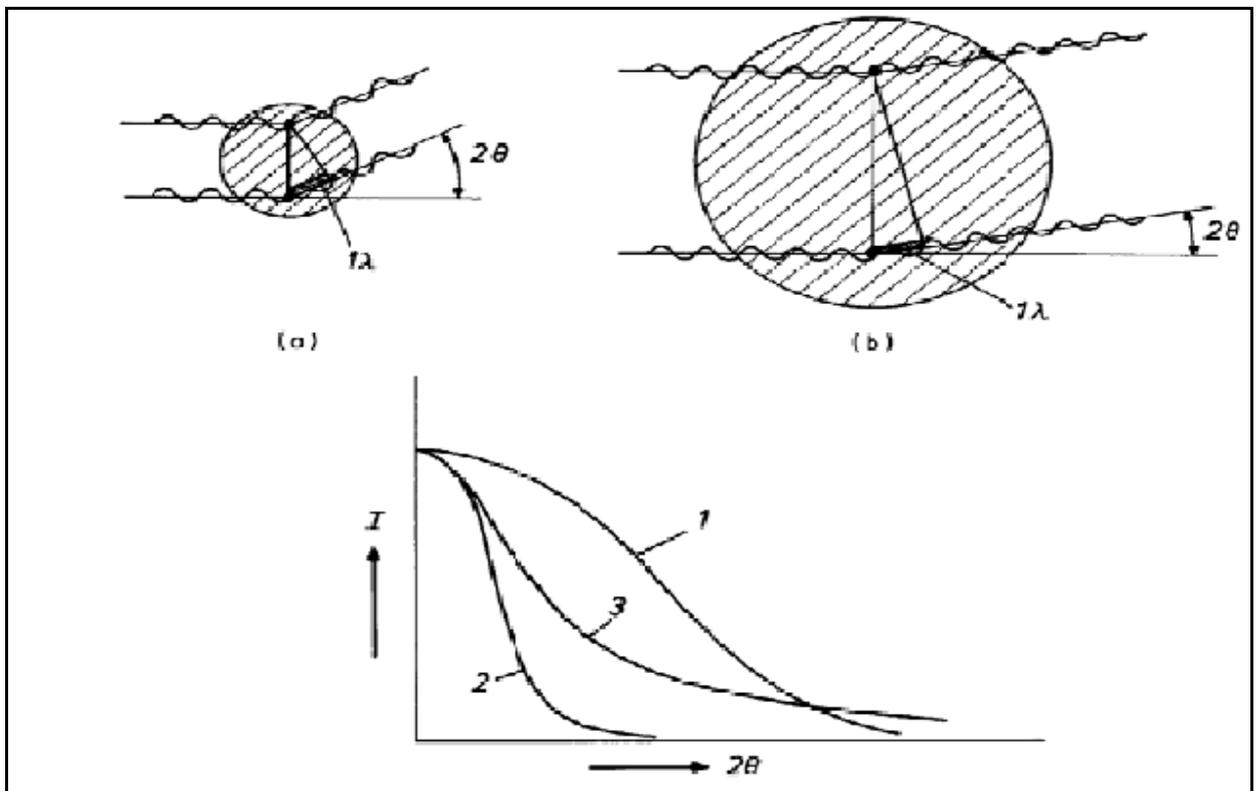


FIGURA 8.2 – Diferenças no espalhamento dos raios X em relação ao tamanho da partícula [47]

A montagem utilizada no estudo do espalhamento a baixo ângulo de raios X pode ser descrito, simplificada, como ilustrado na figura 8.3. O equipamento é composto por uma fonte de raios X, monocromador, anteparo, porta-amostra e detetor acoplado a um sistema computacional.

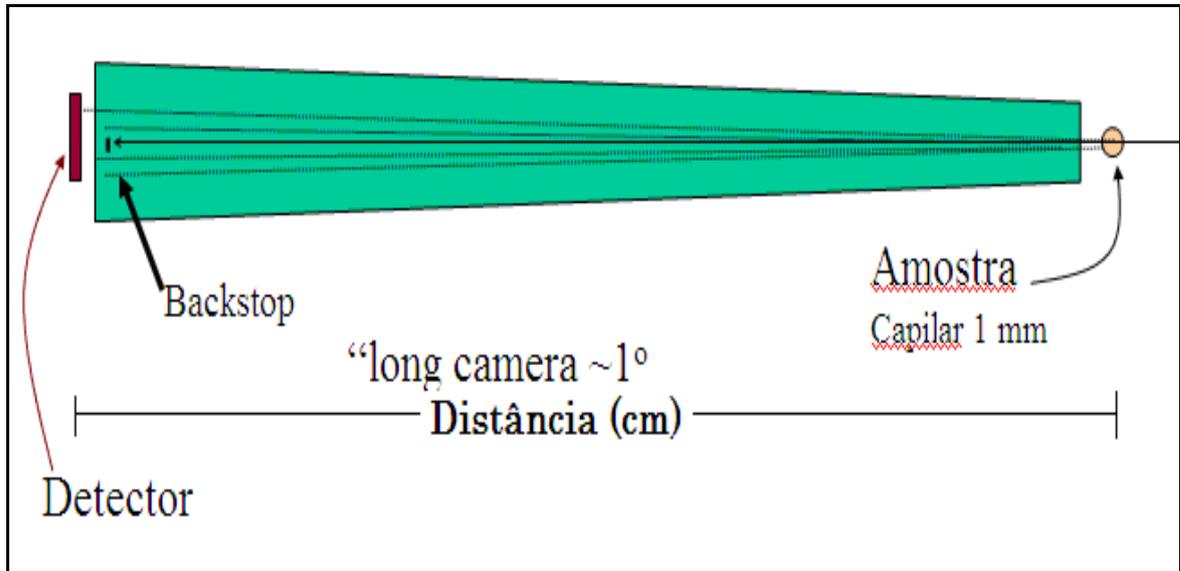


FIGURA 8.3 – Esquema de um equipamento de SAXS

8.2 Experimento

8.2.1 Condições Experimentais

As medidas de espalhamento de raios X deste estudo foram realizadas, diluindo-se as amostras de polioli poliéteres, em um meio que adequasse a solubilidade com a diferença em densidade eletrônica e que resultasse no maior contraste possível de densidade eletrônica, conforme estudos publicados no levantamento bibliográfico. ^{[44] [45]}

Em 2006, Nakamura, Yo^[46] efetuou testes e estudou macromônmeros de estireno de cadeias de tamanho relativamente curto diluídos em tolueno de onde informações como o diâmetro da cadeia, o raio de giro, e outros parâmetros foram obtidos através da técnica de espalhamento a baixo ângulo de raios X.

A detecção da influência do íon potássio nos polióis poliéteres puros não seria possível nesta técnica devido a baixa concentração do cátion no meio. A densidade eletrônica dos polióis poliéteres em uma medição direta, sem

diluição em solvente para contraste, dificultaria a determinação de qualquer interferência ou alteração causada pelo íon.

Um solvente com densidade eletrônica diferente e que pudesse dissolver os polióis polietéres sem interferir no fenômeno de interação dos mesmos com o íon potássio foi determinante para obtenção de resultado.

O solvente escolhido foi o metanol (CH_3OH) que tem sua constante dielétrica (permissividade em relação estática de um solvente) bastante alta (32,63 mhos) que é uma medida relativa da sua polaridade facilitando a dissolução e estabilidade do sistema sem grandes interferências em termos de densidade eletrônica. Além disso, este solvente foi utilizado nas determinações de condutividade no capítulo anterior apontando, desta forma, uma concentração de poliálcool poliéter ideal, em termos de complexação, para os testes.

8.2.1 Equipamento

- Bruker AXS modelo Nanostar - equipamento para medidas de SAXS/WAXS, que consiste de um tubo de raios X, com radiação K_{α} do Cu de 1,5KW, colimado por um sistema de espelhos de Gobel e um sistema de 3 fendas.
- Distância amostra-detector para SAXS: 650 mm
- Distância amostra-detector nominal para WAXS:
- Pinhole 1(P1):750 μm .
- Pinhole 2(P2):400 μm .
- Pinhole 3(P3):1000 μm .
- Distância P1P2: 925 mm. Distância P2P3: 485 mm.

8.2.2 Programas para tratamento de dados

- ORIGIN, programa de tratamento de dados e geração de gráficos;
- GNOM versão E4.2, programa de processamento de dados de espalhamento de raios X baixo ângulo (D. Svergun, A. Semenyuk – Instituto de Cristalografia – Academia de Ciências da Rússia.
- JUMP® 8.0, programa de tratamento e controle estatístico de dados;

8.2.3 Amostras

Soluções metanólicas dos polióis poliéteres foram preparadas nas concentrações conforme tabelas 8.1 e 8.2 abaixo.

TABELA 8.1 – Concentração solução P400/MeOH.

MeOH (g)	MeOH (mol)	P400 (g)	P400 (mol)	Conc. (mol/mol)
100	3,12	6,52	0,01	$5,23 \times 10^{-3}$

TABELA 8.2 – Concentração solução P3000/MeOH.

MeOH (g)	MeOH (mol)	P3000 (g)	P3000 (mol)	Conc. (mol/mol)
100,6	3,13	7,52	0,002	$7,98 \times 10^{-4}$

Estas concentrações foram escolhidas por serem as concentrações onde, segundo os experimentos com condutividade, encontra-se o ponto de complexação em relação ao potássio.

Descrição das amostras dos polióis poliéteres:

- Amostra 1 - Metanol puro (branco);
- Amostra 2 - Solução de MeOH com KCl ($8,78 \times 10^{-4}$);
- Amostra 3 - Solução de metanol com P400 (sem KCl);
- Amostra 4 – Solução de metanol com P400 Industrial (0,35% de potássio no poliál poliéter);

- Amostra 5 - Solução de metanol com P400 puro e KCl (conc. KCl de $8,84 \times 10^{-4}$ mol/mol MeOH);
- Amostra 6 - Solução de metanol com P3000 (sem KCl);
- Amostra 7 - Solução de metanol com P3000 Industrial (0,35% de potássio no poliol poliéter);
- Amostra 8 - Solução de metanol com P3000 puro e KCl (conc. KCl de $1,15 \times 10^{-3}$ mol/mol MeOH);

As amostras foram acondicionadas em tubos capilares de vidro de 2 mm com auxílio de seringas descartáveis.

Um capilar vazio foi utilizado a fim de determinar qual o espalhamento de raios X sem amostra (parasita).

O tempo de coleta para cada capilar foi definido em 6 horas. Todos os capilares foram posicionados horizontalmente no porta amostra para coleta sequencial e contínua conforme Figura 8.4.

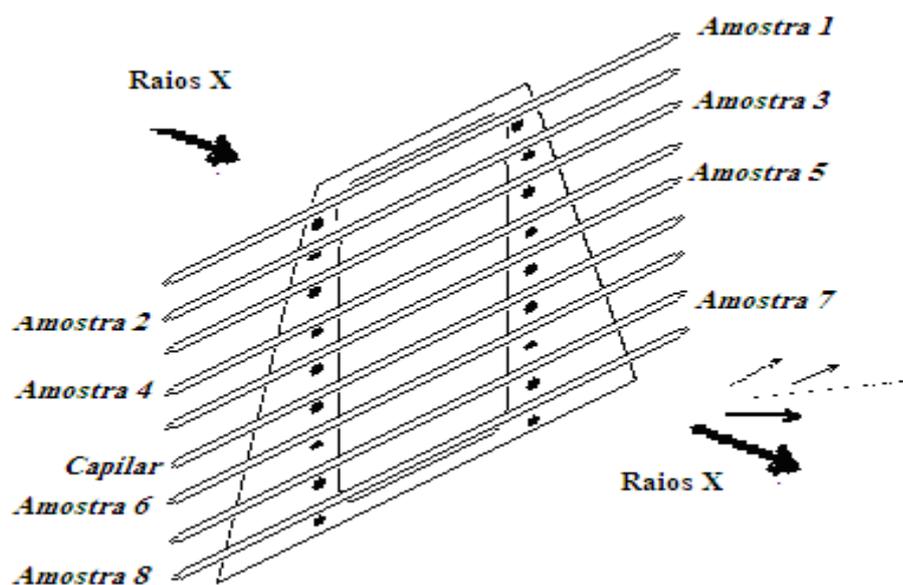


FIGURA 8.4 – Esquema das amostras no equipamento Nanostar.

Temperatura e umidades da sala de testes controlada (20°C e 60%) e a distância utilizada foi de $D = 650$ mm, utilizado no cálculo do ângulo de desvio θ .

