

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA - DEQ**

CAIO ELLER PAZZINI

**ESTUDO DE SOLUBILIDADE DO POLIESTIRENO (PS) E DA
POLICAPROLACTONA (PCL) EM DIFERENTES SOLVENTES
ORGÂNICOS**

**NATAL - RN
2015**

CAIO ELLER PAZZINI

**ESTUDO DE SOLUBILIDADE DO POLIESTIRENO (PS) E DA
POLICAPROLACTONA (PCL) EM DIFERENTES SOLVENTES
ORGÂNICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador:

Prof. Dr. Jackson Araujo de Oliveira

Co-orientador:

Msc. André Anderson Costa Pereira

**NATAL - RN
2015**

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus.

Aos meus amados pais Marilene Eller Pazzini e Gilson Pazzini, que com muito apoio e paciência me acompanharam nesta longa jornada acadêmica.

Aos meus irmãos Júlia Pazzini e Igor Artur Eller Pazzini pela amizade.

A todos que de uma forma ou de outra contribuíram para realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Marilene Eller Pazzini e Gilson Pazzini pelo apoio e amor incondicional ao longo de minha longa jornada acadêmica

Aos meus irmãos Júlia Pazzini e Igor Artur Eller Pazzini pelas brigas, discussões e amizade.

Ao Doutorando André Anderson Costa Pereira pela orientação na elaboração deste TCC.

Ao Doutorando Ênio Rafael de Medeiros Santos pelas dicas nos experimentos.

Ao Pós-Doutor Anderson Alles de Jesus pelos conselhos e momentos de descontração durante a realização dos experimentos.

Aos professores do Departamento de Engenharia Química que contribuíram de alguma forma, para o meu crescimento acadêmico.

A todas as demais pessoas não mencionadas, mas que de alguma forma contribuíram para a elaboração deste trabalho.

RESUMO

A solubilização polimérica é uma importante ferramenta utilizada na avaliação das características de um polímero. O presente trabalho teve como objetivo principal analisar o comportamento do poliestireno (PS) de três massas moleculares distintas ($M_w = 192, 280$ e 350 kDa) e da policaprolactona (PCL) de duas massas moleculares numéricas médias diferentes ($M_n = 10$ e 80 kDa) em solução, por meio da técnica da turbidimetria. O estudo teve início com a abordagem dos parâmetros de solubilidade de Hansen. Dentre todos os solventes analisados, foram realizados testes de solubilidade com apenas cinco deles: acetona, acetato de etila, etanol, isopropanol e água, e foi observado se tais solventes se comportavam como descritos na literatura. Após esta avaliação, foi empregado o acetato de etila como solvente do poliestireno e a acetona como solvente da policaprolactona, em experimentos preliminares de precipitação, nos quais foram utilizados etanol, isopropanol e água como anti-solventes. Pela turbidimetria constatou-se que as menores porcentagens em massa de polímero (0,3, 1,0 e 5,0%) foram condizentes com a literatura, enquanto que as amostras contendo 10 e 15% apresentaram comportamento contrário.

PALAVRAS-CHAVE: solubilidade, PS, PCL, poliestireno, policaprolactona, parâmetros, Hansen, anti-solvente.

ABSTRACT

The polymer solubility is an important tool used in evaluating the characteristics of a polymer. This study aimed to analyse the polystyrene behaviour (PS) of three distinct molecular weights ($M_w = 192, 280$ and 350 kDa) and polycaprolactone (PCL) of two different number average molecular weights ($M_n = 10$ and 80 kDa) in solution by means of turbidimetry technique. The study began with the approach of Hansen solubility parameters. Of all the solvents tested, solubility tests were performed with only five of them: acetone, ethyl acetate, ethanol, isopropanol and water, and it was observed if such solvents behaved as described in the literature. After this evaluation, ethyl acetate was used as a solvent for polystyrene and acetone as a solvent for polycaprolactone in preliminary experiments of precipitation in which were used ethanol, isopropanol and water as anti-solvent. For turbidity was found that lower percentages by weight of polymer (0.3, 1.0 and 5.0%) were consistent with the literature, whereas the samples containing 10 and 15 % had opposite behaviour.

KEYWORDS: solubility, PS, PCL, polystyrene, polycaprolactone, parameters, Hansen, antisolvent.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1 POLIESTIRENO (PS)	13
2.1.1 Breve histórico	13
2.1.2 Estrutura e propriedades físico-químicas	13
2.1.3 Aplicações	14
2.2 POLICAPROLACTONA (PCL)	15
2.2.1 Breve histórico	15
2.2.2 Estrutura e propriedades físico-químicas	15
2.2.3 Aplicações	16
2.3 SOLUBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS	16
2.3.1 Fatores que influenciam na solubilidade	17
2.3.1.1 Estrutura, composição e conformação	17
2.3.1.2 Polidispersidade e peso molecular	18
2.3.1.3 Solventes e aditivos	18
2.3.2 Parâmetros de solubilidade	19
2.3.2.1 Parâmetros de solubilidade de Hildebrand	19
2.3.2.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen	19
2.3.2.3 Gráfico de Hansen	20
2.4 PRECIPITAÇÃO DE POLÍMEROS	22
2.4.1 Anti-solvente	22
2.4.2 Turbidimetria	22
3 MATERIAIS E MÉTODOS	23

3.1 ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN PARA DIVERSOS SOLVENTES E PARA O PS E A PCL	23
3.2 TESTE DE SOLUBILIDADE	24
3.3 TESTE INICIAL DE PRECIPITAÇÃO.....	25
3.4 PRECIPITAÇÃO DO POLIESTIRENO EM ETANOL E ISOPROPANOL.....	26
3.4.1 Pesagem do PS	27
3.4.2 Solubilização do poliestireno	27
3.4.3 Precipitação do PS.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS PARÂMETROS DE HANSEN.....	30
4.1.1 PS	30
4.1.2 PCL.....	31
4.2 TESTE DE SOLUBILIDADE.....	33
4.3 TESTE INICIAL DE PRECIPITAÇÃO.....	34
4.4 AVALIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DO POLIESTIRENO EM ETANOL E ISOPROPANOL.....	36
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
ANEXOS	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química do poliestireno	13
Figura 2 - Estrutura química da policaprolactona	15
Figura 3 - Camadas formadas ao longo da dissolução polimérica	17
Figura 4 - Representação dos parâmetros de Hansen na forma de vetores ortogonais	20
Figura 5 - Representação 3D dos parâmetros de solubilidade de Hansen.....	21
Figura 6 - Representação 2D dos parâmetros de solubilidade de Hansen.....	21
Figura 7 - Aparato experimental para o teste de solubilidade	24
Figura 8 - Aspecto translúcido das soluções antes da precipitação do PS	28
Figura 9 - Aspecto leitoso das soluções após a precipitação do PS	29
Figura 10 - Parâmetros de Hansen para diversos solventes e para o poliestireno	31
Figura 11 - Parâmetros de Hansen para diversos solventes e para a policaprolactona (PCL), com dois pesos moleculares médios numéricos distintos.....	32
Figura 12 - Gráfico representativo da % em massa de PS x % em volume de anti-solvente ...	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade dos solventes	23
Tabela 2 - Parâmetros de solubilidade e raios de interação dos polímeros	24
Tabela 3 - Pares polímero/solvente e anti-solventes utilizados na precipitação.....	25
Tabela 4 - Volume de anti-solvente utilizado na precipitação	26
Tabela 5 - Sistemas ternários.....	27
Tabela 6 - Porcentagens em massa de poliestireno utilizado	27
Tabela 7 - Condições para solubilização dos sistemas	28
Tabela 8 - Experimento de solubilidade do PS e PCL em alguns solventes	33
Tabela 9 - Proporções de Anti-Solventes	35
Tabela 10 - Miscibilidade de solventes	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BMA - metacrilato de butila

DMP - ftalato de dimetila

Da - Dalton

E - energia de coesão

E_d - energia de coesão do tipo ponte de hidrogênio

E_h - energia de coesão do tipo ponte de hidrogênio

E_p - energia de coesão do tipo dipolo-dipolo

EMA - metacrilato de etila

HIPS - poliestireno de alto impacto

MIBK - metil-isobutil-cetona

MMA - metacrilato de metila

M_n - massa molecular média numérica

M_w - massa molecular

PCL - policaprolactona

PMMA - poli-(metacrilato de metila)

PS - poliestireno

R - raio de inteiração do polímero

R_A - raio de interação do solvente

SIP - painel de isolamento estrutural

T - temperatura da mistura

T_g - temperatura de transição vítrea

T_m - temperatura de fusão

V - volume do componente da mistura

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔG - variação da Energia Livre de Gibbs

ΔH - variação da entalpia

ΔS - variação da entropia

δ - parâmetro de solubilidade

φ_1 - fração volumétrica do polímero

φ_2 - fração volumétrica do polímero

δ_1 - parâmetro de solubilidade do polímero

δ_2 - parâmetro de solubilidade do solvente

δ_d - parâmetro de solubilidade das forças dispersivas

δ_h - parâmetro de solubilidade das ligações de hidrogênio

δ_p - parâmetro de solubilidade das ligações dipolo-dipolo

$\delta_{d,1}$ - parâmetro de solubilidade das forças dispersivas do solvente

$\delta_{d,2}$ - parâmetro de solubilidade das forças dispersivas do polímero

$\delta_{h,1}$ - parâmetro de solubilidade das ligações de hidrogênio do solvente

$\delta_{h,2}$ - parâmetro de solubilidade das ligações de hidrogênio do polímero

$\delta_{p,1}$ - parâmetro de solubilidade das ligações dipolo-dipolo do solvente

$\delta_{p,2}$ - parâmetro de solubilidade das ligações dipolo-dipolo do polímero

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas, formadas pela união de unidades menores repetidas denominadas de monômeros, através de reações de polimerização. São utilizados em nosso dia-a-dia em larga escala, e das mais diversas formas, sendo amplamente empregados na indústria em geral. Devido sua versatilidade e variedade nas propriedades físicas e químicas, os polímeros são utilizados nas áreas automobilística, médica, de embalagens e de protótipos, na confecção de materiais que promovem conforto, durabilidade, acabamento e economia.

A solubilização polimérica é uma importante área de estudo no tocante ao manuseamento e observação das características de um polímero. Este processo é utilizado na produção e controle da qualidade de tintas e vernizes [1]. Também possui importantes aplicações na manipulação de fármacos, ciência das membranas, reciclagem plástica, e mais recentemente na produção de tecidos humanos [2].

