

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais



Dissertação

Seleção de solventes para união de materiais poliméricos:
modelamento teórico e aplicação

Juliano Hamerski

Pelotas, 2013

Juliano Hamerski

**Seleção de solventes para união de materiais poliméricos: modelamento
teórico e aplicação**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, Área de concentração Biomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari

Co-orientador: Prof. Dr. Sergio da Silva Cava

Co-orientador: Prof. Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda

Pelotas, 2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

H214s

Hamerski, Juliano

Seleção de solventes para união de materiais poliméricos: modelamento teórico e aplicação / Juliano Hamerski; orientador Fabrício Aulo Ogliari. – Pelotas, 2013.

75f.

Dissertação (Mestrado em Ciência e engenharia de materiais) – Centro de Desenvolvimento Tecnológico, Universidade Federal de Pelotas, 2013.

1. Solubilidade. 2. Hansen. 3. Difusão. 4. Polímeros. I. Ogliari, Fabrício Aulo, orient. II. Título.

CDD: 620.11063

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Prof. Dr. Patrícia Diaz de Oliveira

Prof. Dr. Fabrício Aulo Ogliari (orientador)

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Cristina, por me apoiar e me ajudar em todos os momentos.

Agradecimentos

A Deus, por ter me guiado durante toda esta jornada. Nada seria possível sem Ti.

Ao PPGCEM, pelo auxílio prestado, pelas dúvidas sanadas, pela ajuda em todos os momentos, que permitiu, dessa forma, a conclusão do meu projeto de mestrado.

Ao pessoal do CDC-Bio, que ajudou nos ensaios.

Em especial, agradeço:

Ao Prof. Fabrício Ogliari, por sua orientação e apoio durante essa caminhada;

Aos Professores Sergio Cava e César Avellaneda, pela co-orientação e incentivo;

Ao amigo João Carlos Deschamps, pelo incentivo contínuo;

À minha família, pelo incentivo e apoio, mesmo estando longe;

À empresa Lifemed, pela aquisição do programa HSPiP e liberação para frequentar o curso.

Resumo

Hamerski, Juliano. **Seleção de solventes para união de materiais poliméricos: modelamento teórico e aplicação.** 2013. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

O objetivo deste estudo foi selecionar solventes ótimos ou uma mistura de solventes, com a finalidade de unir os polímeros: cloreto de polivinila (PVC) e polipropileno (PP), através da teoria do Parâmetro de Solubilidade de Hansen (PSH). Para isso, foi utilizado um programa computacional denominado *HSPIP (Hansen Solubility Parameters in Practice)*. Tal programa disponibiliza uma biblioteca com milhares de produtos químicos e fornece informações sobre as forças que compõem o PSH desses produtos. Quando parametrizados os polímeros, o programa faz a indicação dos solventes mais adequados para dissolução dos mesmos. Dessa maneira, os principais solventes foram selecionados de acordo com critérios de viabilidade de uso e aplicação. Posteriormente, foi realizada a união dos materiais nas suas formas de componentes de produtos médicos, em seguida, parte das amostras passou pelo processo de esterilização. A verificação foi realizada com ensaios de tração até a ruptura e caracterização morfológica por MEV microscopia eletrônica de varredura para confirmar a união dos polímeros.

Palavras-chave: Parâmetro de solubilidade. Hansen. Solventes. Polímeros. Difusão.

Abstract

Hamerski, Juliano. **Seleção de solventes para união de materiais poliméricos: modelamento teórico e aplicação.** 2013. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

The aim of this study was to select optimal solvent or mixture of solvents, in order to unite the polymers: polyvinyl chloride (PVC) and polypropylene (PP), through the theory of Hansen Solubility Parameter (HSP). For this, we used a software called HSPiP (Hansen Solubility Parametes in Practice). This program provides a chemical library with thousands of chemicals and provides information about the forces that make up the HSP of these products. When parameterized polymers, the software make an indicating of the most suitable solvents. Thus, the main solvents were selected according to criteria of viability of use and application. This was followed by the union of the materials in their forms of components of medical products, then the samples passed through the sterilizations process. The verification was carried out by tensile tests up to failure and morphological characterization by SEM (scanning electron microscopy) to confirm the union of polymers.

Keywords: Solubility parameter. Hansen. Solvents. Polymers. Diffusion.

Lista de Figuras

Projeto de pesquisa

Figura 1: Unidade de repetição e estrutura da cadeia para o cloreto de polivinila	13
Figura 2: Propileno - Unidade de repetição do polipropileno.....	15
Figura 3: Adaptação de esquema de formação de camadas de difusão (adaptado de Miller-Chou; Koenig, 2003).....	18
Figura 4: Representação espacial ilustrativa da difusão	23
Figura 5: Representação geométrica espacial do parâmetro de solubilidade generalizado e do volume de solubilidade (adaptado de CANEVAROLO, 2010).....	22
Figura 6: Maus solventes que misturados viram bons solventes	23
Figura 7: Tela inicial do <i>HSPiP</i>	26
Figura 8: Ferramentas da tela inicial do <i>HSPiP</i>	26
Figura 9: Representação do RED para dois solventes dentro da esfera de um polímero	28
Figura 10: Tela Polímeros	29
Figura 11: Tela com sugestão de solventes compatíveis com RED em ordem crescente e barra superior grifada.....	30
Figura 12: Representação hipotética da intersecção de esferas de dois polímeros .	34
Figura 13: Tela com solventes selecionados e botão Optimizer	35
Figura 14: Tela do Optimizer.....	36
Figura 15: Proporções de solventes.....	37
Figura 16: Representação de um tubo em PVC flexível e uma câmara em PP com indicação da região de conexão ou aplicação do solvente.....	39
Figura 17: Representação de um tubo em PVC flexível com indicação da região de conexão entre os componentes	40
Figura 18: Cronograma do projeto	42

Artigo

Figura 1: Esquema de equipo genérico.....	49
Figura 2: Esquema de um solvente em meio às moléculas do polímero	51
Figura 3: Câmara em PP e tubo em PVC flexível	59
Figura 4: Peças plásticas da montagem	60
Figura 5: Imagem de amostra de câmara PP cortada.....	61
Figura 6: Ensaio de tração	62
Figura 7: Câmara PP com marcação de corte	63
Figura 8: Imagens MEV da seção cortada e da região de desconexão	64

Lista de Tabelas

Projeto de pesquisa

Tabela 1: Solventes para o PP	31
Tabela 2: Solventes para o PVC	32
Tabela 3: Solventes para PP e PVC	34
Tabela 4: Orçamento do projeto	35

Relatório do trabalho de campo

Tabela 1: Resultados de tração amostras não estéreis	45
Tabela 2: Resultados de tração amostras estéreis	45

Artigo

Tabela 1: PSH para o PP, PVC e para a junção dos dois polímeros	57
Tabela 2: Resultado da simulação com PP e PVC	58
Tabela 5: Valores de tensão e desvio padrão	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	American Society for Testing and Materials
ED	Energia de dispersão
EH	Energia das ligações de hidrogênio
EP	Energia polar
ETO	Óxido de Etileno
EVA	Etil Vinil Acetato
HSPiP	Hansen Solubility Parameter in Practice
MABS	Metilmetacrilato acrilonitrila-butadieno-estireno
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MIAK	Metil isoamil cetona
MIBK	Metil isobutil cetona
PC	Policarbonato
PE	Poliétileno
PP	Polipropileno
PS	Poliéster
PSH	Parâmetro de solubilidade de Hansen
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Cloreto de polivinila
RED	Relative Energy Difference
SBS	Estireno butadieno estireno

Sumário

1	Projeto de Pesquisa.....	12
1.1	Introdução	12
1.1.1	Quanto às características do PP	13
1.1.2	Quanto às características do PVC.....	14
1.1.3	Sobre o processo de solubilização de polímeros.....	15
1.1.4	Variáveis envolvidas na solubilização de polímeros	18
1.1.5	Parâmetro de solubilidade	18
1.2	Objetivo geral	24
1.2.1	Objetivos específicos.....	24
1.3	Metodologia.....	24
1.3.1	Estudo do parâmetro de solubilidade de Hansen	24
1.3.2	Apresentação dos ambientes e recursos do programa “HSPiP”	25
1.3.3	Materiais PVC e PP para utilização	38
1.3.4	Seleção dos solventes mais adequados com o auxílio do software HSPiP	38
1.3.5	Análise da viabilidade técnica e financeira das possibilidades de solventes.....	38
1.3.6	Validações laboratoriais.....	39
1.3.7	Teste com o produto final	40
1.4	Orçamento.....	41
1.5	Financiamento.....	41
1.6	Cronograma	42
1.7	Referências	43
2	Relatório do trabalho de campo	45
3	Artigo	46
3.1	Resumo	47
3.2	Abstract	48
3.3	Introdução	49
3.4	Materiais e métodos	57
3.5	Resultados	63

3.6	Discussão.....	65
3.7	Conclusão	67
3.8	Referências	68
4	Conclusão.....	71
5	Referências.....	72

O projeto de pesquisa a seguir é apresentado em sua forma final, após qualificação realizada em 16/12/2011 e aprovação pela Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores: Fabrício Aulo Ogliari, Sergio da Silva Cava e César Antonio Oropesa Avellaneda.