8.3 Resultados

Os resultados obtidos foram tratados com auxílio de programas de computador apropriados (ORIGIN, JUMP descritos anteriormente) e podem ser visualizados na Figura 8.5 que mostra os gráficos de intensidade (I) em função da distribuição da distância (q) calculado através da equação apresentada na Equação 8.1.

$$q = 4\pi \frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (\text{EQ: 8.1})$$

Onde:

- $\text{sen}\theta = \text{arctg} \frac{x}{D}$;
- $D = 650$ mm;
- $\lambda = 1,5418$ Å;
- q = vetor de onda;
- θ = semi-ângulo de espalhamento

Os dados obtidos de SAXS após a remoção do espalhamento devido ao capilar estão no gráfico da figura 8.5. Pode se observar neste gráfico que o metanol puro tem uma curva de espalhamento bem diferente das amostras

contendo os polióis poliéteres. A amostra de metanol contendo KCl apresenta uma curva de espalhamento que se sobrepõe à curva da amostra de metanol puro mostrado que são iguais em termos de intensidade de espalhamento.

Esta sobreposição das curvas do metanol puro e da solução metanólica de cloreto de potássio permite supor que, nas concentrações estudadas, o KCl não apresenta um espalhamento significativo e portanto, podemos considerar esta amostra como o “branco” a ser subtraído das curvas de espalhamento das amostras de polióis poliéteres.

Neste sentido, foi possível gerar o conjunto de curvas dos polióis poliéteres estudados separadamente e já sem o ruído de fundo do “branco” da solução de MEOH+KCl.

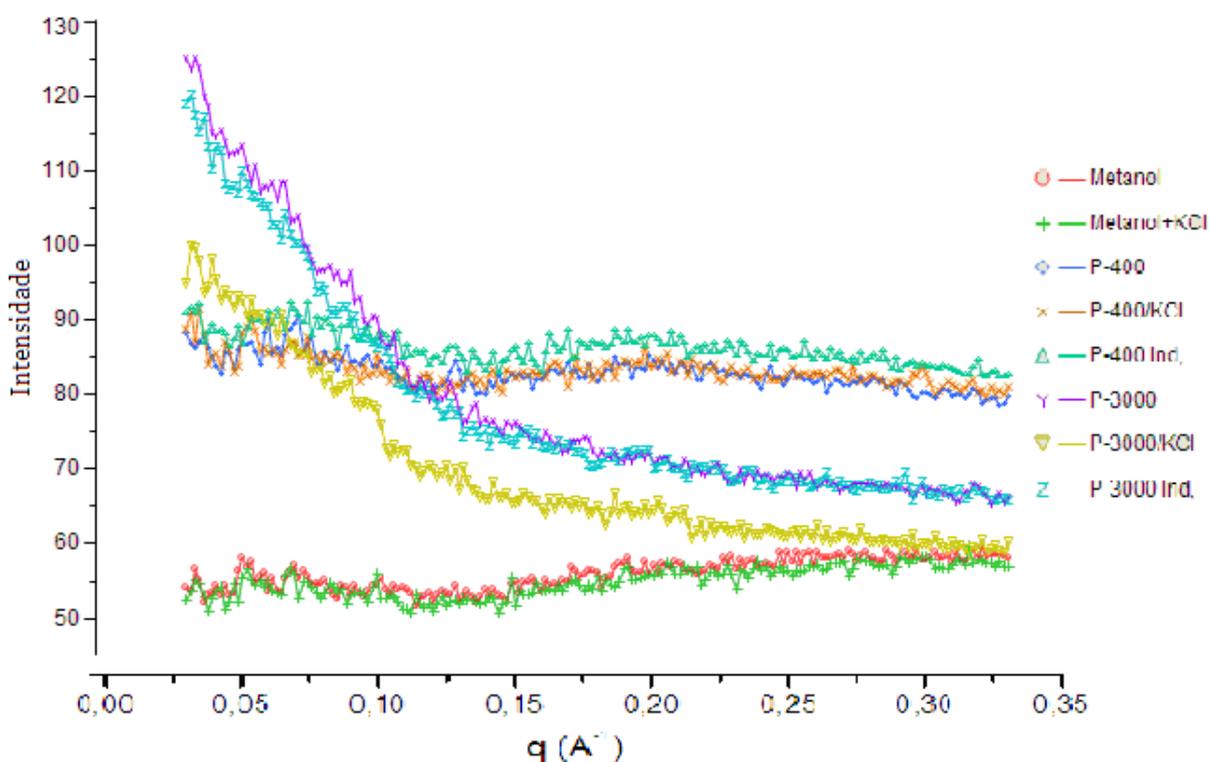


FIGURA 8.5 – Dados do Nanostar considerando todas as amostras analisadas já subtraído o capilar vazio.

Na figura 8.6 abaixo, pode ser verificado o conjunto de curvas de intensidade de espalhamento do poliálcool poliéster de peso molecular 400, já descontados os valores do “branco”. Nota-se uma curva muito similar entre as três amostras, a amostra 3 do poliálcool poliéster puro (P400), a amostra 4 da solução de metanol+KCl+poliálcool poliéster (P400/KCl) e da amostra 5 da solução de metanol+poliálcool poliéster+potássio (P400Ind).

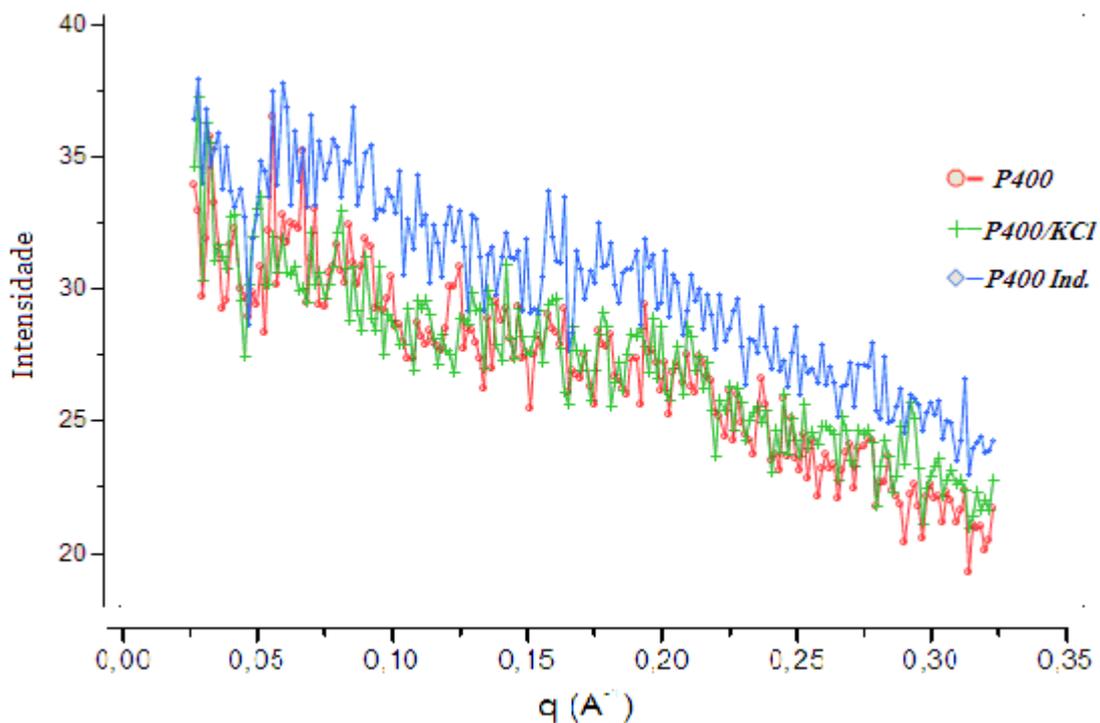


FIGURA 8.6 – Dados do Nanostar, poliálcool poliéster de peso molecular médio 400 subtraído o branco MeOH/KCl.

O mesmo tratamento dos resultados foi dado ao poliálcool poliéster de peso molecular 3000 conforme Figura 8.7 que retrata as curvas de intensidade de espalhamento deste poliálcool poliéster. A amostra 6 é solução metanol+poliálcool poliéster (P3000), a amostra 7 da solução de metanol+poliálcool poliéster+KCl (P3000/KCl) e amostra 8 da solução de metanol+poliálcool poliéster+potássio (P3000Ind). As três amostras tem curvas parecidas porém com intensidade

espalhamentos diferentes entre elas, principalmente a amostra com solução de metanol+poliol poliéter+KCl (P3000/KCl) que apresenta uma intensidade mais baixa em relação as demais.

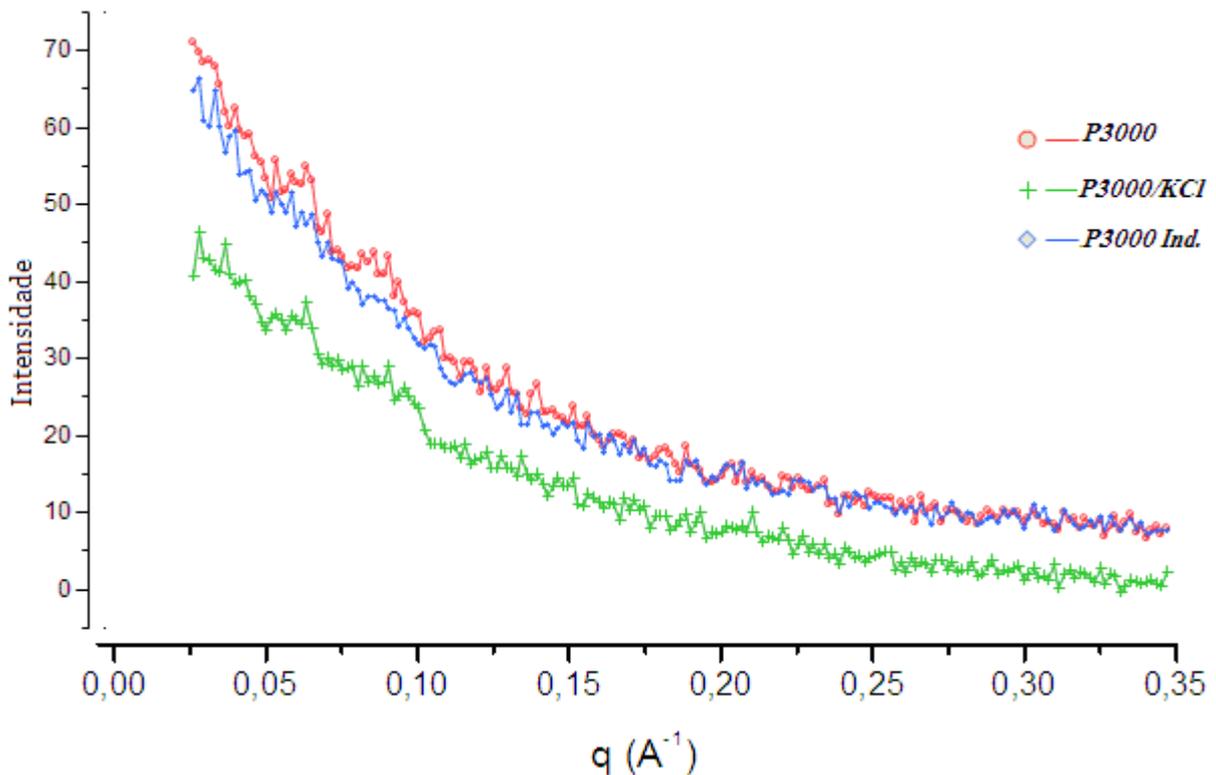


FIGURA 8.7 – Dados do Nanostar do políol poliéter de peso molecular médio 3000 retirado o “branco” MeOH/KCl.

8.4 Interpretação dos Resultados

Os dados gerados nos testes de SAXS foram tratados e analisados a fim de obtermos informações que pudessem determinar o formato e tamanho dos polióis poliéteres estudados bem como dos complexos formados. Para esta análise foi utilizado o GNOM que um programa de transformação indireta para

processamento de dados de espalhamento de baixo ângulo similar a outros programas de Glatter^[49]. O programa faz buscas nos dados e análises através de funções características de sistemas monodispersos ou função de distribuição de tamanho para sistemas polidispersos. Para avaliar os dados, o usuário do programa deve estimar vários parâmetros como o diâmetro máximo de partícula, o raio de esfera mínimo e máximo, tamanho característico de partícula mínimo e máximo, diâmetro máximo de espessura de partícula, diâmetro máximo de seção cruzada de partícula, comprimento mínimo e máximo de cilindro e raio externo mínimo e máximo de esfera a fim de encontrar onde os dados analisados melhor se ajustam.

Na região de Guinier, que explica o relacionamento do tamanho de partícula e intensidade de espalhamento foi onde obteve-se as informações mais importantes. A região de Porod, que fornece informação sobre pequenas distâncias entre partículas, também foi verificada mas sem que fosse observado algum resultado conclusivo.

