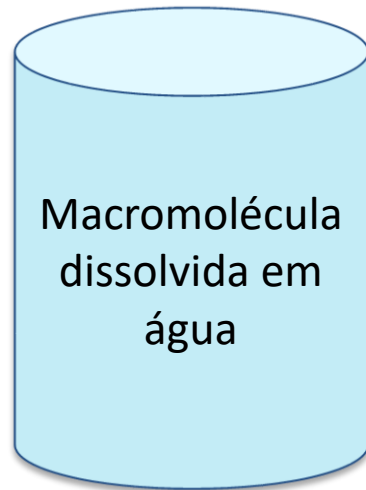


L4

Diagrama de fases ternário

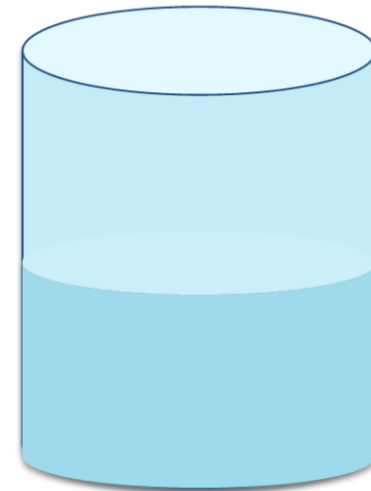
Três componentes : água, citrato e poli(etileno glicol) 400 g/mol  
Observar passagem de sistema homogêneo para turvo  
“cloud-point” (ponto de névoa) ou vice-versa em função da  
variação de composição a T e P constantes

Efeito “salting-out”



Sistema homogêneo  
de dois componentes

Adição de um eletrólito



Sistema heterogêneo  
de duas fases aquosas

# Solubilidade

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Funções de estado}$$

No equilíbrio:  $\Delta G_m < 0$

Fatores que afetam a solubilidade

## 1) Natureza química do polímero e solvente

Parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta$ ), unidade CGS é  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , e SI é  $(\text{J} \cdot \text{m}^3)^{1/2}$ .

$$\delta_i = (\Delta E_i^0 / V_i)^{1/2}$$

$\Delta E_i^0$  = energia de vaporização do solvente puro

$V_i$  = volume molar do solvente

$\delta_2 \rightarrow$  calculado ou determinado pelo grau de intumescimento

$$\delta_2 = (\rho \Sigma E / MM_i)^{1/2}$$

$\rho$  = densidade

$E$  = constante de atração molecular,  $MM$  = massa molar

# Solubilidade estimada pelo Parâmetro de Hildebrand ( $\delta_i$ )

“semelhante dissolve semelhante”

$$\Delta H_m = V_m \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Se  $(\delta_1 - \delta_2) = 0$ , solução atérmica → **Uso industrial**

Solvente	$\delta_i$ (J.m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Polímero	$\delta_2$ (J.m <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
n-hexano	14,8	PE	16,2
Tolueno	18,3	PS	17,6
Acetona	19,9	PMMA	18,6
THF	20,3	PVC	19,4
Metanol	29,7	PET	21,9
Água	47,9	poliacrilonitrila	31,5