1 Projeto de Pesquisa

1.1 Introdução

Polímeros são materiais de alta massa molar originados de reações de polimerização, que são reações de união de moléculas de um composto ou monômero formando um polímero. O termo polímero é a junção de poli = muitos somado a meros, ou seja, muitos meros. O mero é a unidade de repetição da cadeia polimérica. Tomando, como exemplo, a estrutura para o cloreto de polivinila (PVC) e sua unidade de repetição, conforme Figura 1:

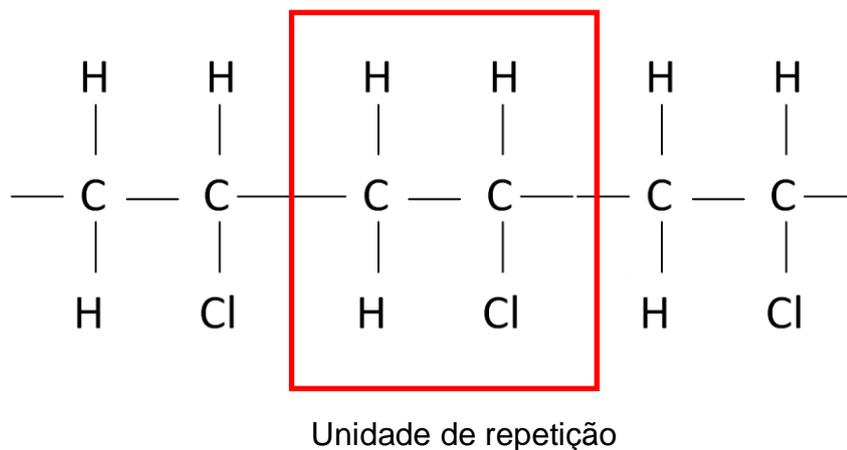


Figura 1: Unidade de repetição e estrutura da cadeia para o PVC

A união dos meros por meio de ligação química, normalmente ligação covalente, resulta em moléculas gigantes ou macromoléculas. Tais moléculas têm massa molecular média de 10.000 a mais de 1.000.000 g/mol (Askeland; Phulé, 2008).

As classificações mais comuns dos polímeros envolvem a estrutura química, o método de preparação, as características tecnológicas e o comportamento mecânico (Mano, 1985).

Nesse projeto, será dada ênfase aos polímeros PVC e PP, os quais precisam ser unidos. Esses materiais podem ser classificados como termoplásticos, pois eles normalmente amolecem quando submetidos ao calor e endurecem quando são resfriados.

O PP é obtido por polimerização do propileno, que é um gás subproduto do refinamento do petróleo, na presença de um catalisador sob temperatura e pressão cuidadosamente controladas. Ele é um hidrocarboneto insaturado formado apenas por átomos de carbono e hidrogênio (Calafut; Maier, 1998). Os hidrocarbonetos insaturados são aqueles que possuem ligações duplas ou triplas entre os átomos de carbono.

O PVC é formado através da polimerização do monômero do cloreto de vinil. Ele é formado a partir do etileno e do cloro. O etileno deriva de hidrocarbonetos como petróleo ou gás natural. O cloro, por sua vez, é obtido por eletrólise de água salgada. A respeito desse elemento, sabe-se que aproximadamente 35% do cloro fabricado na Europa é utilizado na fabricação de PVC (Patrick, 2005). Ele é um dos plásticos mais usados no mercado atual com uma produção superior a 30 milhões de toneladas por ano (Garcia et al., 2006).

Na busca por solventes para solubilização do PP e do PVC, deve-se conhecer as características desses dois materiais em solução, entender como a solubilização ou dissolução ocorre e que variáveis estão envolvidas neste processo.

1.1.1 Quanto às características do PP

O PP é um polímero termoplástico muito versátil e com muitas aplicações comerciais, isso se deve ao baixo custo, às suas propriedades de excelente resistência química, à disponibilidade em vários índices de fluidez e à facilidade de reciclagem. Inclusive, após passar por reciclagem química, polímeros como o polipropileno apresentaram características muito próximas a de polímeros virgem¹ (Achilias et al., 2007; Murphy; Otterburn; Ward, 1979).

¹ Entenda-se polímero que não passou por processamento.

Conforme já visto, o PP é obtido por polimerização do propileno. Abaixo segue estrutura do propileno na Figura 2:

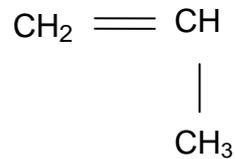


Figura 2: Unidade de repetição do polipropileno

Quanto à configuração molecular, o PP pode ser isotático, sindiotático ou atático, que é o caso dos polímeros que têm mais de um átomo ou grupo de átomos ligados a sua cadeia principal. Essas configurações podem influenciar significativamente nas propriedades do material.

A configuração isotática é quando os átomos estão ligados uns aos outros sempre na mesma ordem. Na configuração sindiotática, os átomos estão ligados alternadamente, ou seja, cabeça-à-cauda e cauda-à-cabeça. Já na configuração atática, os átomos estão ligados de forma aleatória ao longo da cadeia do polímero. (Callister, 2008). As diferentes configurações irão influenciar na cristalinidade, propriedades mecânicas e químicas do polipropileno.

Quanto às características químicas, por ser composto apenas por carbono, hidrogênio e átomos não polares, como oxigênio ou nitrogênio, o polipropileno é um polímero apolar. Tratando de dissolução, o polipropileno deverá ser dissolvido por solventes apolares, pois o princípio de solubilidade é de que “semelhante dissolve semelhante” (Hansen, 2007).

1.1.2 Quanto às características do PVC

O PVC é um termoplástico que permite reprocessamento muitas vezes, pois, quando corretamente formulado, suas características não sofrem alterações consideráveis. Alguns estudos, porém, mostram a importância de cuidados na reciclagem do PVC, como correta caracterização e estabilização (Braun, 2002). Ele tem uma boa combinação de características de rigidez e resistência. Também possui boa estabilidade dimensional à temperatura ambiente.

As características do PVC são afetadas pelo seu peso molecular, que é definido pelos parâmetros de processo como a temperatura (Burgess, 2005). Os compostos de PVC são baseados na combinação de aditivos, que conferem as características adequadas à aplicação. Esses aditivos para o PVC podem ser antioxidantes, antiespumantes, anti-estáticos, entre outros. Outro ponto importante é que embora esses aditivos sejam adicionados em pequenas quantidades, eles podem ter efeito significativo no desempenho do PVC, pois, mesmo com algumas características similares aos polímeros, outras podem ser totalmente diferentes e afetar propriedades como resistência ao calor, reologia e transparência. Por isso, eles precisam ser compatíveis com o PVC e com a necessidade de compatibilidade, então, uma completa solubilidade é mandatória (Hansen, 2004a).

Um das mais importantes propriedades dos compostos de PVC é sua excepcional resistência química. A presença de grande quantidade de cloro na composição do polímero é a principal razão para isso. Contudo, o PVC não é recomendado para uso com hidrocarbonetos clorados ou aromáticos, ésteres, cetonas e certos solventes orgânicos, como o tetrahidrofurano (Wickson, 1993), quando se procura resistência química.

1.1.3 Sobre o processo de solubilização de polímeros

A solubilização de um polímero é um processo físico reversível e que não altera a estrutura química na cadeia polimérica. Esse processo também ocorre lentamente em um estágio inicial de gel inchado e em um segundo estágio de solução verdadeira (Canevarolo Jr., 2010).

Para ilustrar esses dois estágios, é apresentada na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** uma adaptação de um esquema da formação das camadas de difusão de um solvente em um material polimérico:

Polímero Puro	Camada de Infiltração	Camada de Sólido Inchado	Camada de Gel	Camada de Líquido	Solvente Puro
----------------------	------------------------------	---------------------------------	----------------------	--------------------------	----------------------

Figura 3: Adaptação de esquema de formação de camadas de difusão (adaptado de Miller-Chou; Koenig, 2003)

Conforme pode ser observado na Figura 3, quando um polímero é colocado em contato com um solvente compatível, o processo de dissolução ocorre de acordo com algumas etapas. Primeiramente, existe apenas polímero puro e solvente puro, posteriormente, em uma camada superior do polímero que está em contato com o solvente ocorre a infiltração ou difusão do solvente no polímero. Nessa superfície, em seguida, ocorre um inchamento do polímero e ao mesmo tempo em que o solvente vai se difundindo para o interior do mesmo, as camadas interiores vão ficando inchadas. E a camada que apenas apresentava um inchamento, anteriormente, vai se tornando, assim, uma camada de gel.

A solubilização de polímeros é o fato de tornar um polímero solúvel, ou seja, misturar suas moléculas com as de outra substância. Essa solubilização ocorre com a dissolução do polímero pelo solvente.

Esse processo de mistura pelo qual as moléculas são transportadas de uma região a outra é chamado de difusão. Nos polímeros, as taxas de difusão são maiores através das regiões amorfas, do que em regiões cristalinas (Callister, 2008). É importante lembrar que os movimentos das moléculas ocorrem através de pequenos vazios entre as cadeias poliméricas. Essa observação sobre a difusão, pode ser relacionada com a dissolução apresentada no trabalho de Drain (1983), o qual demonstra que existe um diferencial de solubilidade entre regiões cristalinas e amorfas.

A difusão pode ser calculada de forma simples pela primeira lei de Fick, na qual a taxa de transferência de material através de uma unidade de área de uma seção é proporcional ao gradiente de concentração que é medido normal a seção, conforme a Equação 1, a seguir:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Onde, J é a taxa de transferência por unidade de área da seção; ∂c é a concentração da substância difusora; ∂x é a distância de coordenada medida normal a seção e D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo na equação é devido à

consideração de que a difusão ocorre no sentido oposto ao aumento da concentração.