Na região de Guinier, um parâmetro importante a ser analisado é o raio de giro, R_g . Ele corresponde ao raio de inércia em mecânica; é a raiz quadrada mediana da distância de todos os elétrons em relação ao seu centro de gravidade. Portanto, R_g é uma medida intuitiva espacial da partícula que pode ser utilizada para calcular a distribuição de volumes das partículas.

Com os dados obtidos nos testes de SAXS, calculamos o raio de giro de cada amostra estudada através dos gráficos da região de aproximação de Guinier onde os valores de $\ln I(q)$ em função q^2 mostram-se lineares se a lei de Guinier é válida, sendo que o R_g é obtido da inclinação da reta na equação 8.2.

$$I = I_0 e^{-\left(\frac{R_g^2}{3}\right)q^2}$$

$$\ln I = \ln I_0 - \left(\frac{R_g^2}{3}\right)q^2 \quad \text{EQ.: 8.2)}$$

Os cálculos acima foram feitos com o auxílio do programa GNOM, descrito no início do capítulo, copiando os arquivos das curvas do SAXS e renomeado com uma extensão específica do programa para dentro de um diretório de acesso do programa.

Após este passo, o programa executável do GNOM deve ser rodado digitando os valores requisitados pelo programa a cada entrada. Como não conhecíamos os valores de raio de giro das partículas R_g (MIN e MAX), colocamos um R Min de 0 e um R Max de 50 Å acreditando, como primeira tentativa, que o R da maior partícula da amostra seria menor. Como o gráfico de função de distribuição de volumes apresentou valores negativos, o que não faz sentido físico, valores mais apropriados foram escolhidos para R MIN e R MAX, repetindo estes passos até que a distribuição de volumes não apresentasse valores negativos.

Após a obtenção de valores de RMIN e RMAX para os quais as extremidades do gráfico da distribuição de volumes apresentam valores próximos de zero, editamos novamente o arquivo GNOM salvo alterando as variáveis solicitadas RMIN e RMAX para “y”.

Gráficos foram gerados através do programa ORIGIN e, ao observar as curvas da região de Guinier e os declives das curvas, encontramos regiões lineares de onde então calculamos o raio de giro utilizando a equação 8.2 acima correlacionando com a equação da reta $y = a+bx$ conforme mostrado nas Figuras 8.8, 8.9 e 8.10, do poliálcool poliéster de peso molecular 3000 e Figuras 8.11, 8.12 e 8.13 do poliálcool poliéster de peso molecular 400.

Para a amostra 6 (P3000) e amostra 8 (P3000Ind), o raio de giro foi calculado entre 5 Å e 16 Å e para a amostra 7 (P3000/KCl), o raio de giro das partículas foi calculado entre 10 Å e 16 Å.

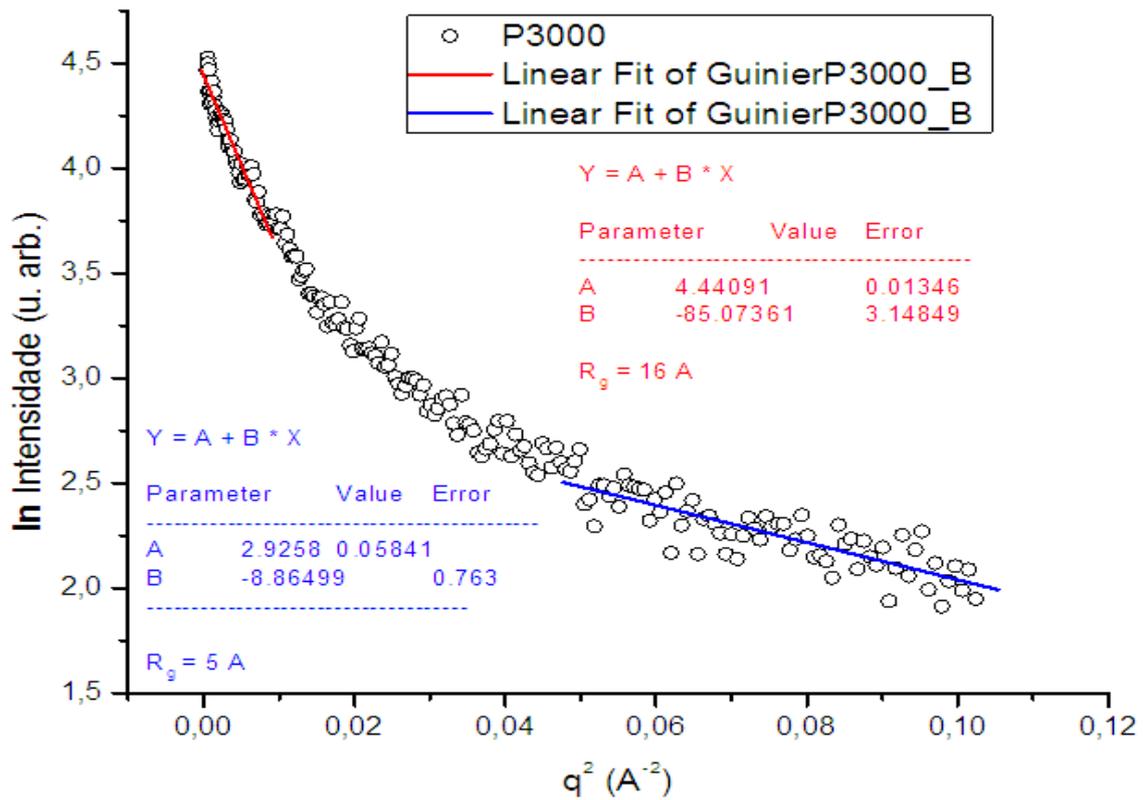


FIGURA 8.8 – Gráfico região Guinier do polioli poliéter P3000. Polímero puro sem a presença de ions K^+ .

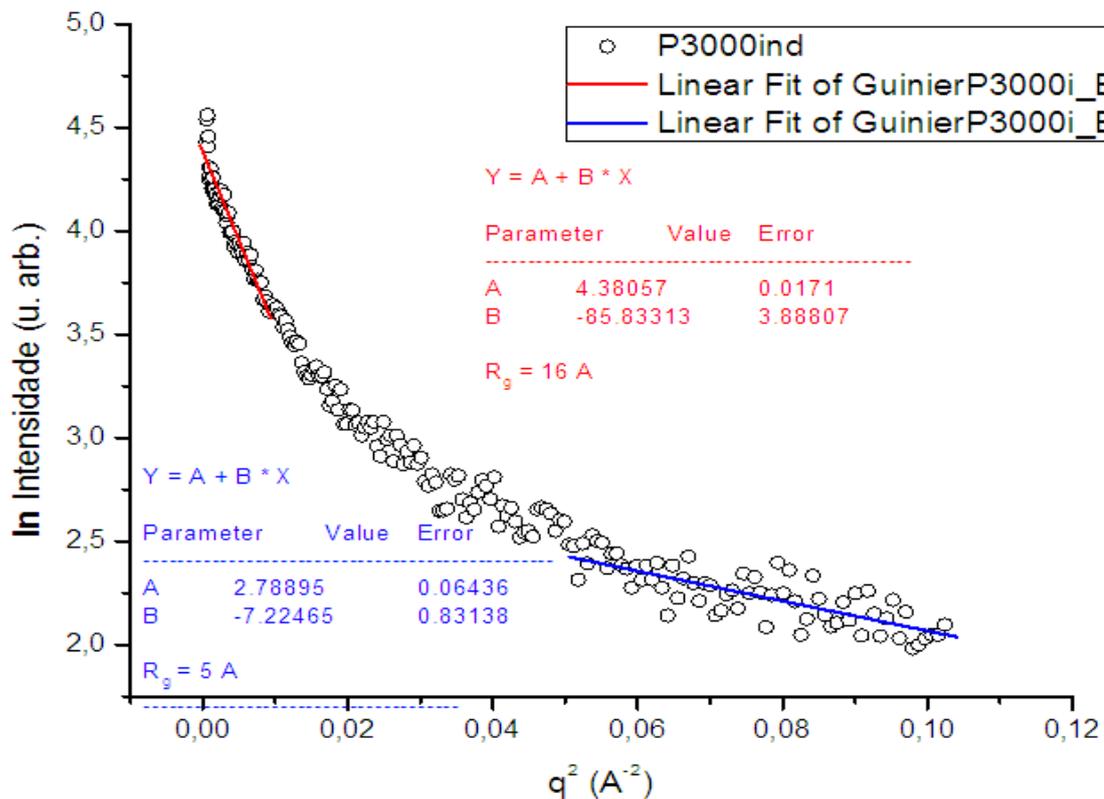


FIGURA 8.9 – Gráfico região Guinier do polioli poliéter P3000 ind. Presença de ions k^+ adicionado em processo industrial.

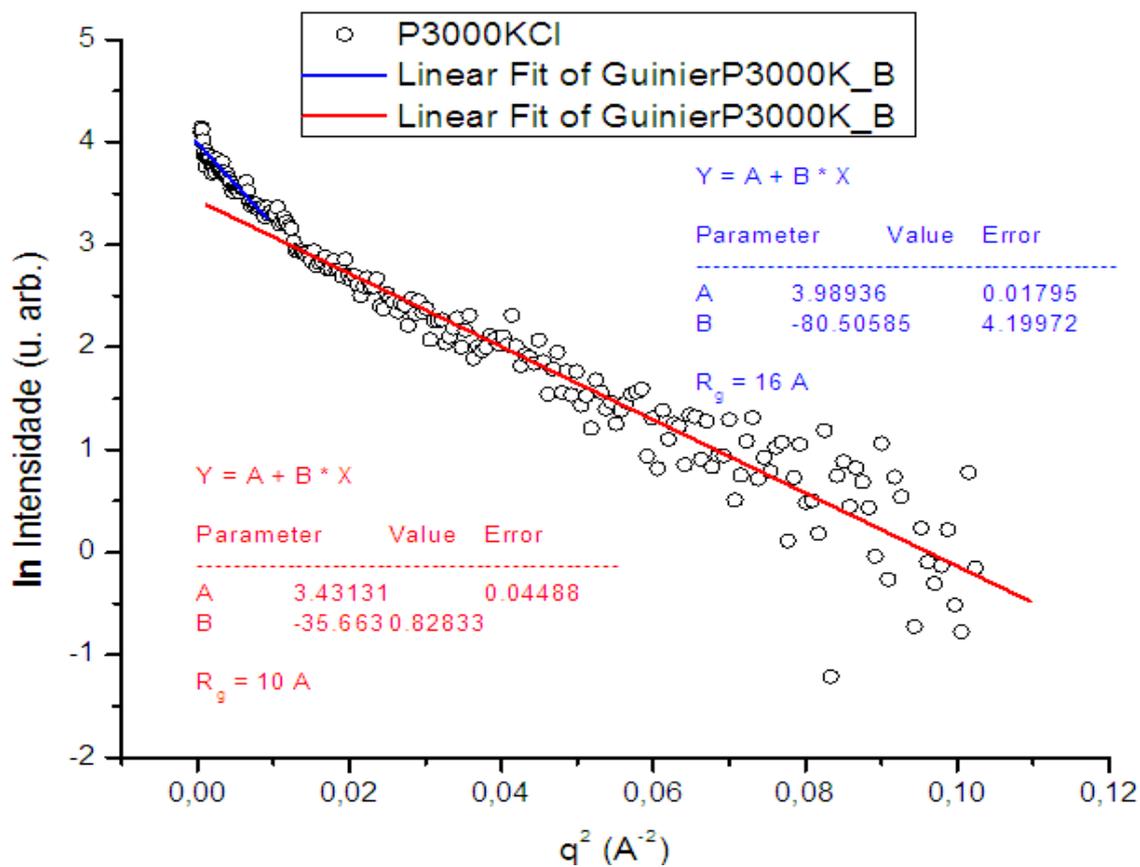


FIGURA 8.10 – Gráfico região Guinier do poliálcool polideter P3000 KCl. Íons k^+ adicionados através de KCl.

As Figuras 8.11, 8.12 e 8.13 mostram o resultado dos cálculos do raio de giro do poliálcool polideter de peso molecular 400. Para a amostra 3 (P400) e amostra 5 (P400Ind), o raio de giro foi calculado em $3,5 \text{ \AA}$ e para a amostra 7 (P400/KCl), o raio de giro das partículas foi calculado em $2,0 \text{ \AA}$.