Por estes motivos, o presente trabalho terá como foco principal avaliar o comportamento do PS e PCL em solução. Tais polímeros foram selecionados, devido as grandes diferenças em seus raios de solubilidade, possibilitando com isso, avaliar comparativamente o comportamento dos mesmos ao serem solubilizados por uma série de solventes.

Utilizar-se-á, como base metodológica, a técnica na qual se adiciona um anti-solvente a uma solução homogênea (polímero + solvente), através de agitação, e observar-se-á a mudança de sua coloração. Tal técnica é chamada de turbidimetria, e o ponto em que ocorre alteração na cor da solução, denomina-se Ponto de Névoa [1].

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Tecnologia Supercrítica e Biodiesel do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN. Dito isto, os objetivos principais foram: estabelecer bons solventes para o PS e PCL mediante a construção do gráfico de Hansen; avaliar o comportamento em solução destes polímeros com diferentes massas moleculares; comparar porcentagens de anti-solventes necessários para turvar a solução com aquelas constadas na literatura; e por último, obter um gráfico comparativo das porcentagens em volume de etanol e isopropanol necessárias para precipitação do par acetato de etila/PS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica trata-se de uma abordagem resumida de vários aspectos relativos à solubilização e precipitação de polímeros, que servirão de base para a realização do trabalho experimental.

2.1 POLIESTIRENO (PS)

2.1.1 Breve histórico

Poliestireno, também conhecido como PS, é um polímero aromático sintético formado a partir do monômero estireno [3]. Foi descoberto inicialmente pelo farmacêutico alemão Edward Simon, em 1839. Da destilação da resina storax, proveniente da árvore turca *Liquidambar orientalis*, ele obteve um líquido viscoso, nomeando-o de estírol. Dias depois, ele observou que tal resina tinha se transformado em uma espécie de gelatina espessa, o qual chamou de óxido de estírol.

Após 27 anos da descoberta, Marcelin Berthelot identificou óxido de estírol como produto da polimerização do estírol. Em meados da década de 40, através da tese do químico orgânico Herman Staudinger, percebeu-se que o aquecimento do estírol levava a reações em cadeia, produzindo macromoléculas, formando assim o que hoje se denomina PS [4].

2.1.2 Estrutura e propriedades físico-químicas

O PS é composto estruturalmente por átomos de carbono e hidrogênio apenas, sendo classificado como um hidrocarboneto. Os átomos de carbono são ligados uns aos outros por ligações covalentes e cada átomo intercalado na cadeia está ligado a um grupo fenila, formando uma longa cadeia polimérica, conforme ilustrado na Figura 1 [5].

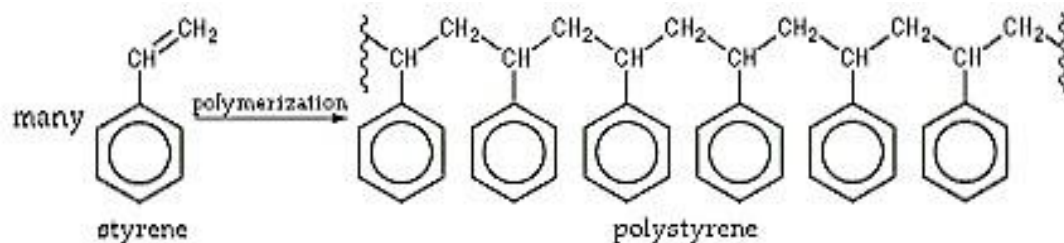


Figura 1 - Estrutura química do poliestireno

É um polímero termoplástico duro, amorfo, transparente e bastante leve, possuindo boas propriedades de isolamento. Além disso, é altamente inflamável e sua temperatura de transição vítrea é de 100°C [6]. Além da forma amorfa, também chamada de PS cristal, o PS pode ser produzido com um maior peso molecular, o PS resistente ao calor. Além disso, pode se incorporar ao polímero uma porcentagem de borracha (polibutadieno) no processo de polimerização através de enxertos durante a reação, o PS de alto impacto (HIPS), conferindo uma maior dureza ao polímero [7]. Existe ainda o poliestireno expandido, conhecido comercialmente como Isopor, que possui maior leveza, dureza e resistência à umidade [8].

Possui baixa resistência mecânica e a solventes orgânicos [6], sendo altamente solúvel em solventes como: acetato de etila, diclorometano, benzeno e tolueno [9]. Por outro lado, é insolúvel em álcoois de baixo peso molecular, como o etanol e o metanol, e hexanos.

2.1.3 Aplicações

O PS possui uma grande aplicação na indústria em geral, sendo amplamente empregado no setor de embalagens para conservação de alimentos e em embalagens descartáveis, além de ser utilizado na confecção de capas para CDs e DVDs, devido à sua alta maleabilidade e rigidez. Resinas deste polímero são utilizadas em praticamente todos os aparelhos domésticos, desde liquidificadores até ar-condicionados, devido à sua transparência, segurança e baixo custo.

Nanofibras de PS de alta capacidade de absorção já são empregadas no tratamento de esgoto [3] e na detecção de materiais radioativos [10]. Em escala nanométrica, é também utilizado como regulador de temperatura [11] e controlador da proliferação de mosquitos, quando utilizado em tanques sépticos domésticos [12].

Este polímero também possui aplicações na área médica, sendo utilizado como bactericida [13, 14] e como importante agente distribuidor de drogas através das células, servindo como ferramenta de diagnóstico e tratamento de doenças em mamíferos. Além disso, é empregado na confecção de artigos descartáveis para laboratório, componentes para cultura de tecidos, frascos, placas de Petri, pipetas e muitos outros dispositivos médicos [15].

Na engenharia civil, é utilizado, em certas porcentagens, na formulação de argamassas de baixa e média densidades, pois melhora o isolamento térmico do concreto formado [16], e é parte fundamental da construção de painéis de isolamento estruturais (SIP), devido suas propriedades de armazenamento de calor [6].

2.2 POLICAPROLACTONA (PCL)

2.2.1 Breve histórico

A policaprolactona, ou simplesmente PCL, é um polímero biodegradável formado a partir da polimerização da ϵ -caprolactona. A história deste polímero data do início da década de 30, onde os primeiros poliésteres sintéticos foram produzidos, sendo a PCL um dos primeiros [17]. Foi sintetizado pelo químico americano Wallace Hume Carothers e sua equipe por meio da abertura do anel da ϵ -caprolactona, utilizando um catalisador na reação de polimerização. Wallace é também o responsável por uma das maiores descobertas de todos os tempos da indústria de polímeros: o nylon [18].

2.2.2 Estrutura e propriedades físico-químicas

A PCL é um polímero alifático da família dos poliésteres, composto por monômeros de hexanoato que são formados em reações de polimerização por meio de aquecimento e da presença de um catalisador, que varia de acordo com a aplicação do polímero e das condições em que ocorre a reação [19]. A Figura 2 abaixo, exemplifica a fórmula estrutural da PCL.

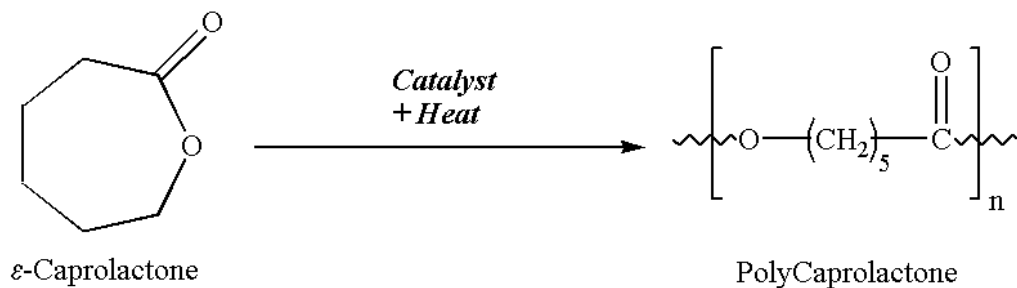


Figura 2 - Estrutura química da policaprolactona

É um polímero semicristalino e hidrofóbico, de baixo ponto de fusão ($T_m = 59\text{-}64^\circ\text{C}$), com alta compatibilidade de mistura, sendo um dos polímeros mais utilizados na indústria biomédica atual. Sua cristalinidade tende a diminuir com o aumento de seu peso molecular [17]. Possui baixa temperatura de transição vítrea ($T_g = -60^\circ\text{C}$), o que confere a policaprolactona uma boa mobilidade molecular [20].

Possui grande poder de solubilidade, tanto em solventes, como em outros polímeros (policloreto de polivinila e acrilonitrilbutadieno estireno), e à temperatura ambiente é solúvel em uma ampla gama de substâncias, como clorofórmio, diclorometano, tetracloreto de

carbono e 2-nitropropano [19], e ainda apresenta reduzida solubilidade em acetato de etila, acetona, 2-butanona e dimetilformamida. É insolúvel nos álcoois isopropanol, 1- butanol e 1-propanol, e em éter de petróleo e dietílico [21].

2.2.3 Aplicações

Devido à suas propriedades mecânicas, alta biodegradabilidade, facilidade de moldagem e de fabricação, o que possibilita a formação de poros de tamanhos específicos para crescimento de tecidos humanos, a PCL é amplamente empregada na biomedicina. Nesta área, ela é utilizada em duas principais aplicações: na administração de fármacos e na engenharia de tecidos [17].

Na administração de fármacos, permite o uso de remédios de longa posologia, pois possui alta biocompatibilidade e pode ser eliminado do organismo integralmente [17]. As moléculas das drogas são incorporadas ao polímero, através de diversas interações com uma espécie de envoltório hidrofílico (coroa) [22].

Na engenharia de tecidos, ela é utilizada na produção de matrizes extracelulares modificadas ou “esqueletos”, devido às suas características reológicas e de bioreabsorção, quesitos primordiais para a confecção de tecidos artificiais. Esses esqueletos são utilizados como substitutos de válvulas artificiais coronárias, pois se moldam a diferentes situações, se moldando e crescendo com o organismo [17].

A PCL também é muito utilizada na fabricação de variados aparatos médicos: na fabricação de suturas, através de uma mistura de PCL e glicolídeo [23], em curativos cutâneos [24], e no preenchimento nas operações odontológicas de obturação de canais radiculares, substituindo a guta-percha [17].

Além da área biomédica, este polímero possui boa empregabilidade no setor de protótipos e moldes em geral, sendo denominado nestes mercados de *Shapelock* ou *Polymorph*. Podem ser exemplificadas como aplicações do *Shapelock* a produção de cabides e de suporte para outras peças, a utilização na confecção de conexões tubulares e alças ergonômicas para ferramentas já existentes.