A seguir, na Figura 4 é apresentada uma representação espacial ilustrativa de como ocorre a difusão:

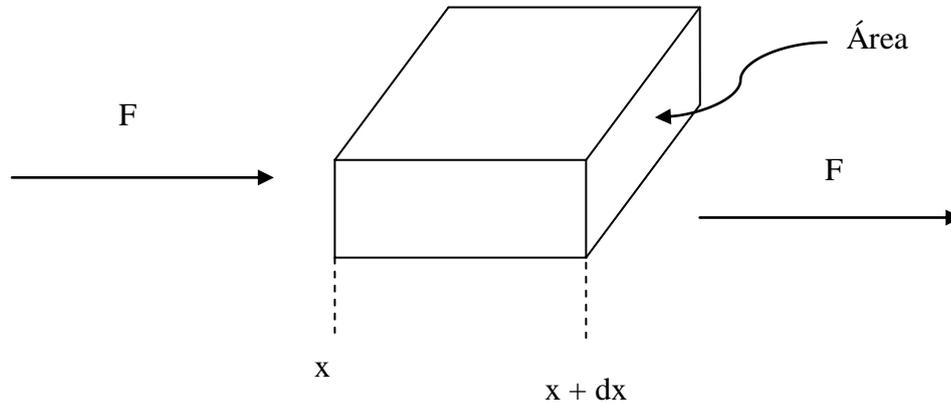


Figura 4: Representação espacial ilustrativa da difusão

Segundo Crank (1975), o processo de difusão ocorre com as moléculas do material se movendo em movimentos aleatórios do local de maior concentração para o local de menor concentração. No caso de soluções diluídas, para substâncias isotrópicas, J pode razoavelmente ser considerado constante, enquanto que no caso de polímeros depende muito da concentração.

A segunda lei de Fick relaciona a mudança de concentração com o tempo em uma direção, conforme a Equação 2, a seguir:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \frac{\partial c}{\partial x} \right] \quad (2)$$

Essas equações, da primeira e segunda lei de Fick servem para descrever a difusão apenas ao longo de um eixo x (Crank, 1975). Entretanto, para Hansen (2013) a difusão em polímeros pode ser satisfatoriamente descrita pelas equações das leis de Fick, pois não há necessidade de relacionar *stress* de relaxamento, mecânico, ou teorias relacionadas aos efeitos do tamanho ou propriedades da superfície para explicar os fenômenos observados.

1.1.4 Variáveis envolvidas na solubilização de polímeros

De acordo com Koenig e Miller-Chou (2002), a dissolução de materiais poliméricos é diferente dos demais, pois esses não ocorrem imediatamente. Ou seja, quando um solvente entra em contato com um polímero compatível, o solvente se difunde para dentro do polímero, mas isso ocorre em etapas, conforme a adaptação da Figura 3, mostrada anteriormente. Os autores identificaram algumas variáveis que influenciam no comportamento da dissolução de polímeros como, por exemplo, o peso molecular, a estrutura, os aditivos e solventes e as condições ambientais. Reforçando essa questão, Cooper, Krasicky e Rodriguez (1985) também observaram em seus experimentos que a taxa de dissolução decresce com o aumento da massa molecular do polímero para o caso do PMMA (polimetilmetacrilato).

1.1.5 Parâmetro de solubilidade

O parâmetro de solubilidade é uma medida das forças intermoleculares dentro do material, são essas forças as responsáveis pela coesão das moléculas. A coesão é uma propriedade das moléculas que são mutuamente atraídas.

De acordo com Krevelen e Nijenhuis (2009), a medida quantitativa das propriedades de coesão de uma substância é a energia coesiva. Essa energia coesiva, quando dividida pela unidade de volume é denominada densidade de energia coesiva. Conforme pode ser observado na Equação 3, a raiz quadrada da densidade de energia coesiva é chamada parâmetro de solubilidade. O parâmetro de solubilidade pode ser utilizado para indicar se um determinado solvente é capaz de dissolver certo material atendendo as necessidades de quem vai utilizá-lo (Durkee II, 2004). A teoria da solubilidade prediz que a dissolução de um soluto ocorrerá em um solvente ou sistema de solventes com valores similares de densidade de energia coesiva (Canevarolo Jr., 2010).

Existem diversos modelos empíricos de parâmetros de solubilidades. Podemos destacar, por exemplo, o modelo do parâmetro de Hildebrand, o de Prausnitz e o modelo de Hansen.

O modelo de Hildebrand foi o primeiro introduzido e, em linhas gerais, está baseado na força total de Van der Waals. É refletido em um valor de solubilidade em que é considerada a raiz quadrada da densidade de energia coesiva, como o parâmetro de solubilidade, conforme a Equação 3:

$$\delta_H = \sqrt{\frac{E_v}{V_m}} \quad (3)$$

Onde V_m é o volume molar e E é energia de vaporização, que é a energia necessária para vaporizar 1cm³ de uma substância.

A equação de Hildebrand está baseada na energia livre de Gibbs, na qual duas substâncias são solúveis, se a energia for negativa, conforme a Equação 4:

$$\Delta G = \Delta_m H - T\Delta_m S \quad (4)$$

Onde $\Delta_m H$ e $\Delta_m S$ são a entalpia e entropia da mistura. Nesse contexto, a solubilidade de duas substâncias depende do valor de $\Delta_m H$. Com isso, a Equação 5 de Hildebrand pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta_m H = \theta_1 \theta_2 V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (5)$$

Sendo, $\delta = \sqrt{DEC}$ onde DEC é a densidade de energia coesiva e θ a fração volumétrica e os subníveis 1 e 2, que indicam polímero e solvente.

Portanto:

$$\frac{\Delta_m H}{V_m} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \theta_1 \theta_2 \quad (6)$$

No modelo de Prausnitz e Blanks são consideradas as interações polares e apolares, que leva a Equação 7 e 8:

Apolar:

$$\delta_\lambda = \left(\frac{\Delta E_{(np)}}{V} \right)^2 \quad (7)$$

E polar:

$$\delta_\tau = \left(\frac{\Delta E_{(p)}}{V} \right)^2 \quad (8)$$

Onde:

$\Delta E_{(np)}$ e $\Delta E_{(p)}$ são respectivamente interações apolares e polares. Logo,

$$\Delta E_{(total)} = \Delta E_{(np)} + \Delta E_{(p)} \quad (9)$$

Já o modelo de solubilidade de Hansen considera três interações para determinar o parâmetro de solubilidade, porque Hildebrand não tratava das ligações de hidrogênio (Hansen, 2004b). Com isso, o parâmetro de Hansen pode ser considerado uma evolução do modelo de Hildebrand e Prausnitz e Blanks, pois também leva em consideração as ligações de hidrogênio, o que segundo Barton (1975), seria o mais correto, apesar dos resultados não serem muito melhores dos que consideram apenas dois componentes.

Visto que na presente pesquisa será adotado o modelo de Hansen para tratar o assunto, será feito o aprofundamento do estudo apenas do parâmetro de solubilidade do mesmo.

Segundo Hansen (2007), o parâmetro de solubilidade ou a energia total de vaporização de um líquido consiste em várias partes individuais e surge das forças atômicas ou forças de dispersão, forças moleculares ou energia polar (dipolo-dipolo) e ligações de hidrogênio através da troca de elétrons. O parâmetro de solubilidade de Hansen é chamado de *energia coesiva* (E) e as três energias individuais são conhecidas como: energia de dispersão (E_D), energia polar (dipolo-dipolo) (E_P) e energia das ligações de hidrogênio (E_H). A vantagem é que, muitos casos, em que

Hildebrand prevê que não ocorreria a dissolução com o PSH, pode-se fazer uma mistura de dois não solventes, que passam a dissolver o polímero. A unidade do parâmetro de solubilidade de Hansen é $(\text{Joule}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ou equivalente $\text{MPa}^{1/2}$. Quanto aos componentes do modelo tridimensional de Hansen, podemos descrevê-los conforme a seguir:

Energia de dispersão (E_D) - A energia de dispersão são as conhecidas interações de Van der Waals, que estão presentes em quase tudo.

Energia Polar (E_P) – São as atrações elétricas de momentos de dipolo onde positivo atrai negativo.

Energia das ligações de Hidrogênio (E_H) – São interações dipolo-dipolo, que ocorrem mais comumente em moléculas, que contém átomos de hidrogênio ligados a átomos de flúor, oxigênio e nitrogênio. Esses átomos são mais altamente eletronegativos e, portanto, dão origem a dipolos muito acentuados.

O somatório dessas três forças atuantes resulta na equação do Parâmetro de solubilidade de Hansen, que é dada então pela Equação 10:

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (10)$$

Dividindo os termos pelo volume molar temos a soma dos quadrados de Hansen D, P e H, conforme Equação 11:

$$\frac{E}{V_m} = \frac{E_D}{V_m} + \frac{E_P}{V_m} + \frac{E_H}{V_m} \quad (11)$$

Onde:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (12)$$

As três forças são consideradas vetores e o somatório dos mesmos representa o ponto do volume de solubilidade de um polímero. Hansen considera que um material possui um ponto – parâmetro de solubilidade - indicado por três vetores. Sendo os vetores desse ponto: a energia de dispersão, a energia polar e a energia das ligações de hidrogênio. Tal ponto é considerado o centro de uma esfera

de solubilidade e essa possui um raio definido para cada polímero. Portanto, segundo a teoria do parâmetro de solubilidade de Hansen, qualquer solvente que possua seu ponto central (ou parâmetro de solubilidade) em qualquer lugar dentro do volume da esfera de um material será um bom solvente para esse material. A seguir, na Figura 5 podemos ver uma representação geométrica espacial genérica do volume de solubilidade proposto por Hansen.