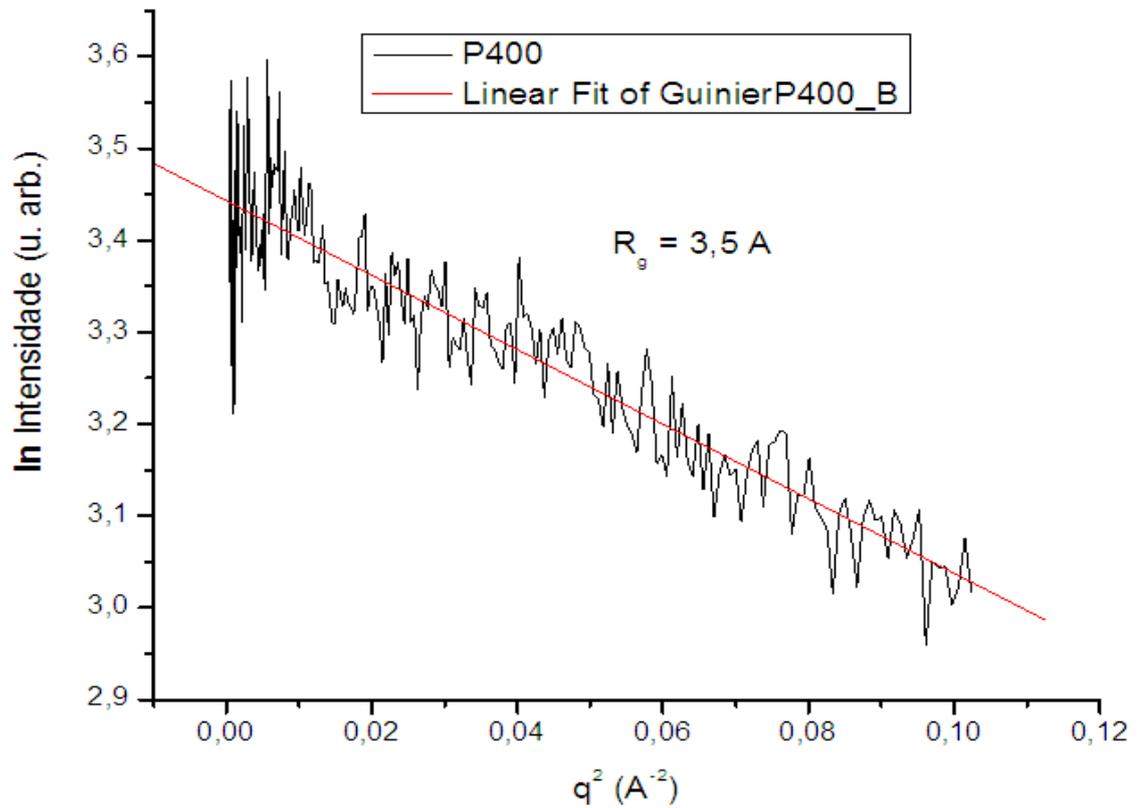


FIGURA 8.11 – Gráfico região Guinier do poliálcool poliéter P400. Polímero puro sem a presença de ions k⁺.

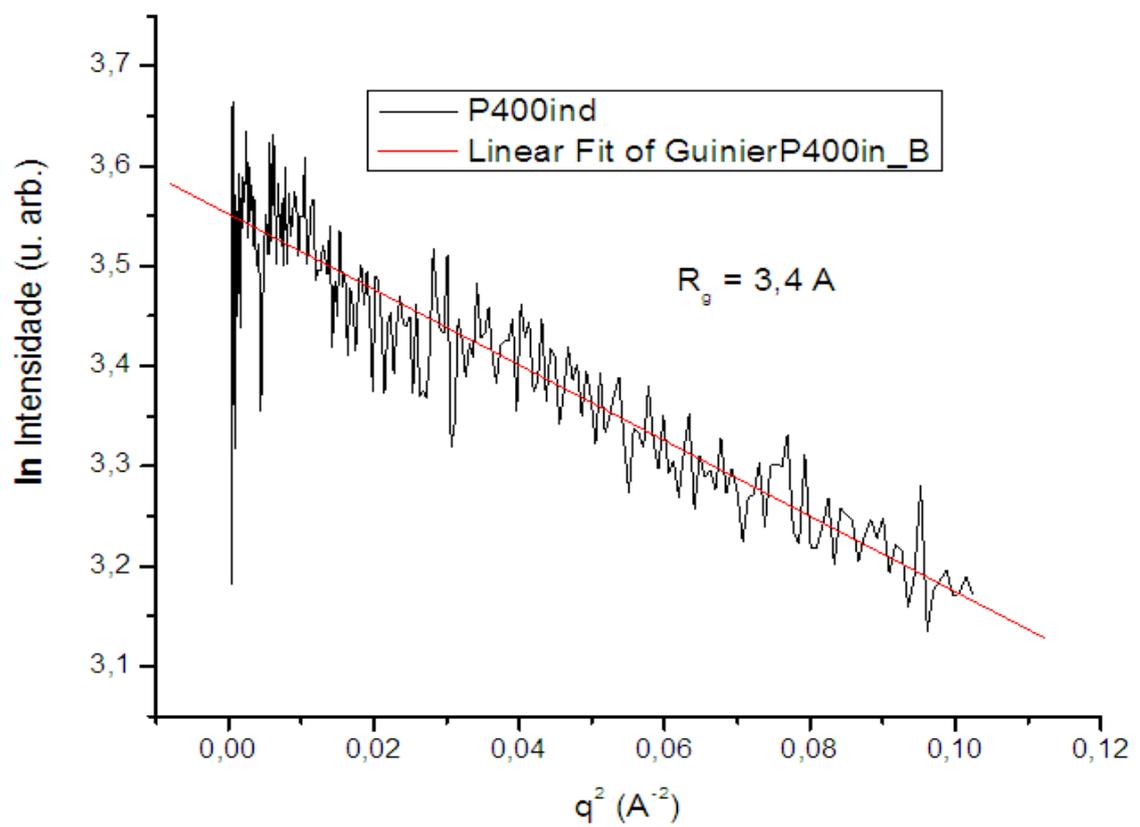


FIGURA 8.12 – Gráfico região Guinier do polioli poliéter P400 industrial. Presença de ions k^+ adicionado em processo industrial.

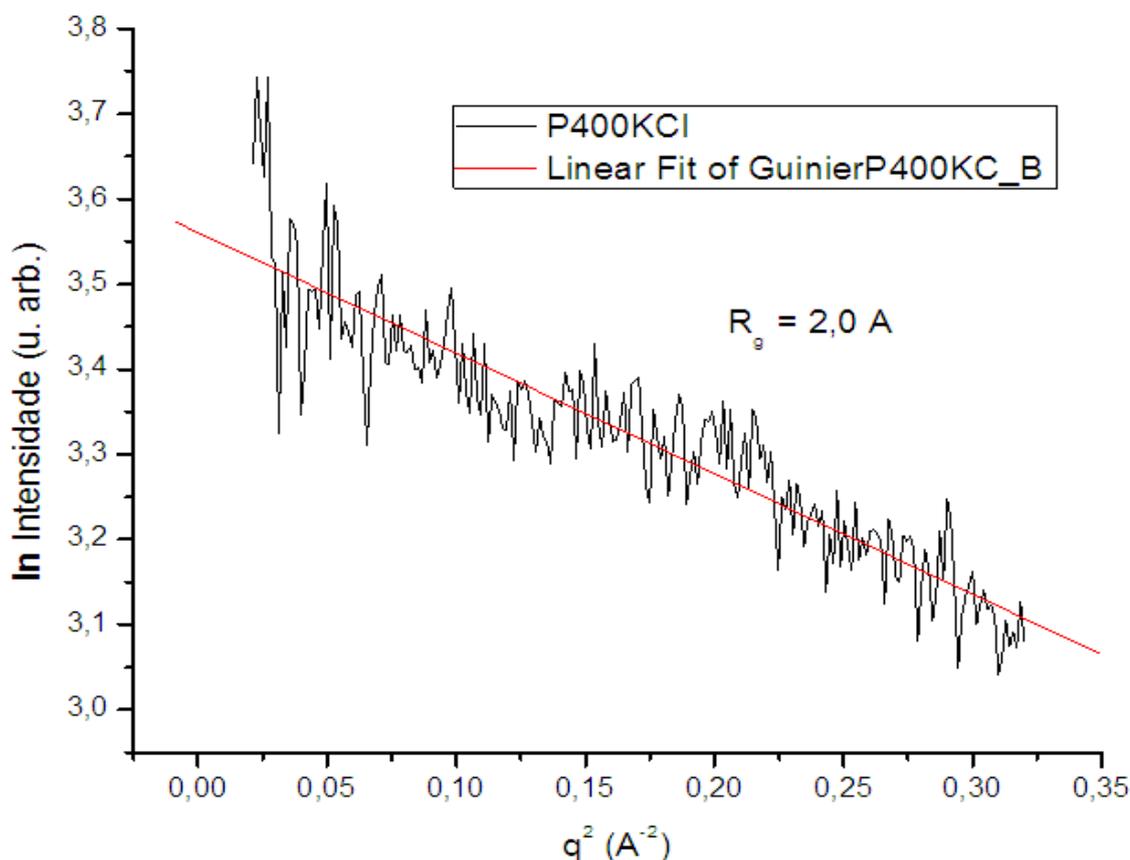


FIGURA 8.13 – Gráfico região Guinier do polioli poliéter P400 KCl. Íons k^+ adicionados através de KCl.

A partir dos resultados, podemos afirmar que em todas as amostras estudadas temos partículas de tamanhos pequenos ($< 20\text{Å}$). As amostras analisadas detalhadamente nos mostraram o que está acontecendo em termos de forma e tamanho além de nos dar uma idéia do comportamento dos polióis poliéteres na presença do cátion.

No polioli poliéter de peso molecular 400, além de possuir flutuações de densidade eletrônica menores, apresenta menor variação em torno do raio de giro médio ($3,5\text{Å}$). Por outro lado, para o polioli poliéter de peso molecular 3000 há uma variação grande com relação à dimensão dos aglomerados, que apresentam raio de giro médio de 5Å a 16Å .

Quando analisamos os dados das amostras estudadas observamos que praticamente não há diferenças entre as amostras dos polióis poliéteres de

peso molecular 400, 400Ind e 400KCl, com todas as amostras mostrando curvas de intensidade de espalhamento muito parecidas. Contudo, a amostra P400KCl apresenta uma redução na média do seu raio de giro mostrando alguma interação do polímero com o íon K^+ , tornando o material eletronicamente mais homogêneo.

As curvas de espalhamento das amostras do poliálcool poliéter de peso molecular 3000, nas três amostras testadas, P3000 puro, P3000Ind e P3000KCl também possuem a mesma forma quando comparadas entre si, mas bastante diferente da série com P400. A maior massa molecular desse poliálcool poliéter deve estar relacionada ao maior intensidade de espalhamento. A amostra de P3000KCl mostra uma menor variação no seu raio de giro médio, apontando a influência do íon K^+ , adicionado à solução através do sal de cloreto de potássio.

O invariante^[47], ou fórmula que é proporcional ao número de elétrons espalhados, na amostra P3000KCl é menor, portanto, há nessa amostra uma menor intensidade no espalhamento, o que implica que ela é eletronicamente mais homogênea que as outras duas, efeito atribuído à presença dos íons K^+ .

O mesmo efeito não é observado nas amostras de P400Ind e P3000Ind que também possuem os íons de potássio porém adicionados durante processo industrial. Uma explicação para este fato é que as amostras industriais estão com o potássio homogeneamente melhor distribuído além de se encontrarem em menor concentração quando comparados as amostras com KCl adicionado em laboratório. Os processos ou métodos de adição de íons metálicos e agentes complexantes interferem na maneira como a complexação ocorre facilitando ou dificultando, estabilizando ou desestabilizando a mesma.

O volume ou a região onde se concentra a densidade eletrônica pode ser calculado através da integração da área da intensidade sobre seu espaço recíproco o qual é diretamente relacionado a média quadrada da flutuação da densidade eletrônica independente das características espaciais da estrutura.

Se considerarmos que nas amostras do poliálcool poliéster de peso molecular médio 3000 ocorreram mudanças na densidade eletrônica em função do tipo de interação do poliálcool poliéster com o íon K^+ , foi calculado o invariante dado pela equação 8.3 com o objetivo de comparar a concentração dos centros de espalhamento.

$$\textit{in var iante} = \int q^2 dq I(q) \qquad \text{EQ.: 8.3}$$

A amostra P3000KCl apresenta uma variação na área de densidade eletrônica que as outras duas amostras, P3000 e P3000Ind, não apresentam, corroborando assim, para a teoria de que o íon potássio presente nesta solução interfere no comportamento do poliálcool poliéster. Os valores das invariantes calculadas podem ser observados na Figura 8.14. Os cálculos devem ser interpretados considerando que cada elétron do volume ou região interage buscando um equilíbrio com o meio ou região ao seu redor, sendo assim, os valores devem ser considerados como valores extrapolados mais do que quantidades mensuráveis.