2.3 SOLUBILIZAÇÃO DE POLÍMEROS

A dissolução de polímeros em solventes é uma importante área de estudo, pois possui várias aplicações na ciência e engenharia dos polímeros, sendo empregada industrialmente na reciclagem dos diversos plásticos, com o intuito de diminuir o desperdício e descarte dos

mesmos no meio ambiente, além de ser amplamente empregada na administração de fármacos, na ciência de membranas e na fabricação de semicondutores.

Durante o contato de um polímero com um solvente termodinamicamente compatível, quatro camadas superficiais podem ser formadas: camada de infiltração, camada do polímero inchado, camada de gel e a camada de líquido. Inicialmente, o solvente irá se infiltrar através do polímero, preenchendo inicialmente os espaços vazios, acarretando em um inchamento do sistema polímero-solvente. Nas camadas iniciais, o polímero apresenta um aspecto vítreo, enquanto que ao passar para a fase gelificada, seguida da líquida, o polímero possui propriedades elásticas [2]. A Figura 3 esquematiza as camadas formadas no processo de solubilização.

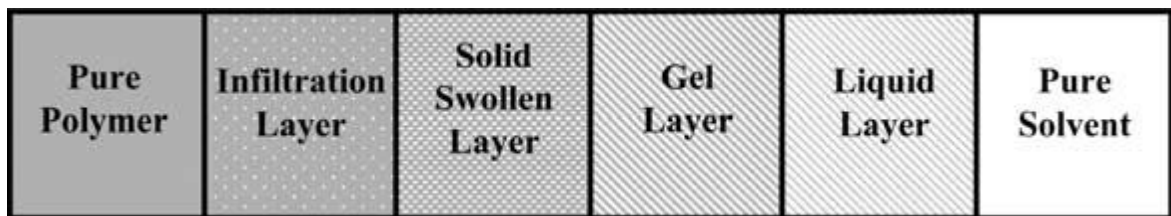


Figura 3 - Camadas formadas ao longo da dissolução polimérica [2]

Quando todas as camadas mencionadas são formadas durante a dissolução, esta se denomina dissolução normal [2]. Contudo, estudos utilizando o poli-(metacrilato de metila) PMMA em uma gama de solventes demonstrou que existe a possibilidade de que em baixas temperaturas, abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, a camada de gel se torna inexistente, surgindo rachaduras na matriz polimérica [25].

2.3.1 Fatores que influenciam na solubilidade

Existem muitos fatores que afetam a solubilidade dos polímeros. Nos próximos parágrafos serão discutidos alguns destes fatores: estrutura, composição e conformação do polímero, peso molecular e polidispersidade e os diferentes solventes e aditivos utilizados.

2.3.1.1 Estrutura, composição e conformação

A solubilidade de um polímero depende de sua estrutura, composição e conformação. Enquanto que a estrutura química de certos polímeros contribui para o mesmo apresentar todas as camadas de superfície já mencionadas, outros possuem uma cadeia, na qual a camada gelificada não está presente. Isso ocorre, pois mesmo se utilizando as mesmas condições experimentais e o mesmo solvente, cada polímero apresenta um comportamento distinto no que se refere à transferência de massa e quantidade de movimento.

A conformação estereoquímica do polímero, também exerce importante papel em quão dissoluto este pode ser. PMMA atático, por exemplo, produz grandes rachaduras em sua estrutura matricial, ao se utilizar metil-isobutil-cetona (MIBK) como solvente, por outro lado sua forma isotática não apresenta. Essa distinção pode ser atribuída às suas diferentes temperaturas de transição vítrea [26]. Foi observado que a forma isotática deste polímero apresenta maiores taxas de solubilização do que suas formas sindio e heterotáticas [27].

Além dos fatores acima citados, a composição química do polímero afeta seu grau de solubilização. PMMA puro dissolve mais lentamente que o copolímero composto do metacrilato de metila (MMA), com metacrilato de etila (EMA) e metacrilato de butila (BMA). Como ocorre na taticidade, esse menor poder de dissolução do PMMA, está relacionado à T_g [28].

2.3.1.2 Polidispersidade e peso molecular

O peso molecular de um polímero é inversamente proporcional á sua dissolução, ou seja, quanto maior a massa molecular, menor e sua capacidade de solubilizar [2]. Isso ocorre devido ao fato de que, com o aumento da massa molecular, a energia de interação de suas cadeias também aumenta, dificultando sua solubilização [29].

Uma maior polidispersidade em um polímero acarreta em um maior poder de solubilização. Em um trabalho, encontrou-se que amostras polidispersas dissolvem duas vezes mais rápido que amostras monodispersas [30]

2.3.1.3 Solventes e aditivos

O tipo de solvente usado para dissolver cada tipo específico de polímero determina o quão dissoluto este pode ser. Solventes que não possuam semelhança química e estrutural com determinado polímero estão inaptos a solubiliza-lo, valendo-se do princípio químico “semelhante dissolve semelhante”.

Para bons solventes, quanto maior forem suas moléculas, menor será a taxa de dissolução, pois suas penetrações no interior da matriz polimérica se tornam limitadas.

A adição de um anti-solvente a um bom solvente pode melhorar a sua capacidade solubilizante. Em um estudo, pares solvente/anti-solvente foram colocados para solubilizar o PMMA, e concluiu-se que a adição de um solvente ruim aumentou a taxa de dissolução dos filmes poliméricos [31].

2.3.2 Parâmetros de solubilidade

Os parâmetros de solubilidade são empregados como ferramentas de previsão da compatibilidade entre polímeros e solventes, ou seja, através destes parâmetros é possível indicar quais solventes possuem potencial para solubilizar certo polímero. Dessa forma, polímeros dissolvem em solventes cujos parâmetros de solubilidade não difiram grandemente de seus próprios [2].

A solubilização de um polímero em um solvente segue a energia livre de mistura, dada pela equação $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, onde a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) deve ser negativa e a variação de entalpia (ΔH) a menor possível para que a dissolução ocorra [1].

2.3.2.1 Parâmetros de solubilidade de Hildebrand

Foi definida em 1916, pelo químico estadunidense Joel Henry Hildebrand, a variação de entalpia como $\Delta H = \varphi_1\varphi_2(\delta_1-\delta_2)^2$, onde δ é o parâmetro de solubilidade em $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, φ corresponde a fração volumétrica, e os índices 1 e 2 indicam, respectivamente, polímero e solvente. Por sua vez, o parâmetro de solubilidade de Hildebrand é definido como a raiz quadrada da densidade da energia coesiva em cal/cm^3 , $\delta = (E/V)^{1/2}$, sendo E a energia coesiva e V o volume do componente da mistura.

De acordo com a equação da entalpia proposta por Hildebrand, para que a variação de entalpia ΔH seja pequena, a diferença entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do solvente, deve ser em módulo, a menor possível, significando semelhança química e estrutural entre ambos, possibilitando, dessa forma, a solubilização [1].

2.3.2.2 Parâmetros de solubilidade de Hansen

Propostos pelo americano Charles Medon Hansen em 1967, os parâmetros de solubilidade de Hansen foram uma alternativa aqueles previstos por Hildebrand, uma vez que estes não levavam em consideração quaisquer tipos de interação molecular, cristalinidade e ligações cruzadas em suas determinações [2].

Em sua tese de doutorado, Hansen incluiu interações moleculares de três tipos em seus parâmetros de solubilidade, relacionando-os a três forças de ligação: forças de dispersão (δ_d), forças de pontes de hidrogênio (δ_h) e forças dipolo-dipolo (δ_p) [32]. As forças dispersivas, também chamadas de não-polares, são criadas devido ao campo eletromagnético formado pelos elétrons que se movimentam ao redor do núcleo dos átomos, atraindo-os entre si, enquanto que nas demais forças estão relacionadas às ligações. Nas forças do tipo dipolo-

dipolo, muito comuns nos polímeros em geral, as interações ocorrem mediante a polarização das ligações, e nas ligações de ponte de hidrogênio, tais polarizações são formadas especificamente por ligações entre hidrogênio e átomos altamente negativos, como flúor, oxigênio e nitrogênio [1].

Pela proposição de Hansen, existem três componentes da energia coesiva, correspondentes a cada uma das interações mencionadas, e, portanto a energia coesiva total engloba as três energias individuais, sendo dada por $E = E_d + E_p + E_h$ [2]. Através de relações chega-se a equação $\delta = \delta_d^2 + \delta_h^2 + \delta_p^2$, onde cada termo representa um vetor ortogonal, no qual seu somatório é dado pelo cálculo da diagonal do paralelepípedo, como ilustrado na Figura 4 [1].

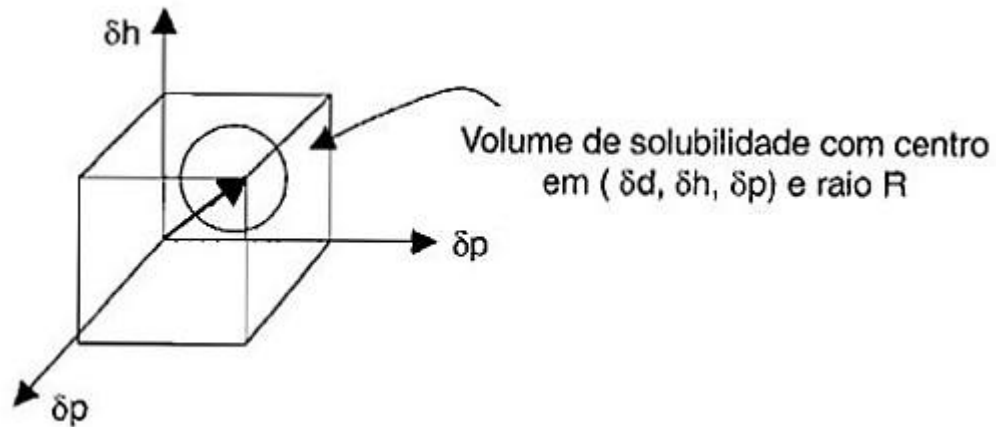


Figura 4 - Representação dos parâmetros de Hansen na forma de vetores ortogonais [1]

2.3.2.3 Gráfico de Hansen

O gráfico de Hansen é uma técnica 3D utilizada na suposição de parâmetros de solubilidade, desenvolvida por ele próprio [33]. Nesta técnica, utiliza-se uma esfera, cujo centro corresponde aos parâmetros δ_d , δ_h e δ_p do polímero no qual se deseja prever a solubilidade. Um exemplo do gráfico de Hansen é mostrado na Figura 5.