**Desvantagem:** não descreve sistemas envolvendo polímeros semi-cristalinos nem a dependência com MM ou T.

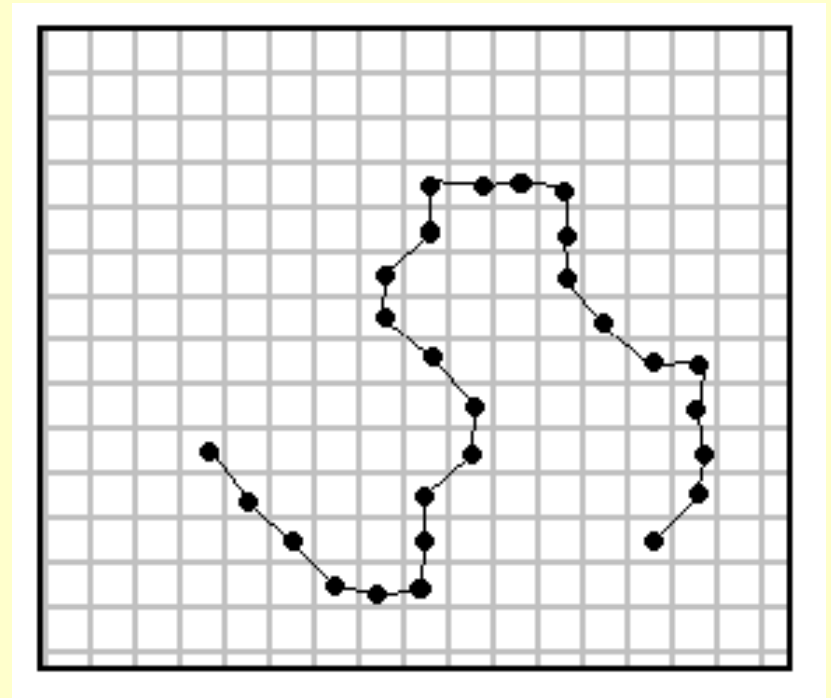
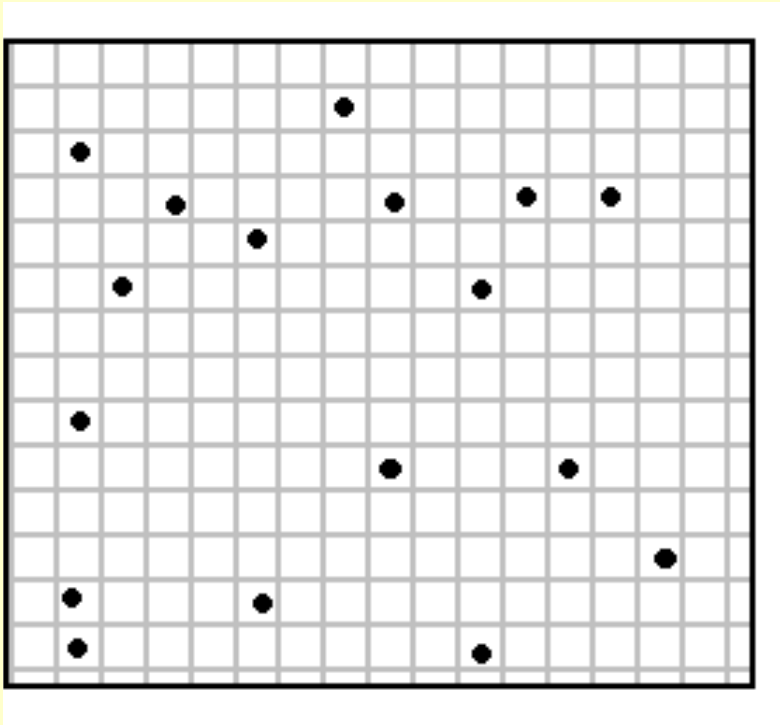
## Teoria de Flory-Huggins

Solubilidade dificultada pela baixa entropia de mistura ( $\Delta S_m$ )

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta S_m = k \left[ N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) + N_2 \ln \left( \frac{N_2}{N} \right) \right] \rightarrow \Delta S_m = k [N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2]$$

$k$  = constante de Boltzman,  $\varphi_i$  = fração volumétrica na matriz,  $N_1$  = número de moléculas do solvente e  $N_2$  = numero de moléculas de polímero