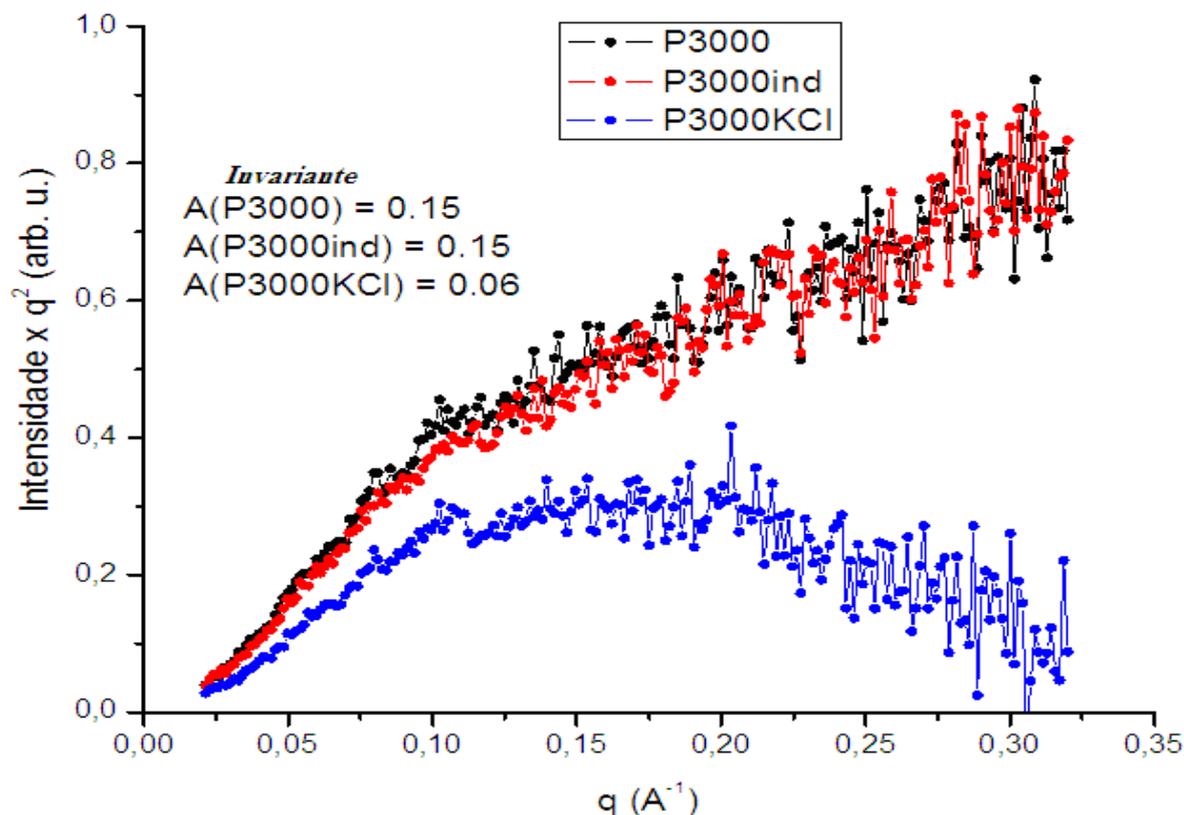


FIGURA 8.14 – Gráfico da “invariante” dos polióis poliéteres de peso molecular médio 3000.

Cálculos e funções para tratamento de dados e geração de curva de intensidade, eliminação de ruído bem como transformações diretas e indiretas e normalização de dados, podem ser encontrados na literatura sobre SAX ^[47] ^[48] ^[49]. Em nosso estudo, para estes cálculos, utilizamos novamente o programa GNOM que efetua transformações indiretas de dados de espalhamento de baixo ângulo. O programa “lê” as curvas de espalhamento e avalia a função distribuição de distância das partículas $p(r)$ para sistemas monodispersos ou a função de distribuição de tamanho $D(R)$ para sistemas polidispersos.

Uma análise supondo-se tratar-se de uma partícula esférica foi efetuada com o poliál poliéter de peso molecular 400, esta análise mostrou uma distribuição de partículas mais uniforme e de tamanhos muito pequenos porém, não foi possível comprovar se era mono ou poli-disperso devido a valores inconclusivos gerados pelo programa GNOM.

Com relação ao poliál poliéter P3000KCl, efetuamos uma medida de transformação como monodisperso e cujo resultado está apresentado na

Figura 8.14, abaixo. Pode se observar que a curva apresenta dois picos assimétricos sobrepostos com raios de giros em torno de 15 Å e 32 Å, sendo que este último é um ombro do primeiro, indicando a existência de dois conjuntos de partículas de volumes próximos, sendo que as partículas com $R_g = 15 \text{ \AA}$ possuem o valor da distribuição de volume cerca de duas vezes maior em relação ao outro conjunto. Portanto pode se considerar que a amostra não é um polioli poliéter mono-disperso.

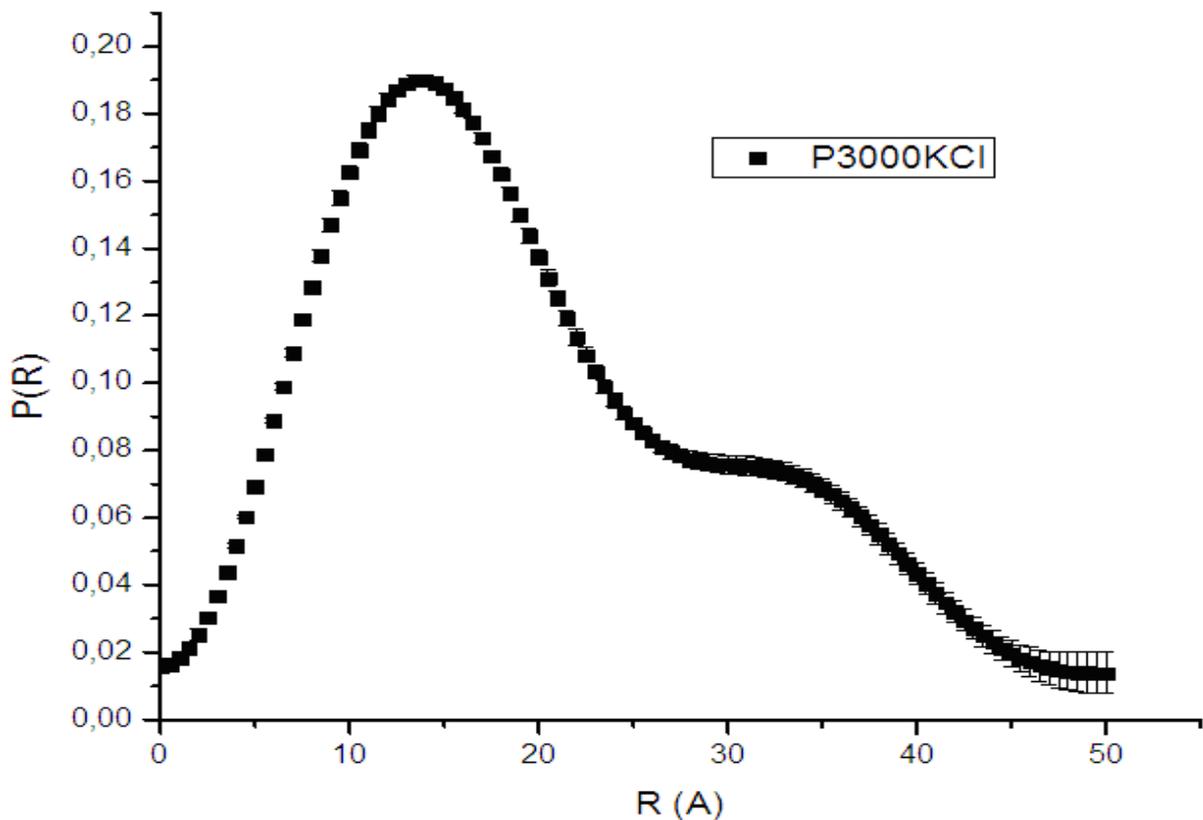


FIGURA 8.14 – Gráfico de $p(r)$ em função do raio de giro do P3000KCl. Os dois picos da curva caracterizam um polímero polidisperso.

Quando efetuamos uma medida de transformação como poli-disperso, Figura 8.15, o resultado mostra dois picos assimétricos, bem separados, com raios de giros em torno de 10 Å e 28 Å, indicando a existência

de dois conjuntos de partículas, sendo que as partículas com $R_g = 10 \text{ \AA}$ possuem o valor da distribuição de volume significativamente superior em relação ao outro conjunto. Portanto a amostra estudada é um polioli poliéter poli-disperso.

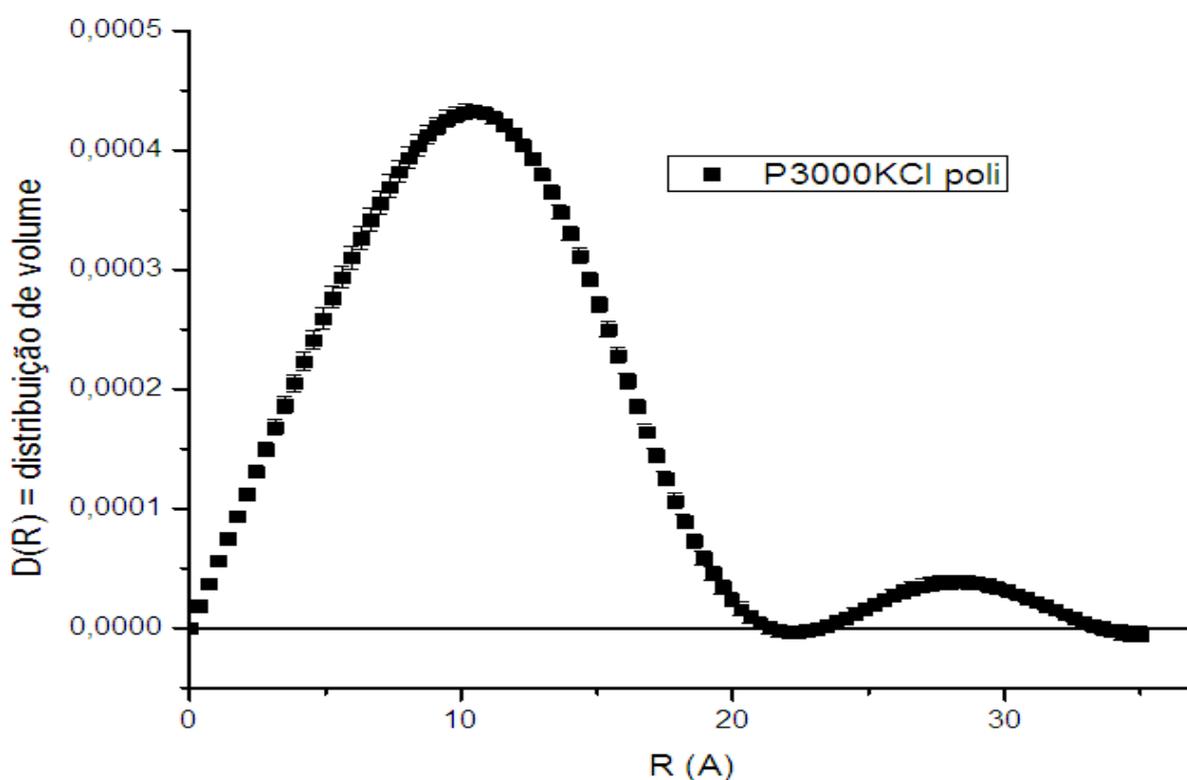


FIGURA 8.15 – Gráfico de $D(R)$ em função do raio de giro do P3000KCl. Picos bem definidos nas regiões onde se encontram maiores volumes de partículas daquele raio de giro.

A mesma transformação foi efetuada para as duas amostras P3000 e P3000Ind. As Figuras 8.16 e 8.17, mostram a distribuição de volume destas amostras as quais não apresentam a mesma definição clara da amostra P3000KCl. A explicação pode ser atribuída a uma menor distância entre partículas nas amostras que possibilitam maior interação entre as densidades

eletrônicas das partículas o que não permite uma definição precisa da distribuição do volume destas partículas.