O raio R é definido como raio de interação do polímero e delimita a fronteira no qual um solvente é considerado um bom solvente, em outras palavras, um dado solvente necessita que a distância de seu parâmetro de solubilidade R_A , seja menor que o raio R do polímero. O valor de R_A é dado pela fórmula $R_A^2 = 4(\delta_{d,2} - \delta_{d,1}) + (\delta_{p,2} - \delta_{p,1}) + (\delta_{h,2} - \delta_{h,1})$, onde $\delta_{d,2}$, $\delta_{p,2}$ e $\delta_{h,2}$ correspondem aos parâmetros de solubilidade do polímero, $\delta_{d,1}$, $\delta_{p,1}$ e $\delta_{h,1}$ aos parâmetros do solvente, e o fator 4 é adotado por corretamente representar dados experimentais [2].

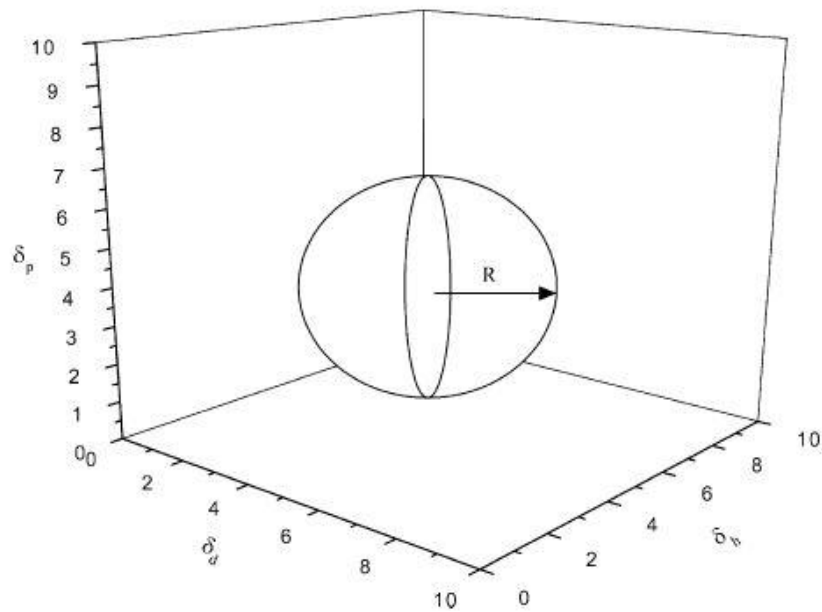


Figura 5 - Representação 3D dos parâmetros de solubilidade de Hansen [2]

O gráfico de Hansen também pode ser representado bidimensionalmente (Figura 6), onde a esfera é transformada em círculo, e apenas dois dos três parâmetros são plotados, geralmente na forma δ_p vs δ_h [1]. Este tipo de gráfico será adotado no presente trabalho.

É importante salientar que este método de determinação dos parâmetros de solubilidade, não é completamente eficaz, uma vez que os solventes podem possuir maiores e menores moléculas, não apresentando uniformidade na solubilização. Por este motivo, é possível que um determinado solvente esteja fora do raio de interação de um polímero, mas que mesmo assim seja capaz de solubilizá-lo [2].

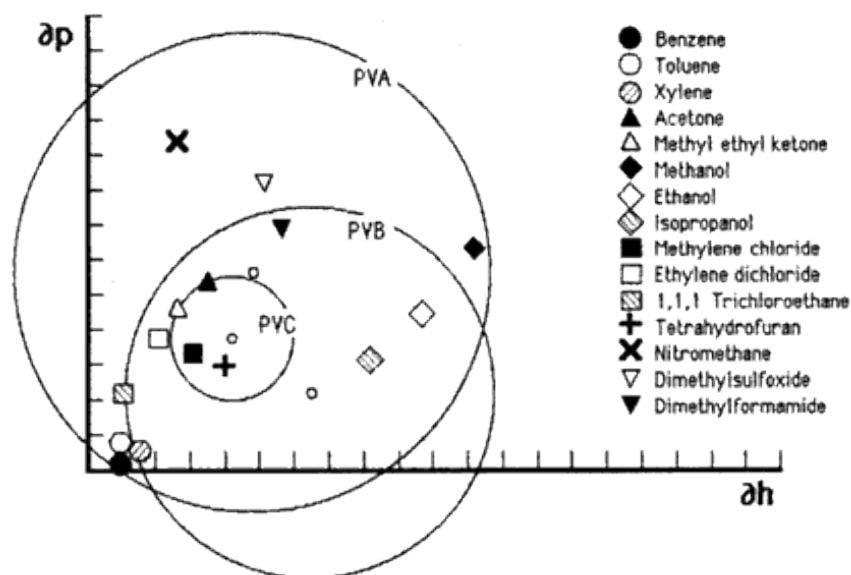


Figura 6 - Representação 2D dos parâmetros de solubilidade de Hansen [34]

2.4 PRECIPITAÇÃO DE POLÍMEROS

Na precipitação polimérica, um polímero em solução é vagarosamente precipitado, por meio da adição de um anti-solvente ou pela diminuição da temperatura, onde as frações de maior peso molecular precipitam primeiro, pois apresentam menor solubilidade, seguidas das de menor peso.

As condições nas quais a precipitação ocorre, dependem além da temperatura e do tipo de anti-solvente empregado, das concentrações fracionais dos precipitantes ao longo do processo, assim como, da presença de frações poliméricas de maiores pesos moleculares já presentes na solução. Além disso, a polidispersidade do polímero influi no modo como o mesmo precipita, de forma que polímeros monodispersos sofrem influência de seu peso molecular e do tipo de solvente, enquanto que os polidispersos são bem mais complexos [35].

2.4.1 Anti-solvente

Utiliza-se como critério de seleção do anti-solvente, sua afinidade com o solvente presente na solução polimérica, de forma que ao entrar em contato com a mesma, ele diminua as forças de ligação polímero-solvente, ao mesmo tempo em que aumente as forças de ligação polímero-polímero, fazendo com que o polímero precipite [1]. Esta precipitação ocorre devido à diminuição do poder de solvatação do solvente com relação ao polímero, ao se adicionar um anti-solvente [36-38].

2.4.2 Turbidimetria

Turbidimetria é uma técnica utilizada na identificação da precipitação de um polímero, que ocorre através da observação da mudança na coloração da solução agitada polímero/solvente devido à redução lenta e gradual da temperatura, indicando a formação de duas fases distintas. Esta mudança de coloração é chamada de ponto de turbidez ou Ponto de Névoa, e também pode ser observada ao se adicionar um anti-solvente na solução. O grau no qual este turvamento acontece, depende principalmente da massa molecular do polímero e de sua fração volumétrica [1].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta etapa do texto será apresentada a metodologia experimental adotada no presente trabalho, assim como os materiais utilizados, sendo dividida em: 3.1 - estudo dos parâmetros de solubilidade de Hansen para diversos solventes e para o PS e a PCL; 3.2 - teste de solubilidade dos polímeros em solventes específicos; 3.3 - teste inicial de precipitação dos polímeros ao se adicionar um anti-solvente; 3.4 - teste de precipitação do PS, utilizando etanol e isopropanol como anti-solventes.

3.1 ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SOLUBILIDADE DE HANSEN PARA DIVERSOS SOLVENTES E PARA O PS E A PCL

Esta primeira etapa correspondeu à parte teórica dos experimentos, onde os parâmetros de solubilidade de Hansen de uma série de solventes foram dispostos em dois gráficos bidimensionais, sendo o eixo x representativo do parâmetro referente às forças de ligação dipolo-dipolo, δ_p , e o eixo y representativo do parâmetro referente às forças, de ligação do tipo ponte de hidrogênio, δ_h . Os parâmetros dos solventes e dos polímeros utilizados na construção dos gráficos estão contidos nas tabelas a seguir:

Tabela 1 - Parâmetros de solubilidade dos solventes [1, 39]

Solvente	$\delta_p(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	Solvente	$\delta_p(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
Acetato de Etila	2,59	3,52	EterEtilico	2,90	4,60
Acetato de Pentila	1,61	3,37	Etileno Glicol	5,40	12,70
Acetona	5,08	3,42	Formamida	12,80	9,30
Acetonitrila	8,80	3,00	Isopropanol	6,10	16,40
Água	15,30	16,70	Metanol	6,00	10,90
Ciclohexanol	2,00	6,60	n-Butanol	2,80	7,70
Dietileno Glicol	7,20	10,00	n-Propanol	3,30	8,50
Dimetilftalato (DMP)	5,28	2,39	Propileno Glicol	4,60	11,40
Etanol	4,30	9,48	Tricloroetano	2,10	1,00

Tabela 2 - Parâmetros de solubilidade e raios de interação dos polímeros [1, 39]

Polímero	$\delta_p(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$\delta_h(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$	$R(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$
PS	3	2	3,5
PCL (10 kDa)	6,1	7,8	7,1
PCL (80 kDa)	6,2	7,7	5,5

Vale salientar que nesta etapa foram avaliados os potenciais solventes e anti-solventes destes polímeros, baseando-se nas respectivas localizações dos seus parâmetros nos gráficos. Para este fim, foi utilizado o software Microsoft Excel 2010.

3.2 TESTE DE SOLUBILIDADE

Foi analisada a solubilidade do PS e da PCL em cinco solventes distintos, escolhidos após a análise dos gráficos de solubilidade, são eles: acetona, acetato de etila, etanol, isopropanol e água. Para a realização deste experimento, utilizou-se PS de três massas moleculares diferentes ($M_w = 192, 280$ e 350 kDa) e PCL de duas massas moléculas moleculares médias distintas ($M_n = 10$ e 80 kDa). O esquema do aparato experimental está representado a seguir:



Figura 7 - Aparato experimental para o teste de solubilidade

Foi colocado uma pequena porção de cada polímero, cerca de 2 grãos ou 0,06 g, em cinco tubos de ensaios e adicionou-se a cada um deles, por meio de uma pipeta, 2 ml dos líquidos: acetona, acetato de etila, etanol, isopropanol e água. Deixou-se a massa polimérica em contato com o solvente por um período de três horas e trinta minutos a uma temperatura ambiente de 25°C. Após decorrido este tempo, foi observado se houve inchamento, dissolução ou se o polímero permaneceu inerte ao solvente, e então se construiu uma tabela com os dados obtidos.