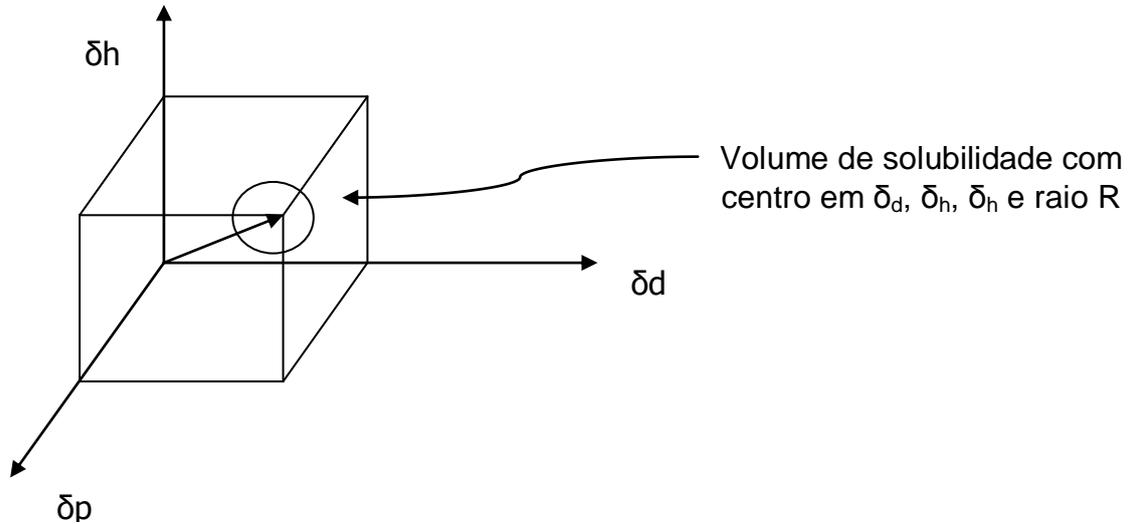


Figura 5: Representação geométrica espacial do parâmetro de solubilidade generalizado e do volume de solubilidade (adaptado de CANEVAROLO Jr, 2010)

A teoria do volume de solubilidade de Hansen diz que qualquer solvente que esteja localizado dentro da esfera de solubilidade, conforme representado na Figura 5, solubilizará esta substância.

O modelo de Hansen presume ainda que materiais que apresentam parâmetro de solubilidade similar possuem alta afinidade e, portanto, ocorre a solubilização do soluto pelo solvente. Outro êxito de Hansen é a previsão de dois solventes isolados, que não são bons solventes para certa substância, quando misturados viram um bom solvente.

A seguir, na Figura 6, é apresentado um esquema representativo dessa condição:

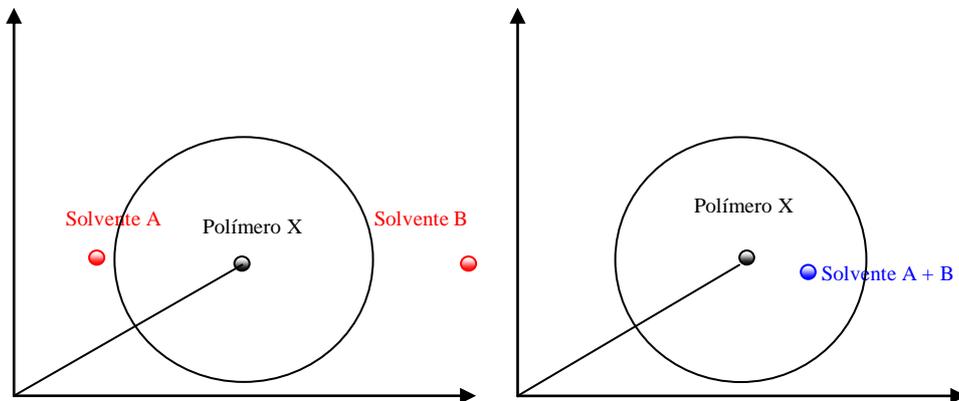


Figura 6: Maus solventes que misturados viram bons solventes

O esquema da Figura 6 representa a esfera de solubilidade de um polímero denominado de “polímero X” e dois solventes A e B que são maus solventes para o referido polímero, pois se observa que os dois solventes estão fora da esfera de solubilidade do polímero.

Segundo a teoria do parâmetro de solubilidade de Hansen, a mistura dos dois não solventes terá um novo parâmetro de solubilidade, que se transforma em um bom solvente para o polímero X.

Na indústria médica hospitalar são utilizados alguns tipos de solventes para união dos componentes que normalmente, podem ser fabricados em diversos materiais, por exemplo, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), metilmetacrilato acrilonitrila-butadieno-estireno (MABS), policarbonato (PC), poliéster (PS) e cloreto de polivinila (PVC). Mas, quando se trata da fabricação com necessidade de dissolução de algum item fabricado em PP, o método usual de união ocorre pela montagem com interferência, ou seja, com ajuste prensado ou forçado, pois o polipropileno tem alta resistência ao ataque químico como consequência de sua natureza não polar (Calafut; Maier, 1998).

Frente a esse fato, será buscado um solvente para a solubilização do PP juntamente com o PVC, através da simulação computacional baseada no parâmetro de solubilidade de Hansen dos dois compostos poliméricos. Deve-se fazer a seleção de um solvente ótimo ou uma mistura de solventes que sejam capazes de solubilizar os dois materiais.

1.2 Objetivo geral

O objetivo será selecionar solventes ótimos para adesão entre os polímeros PVC e PP baseado no parâmetro de solubilidade de Hansen.

1.2.1 Objetivos específicos

1. Estudar o parâmetro de solubilidade de Hansen;
2. Fazer o modelamento teórico do parâmetro de solubilidade de Hansen;
3. Sugerir um ou mais solventes para obtenção dessa união utilizando a ferramenta computacional HSPiP;
4. Realizar a colagem entre os componentes em sua forma de produto;
5. Realizar validações laboratoriais e analisar os resultados obtidos.

1.3 Metodologia

O gerenciamento e a execução serão realizados com o auxílio do programa “MS Project”² de acordo com o cronograma e prazos previamente planejados. As tarefas deverão ser realizadas de modo que garantam o cumprimento dos objetivos e prazos pré-estabelecidos.

O desenvolvimento do projeto está compreendido metodologicamente das seguintes atividades:

1.3.1 Estudo do parâmetro de solubilidade de Hansen

Serão levantados os principais componentes, que definem o parâmetro de solubilidade, com objetivo de esclarecer o princípio de cálculo e funcionamento do programa computacional para definição dos solventes selecionados nessa pesquisa. As informações detalhadas com todas as ferramentas do programa podem ser encontradas em Abbott et al. (2008).

² MS Project é um programa de gerenciamento de projetos

1.3.2 Apresentação dos ambientes e recursos do programa “*HSPiP*”³

O modelamento computacional será realizado no ambiente do *HSPiP*, utilizando os parâmetros de Hansen encontrados na biblioteca do programa. Esses parâmetros serão obtidos para o PP, para o PVC e para os solventes selecionados.

O modelamento será realizado em um PC doméstico. A versão do *HSPiP* utilizada para simulação é 3.1.19, que pode ser instalada em computadores com sistema operacional *Windows XP*⁴ em diante.

A seguir serão apresentadas as principais telas do programa *HSPiP*, as quais serão utilizadas para desenvolver o trabalho. Depois da exposição das telas, será mostrado um passo a passo da utilização das ferramentas do programa. Conforme prosseguimento, os recursos do programa serão introduzidos de acordo com a necessidade.

³ Software Hansen Solubility Parameters in Practice

⁴ Sistema operacional de computadores fabricado pela Microsoft

Ao iniciar o programa, a primeira tela visualizada pelo usuário aparece conforme a Figura 7, a seguir:

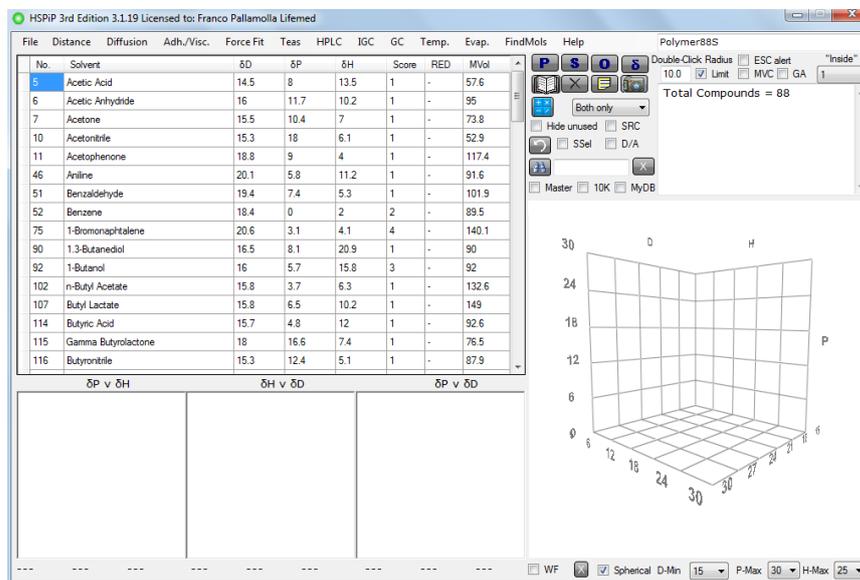


Figura 7: Tela inicial do HSPiP

Na Figura 8, podem ser vistas as ferramentas das informações, que serão apresentadas conforme a descrição do significado dos itens grifados e a numeração de identificação:

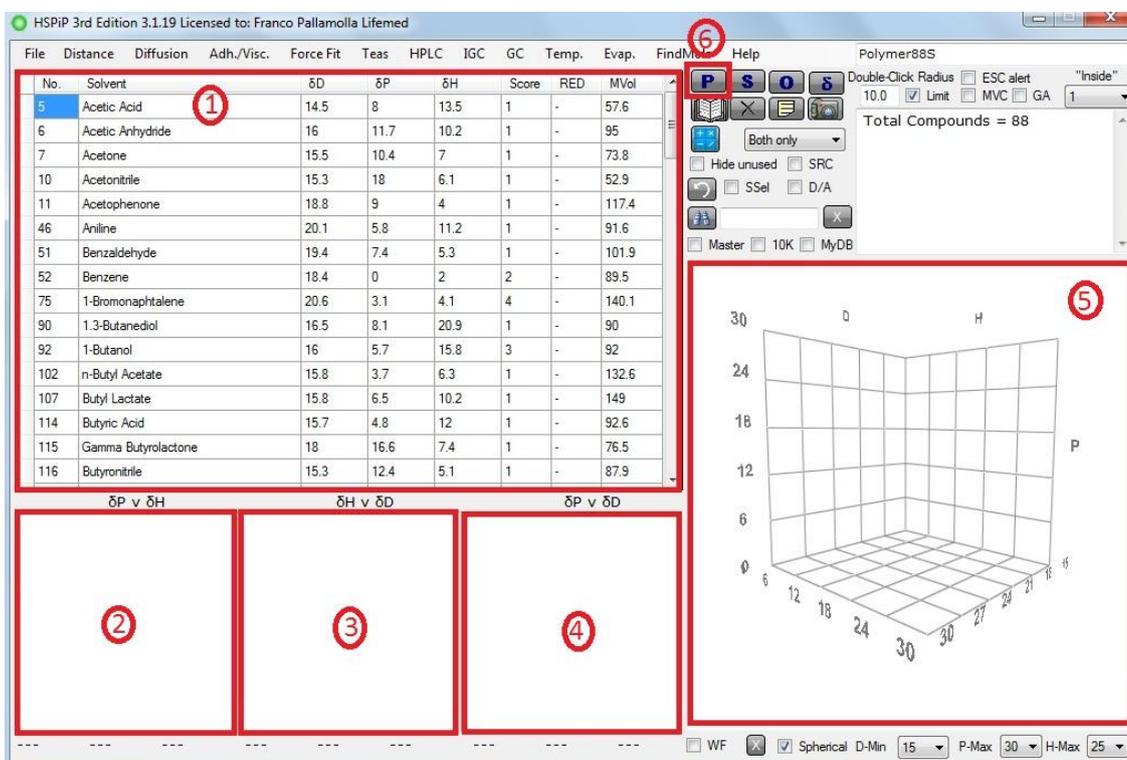


Figura 8: Ferramentas da tela inicial do HSPiP

1 - Corresponde a lista de solventes cadastrados no programa. Cada solvente apresenta 6 colunas onde estão as informações sobre os componentes ou vetores do PSH δ_D , δ_P , δ_H , *Score*, *RED* e *MVol*, onde:

a) Os itens δ_D , δ_P e δ_H são os vetores do PSH, já citados.

b) *Score* é a coluna onde deve ser inserido o valor de 1 para um solvente selecionado e 0 para um solvente não selecionado.

c) *RED* ou *Relative Energy Difference*. Traduzindo fica “Diferença de Energia Relativa”, trata-se da distância entre o raio do solvente e o centro da esfera do polímero, que pode ser entendido como a qualidade de um solvente para um determinado polímero ou outro material (Hansen, 2004c), conforme pode ser observado na Figura 9, a seguir:

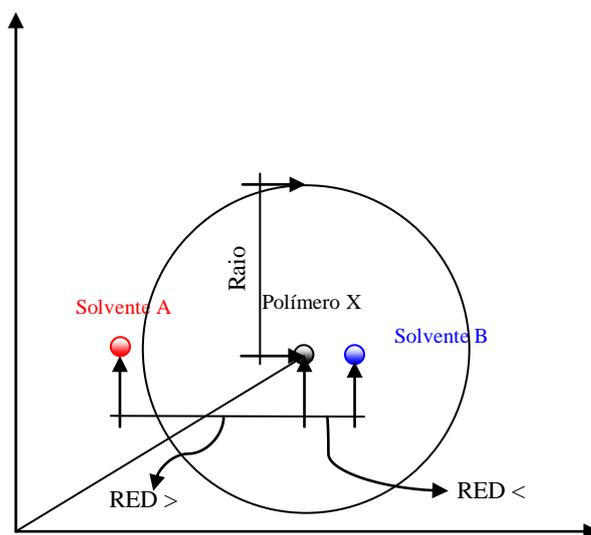


Figura 9: Representação do RED para dois solventes dentro da esfera de um polímero

Para chegar aos valores do *RED*, Hansen utiliza a Equação 13:

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (13)$$

Na Equação 13, R_a é a distância entre o centro da esfera do polímero até o solvente e R_o é o raio da esfera do polímero. A distância R_a pode ser calculada pela Equação 14, a seguir:

$$Distance^2 = 4(\delta D_A - \delta D_B)^2 + (\delta P_A - \delta P_B)^2 + (\delta H_A - \delta H_B)^2 \quad (14)$$

Com esse cálculo pretende-se saber se um polímero “A” é dissolvido em um solvente “B”, para isso o resultado da Equação 13 deve ser menor que “1”.

d) *MVol* é o volume molar em cm³/mole.

2 – Apresenta a tela com um gráfico em duas dimensões com a representação dos vetores $\bar{\delta}_P \times \bar{\delta}_H$.

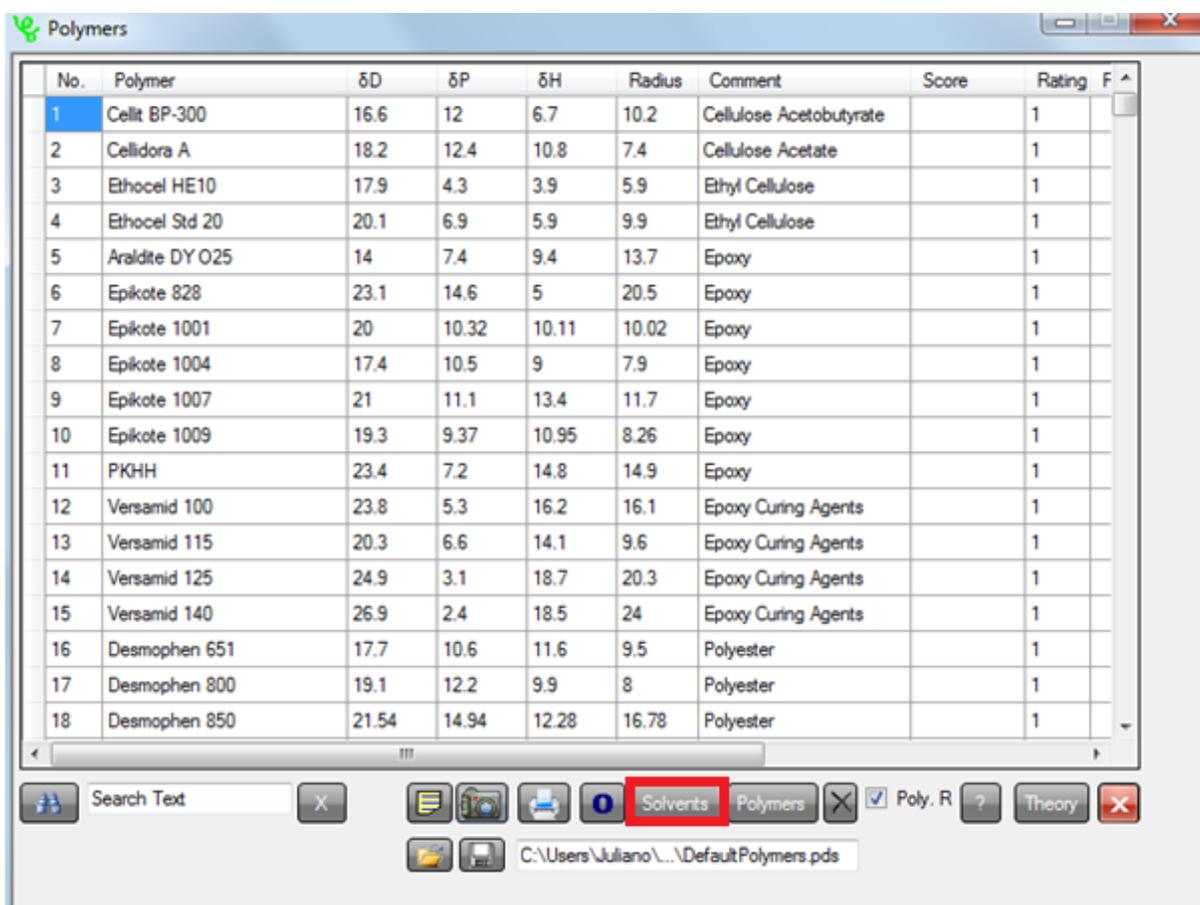
3 – Mostra a tela com um gráfico em duas dimensões com a representação dos vetores $\bar{\delta}_H \times \bar{\delta}_D$.