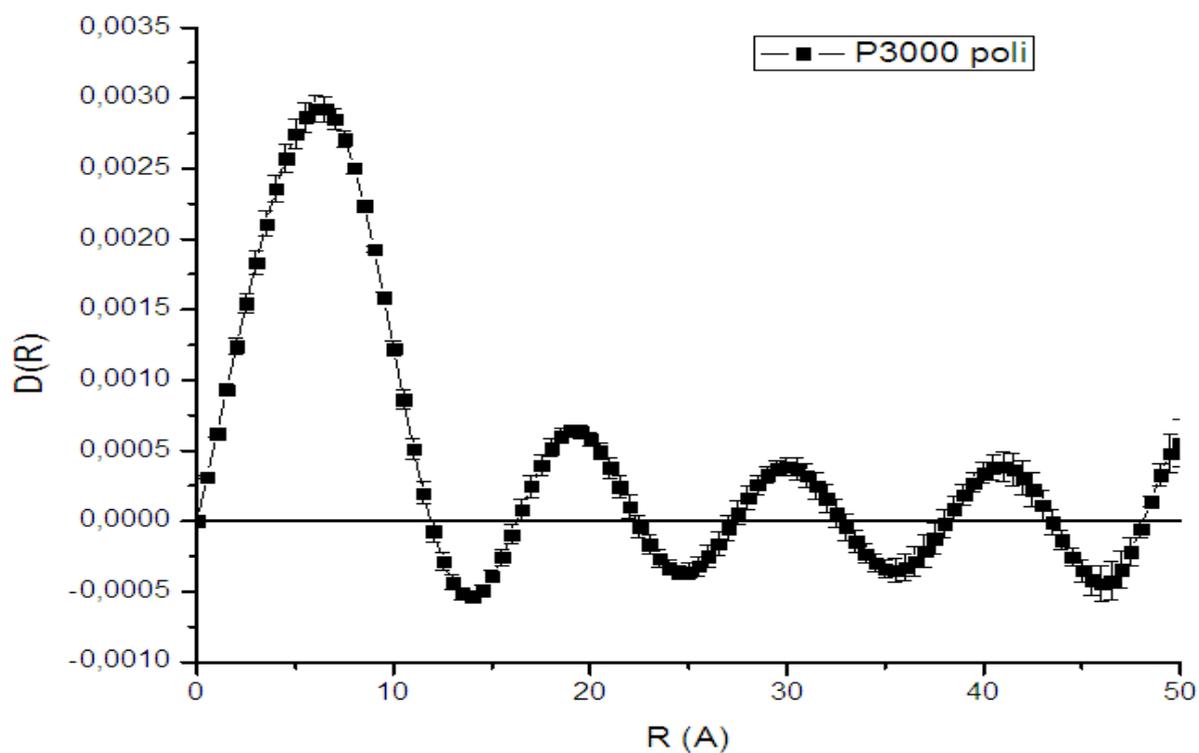


FIGURA 8.16 – Gráfico de $D(R)$ em função do raio de giro do P3000.

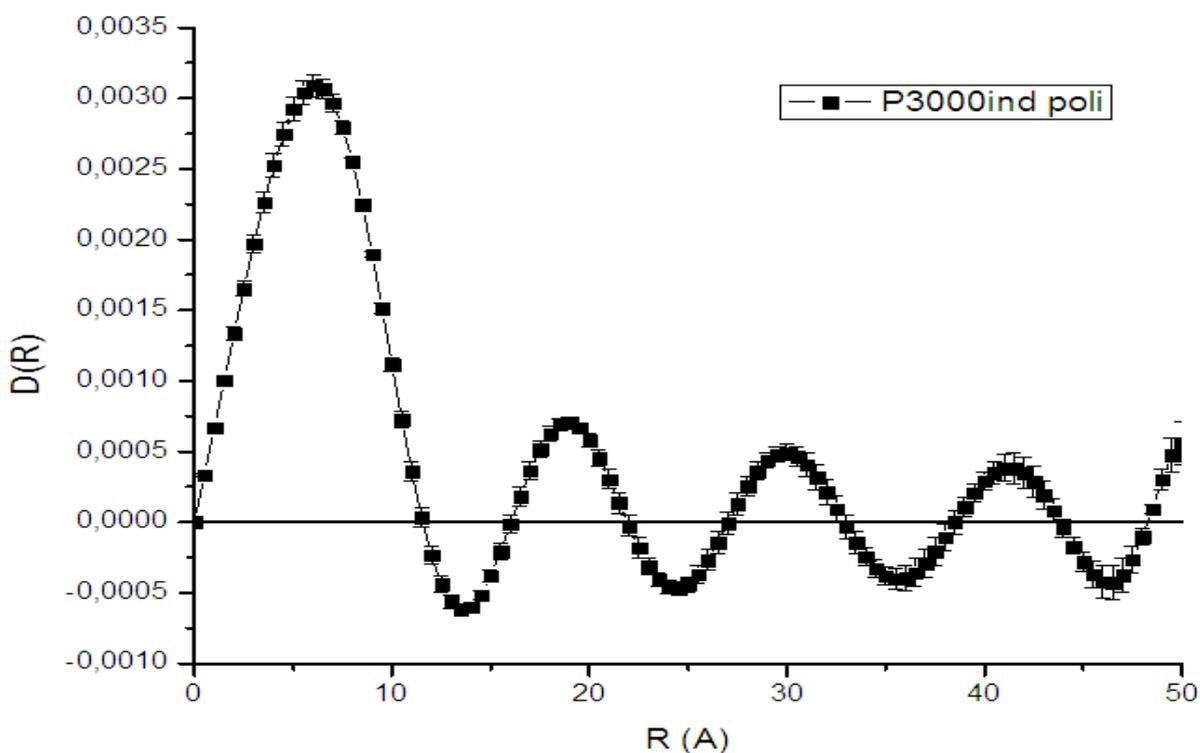


FIGURA 8.17 – Gráfico de $D(R)$ em função do raio de giro do P3000Ind.

A transformação indireta possibilitou a verificação da coerência entre os dados experimentais e aqueles simulados. A transformação indireta dos dados da curva de espalhamento do polímero de peso molecular 3000 foi colocado contra dados simulados calculados no programa GNOM. A correlação entre intensidade de espalhamento experimental e calculada em função da distância pode ser vista nas Figuras 8.18, 8.19 e 8.20. As curvas apresentam uma boa coincidência e se ajustam bastante bem mostrando a melhor aproximação da intensidade dos dados experimentais com os dados calculados obtidos por distribuição de volume $D(R)$.

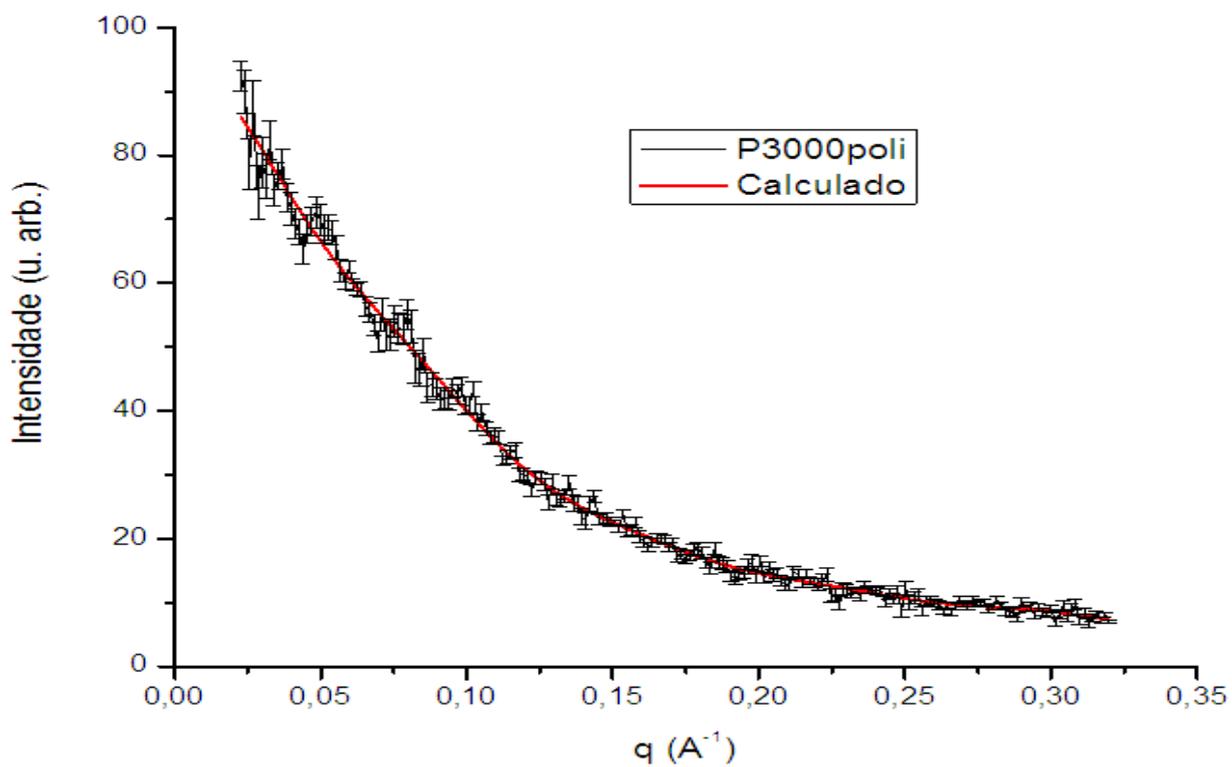


FIGURA 8.18 – Gráfico de correlação dos dados experimentais contra os dados calculados da amostra P3000.

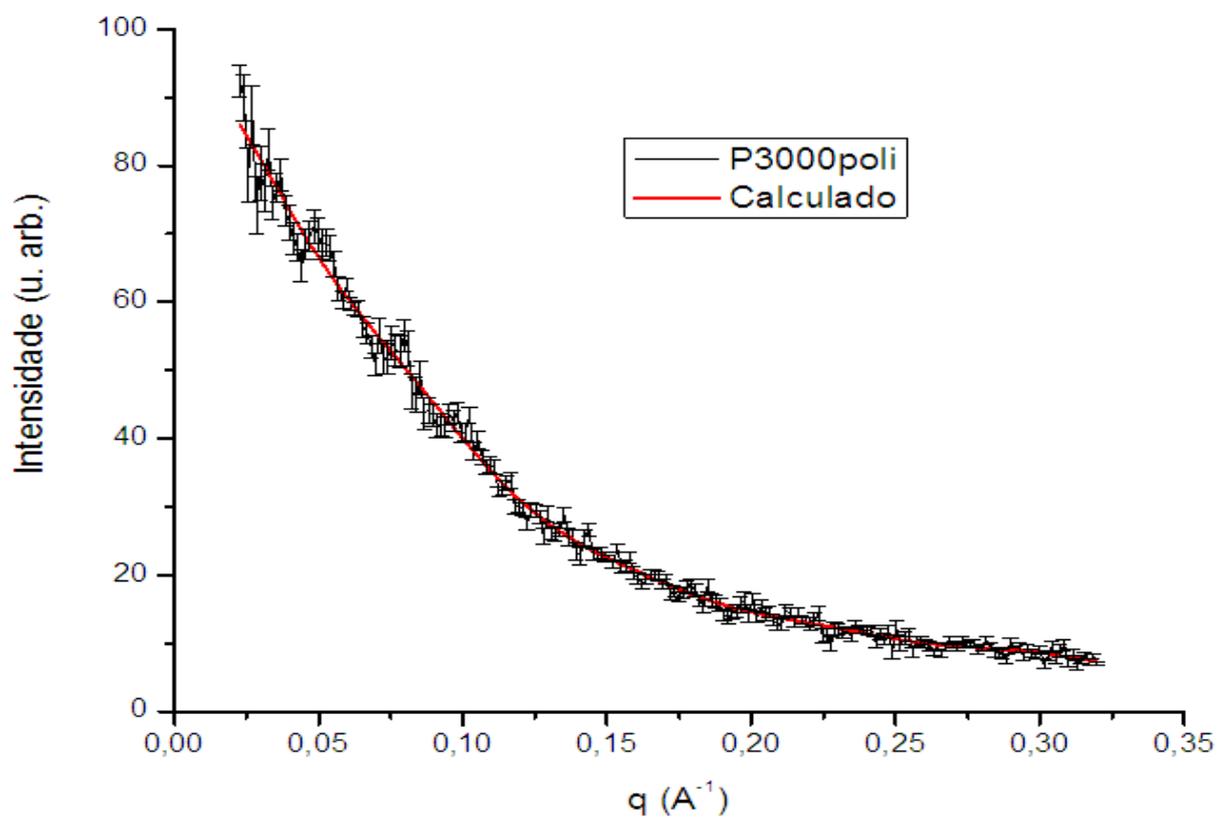


FIGURA 8.19 – Gráfico de correlação dos dados experimentais contra os dados calculados da amostra P3000Ind.