3.3 TESTE INICIAL DE PRECIPITAÇÃO

Tendo como base as etapas anteriores, testes iniciais de precipitação foram realizados para os pares polímero/solvente e seus respectivos anti-solventes Tabela 3. Vale ressaltar que os solventes utilizados nesta etapa foram escolhidos mediante o grau de toxicidade dos mesmos.

Tabela 3 - Pares polímero/solvente e anti-solventes utilizados na precipitação

Polímero	Solvente	Anti-Solvente
PCL (10 kDa)	Acetona	Água
PCL (80 kDa)	Acetona	Água
PCL (10 kDa)	Acetato de Etila	Etanol
PCL (80 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol
PS (192 kDa)	Acetato de Etila	Etanol
PS (280 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol
PS (350 kDa)	Acetato de Etila	Etanol

Inicialmente, uma pequena quantidade de polímero (dois grãos ou 0,06 g) foi colocada em tubos de ensaio, seguida pela adição do solvente, através do uso de uma pipeta. O polímero dissolveu à temperatura de 30°C, até sua completa solubilização.

Após ter solubilizado, foi empregada uma seringa (Figura 8) para titular a solução polimérica. A seringa vazia foi pesada, assim como a seringa contendo o anti-solvente, no início e no término de cada precipitação. A cada gota de anti-solvente inserida no meio, o tubo era levemente agitado, para garantir uma mistura uniforme, evitando erros na leitura.

A determinação do ponto de viragem foi realizada a olho nu, por meio da observação do turvamento (ou embranquecimento) da solução. O peso da seringa foi corrigido, nos testes em que o aspecto leitoso da solução ficou mais evidente.

Tabela 4 - Volume de anti-solvente utilizado na precipitação

Polimero/Solvente	Não-Solvente	Volume de Anti - Solvente (ml)	Volume de Solvente (ml)
PCL (10 kDa)/Acetona	Água	0,6	2,0
PCL (80 kDa)/Acetona	Água	0,4	2,0
PCL (10 kDa)/Acetato de Etila	Etanol	3,1	2,0
PCL (80 kDa)/Acetato de Etila	Isopropanol	2,2	2,0
PS (192kDa)/Acetato de Etila	Etanol	0,8	2,0
PS (280kDa)/Acetato de Etila	Isopropanol	0,5	2,0
PS (350kDa)/Acetato de Etila	Etanol	0,6	2,0

Com os volumes de anti-solventes previamente calculados (Tabela 4), a proporção em volume obtida com os experimentos foi comparada com aquelas constadas na literatura [1], observando-se os erros percentuais inerentes a cada par. Dessa forma, o PS foi selecionado para testes mais específicos de precipitação, baseando-se na quantidade média de anti-solvente necessária para precipitá-lo, sendo utilizado etanol e isopropanol como anti-solventes.

3.4 PRECIPITAÇÃO DO POLIESTIRENO EM ETANOL E ISOPROPANOL

Esta última etapa pode ser dividida em três partes principais: pesagem das massas de PS, solubilização e precipitação do poliestireno. Vale salientar, que para o procedimento experimental, foram utilizados quatro sistemas ternários distintos que estão representados na Tabela 5 a seguir:

Tabela 5 - Sistemas ternários

Sistema	Polímero	Solvente	Anti-Solvente
A	PS (192 kDa)	Acetato de Etila	Etanol
B	PS (350 kDa)	Acetato de Etila	Etanol
C	PS (192 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol
D	PS (350 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol

3.4.1 Pesagem do PS

Para cada sistema foram pesadas diferentes massas de poliestireno, através de uma balança de precisão, posteriormente armazenando-as em frascos de vidro devidamente enumerados. As porcentagens em massa de polímero utilizado em cada um dos sistemas estão dispostas na Tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagens em massa de poliestireno utilizado

Sistema	% em Massa de Poliestireno				
A	0,3	1,0	5,0	10,0	15,0
B	0,3	1,0	5,0	10,0	15,0
C	0,3	1,0	5,0	10,0	15,0
D	0,3	1,0	5,0	10,0	15,0

3.4.2 Solubilização do poliestireno

Após a pesagem do polímero, foi adicionado aos tubos de ensaio um volume de 10 ml de acetato de etila, por meio de uma micropipeta, acompanhado da massa de PS. Em seguida, os tubos de ensaio foram vedados com rolhas, a fim de se evitar a evaporação dos líquidos, e o polímero posto a solubilizar por um período de 20 horas a uma temperatura de 30°C (Tabela 7). Estas características visuais podem ser observadas na Figura 8.

Tabela 7 - Condições para solubilização dos sistemas

Sistema	Temperatura(°C)	Tempo (h)
A	30	20
B	30	20
C	30	20
D	30	20

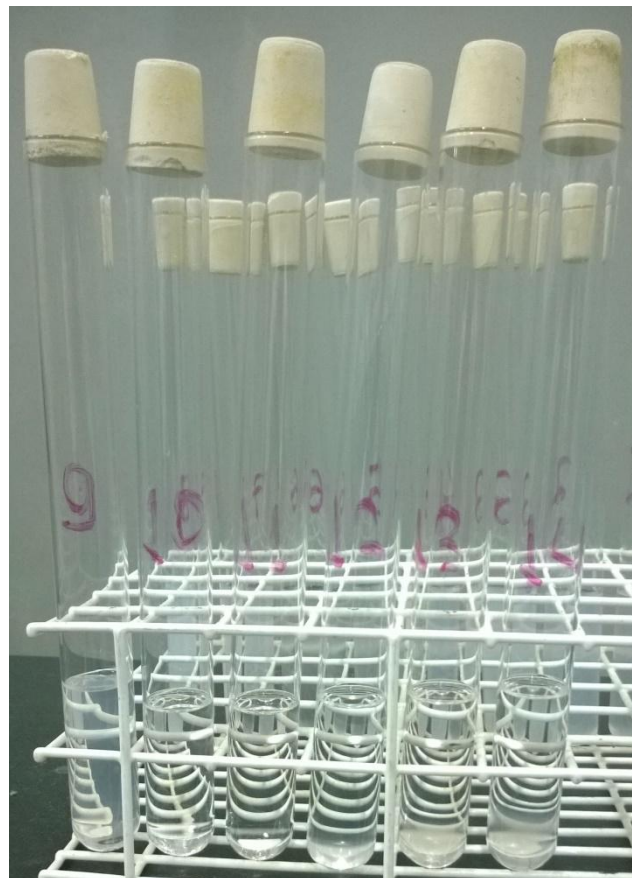


Figura 8 - Aspecto translúcido das soluções antes da precipitação do PS

3.4.3 Precipitação do PS

Esta etapa consistiu em adicionar os anti-solventes nas soluções poliméricas já devidamente solubilizadas. Foi utilizada uma seringa previamente pesada com etanol e isopropanol. Em seguida, as soluções foram tituladas, e a alteração na coloração observadas. A cada gota adicionada, o sistema era agitado manualmente a fim de se garantir uma mistura uniforme. Quando as soluções mudaram de coloração (aspecto leitoso), anotou-se o peso final

da seringa, indicando a quantidade de volume de anti-solvente requerido para precipitar o PS. Após o turvamento inicial de cada amostra, um volume extra de anti-solvente foi colocado para se observar um aumento ou não na intensidade do aspecto leitoso (ofuscamento). Em caso positivo, o peso da seringa era corrigido. O ofuscamento do qual se refere, pode ser visualizado através da Figura 9.

Ao se encontrar os volumes de anti-solventes necessários para precipitar as soluções, um gráfico % em massa de polímero *versus* % em volume de anti-solvente foi plotado, e as curvas geradas pelos quatro sistemas comparadas.

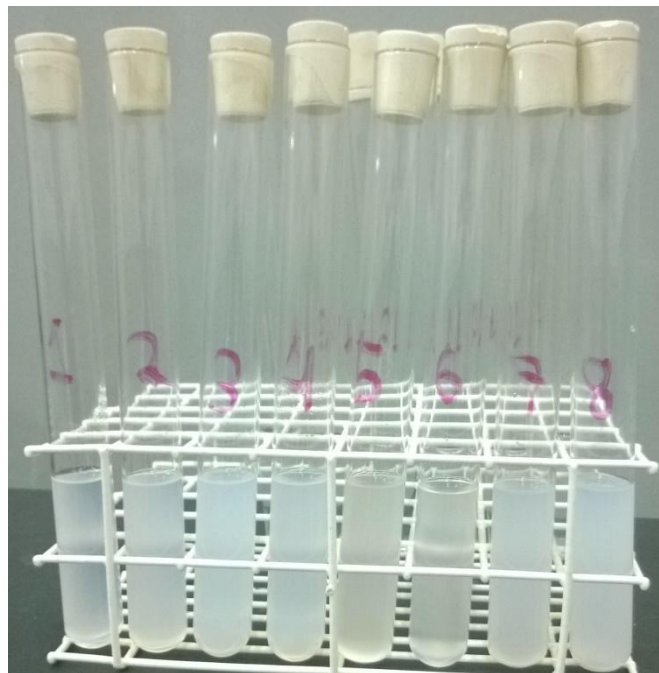


Figura 9 - Aspecto leitoso das soluções após a precipitação do PS

Vale salientar que com exceção das soluções contendo as duas menores porcentagens em massa de PS, 0,3 e 1%, todas as demais apresentaram um depósito de polímero gelificado no fundo dos tubos depois de decorrido o tempo de solubilização, sendo necessária certa agitação para homogeneizá-las. Agitações manuais não foram suficientes para soluções contendo 10 e 15% em massa de polímero, e, portanto um agitador do tipo vortex foi empregado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados, os quais consistem das seguintes etapas: 4.1 - representação gráfica dos parâmetros de solubilidade de Hansen para diferentes solventes e para os polímeros estudados - PS e PCL; 4.2 - teste de solubilidade dos polímeros em solventes específicos; 4.3 - teste inicial de precipitação dos polímeros com anti-solvente seguindo o critério de seleção do pares solvente/não solvente a serem utilizados(proporções); 4.4 - curvas de solubilidade em massa de polímero (%m/m) *versus* volume de anti-solvente (%v/v).

4.1 REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS PARÂMETROS DE HANSEN

Os parâmetros de solubilidade de Hildenbrand, com exceção do isopropanol e da PCL [39], foram retirados do livro *Ciência dos Polímeros* [1], os quais foram representados bidimensionalmente. Os três parâmetros de Hansen são representados por uma esfera, contudo os gráficos plotados apenas levam em consideração as forças de hidrogênio e dipolo-dipolo, pois facilitam a visualização, além de que os valores dos parâmetros referentes às forças de dispersão pouco variam entre os solventes [1]. Os polímeros foram plotados em gráficos distintos para que se pudesse observar de forma plena cada valor de parâmetro sem que houvesse qualquer sobreposição dos raios de interação (R) dos polímeros em questão.