4 – Exibe a tela com um gráfico em duas dimensões com a representação dos vetores $\bar{\delta}_P \times \bar{\delta}_D$.

5 – Apresenta uma forma tridimensional para visualização da esfera do polímero selecionado com a posição. Nesse espaço pode ser visualizada a esfera do polímero e de acordo com seus vetores ele estará posicionado no espaço tridimensional. Conforme já mencionado, essa esfera possuirá o raio do polímero e todos os solventes que estiverem posicionados dentro dessa esfera poderão ser considerados bons solventes para esse polímero. Mais adiante, será apresentada uma tela com um polímero selecionado e os solventes.

6 – Refere-se ao botão “P”, que remete a lista de polímeros quando esse botão é clicado.

A seguir, na Figura 10, é apresentada a tela que é visualizada após o clique no botão indicado pelo número 6 da Figura 8, mostrada anteriormente:



No.	Polymer	δD	δP	δH	Radius	Comment	Score	Rating	F
1	Celitt BP-300	16.6	12	6.7	10.2	Cellulose Acetobutyrate		1	
2	Celidora A	18.2	12.4	10.8	7.4	Cellulose Acetate		1	
3	Ethocel HE10	17.9	4.3	3.9	5.9	Ethyl Cellulose		1	
4	Ethocel Std 20	20.1	6.9	5.9	9.9	Ethyl Cellulose		1	
5	Araldite DY O25	14	7.4	9.4	13.7	Epoxy		1	
6	Epikote 828	23.1	14.6	5	20.5	Epoxy		1	
7	Epikote 1001	20	10.32	10.11	10.02	Epoxy		1	
8	Epikote 1004	17.4	10.5	9	7.9	Epoxy		1	
9	Epikote 1007	21	11.1	13.4	11.7	Epoxy		1	
10	Epikote 1009	19.3	9.37	10.95	8.26	Epoxy		1	
11	PKHH	23.4	7.2	14.8	14.9	Epoxy		1	
12	Versamid 100	23.8	5.3	16.2	16.1	Epoxy Curing Agents		1	
13	Versamid 115	20.3	6.6	14.1	9.6	Epoxy Curing Agents		1	
14	Versamid 125	24.9	3.1	18.7	20.3	Epoxy Curing Agents		1	
15	Versamid 140	26.9	2.4	18.5	24	Epoxy Curing Agents		1	
16	Desmophen 651	17.7	10.6	11.6	9.5	Polyester		1	
17	Desmophen 800	19.1	12.2	9.9	8	Polyester		1	
18	Desmophen 850	21.54	14.94	12.28	16.78	Polyester		1	

Figura 10: Tela Polímeros

Pode-se observar que uma lista de polímeros é apresentada. Nessa, o polímero para o qual se busca um solvente deve ser selecionado, clicando com o *mouse* do computador sobre a linha onde se encontra o mesmo. A seguir, serão descritos os passos de como utilizar o programa *HSPiP*:

- 1- Ao abrir o programa, aparecerá a tela inicial, conforme apresentada na Figura 7;
- 2- Ao Clicar no botão “P” indicado pelo número 6 na Figura 8, aparecerá a tela de polímeros conforme Figura 10;
- 3- Em seguida, deve-se selecionar o polímero para o qual se deseja encontrar um solvente compatível. Isso deve ser feito clicando sobre o nome do polímero;

- 4- Se necessário, deve-se clicar na barra de rolagem para encontrar o polímero desejado;
- 5- Após selecionar os polímeros, precisa-se clicar no botão “Solvents”, que se encontra grifado na parte inferior da janela, na Figura 10;
- 6- Automaticamente, o programa apresentará na tela inicial os solventes com o número *RED*, indicando a compatibilidade entre polímero e solvente, em ordem crescente, conforme exemplo da Figura 11, a seguir:

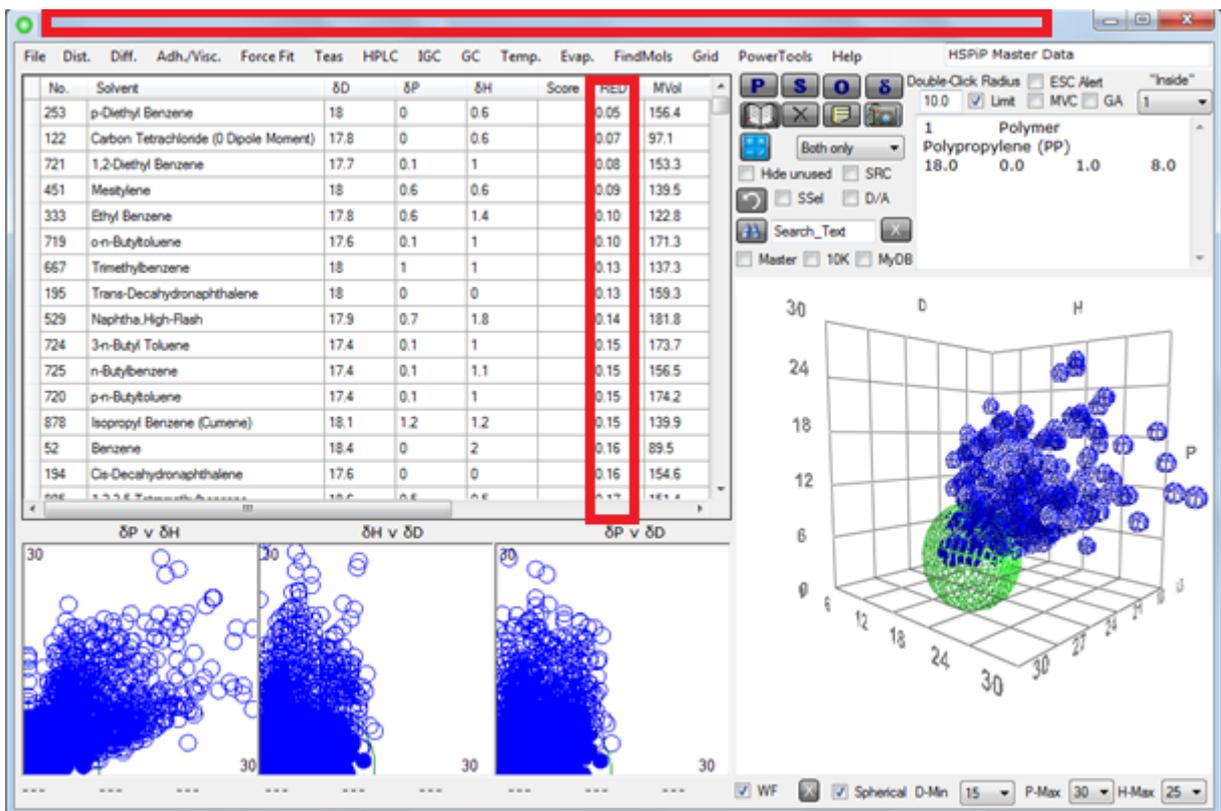


Figura 11: Tela com sugestão de solventes compatíveis com *RED* em ordem crescente e barra superior grifada

- 7- Finalmente, deve-se clicar na barra superior da tela inicial, indicado na Figura 11, para retornar a mesma, com o objetivo de verificar a esfera e as telas dos vetores para o polímero selecionado *versus* os solventes da lista.

Como se busca solventes para os polímeros PP e PVC, a seguir serão apresentadas as tabelas verificadas para os polímeros, que se deseja solubilizar. Primeiramente, a Tabela 1 para o PP:

Tabela 1: Solventes para o PP

Solvent	δD	δP	δH	RED	Mvol
Carbon Tetrachloride (0 Dipole Moment)	17.8	0	0.6	0.07	97.1
Ethyl Benzene	17.8	0.6	1.4	0.10	122.8
Benzene	18.4	0	2	0.16	89.5
Toluene	18	1.4	2	0.22	106.6
Xylene	17.8	1	3.1	0.30	121.1
Cyclohexane	16.8	0	0.2	0.32	108.9
Styrene	18.6	1	4.1	0.43	115.7
Diethyl Sulfide	16.8	3.1	2	0.51	108.4
Tetrahydronaphthalene	19.6	2	2.9	0.53	136.7
Carbon Disulfide (0 Dipole Moment)	20.2	0	0.6	0.55	60.6
Chlorobenzene	19	4.3	2	0.61	102.1
Furan	17	1.8	5.3	0.63	73.1
1.1.1-Trichloroethane	16.8	4.3	2	0.63	99.3
Trichloroethylene	18	3.1	5.3	0.66	90.1
Chloroform	17.8	3.1	5.7	0.71	80.5
Cyclohexylchloride	17.3	5.5	2	0.72	118.6
Di-Isobutyl Ketone	16	3.7	4.1	0.78	177.4
Hexane	14.9	0	0	0.79	131.4
Dipropyl Amine	15.3	1.4	4.1	0.80	136.9
Cyclohexylamine	17.2	3.1	6.5	0.81	115
1-Chlorobutane	16.2	5.5	2	0.83	104.5
1-Bromonaphthalene	20.6	3.1	4.1	0.85	140.1
o-Dichlorobenzene	19.2	6.3	3.3	0.89	113
Methyl Isoamyl Ketone	16	5.7	4.1	0.95	141.3
n-Butyl Acetate	15.8	3.7	6.3	0.98	132.6

Foi extraída do programa a lista com os solventes que possuem $RED < 1$ e, portanto, são solventes adequados para solubilizar o PP.