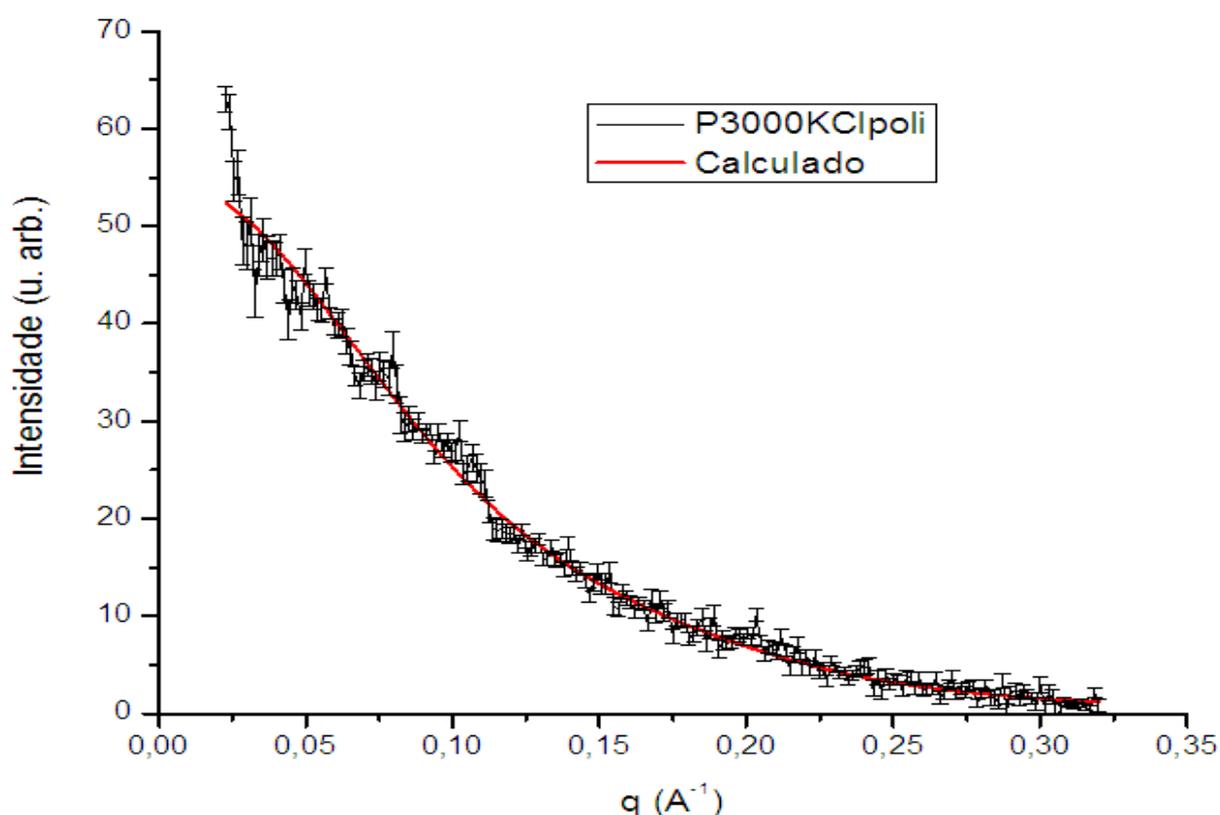


FIGURA 8.20 – Gráfico de correlação dos dados experimentais contra os dados calculados da amostra P3000KCl

8.5 - DISCUSSÃO dos RESULTADOS

Foi possível verificar o raio de giro de todas as amostras, calcular a densidade eletrônica de algumas delas supondo-se tratar-se de partículas de formato esférico levando nos a concluir que a os polióis poliéteres envolvem o íon potássio no meio analisado.

No poliól poliéter de peso molecular 400, as flutuações de densidade eletrônica são menores e o poliól poliéter apresenta menor variação em torno do raio de giro médio de $3,5 \text{ \AA}$. O valor calculado do raio de giro do P400 parece inconsistente considerando-se que este número se aproxima das dimensões de ligações químicas o que sugeri a necessidade de experimentos suplementares. Para o poliól poliéter de peso molecular 3000 há uma variação grande com relação à dimensão dos aglomerados, que apresentam raio de giro médio de $5 \text{ \AA} / 16 \text{ \AA}$.

Isto pode ser devido a distribuição dos pesos moleculares de cada polioli poliéter onde o polioli poliéter de peso molecular 400 tem uma faixa de distribuição de peso molecular mais estreito com moléculas menores e a formação de complexos com densidade eletrônica mais uniforme fazendo com que o raio de giro seja menor. O polioli poliéter de peso molecular 3000 tem uma faixa de distribuição molecular mais largo com moléculas de tamanhos bastante variado o que explica os raios de giro médios diferentes.

O cálculo do invariante mostrou diferenças eletrônicas no P3000KCl a qual as outras duas amostras P3000 e P3000Ind não mostraram, o que nos levou a concluir que o íon potássio interfere no polioli poliéter. Os valores das invariantes calculadas mostram claramente esta interferência.

Os cálculos através da transformação indireta do programa GNOM relacionados ao polioli poliéter de peso molecular 400 foram inconclusivos quanto a sua mono ou poli dispersão. Contudo, para o polioli poliéter de peso molecular 3000, a amostra P3000KCl apresentou curvas que demonstram que se trata de partículas poli-dispersas. O mesmo não pode ser concluído para as amostras P3000 e P3000Ind o que atribuímos a uma menor distância interpartícula nas amostras que possibilitam maior interação entre as densidades eletrônicas das partículas não permitindo assim uma definição mais precisa da distribuição do volume destas partículas.

Os dados experimentais do polioli poliéter de peso molecular 3000 plotados contra a curva de dados simulada apresentaram uma boa coincidência.

8.6 - OBSERVAÇÕES e COMENTÁRIOS

SAXS é uma técnica única bastante interessante para investigação de macromoléculas em solução. O tratamento, correções matemáticas e transformações necessárias para a interpretação e avaliação dos dados

experimentais pode ser executada por computadores pessoais e programas existentes.

Parâmetros como raio de giro, volume, forma e densidade eletrônica podem ser extraídos de maneira confiável dos dados experimentais, sendo então possível fazer uma classificação e distinção entre partículas globular, cilíndrica ou lamelar.

Para este experimento utilizamos concentrações e matérias conhecidos os quais faziam referência às outras técnicas realizadas neste estudo ou a literatura. Contudo, a alteração de concentrações de polímeros, experimentação de solventes de constantes dielétricas diferentes, tempo de coleta de dados entre outras alterações, podem influenciar na obtenção de mais informação aumentando base de dados e, dependendo dos resultados, incrementando as informações geradas nestes experimentos. Fica como sugestão para estudos futuros e específicos o uso da técnica de SAXS na análise desses polímeros.

9 - CONCLUSÕES

A complexação do íon potássio pelos polióis poliéteres de peso molecular 400 e 3000 foi comprovada através dos testes de condutividade, ressonância magnética e espalhamento de raios X de baixo ângulo. Os resultados gerados neste trabalho fornecem dados consistentes, suficientes e conclusivos para esta afirmação.

Os resultados de condutividade demonstram uma interação do cátion com os polióis poliéteres estudados. As curvas de titulação geradas apresentam uma inflexão a partir da qual podemos calcular quantidade máxima de poliol poliéter complexa para cada poliol poliéter estudado. Este ponto foi calculado encontrando-se a maior diferença entre uma condutividade linear teórica e a condutividade real medida, onde a condutividade linear teórica foi obtida através dos pontos inicial e final da titulação real nas curvas de cada poliol poliéter.

Para ambos os polióis poliéteres podemos afirmar que ocorre a complexação, somente a quantidade de poliol poliéter em mol necessária para cada um é diferente. Os resultados analisados demonstram que, para uma complexação total, é necessário uma quantidade em mol menor do poliol poliéter de peso molecular médio 3000 do que do poliol poliéter de peso molecular médio 400, esta diferença pode ser atribuída à grande diferença no tamanho das cadeias dos polióis poliéteres utilizados.

Os testes de ressonância magnética nuclear mostraram que, além da reprodutibilidade, existe claramente uma interação do cátion com os polióis poliéteres estudados. Esta afirmação é baseada através da análise estatística dos resultados nas três concentrações preparadas e suas triplicatas,

Os espectros apresentam diferenças significativas entre as concentrações que ficam nítidas no tratamento estatístico dado aos resultados. Os resultados e conclusões deste tratamento estatístico contribuem para a teoria

de complexação do cátion conforme diferença encontrada nas correlações efetuadas de cada região do espectro que diminuem conforme aumenta a concentração do potássio, o que não ocorreria se tal interação não fosse verdadeira.

Outro aspecto importante nos resultados de RMN é quando comparamos as concentrações entre os dois polióis estudados, a concentração necessária de potássio que apresenta diferenças estatisticamente significativas nos espectros do poliol poliéter de peso molecular 400 é menor do que a concentração necessária para o poliol poliéter de peso molecular 3000, ou seja, com 12% de concentração de potássio, o poliol poliéter de peso molecular 400 tem a mesma diferença estatística (1% – 2%) em relação a sua respectiva amostra de poliol poliéter sem potássio, enquanto que o poliol poliéter de peso molecular 3000 apresenta a mesma diferença porém, com uma concentração de 25% de potássio.

Estas diferenças de variação nos espectros, de acordo com a concentração do potássio, são coerentes com os resultados da condutividade onde calculamos que, para o poliol poliéter de peso molecular 400, a quantidade de potássio necessária para a complexação era bem menor do que a quantidade de potássio necessária para o poliol poliéter de peso molecular 3000.

Através dos resultados de espalhamento a baixo ângulo de raios X (SAXS) do poliol poliéter de peso molecular médio 3000, foi possível verificar o formato e volume dos complexos. Calculou-se o raio de giro de todas as amostras e o invariante do P3000. Concluímos que, para o P3000, a presença do íon induz a formação de partículas de formato esférico o que pode ser explicado como o cátion sendo envolvido pelos polióis poliéteres.

As flutuações de densidade eletrônica são menores para o poliol poliéter de peso molecular 400 sendo que o poliol poliéter apresentou um raio de giro médio de 3,5 Å para todas as amostras. Há uma variação grande com relação à dimensão dos aglomerados para o poliol poliéter de peso molecular

médio 3000, que apresenta raios de giro médio de 5 Å a 16 Å. Isto pode ser atribuído a distribuição dos pesos moleculares de cada poliálcool poliéster onde o poliálcool poliéster de peso molecular 400 tem uma faixa de distribuição de peso molecular mais estreita com moléculas menores e a formação de complexos com densidade eletrônica mais uniforme fazendo com que o raio de giro tenha uma variação menor. Já o poliálcool poliéster de peso molecular médio 3000 tem uma faixa de distribuição molecular mais larga com moléculas de tamanhos bastante variados o que explica raios de giro médios diferentes.

O P3000KCl apresentou uma concentração maior na área de densidade eletrônica onde as outras duas amostras P3000 e P3000Ind não apresentaram, o que nos levou a concluir que o íon potássio interfere no comportamento do poliálcool poliéster o que pode ser verificado também através dos valores calculados das invariantes onde a amostra de P3000KCl mostra valor menor que as outras duas amostras significando que o equilíbrio com o meio é maior.

Ainda para o poliálcool poliéster de peso molecular 3000, a amostra P3000KCl apresentou curvas que demonstram que se trata de partículas poli-dispersas. O mesmo não pôde ser concluído para as amostras P3000 e P3000Ind o que atribuímos a distância entre partículas menor nas amostras que possibilitam maior interação entre as densidades eletrônicas das partículas não permitindo assim uma definição mais precisa da distribuição do volume.

Com base no que se conhece da literatura, cabe salientar que os dados gerados neste estudo, além de comprovarem a complexação dos íons potássio, também irão ajudar a indústria a compreender melhor a ocorrência deste fenômeno e assim então, poder traçar ações para controlá-lo ou até evitá-lo em seu processo produtivos.