Como o raio de solubilidade para determinado polímero é dependente de sua massa molecular, cada massa distinta possui um raio também distinto. Sendo assim, para um mesmo polímero, quanto maior sua massa molecular, menor será seu raio de interação [40]. Tal fato pode ser constatado ao se observar a Figura 11 referente à PCL. É importante dizer que os parâmetros de solubilidade pouco variam com a temperatura.

4.1.1 PS

Analisando a representação gráfica dos parâmetros de solubilidade dos diferentes solventes e considerando o raio de interação $R = 3,5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ [1] para o PS (Figura 10), é possível constatar que de todos os solventes apresentados, apenas seis deles (éter etílico, acetatos de etila e pentila, acetona, tricloroetano e DMP) solubilizam o poliestireno, pois estão inseridos dentro do raio de interação. Portanto, todos os outros solventes são considerados anti-solventes (solventes pobres) em seu estado puro [1]. Dentre os bons solventes deste

polímero, o que possui o maior poder solubilização é o acetato de etila, já que este está localizado próximo do centro do círculo.

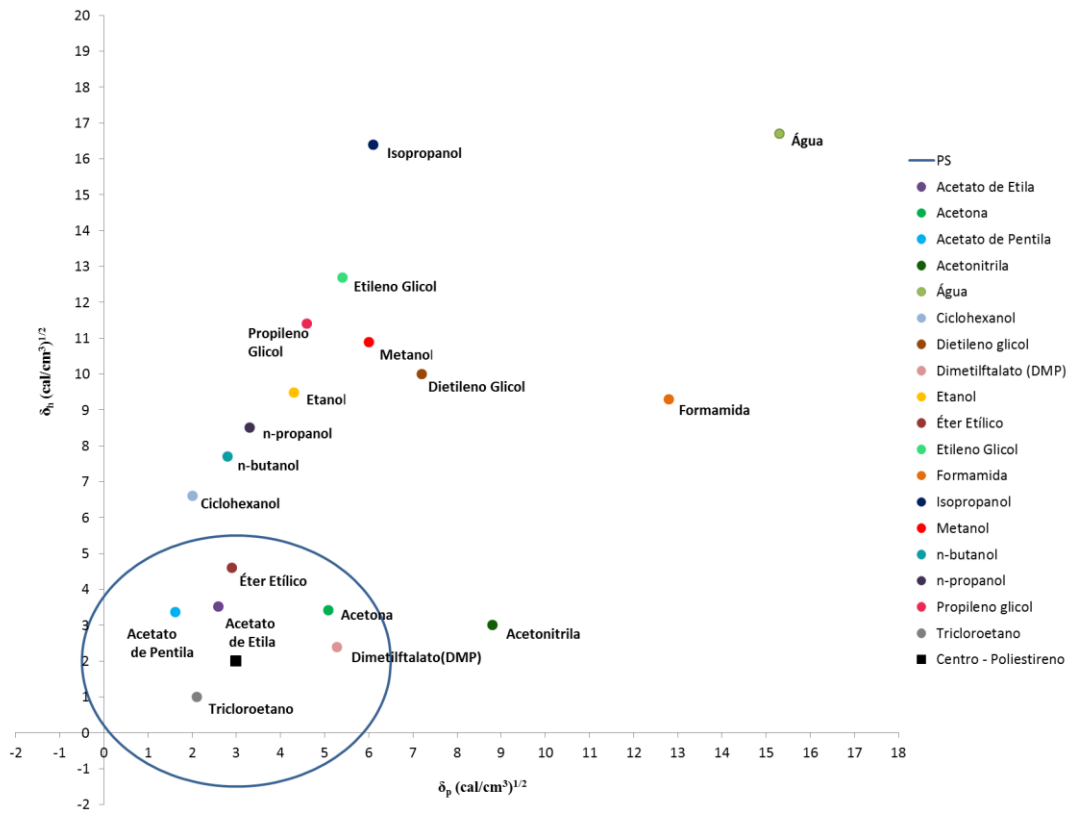


Figura 10 - Parâmetros de Hansen para diversos solventes e para o poliestireno

4.1.2 PCL

No caso da PCL, foram utilizados dois pesos moleculares médios numéricos, 10 e 80 kDa, e por consequência dois raios de interação diferentes, gerando dois círculos conforme a Figura 11.

Dito isto, o PCL - 10 por ter um menor peso molecular, possui um maior raio de interação comparado ao PCL - 80, e, conseqüentemente, possui uma maior quantidade de solventes com potencial poder de solubilização. Observando-se a Figura 8, pode-se dizer que apenas três solventes (isopropanol, tricloroetano e água) são anti-solventes, e dentre os bons solventes, o etanol seria o melhor.

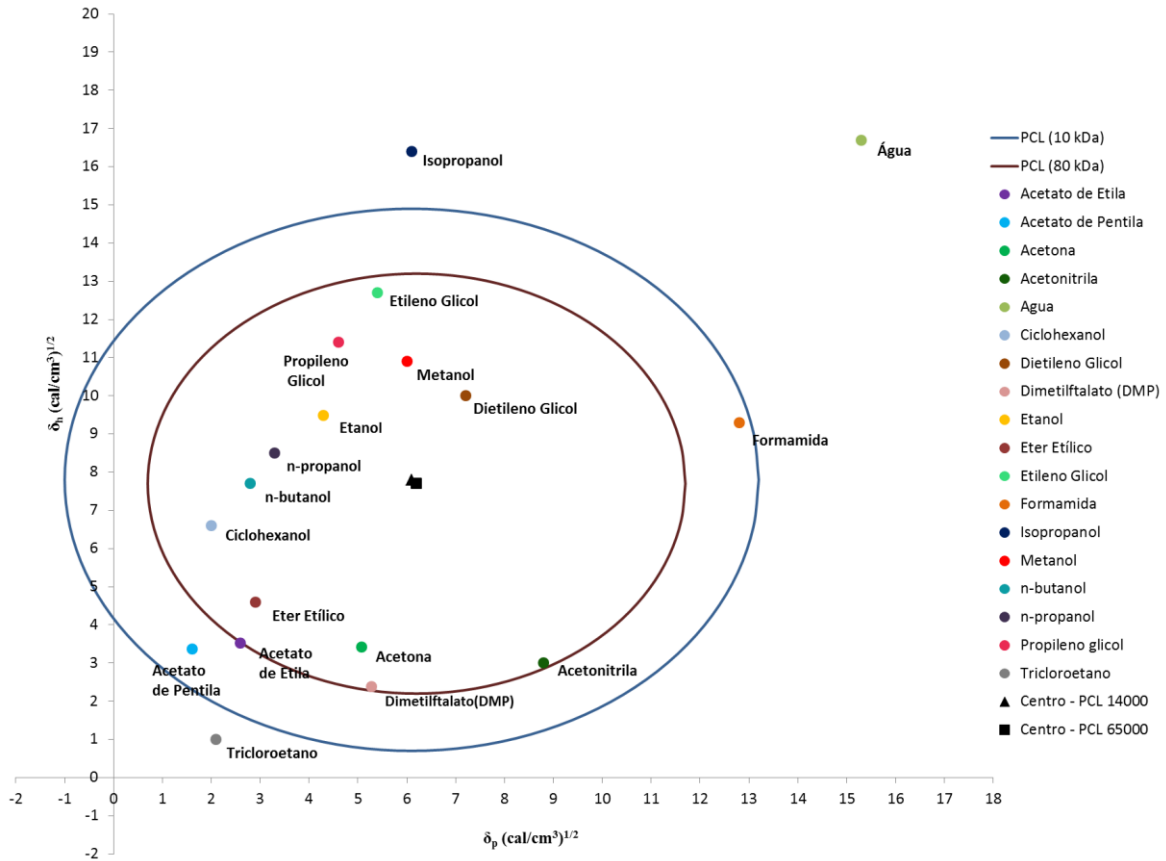


Figura 11 - Parâmetros de Hansen para diversos solventes e para a policaprolactona (PCL), com dois pesos moleculares médios numéricos distintos

Com relação à PCL - 80, a quantidade de solventes que não solubilizam o polímero é maior. Além dos já mencionados para a PCL - 10, formamida e acetato de pentila são anti-solventes (solventes pobres). Outros três solventes estão no limiar: acetato de etila, DMP e acetonitrila. Dentre os bons solventes, o que possui o maior poder de solubilização é o etanol, já que ambos os polímeros possuem valores de parâmetros de solubilidade praticamente idênticos, e, portanto, centros de círculos praticamente iguais.

Comparando-se os dois polímeros, PS e PCL, com os solventes utilizados, é possível concluir que a PCL pode ser solubilizada por uma gama muito maior de solventes do que o PS, porque possui um raio de interação que chega a ser duas vezes maior, de $R = 7,1(\text{cal/cm}^3)^{1/2}$ [1].

Vale salientar que, apesar de utilizar mais de uma massa molecular nos experimentos de precipitação do PS, valores de parâmetros de solubilidade para massas moleculares distintas não foram encontrados na literatura.

4.2 TESTE DE SOLUBILIDADE

Para o teste de solubilidade, os cinco solventes analisados foram os seguintes: acetona, acetato de etila, etanol, isopropanol e água. Tais solventes foram utilizados tendo como critério de seleção, os parâmetros de solubilidade de Hansen, assim como o grau de toxicidade. Os resultados obtidos nesses experimentos estão contidos na Tabela 8 a seguir.

Tabela 8 - Experimento de solubilidade do PS e PCL em alguns solventes

Solvente (Tempo de Experimento = 3h30min), T = 25°C					
Polímero	Acetona	Acetato de Etila	Etanol	Isopropanol	Água
PCL (10 kDa)	Solubilizou	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte
PCL (80 kDa)	Solubilizou	Solubilizou	Inchou ↓	Inerte	Inerte
PS (192 kDa)	Inchou ↑	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte
PS (280 kDa)	Inchou ↑	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte
PS (350 kDa)	Inchou ↑	Solubilizou	Inerte	Inerte	Inerte

↑ - muito

↓ - pouco

Comparando os gráficos (Figura 10 e Figura 11) com os resultados obtidos na Tabela 8, a inércia da água e do isopropanol no tocante à solubilização dos polímeros já era esperada, uma vez que ambos solventes estão fora dos círculos de solubilização, tanto do poliestireno, quanto da policaprolactona.