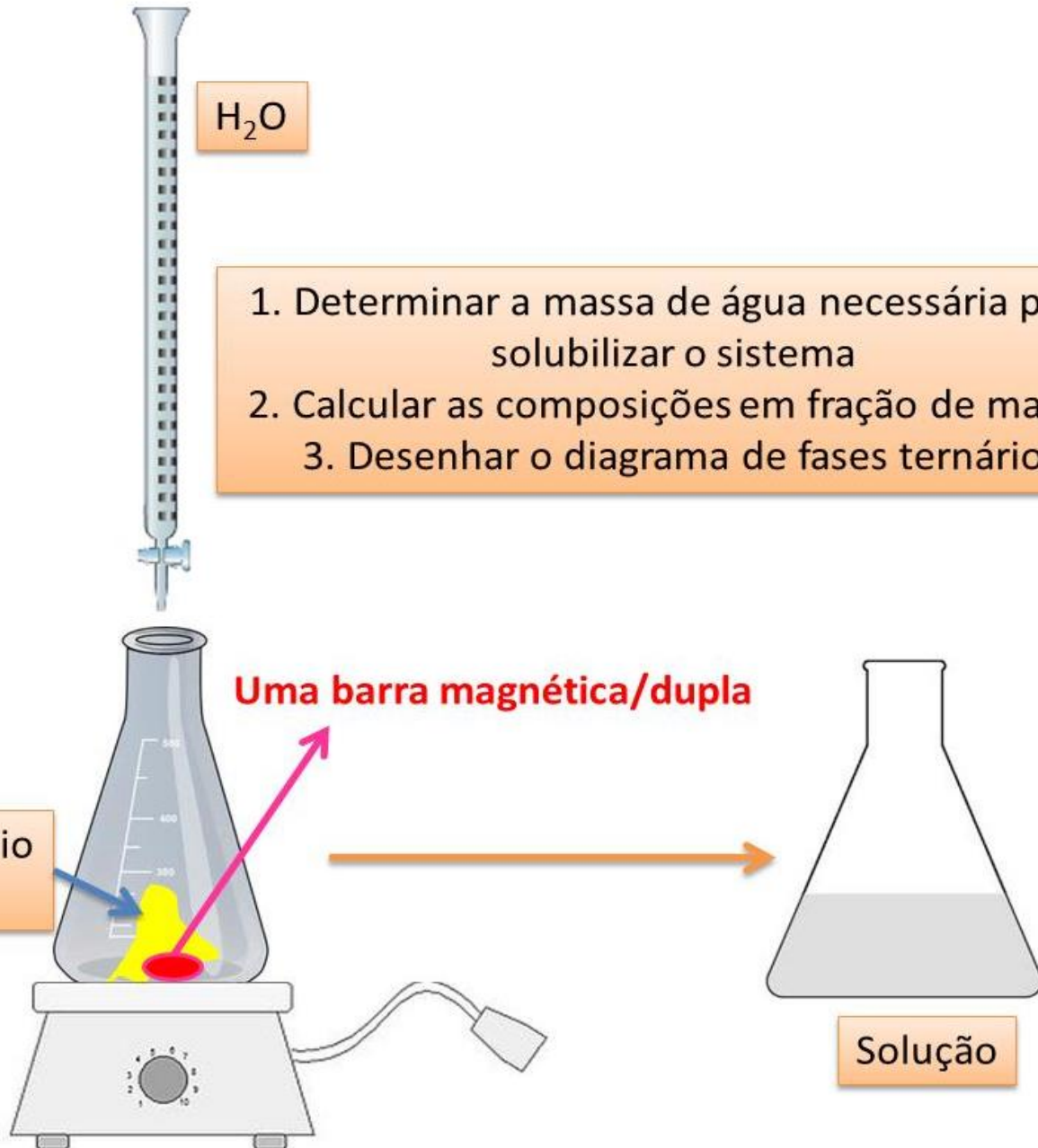
H<sub>2</sub>O

1. Determinar a massa de água necessária para solubilizar o sistema
2. Calcular as composições em fração de massa
3. Desenhar o diagrama de fases ternário

citrato de sódio  
e PEG

Uma barra magnética/dupla

Solução



- 1 ●
- 2 ●
- 3 ●
- 4 ●
- 5 ●
- 6 ●

mistura	$x_{\text{agua}}$	$x_{\text{citrato}}$	$x_{\text{PEG}}$
1	0,2	0,1	0,7
2	0,4	0,15	0,45
3	0,6	0,2	0,2
4	0,55	0,35	0,1
5	0,45	0,5	0,05
6	0,15	0,8	0,05