10 - REFERÊNCIAS

- Chinn, H.; Akihiro, K.; Loechner, U.; Polyether polyols for urethanes DOW Chemical Company Internal Report, (2006).
- Oliveira, A.; Polyether glycols reactions and consequences; DOW Chemical Company Internal Report, (1992).
- Oliveira, A.; The use of hypophosphorus acid to neutralize crude polyol; DOW Chemical Company Internal Report, (1992).
- Novack, K.M.; Sanches, N.B.; Oliveira, C. F.; Complexação em solução de poli(metacrilato de metila-g-óxido de etileno) e poli(metacrilato de metila-g-óxido de propileno) com Picrato de Potássio; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, (1993), 16-19.
- Liu, K.-J.; *Macromolecules*, (1968), 1:4, 308-311.
- Engbersen F.J.; Broos, J.; Verboom, W.; Rcinhoudt, D. N.; Effects of crown ethers and small amounts of cosolvent on the activity and enantion selectivity of a-chymotrypsin in organic solvents; *Pure Appl. Chem.*, (1996), 68:11, 2171-2178.
- Sawada, K.; Imai, A.; Satoh, K.; Kikuchi Y.; Structures of linear poly(ethylene oxide) compounds and potassium complexes in dichloromethane; *J. Phys. Chem. B*, (2007), 111:17, 4361-4367
- Liebman S.; Levy, E.; *Pyrolysis and GC in Polymer Analysis*, Marcel Dekker, New York, (1985), 29.
- Sítio: <http://www.chem.qmul.ac.uk/rschg/biog.html>, acesso em Janeiro 2010.
- Sítio: <http://inventors.about.com/library/inventors/blpolyurethane.htm>; acesso em Janeiro 2010.
- Sítio: <http://www.madehow.com>, acesso em Janeiro 2010.
- Sítio: <http://ezinearticles.com/?Polyurethanes-History&id=993458>, acesso em Janeiro 2010.
- Sítio: www.dow.com; DOW Polyurethane and Thermoset System, uses and innovation acesso em Janeiro 2010.
- Teraoka, I.; *Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties*, John Wiley & Sons, New York, (2002).
- Taheri, K.; Chamsaz, M.; Rounaghi, G.H.; Ansari Fard, M.; Study of complex formation between La^{+3} , Ce^{+3} and Y^{3+} cations with some 18-membered crown ethers in methanol-water and methanol-acetonitrile binary mixtures; *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, (2009), 63, 43>52.
- Frensdorff, H.K.; Pedersen, C.J. *Macrocyclic polyethers and their complexes*; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1972), 11, 16.
- Takaki, U.; Horgen Esch, T.E. and Smid, J.; Complexes of macrocyclic and ion pairs; *J. Am. Chem. Soc.*, (1971), 93:25, 6760-6766.
- Bekturov, Y.A.; Kudaibergenov, S. Ye.; Ushanov, V. Zh.; Saltybayeva, S.S.; Complex formation of poly(ethylene glycol) with alkali metal and ammonium thiocyanates; *Polymer Science U.S.S.R.*, (1987), 1, 190-195.
- Ohlweiler, O. A.; *Química Inorgânica*, Editora E. Blücher, São Paulo, 1971.
- Lopes, W. A.; Fascio, M.; Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho; *Quím. Nova*, (2004), 27:4, 670-673.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5ª edição, John Wiley & Sons, New York, (1991).
- Lucas, E.F.; Soares, B.G.; Monteiro, E.E.C.; *Caracterização de Polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica*; e-Paper Serviços Editoriais, Rio de Janeiro, (2001).
- Polymers*; National Academy of Sciences; National Research Council; NRL Strategic Series; National Academy Press, Washington D.C., (1995).
- Alper, H.; Garcia J. L.; Jang E. J.; New heterogeneous catalysis for the synthesis of polyether polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, (2002). 86:7, 1553-1557.
- Blair, S.M.; Kempen, E.C.; Brodbelt, J.S.; Determination of binding selectivities in host-guest complexation by electrospray/quadrupole ion trap mass spectrometry; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, (1998), 9, 1049-1059.

26. Baker, S.A.; Spectrophotometric determination of potassium hydroxide and phosphoric acid in Voranol 9137; DOW Chemical Company, Internal Technical Report 3335, (2004).
27. Pooter, M.; Salome, R.; The use of large scale preparative chromatography for the characterization of polyalkylene glycols a combined NMR chromatography study; DOW Chemical Company, Internal Technical Report 805, (2005).
28. Factor, A.; Carnahan, J.C.; Dorn, S.B.; van Dort, P.C.; The chemistry of gama-irradiated bisphenol-A polycarbonate, *Polym. Degrad. Stab.*, (1994), 45, 127-137.
29. Barrow, G.M.; *Físico-Química*, Editora Reverté, Rio de Janeiro, (1963), 663.
30. Tower, O.F.; The conductivity of liquids; Chemical Publishing, Easton, (1905).
31. Altoé, A.P.; Síntese e propriedades de ionoforos neutros; Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, (1979).
32. Dzhumad, T. K.; Ismagulov, S.S.; Berturov, Ye. A.; Rarakov, S.R.; Interaction of polyethylene glycol with sodium salts in dilute solutions; *Polymer Science U.S.S.R.*, (1989), 31:11, 2588-2394.
33. Knipe, A.C.; *J. Chem. Educ.*, (1976); 53, 618-622.
34. Liotta, C.L.; Harris, H.P.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1974); 96, 2250-2252.
35. Pedersen, C.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1967); 89, 7017-7036.
36. Matsuda, T.; Koida, K.; *Bulletim of the Chemical Society of Japan*, (1973), 46, 2259-2560.
37. Blasius, E.; Janzen, K.-P.; *Topics in Current Chemistry*, (1981), 98, 163-197.
38. Blasius, E.; Janzen, K.-P.; *Pure and Applied Chemistry*, (1982), 54, 2115-2128
39. Weber, W.P.; Gokel, G.W.; *Phase Transfer Catalysis in Organic Syntheses*, Springer-Verlag, Berlin, (1976).
40. Starks, C.M.; Liotta, C.L.; *Phase Transfer Catalysis – Principles and Techniques*, Academic Press, New York, (1978).
41. Hornak, J.P.; The basics of NM; <http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/inside.htm> (1997).
42. Boss, R. D.; Popov, A. I.; A competitive NMR technique for measurements of metal ion-macrocyclic polyether complexation constants in solutions; *Inorg. Chem.*, (1985), 24:22, 3660-3664.
43. Hughes, D. L.; Wingfield, J. N.; Coordination of alkali metals by open-chain polyethers in transition metal complexes. Part 1. X-ray crystal and molecular structure of tetrakis [1-(o-hydroxyphenoxy)-2-(o-carboxymethoxyphenoxy)ethane] dipotassiumcobalt(II), a trinuclear potassium -cobalt- potassium complex, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, (1982), 1239-1245.
44. Saenger, W.; Suh, I. H.; Weber, G.; Structures of polyether complexes. Part XIII; *Israel J. Chem.*, (1979), 18:3-4, 253-258.
45. Dan, L.; Zhimin, L.; Buxing, H.; Guanying, Y., Zhonghua, W.; Yi, L.; Baozhong, D.; Small-angle X-ray scattering study on the conformation of polystyrene in compressed CO₂-tetrahydrofuran mixtures, *Macromolecules*, (2000), 33:21, 7990-7993.
46. Nakamura, Y.; Small-angle X-ray scattering from polystyrene polymacromonomers with relatively short main chains, *J. App. Cryst.*, (2007), 40, 577-580.
47. Glatter, O.; Kratky, O.; *Small Angle X-Ray Scattering*, Academic Press, London, (1982).
48. Osa, M.; Ueda, H.; Yoshizaki, T.; Yamakawa, H.; First cumulant of dynamic structure factor for polymers in solvents; *Polymer Journal*, (2006), 38, 153-158.
49. Svergun, D.; Semenyuk, A.; “GNOM – A program package for small-angle scattering data processing, *J. Appl. Cryst.*, (1991), 24, 537-540.

11 - ANEXOS

TABELA 4.1 – Faixa de espectro de absorções das ligações em moléculas;

Ligação	Tipo de ligação	Tipo específico	Faixa de absorção
C-H	alquil	metil	1380 cm-1 (fraca), 1460 cm-1 (forte) and 2870, 2960 cm-1 (ambas médias a fortes)
		metileno	1470 cm-1 (forte) and 2850, 2925 cm-1 (ambas médias a forte)
		metino	2890 cm-1 (fraca)
	vinil	C=CH ₂	900 cm-1 (forte) and 2975, 3080 cm-1 (média)
		C=CH	3020 cm-1 (média)
		alcenos monossubstituídos	900, 990 cm-1 (ambas fortes)
		alcenos cis-dissubstituídos	670-700 cm-1 (forte)
		alcenos trans-dissubstituídos	965 cm-1 (forte)
		alcenos trissubstituídos	800-840 cm-1 (média a forte)
	aromática	benzeno	3070 cm-1 (fraca)
		benzeno monossubstituído	700-750 cm-1 (forte) and 700±10 cm-1 (forte)
		benzeno orto-dissubstituído	750 cm-1 (forte)
		benzeno meta-dissubstituído	750-800 cm-1 (forte) and 860-900 cm-1 (forte)
		benzeno para-dissubstituído	800-860 cm-1 (forte)
	alcinos		3300 cm-1 (média)
	aldeídos		2720, 2820 cm-1 (média)
	C-C	C-C acíclico	alcenos monossubstituídos
alcenos 1,1-dissubstituídos			1655 cm-1 (média)

		alcenos cis-1,2-dissubstituídos	1660 cm-1 (média)
		alcenos trans-1,2-dissubstituídos	1675 cm-1 (média)
		alcenos tri e tetrasubstituídos	1670 cm-1 (fraca)
	C-C conjugado	dienos	1600, 1650 cm-1 (forte)
		com anéis benzênicos	1625 cm-1 (forte)
		com C=O	1600 cm-1 (forte)
	C=C aromático		1450, 1500, 1580, 1600 cm-1 (fraca a forte) - sempre TODAS as 4!
	C-C triplo	alcinos terminais	2100-2140 cm-1 (fraca)
		alcinos dissubstituídos	2190-2260 cm-1 (muito fraca, às vezes não visível)
	C=O	aldeído/cetona	alifática saturada/cíclica de 6 membros
α,β -insaturada			1685 cm-1 (também para cetonas terminais)
cíclica de 5 membros			1750 cm-1
cíclica de 4 membros			1775 cm-1
aldeídos			1725 cm-1 (influência da conjugação como com cetonas)
ácidos carboxílicos e seus derivados		ácidos carboxílicos saturados	1710 cm-1
		ácidos carboxílicos insaturados e ácidos carboxílicos aromáticos	1680-1690 cm-1
		ésteres e lactonas	1735 cm-1 (influência da conjugação e do tamanho do anel como em cetonas)
		anidridos	1760 and 1820 cm-1
		halogenetos	1800 cm-1
		amidas	1650 cm-1 (associated amides)
		carboxilatos (sais)	1550-1610 cm-1 (também para zwitterions de aminoácidos)

O-H	alcoóis, fenóis		3610-3670 cm ⁻¹ (concentrando as amostras alargase a banda e a move para 3200-3400 cm ⁻¹)
	ácidos carboxílicos		3500-3560 cm ⁻¹ (concentrando as amostras alargase a banda e a move para 3000 cm ⁻¹)
N-H	aminas primárias		duplete entre 3400-3500 cm ⁻¹ e 1560-1640 cm ⁻¹ (forte)
	aminas secundárias		acima de 3000 cm ⁻¹ (fraca a média)
	íons amônio		banda larga com múltiplos picos entre 2400-3200 cm ⁻¹
C-O	alcoóis	primários	1050±10 cm ⁻¹
		secundários	cerca 1100 cm ⁻¹
		terciários	1150-1200 cm ⁻¹
	fenóis		1200 cm ⁻¹
	éteres	alifático	1120 cm ⁻¹
		aromáticos	1220-1260 cm ⁻¹
	ácidos carboxílicos		1250-1300 cm ⁻¹
ésteres		1100-1300 cm ⁻¹ (duas bandas - distinção das cetonas, que não possuem C-O!)	
C-N	aminas alifáticas		1020-1220 cm ⁻¹ (freqüentemente sobreposta)
			1615-1700 cm ⁻¹ (efeitos de conjugação similares a C=O)
	nitrila (ligação C≡N)		2210-2260 cm ⁻¹ (não conjugada 2250 cm ⁻¹ , conjugada 2230 cm ⁻¹)
	isonitrilas (ligação R-N-C)		2165-2110 cm ⁻¹ (2140 - 1990 cm ⁻¹ for R-N=C=S)
C-X (X=F, Cl, Br, I)	fluoroalcanos	ordinária	1000-1100 cm ⁻¹
		trifluormetil	duas fortes, bandas largas entre 1100-1200 cm ⁻¹
	cloroalcanos		540-760 cm ⁻¹ (média to fraca)
	bromoalcanos		abaixo de 600 cm ⁻¹
iodoalcanos		abaixo de 600 cm ⁻¹	
N-O	nitro compostos	alifática	1550 cm ⁻¹ (banda mais forte) and 1380 cm ⁻¹ (banda mais fraca) - SEMPRE AMBAS!
		aromáticos	1520, 1350 cm ⁻¹ (conjugação normalmente reduz o número de onda)