O acetato de etila solubilizou todas as diferentes massas moleculares do PS avaliadas, pois seus parâmetros de solubilidade se encontram bem próximos a aqueles encontrados para esse polímero (Figura 10). Embora, o acetato tenha também solubilizado completamente as massas da PCL (Tabela 8), pois seus parâmetros se encontram no interior de ambos os círculos do polímero, em outro trabalho [41] encontrou-se que para soluções de PCL de massas moleculares semelhantes às analisadas neste trabalho, o acetato era parcialmente solúvel e insolúvel, em relação a PCL - 10 e PCL - 65, respectivamente. Possivelmente essa diferença aconteceu, pois as concentrações poliméricas adotadas no trabalho da literatura foram superiores (0,5g/5ml e 1,5g/5ml), enquanto que no presente trabalho foi utilizado uma concentração de aproximadamente 0,06g/2ml.

Como previsto pela teoria de Hansen [32], o etanol manteve-se inerte ao ser colocado em contato com o poliestireno, pois seus parâmetros de solubilidade estão localizados além do círculo de solubilização do polímero (Figura 10). Da mesma forma, a acetona solubilizou as diferentes massas de policaprolactona, tendo em vista que parâmetros de Hansen estão no interior de seus respectivos círculos (Figura 11).

Para o par acetona/PS não ocorreu uma solubilização total, pois apesar de estar dentro do círculo de solubilidade do poliestireno, o ponto correspondente aos parâmetros da acetona está relativamente distante do centro do círculo do PS (Figura 10). Isso pode ser explicado pelo tempo em que as soluções foram deixadas para solubilizar. Provavelmente, com um maior tempo de solubilização ou uma maior temperatura, a solução se tornaria totalmente solubilizada.

Com relação ao par etanol/PCL, a PCL - 10 manteve-se inerte ao etanol, enquanto que a PCL - 80 inchou levemente, apesar de, pela teoria [32], este ser o melhor solvente para o PCL. É importante salientar que apesar de ser amplamente utilizado para predizer se determinado polímero é ou não solúvel em certo solvente, os parâmetros de Hansen não podem por si só dizer a tendência de comportamento de um polímero em um solvente, já que tais parâmetros representam apenas as densidades de energia totais que resultam da soma das três ligações contribuidoras individuais: ligações dipolo-dipolo, não-polares e de hidrogênio [42].

4.3 TESTE INICIAL DE PRECIPITAÇÃO

Os resultados das proporções de anti-solventes obtidas nos testes iniciais de precipitação estão dispostos na Tabela 9.

Analisando-se a Tabela 9, observa-se que a menor quantidade de anti-solvente necessária para se turvar o par PCL - 80/acetona é de 18% em volume. O mesmo anti-solvente foi utilizado para precipitar o PCL - 10, cuja quantidade em porcentagem foi de 24,2%. Como já era esperado, a policaprolactona de maior M_n , PCL - 80, necessitou de menos anti-solvente para precipitar.

Etanol e isopropanol foram utilizados na precipitação dos dois diferentes pesos moleculares da PCL, PCL - 10 e PCL - 80, respectivamente, tendo como solvente o acetato de etila. No primeiro, foi encontrada a maior a proporção dos pares analisados (61,0%), enquanto que no segundo encontrou-se a proporção de 52,1 %, sendo este o segundo maior valor observado.

Tabela 9 - Proporções de Anti-Solventes

Polímero	Solvente	Não-Solvente	Proporção de Não-Solvente (%)	Proporção de Não-Solvente (%)*	Erro (%)**
PCL (10 kDa)	Acetona	Água	24,2	35,0	30,7
PCL (80 kDa)	Acetona	Água	18,0	44,3	59,3
PCL (10 kDa)	Acetato de Etila	Etanol	61,0	***	***
PCL (80 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol	52,1	34,3	51,5
PS (192 kDa)	Acetato de Etila	Etanol	29,5	33,3	11,4
PS (280 kDa)	Acetato de Etila	Isopropanol	18,6	15,4	21,0
PS (350 kDa)	Acetato de Etila	Etanol	23,3	33,3	30,0

* Dados da literatura[1].

** Valor percentual da razão entre as proporções de não solvente encontradas nos experimentos e as proporções de não-solventes da literatura.

*** Não se considerou tal solvente como anti-solvente, pois o mesmo encontra-se no interior do círculo de solubilidade do polímero em questão.

A alta quantidade de anti-solvente encontrada para a PCL - 10 ocorreu, devido ao fato de que tanto o acetato de etila (solvente) quanto o etanol (anti-solvente) são bons solventes deste polímero, uma vez que seus parâmetros de solubilidade estão localizados no interior do círculo (Figura 11). É possível que, ao se adicionar etanol à solução contendo a PCL, parte do volume titulado foi utilizado para solubilizar ainda mais o polímero.

Das soluções com poliestireno, a menor proporção encontrada foi aquela para o PS - 280, na qual foi utilizado o isopropanol como anti-solvente (18,6 %), enquanto que nas demais, utilizou-se o etanol, observando-se proporções de 29,5 e 23,3%, para o PS - 192 e o PS - 350, respectivamente. Este resultado já era esperado, uma vez que o isopropanol possui um índice de miscibilidade mais próximo do acetato de etila (ver Tabela 10 em ANEXOS). Essa maior afinidade leva a uma maior redução do poder de solvatação do acetato de etila

junto ao poliestireno, fazendo com que o isopropanol promova a precipitação do polímero utilizando um menor volume [36-38].

No geral, os erros percentuais se mantiveram em um patamar aceitável para a maior parte dos pares analisados, variando de 11,4 %, para o par etanol/PS - 192 a 30,7 %, para o par água/PCL - 10, enquanto que altos erros foram obtidos apenas nos pares água/PCL - 80 e isopropanol/PCL - 80, de valores 59,3 e 51,5%, respectivamente. É importante dizer que as proporções encontradas na literatura foram calculadas, tendo como base os pontos referentes aos parâmetros de solubilidade de cada solvente e polímero, utilizando como ferramenta de cálculo, a regra da alavanca.

4.4 AVALIAÇÃO DA PRECIPITAÇÃO DO POLIESTIRENO EM ETANOL E ISOPROPANOL

Testes específicos de precipitação polimérica foram realizados com o poliestireno de duas massas moleculares distintas (192 e 350 kDa), solubilizados em acetato de etila, e utilizando como anti-solventes o etanol e o isopropanol (Figura 12).

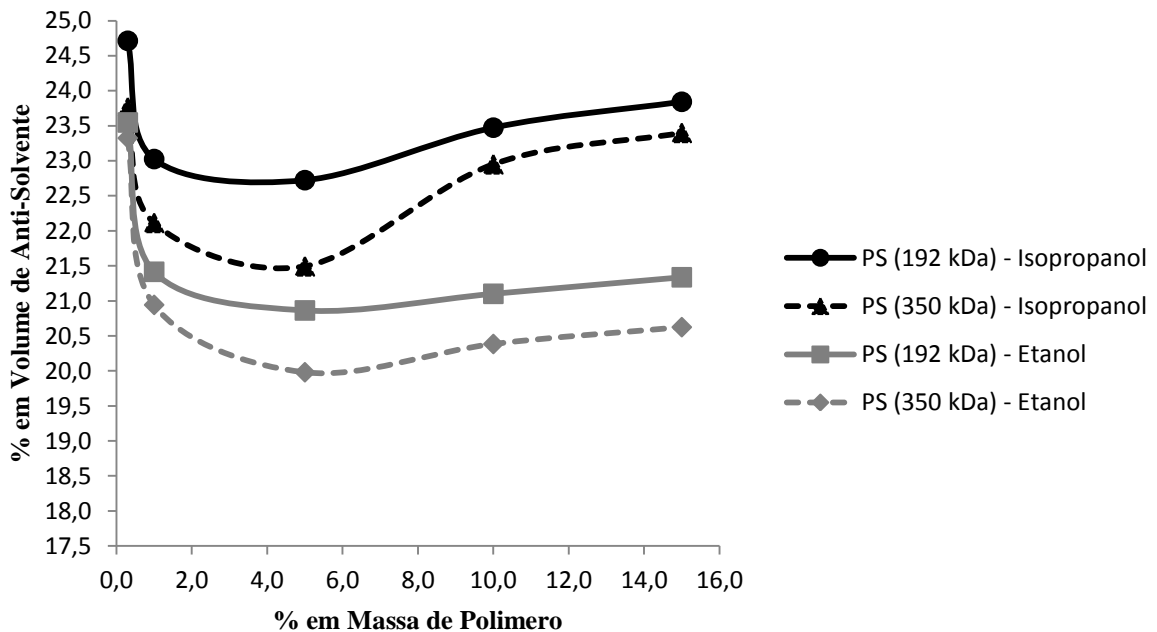


Figura 12 - Gráfico representativo da % em massa de PS x % em volume de anti-solvente

É possível concluir que para as duas massas moleculares de poliestireno (PS - 192 e PS - 350), o etanol necessitou de um menor volume para provocar o turvamento da solução polimérica. Isto ocorreu para todas as diferentes porcentagens em massa do PS, o que está de

acordo com a teoria (Figura 10), uma vez que o etanol se encontra a uma distância menor do raio de interação do polímero.

É possível inferir também que das amostras nas quais foram utilizados os mesmos anti-solventes, aquelas contendo o PS de maior massa molecular (350 kDa), necessitaram de um menor volume para precipitar. Esse comportamento condiz com a teoria, que diz que polímeros de maior massa molar precipitam primeiro em uma solução, enquanto que os de menor massa precipitam depois, pela adição de anti-solvente ou abaixamento da temperatura [1].

Vale salientar que em todos os experimentos, ocorreu um decréscimo na quantidade de volume de anti-solvente necessária para poder precipitar os três pontos iniciais do gráfico.

Pela teoria, ao se adicionar uma maior quantidade de polímero em uma solução, mantendo-se o mesmo volume de solvente, um menor volume de anti-solvente foi necessário para provocar o turvamento inicial da solução polimérica. Tal comportamento não foi observado nos testes realizados no presente trabalho. Uma possível explicação reside no fato de que para as proporções de 10 e 15% em massa de poliestireno, necessitou-se da utilização de um agitador vortex, pois parte do polímero de aspecto gelificado ficou depositado no fundo dos tubos de ensaio, mesmo após o tempo de solubilização (20 horas) e da agitação manual. Provavelmente, a exposição das amostras a tal vigorosa agitação permitiu uma maior solubilização do poliestireno no acetato, aumentando as forças polímero-solvente, e por este motivo, um maior volume do mesmo foi titulado para promover o turvamento da solução.

É importante destacar que proporções em massa de poliestireno maiores que estas analisadas no presente trabalho, também foram testadas, a saber, 20, 25 e 30%. Em todas estas, devido à alta gelificação do polímero e conseqüente incrustação no fundo do tubo de ensaio, não foi possível homogeneizar a solução, mesmo com a utilização do agitador vortex. Pode-se concluir com isso que para as condições nas quais foram testadas tais amostras, a máxima proporção em massa de polímero que se pode utilizar, a fim de tornar possível a solubilização e posterior precipitação do mesmo, é de 15%.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho teve como objetivo principal, avaliar o comportamento do PS de três massas moleculares diferentes ($M_w = 192, 280$ e 350 kDa) e PCL de duas massas moléculas moleculares médias distintas ($M_n = 10$ e 80 kDa) em diversos solventes orgânicos. Tais solventes foram selecionados a partir de seus parâmetros de Hansene do grau de toxicidade. Dessa forma cinco solventes foram selecionados: acetona, acetato de etila, etanol, isopropanol e água, e mediante testes de solubilidade foi observado que os melhores solventes para o PS e a PCL foram, respectivamente, o acetato de etila e a acetona.

Nos testes de precipitação do PS e da PCL, a menor proporção em volume de anti-solvente encontrada foi de 18 % para a PCL, utilizando a água como anti-solvente, e de 18,6 % para o PS, utilizando como anti-solvente o isopropanol. Como já era esperado, de uma forma geral, para um mesmo polímero, foi necessária uma quantidade de não-solvente cada vez menor à medida que se aumentou a massa molecular do polímero.

Para os testes específicos de precipitação do PS, os resultados demonstraram que parte dos experimentos é condizente com a teoria, já que o acréscimo de polímero na solução culminou em uma diminuição na quantidade de anti-solvente requerido para precipitar o polímero. Já a outra parte dos experimentos, no qual foram precipitadas soluções contendo as maiores proporções em massa de poliestireno (10 e 15 %), houve um aumento do volume de anti-solvente utilizado, possivelmente devido à necessidade de utilização de um agitador vortex que contribuiu para uma maior solubilização.

A fim de impedir os problemas mencionados acima, em trabalhos futuros podem-se utilizar maiores temperaturas, possibilitando uma mais rápida solubilização do polímero, evitando, dessa maneira, que haja a formação de incrustações no fundo do tubo, e por consequência, a necessidade do uso de agitadores automáticos. Outra medida que poderia ser adotada, a fim de se contornar tal problema seria a substituição dos tubos de ensaio usados no teste por outros de maior calibre, aumentando com isso a área de agitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CANEVAROLO Jr, S.V., *Ciência dos Polímeros*. Segunda ed. 2006: Artliber.
2. MILLER-CHOU, B.A. e J.L. KOENING, *A review of polymer dissolution*. Progress in Polymer Science, 2003. 28(8): p. 1223-1270.
3. LI, H.M., et al., *Ultrafine polystyrene nanofibers and its application in nanofibrous membranes*. Chemical Engineering Journal, 2015. 264: p. 329-335.
4. PLASTICS EUROPE. *Polystyrene (PS)*. 2015 [referenciado em 20 de Outubro de 2015]; Disponível em: <http://www.plasticseurope.org/what-is-plastic/types-of-plastics-11148/polystyrene.aspx>.
5. PSPC - POLYSTYRENE PACKAGING COUNCIL. *Polystyrene Properties*. 2015 referenciado em 20 de Outubro de 2015]; Disponível em: <http://www.polystyrenepackaging.co.za/et22-polystyrene-properties.htm>.
6. GREELEY, T.R., *A review of expanded polystyrene (EPS) properties, performance and new applications*. 1997. Medium: X; Size: pp. 224-242.
7. VILAPLANA, F., A. Ribes-Greus, e S. Karlsson, *Chromatographic pattern in recycled high-impact polystyrene (HIPS) – Occurrence of low molecular weight compounds during the life cycle*. Polymer Degradation and Stability, 2010. 95(2): p. 172-186.
8. CHEN, W., et al., *Static and dynamic mechanical properties of expanded polystyrene*. Materials & Design, 2015. 69: p. 170-180.
9. KARADUMAN, A., et al., *Thermal degradation of polystyrene wastes in various solvents*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002. 62(2): p. 273-280.
10. SANTIAGO, L.M., et al., *Polystyrene based sub-micron scintillating particles produced by supercritical anti-solvent precipitation*. The Journal of Supercritical Fluids, 2015. 103: p. 18-27.
11. SAN, A., et al., *Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014. 126: p. 42-50.

12. CHANG, M.S., S. LIAN, e N. JUTE, *A small scale field trial with expanded polystyrene beads for mosquito control in septic tanks*. Transactions of the Royal Society of Tropical Medicine and Hygiene, 1995. 89(2): p. 140-141.
13. CAI, Q., et al., *Tailored synthesis of amine N-halamine copolymerized polystyrene with capability of killing bacteria*. Journal of Colloid and Interface Science, 2015. 444: p. 1-9.
14. DONG, A., et al., *N-halamine-decorated polystyrene nanoparticles based on 5-allylbarbituric acid: From controllable fabrication to bactericidal evaluation*. Journal of Colloid and Interface Science, 2014. 413: p. 92-99.
15. McKEEN, L.W., *3 - Plastics Used in Medical Devices*, in *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*, K.M. Ebnesajjad, Editor. 2014, William Andrew Publishing: Oxford. p. 21-53.
16. WANG, R. e C. MEYER, *Performance of cement mortar made with recycled high impact polystyrene*. Cement and Concrete Composites, 2012. 34(9): p. 975-981.
17. WOODRUFF, M.A. e D.W. Hutmacher, *The return of a forgotten polymer—Polycaprolactone in the 21st century*. Progress in Polymer Science, 2010. 35(10): p. 1217-1256.
18. CAROTHERS, W.H. e J.W. HILL, *Studies of Polymerization and Ring Formation. XIII. Polyamides and Mixed Polyester—Polyamides*. Journal of the American Chemical Society, 1932. 54(4): p. 1566-1569.
19. LABET, M. e W. THIELEMANS, *Synthesis of polycaprolactone: a review*. Chemical Society Reviews, 2009. 38(12): p. 3484-3504.
20. ALBINI, L.T., *Solubilidade do biopolímero PCL em solventes para aplicação no processo de microencapsulação*, em *Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos – PPGEAL2012*, UFPR: Setor de Tecnologia. p. 88.
21. COULEMBIER, O., et al., *From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(β -malic acid) derivatives*. Progress in Polymer Science, 2006. 31(8): p. 723-747.
22. GAUCHER, G., et al., *Block copolymer micelles: preparation, characterization and application in drug delivery*. Journal of Controlled Release, 2005. 109(1–3): p. 169-188.

23. MIDDLETON, J.C. e A.J. TIPTON, *Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices*. *Biomaterials*, 2000. 21(23): p. 2335-2346.
24. NG, K.W., et al., *In vivo evaluation of an ultra-thin polycaprolactone film as a wound dressing*. *J Biomater Sci Polym Ed*, 2007. 18(7): p. 925-38.
25. ASMUSSEN, R.a.R., G., in *Diplomarbeit FU, Berlin*1965.
26. OUANO, A.C. e J.A. CAROTHERS, *Dissolution dynamics of some polymers: Solvent-polymer boundaries*. *Polymer Engineering & Science*, 1980. 20(2): p. 160-166.
27. GIPSTEIN, E., et al., *Parameters, affecting the sensitivity of poly(methyl methacrylate) as a positive lithographic resist*. *Polymer Engineering & Science*, 1977. 17(6): p. 396-401.
28. GROELE, R.J., F. Rodriguez, e C.U.I.S.O.C. ENGINEERING., *Dissolution Rates of Polymers and Copolymers Based on Methyl, Ethyl, and Butyl Methacrylate*. 1988: Defense Technical Information Center.
29. WYPYCH, G., *Handbook of Solvents*. 2001: ChemTec.
30. MANJKOW, J., et al., *Influence of Processing and Molecular Parameters on the Dissolution Rate of Poly-(Methyl Methacrylate) Thin Films*. *Journal of The Electrochemical Society*, 1987. 134(8): p. 2003-2007.
31. COOPER, W.J., P.D. Krasicky, e F. Rodriguez, *Dissolution rates of poly(methyl methacrylate) films in mixed solvents*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1986. 31(1): p. 65-73.
32. HANSEN, C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*. 2002: CRC Press.
33. HANSEN, C.M., in *14th International Conference on Coating Community and Care*1994: Copenhagen.
34. BURKHE, J., *Solubility Parameters: Theory and Application*, in *AIC Book and Paper Group Annual*, C. Jensen, Editor. 1984: The Oakland Museum of California. p. 13-58.
35. CORNET, C.F., *Turbidimetry as a tool for the characterization of molecular-weight distributions*. *Polymer*, 1968. 9: p. 7-14.

36. YEO, S. e E. KIRAN, *Formation of polymer particles with supercritical fluids: A review*. The Journal of Supercritical Fluids, 2005. 34(3): p. 287-308.
37. JUNG, J. e M. PERRUT, *Particle design using supercritical fluids: Literature and patent survey*. The Journal of Supercritical Fluids, 2001. 20(3): p. 179-219.
38. TAI, C.Y. e C. CHENG, *Supersaturation and crystal growth in gas anti-solvent crystallization*. Journal of Crystal Growth, 1998. 183(4): p. 622-628.
39. BORDÉS, C., et al., *Determination of poly(ϵ -caprolactone) solubility parameters: Application to solvent substitution in a microencapsulation process*. International Journal of Pharmaceutics, 2010. 383(1-2): p. 236-243.
40. COOPER, W.J., P.D. Krasicky, e F. Rodriguez, *Effects of molecular weight and plasticization on dissolution rates of thin polymer films*. Polymer, 1985. 26(7): p. 1069-1072.
41. Terada, M. e R.H. Marchessault, *Determination of solubility parameters for poly(3-hydroxyalkanoates)*. International Journal of Biological Macromolecules, 1999. 25(1-3): p. 207-215.
42. GARCÍA, M.T., et al., *Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process*. Waste Management, 2009. 29(6): p. 1814-1818.
43. PHENOMENEX. *Solvent Miscibility Table*. 2015; Disponível em: <https://www.erowid.org/archive/rhodium/pdf/solvent.miscibility.pdf>.

ANEXOS

Tabela 10 - Miscibilidade de solventes [43]

SOLVENT MISCIBILITY TABLE