Em seguida, é apresentada a Tabela 2 com solventes para o PVC:

Tabela 2: Solventes para o PVC

Solvent	δD	δP	δH	RED	Mvol
Acetophenone	18.8	9	4	0.19	117.4
o-Dichlorobenzene	19.2	6.3	3.3	0.20	113
Benzaldehyde	19.4	7.4	5.3	0.25	101.9
Ethylene Dichloride	18	7.4	4.1	0.32	79.4
Di-(2-Chloroethyl) Ether	18.8	9	5.7	0.33	117.2
Pyridine	19	8.8	5.9	0.34	80.9
Nitrobenzene	20	10.6	3.1	0.39	102.7
Cyclohexanone	17.8	8.4	5.1	0.41	104.2
Chlorobenzene	19	4.3	2	0.49	102.1
Isophorone	17	8	5	0.59	150.3
Cyclohexylchloride	17.3	5.5	2	0.59	118.6
1-Bromonaphthalene	20.6	3.1	4.1	0.70	140.1
Trichloroethylene	18	3.1	5.3	0.71	90.1
Methylene Dichloride	17	7.3	7.1	0.72	64.4
Mesityl Oxide	16.4	7.2	5	0.73	115.2
Chloroform	17.8	3.1	5.7	0.75	80.5
Tetrahydronaphthalene	19.6	2	2.9	0.75	136.7
1.1.1-Trichloroethane	16.8	4.3	2	0.77	99.3
1-Chlorobutane	16.2	5.5	2	0.83	104.5
Methyl Ethyl Ketone	16	9	5.1	0.84	90.2
Methyl Isoamyl Ketone	16	5.7	4.1	0.85	141.3
Diethyl Sulfide	16.8	3.1	2	0.87	108.4
Cyclohexylamine	17.2	3.1	6.5	0.87	115
Styrene	18.6	1	4.1	0.88	115.7
Tetrahydrofuran	16.8	5.7	8	0.88	81.9
Toluene	18	1.4	2	0.88	106.6
2-Nitropropane	16.2	12.1	4.1	0.92	90.6
Xylene	17.8	1	3.1	0.93	121.1
Di-Isobutyl Ketone	16	3.7	4.1	0.96	177.4
Furan	17	1.8	5.3	0.97	73.1

Da mesma forma anterior, foi extraída do programa a lista com os solventes que possuem $RED < 1$ e, portanto, são adequados para solubilizar o PVC.

Pelo fato de se buscar um solvente para dissolver os dois polímeros, PP e PVC, precisa-se selecionar os dois ao mesmo tempo na lista de polímeros do programa. Nesse caso, tem-se um novo parâmetro de solubilidade para os dois polímeros, o qual deve possuir um volume de intersecção. Todos os solventes localizados nessa zona de intersecção serão bons solventes para os dois polímeros,

conforme o esquema da Figura 12, a seguir, representado em duas dimensões para melhor visualização:

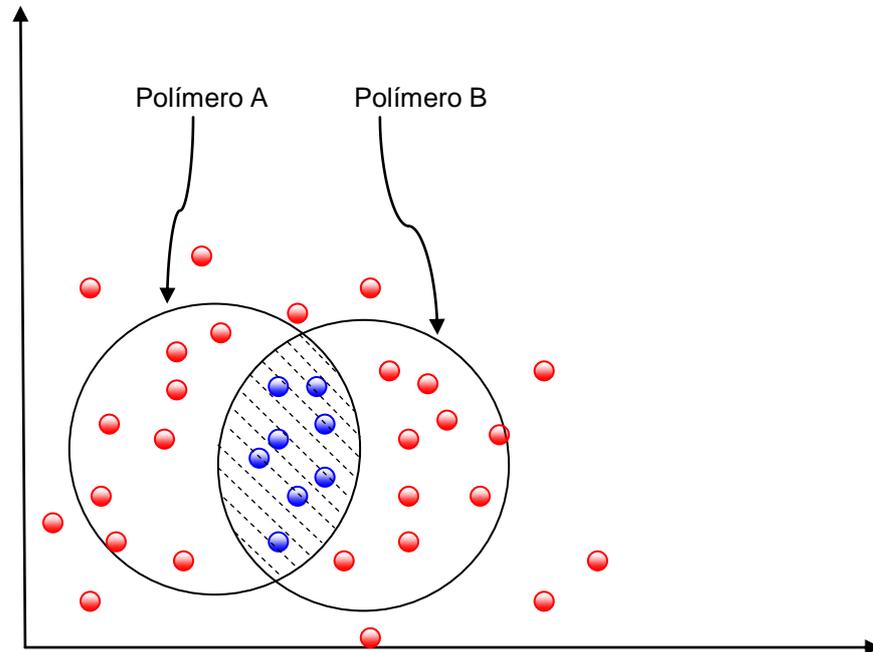


Figura 12: Representação hipotética da intersecção de esferas de dois polímeros

Conforme apresentado no esquema da Figura, apenas os solventes localizados na área hachurada, representados em azul, são bons solventes para os polímeros A e B. dessa foram uma nova tabela de solventes foi montados com aqueles que são compatíveis com o PVC e com o PP.

A Tabela3 apresenta uma lista de solventes extraída do *HSPiP*, para os dois polímeros PVC e PP.

Observa-se na Tabela 3, a lista de solventes compatíveis com os dois polímeros, PP e PVC:

Tabela 3: Solventes para PP e PVC

Solvente	δP	δH	RED	Mvol
Chlorobenzene	4.3	2	0.61	102.1
Trichloroethylene	3.1	5.3	0.71	90.1
Cyclohexylchloride	5.5	2	0.72	118.6
Tetrahydronaphthalene	2	2.9	0.75	136.7
Chloroform	3.1	5.7	0.75	80.5
1.1.1-Trichloroethane	4.3	2	0.77	99.3
1-Chlorobutane	5.5	2	0.83	104.5
1-Bromonaphtalene	3.1	4.1	0.85	140.1
Diethyl Sulfide	3.1	2	0.87	108.4
Cyclohexylamine	3.1	6.5	0.87	115
Toluene	1.4	2	0.88	106.6
Styrene	1	4.1	0.88	115.7
o-Dichlorobenzene	6.3	3.3	0.89	113
Xylene	1	3.1	0.93	121.1
Methyl Isoamyl Ketone	5.7	4.1	0.95	141.3
Di-Isobutyl Ketone	3.7	4.1	0.96	177.4
Furan	1.8	5.3	0.97	73.1

Porém, se houver restrições de utilização desses solventes, nessa situação, o programa *HSPiP* dispõe de uma ferramenta – botão “O” – para simular uma mistura de solventes. Esse botão é o “*Solvent Optimizer*” e aparece tanto na tela inicial, quanto na tela dos polímeros, conforme a Figura 13, na página seguinte:

No.	Polymer	δD	δP	δH	Radius	Comment	Score	Rating	F
601	Polypropylene (PP)	18	0	1	8	Instant guide		1	
602	Polystyrene (PS)	18.5	4.5	2.9	8	Instant guide		1	
603	Polyvinylchloride (PVC)	19.2	7.9	3.4	8	Instant guide		1	
604	Polyacrylonitrile (PAN)	22.4	14.1	9.1	8	Instant guide		1	
605	Polymethylmethacrylate (PM...	18.6	10.5	5.1	8	Instant guide		1	
606	Polyethylmethacrylate (PEMA)	17.6	9.7	4	8	Instant guide		1	
607	Polycarbonate (PC)	18.2	5.9	6.9	8	Instant guide		1	
608	Polycaprolactone	17.7	5	8.4	8	Instant guide		1	
609	Polyvinylacetate (PVA)	17.6	2.2	4	8	Instant guide		1	
610	Nylon 66	17.4	9.9	14.6	8	Instant guide		1	
611	PET	18.2	6.4	6.6	8	Instant guide		1	
612	Epoxy	17.4	10.5	9	8	Instant guide		1	
613	Polyvinylbutyral	18.6	4.4	13	8	Instant guide		1	
614	Polyvinylidene fluoride (PVF)	17	12.1	10.2	8	Instant guide		1	
615	Polyphenyleneoxide (PPO)	17.9	3.1	8.5	8	Instant guide		1	
616	Polyurethane (PU)	18.1	9.3	4.5	8	Instant guide		1	
617	Polysulphone	16	6	6.6	8	Instant guide		1	
618	Polysilicone	17.2	3	3	8	Instant guide		1	

Figura 13: Tela com solventes selecionados e botão Optimizer

Pode-se observar que os dois polímeros foram selecionados clicando no primeiro, segurando a tecla “CTRL” do teclado e clicando no segundo. Conforme já mencionado anteriormente, se não for encontrado um solvente adequado, pode-se fazer uma mistura de solventes. O botão “O” serve para fazer essa simulação, automaticamente, sem a necessidade de inúmeros cálculos e ensaios. Pode-se ver, a seguir, na Figura 14, a tela que aparecerá após clicar no botão “O”:

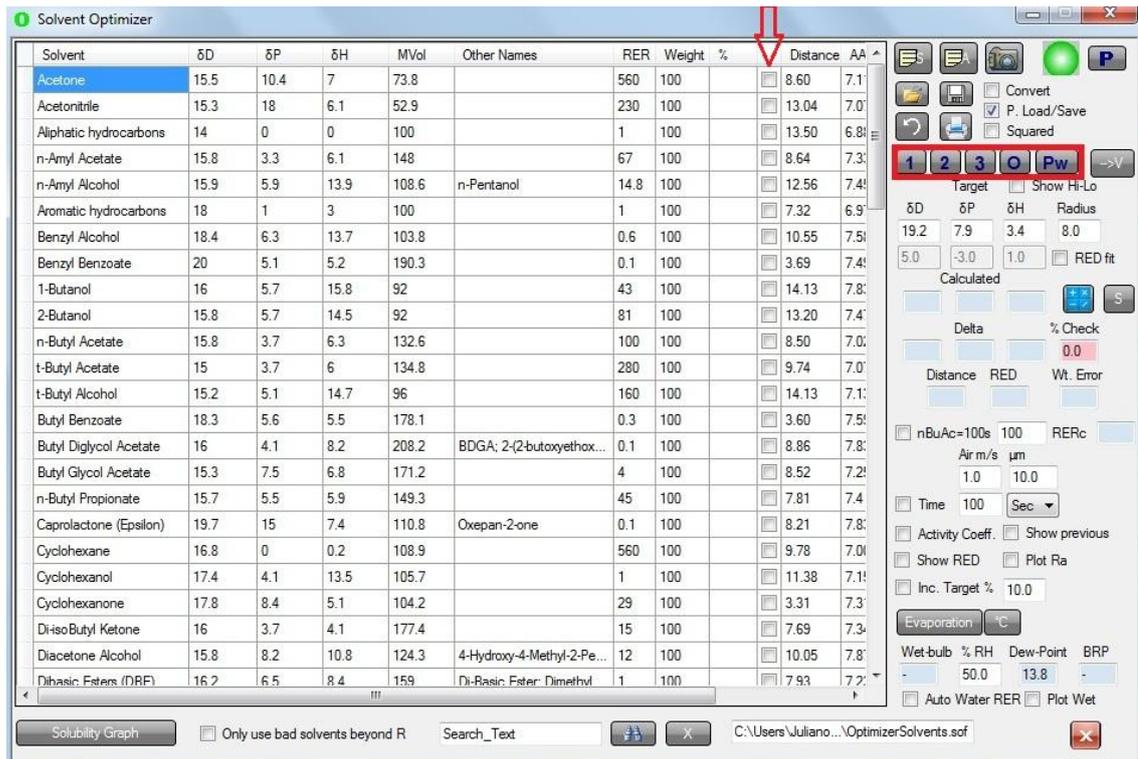


Figura 14: Tela do Optimizer

Os botões mais importantes da tela da Figura 14 estão grifados em vermelho e funcionam conforme descrição a seguir:

O botão “1” deve ser utilizado quando já se tem um dos solventes da mistura de solventes definido, então, o mesmo deve ser selecionado clicando na caixa indicada pela seta. Após, deve-se clicar no botão “1” e o outro solvente será selecionado, automaticamente, pelo programa e, em seguida, aparecerão as proporções da mistura para solubilizar os polímeros, conforme Figura 15, a seguir:

Solvent	δD	δP	δH	MVol	Other Names	RER	Weight	%	Distance
Xylene	17.6	1	3.1	123.9		80	100	58.0	7.61
Propylene Carbonate	20	18	4.1	85.2	4-Methyl-1,3-dioxolan-2-ol	0.5	100	42.0	10.25
Dipropylene Glycol Mon...	15.7	6.5	10	211.2	DPhB; 1-(2-Butoxy-1-met...	1	100		9.72
Ektapro EEP	16.2	3.3	8.8	155.5	Ethoxyethyl Propionate	10	100		9.29
Acetonitrile	15.3	18	6.1	52.9		230	100		13.04
Ethylene Glycol	17	11	26	55.9		1	100		23.23
Hexane	14.9	0	0	131.4		830	100		12.16
t-Butyl Acetate	15	3.7	6	134.8		280	100		9.74
2-Butanol	15.8	5.7	14.5	92		81	100		13.20
1,4-Dioxane	17.5	1.8	9	85.7		24	100		8.95
Dimethyl Isosorbide	17.6	7.1	7.5	150.1	DMI	0.01	100		5.26
Dimethyl Cyclohexane	16.1	0	1.1	140		125	100		10.30
n-Butyl Acetate	15.8	3.7	6.3	132.6		100	100		8.50
Butyl Diglycol Acetate	16	4.1	8.2	208.2	BDGA; 2-(2-butoxyethox...	0.1	100		8.86
Diacetone Alcohol	15.8	8.2	10.8	124.3	4-Hydroxy-4-Methyl-2-Pe...	12	100		10.05
Cyclohexanol	17.4	4.1	13.5	105.7		1	100		11.38
t-Butyl Alcohol	15.2	5.1	14.7	96		160	100		14.13
Propylene Glycol Mono...	15.6	6.3	11.6	98.2	PM; 1-methoxypropan-2-ol	70	100		11.03
n-Butyl Propionate	15.7	5.5	5.9	149.3		45	100		7.81
Di-isoButyl Ketone	16	3.7	4.1	177.4		15	100		7.69
n-Amyl Acetate	15.8	3.3	6.1	148		67	100		8.64
Butyl Benzoate	18.3	5.6	5.5	178.1		0.3	100		3.60
Diethylene Glycol Mono...	16	7	10.6	170.4	DB; 2-(2-butoxyethoxy)et...	3	100		9.68
Cyclohexane	16.8	0	0.2	108.9		560	100		9.78

Figura 15: Proporções de solventes

Na simulação que aparece na Figura 15, primeiro foi clicado no “Xylene⁵”, após no botão “1” e então foram calculadas as proporções conforme grifado na caixa superior da Figura 15, ou seja, 58% de *Xylene* e 42% de *Propylene Carbonate*⁶.

No caso de não se ter ideia de um dos solventes pré-selecionados, deve-se utilizar os botões “2” e “3”, ao fazer isso, o programa fará a simulação e apresentará uma mistura de 2 ou 3 solventes com suas respectivas proporções.

Com relação ao botão “O” (apresentado nas Figuras 14 e 15), ele é utilizado quando se tem noção de quais solventes se quer misturar, e se tem a proporção definida. Quando isso ocorre, deve-se clicar nos solventes escolhidos e, em seguida, no referido botão. Dessa forma o programa definirá as proporções.

O botão “PW” ou “PairWise” serve para formar pares com todas as combinações possíveis de solventes. Essas combinações ficam na área de transferência do PC e podem ser passadas para um programa do tipo planilha eletrônica com um simples comando do teclado “CTRL + V”, ou seja, com o recurso colar.

⁵ Traduzindo do inglês, Xileno.

⁶ Traduzindo do inglês, Carbonato de Propileno.

1.3.3 Materiais PVC e PP para utilização

Os compostos para os quais se busca o solvente ótimo para a união são: o composto de polipropileno (do fabricante Braskem, código RP 347), que é um copolímero randômico de propeno e eteno e o composto de PVC (código 832 cristal do fabricante Link Plásticos), que é um composto a base de PVC com plastificantes, estabilizantes, lubrificantes e pigmentos.

1.3.4 Seleção dos solventes mais adequados com o auxílio do software HSPiP

A seleção dos solventes ocorrerá utilizando o *HSPiP*. O programa indicará os solventes em ordem crescente de acordo com o seu menor valor de *RED*.

1.3.5 Análise da viabilidade técnica e financeira das possibilidades de solventes

Após definição do solvente ou da mistura de solventes para solubilização dos polímeros, deve-se fazer uma avaliação das propriedades e da viabilidade de utilização do solvente, no caso do mesmo ser utilizado na indústria para fabricação de produtos.

Algumas das propriedades que caracterizam a escolha de um bom solvente podem ser observadas em Martins e Vincentim (2007) e devem ser levadas em consideração. Entre elas estão o poder de solvência, a taxa de evaporação, o ponto de fulgor, a estabilidade química, a tensão superficial, a cor, o odor, a toxicidade, a biodegradabilidade e o custo benefício.

Nesse trabalho, será observado quais dos critérios acima são importantes para o solvente ótimo, pois um solvente dificilmente atenderá a todos os requisitos. Nesse sentido, se o primeiro solvente for considerado reprovado, então o próximo solvente indicado entrará em análise.

1.3.6 Validações laboratoriais

Serão realizadas validações laboratoriais com os solventes selecionados pelo programa computacional, serão excluídos de antemão os que apresentarem alguma restrição para o uso. O objetivo da validação é confrontar a simulação do programa com o resultado obtido em testes práticos. Deve-se fazer uma peça com o PP, a qual será moldada pelo processo de injeção. Para o PVC, o processo utilizado para fabricação da peça será a extrusão.

A seguir, a Figura 16 apresenta a peça em PP e a indicação da região de aplicação do solvente:

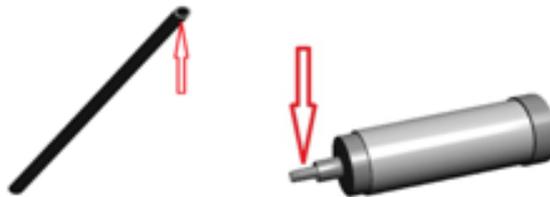


Figura 16: Representação de um tubo em PVC flexível e uma câmara em PP com indicação da região de conexão ou aplicação do solvente

Os compostos serão moldados via processo de injeção e extrusão, de acordo com o processo de fabricação dos componentes. Posteriormente, serão submetidos à aplicação do solvente e unidos. A montagem deverá ser realizada colocando a extremidade do tubo dentro de um recipiente com o solvente, nas condições em que forem definidas nos ensaios iniciais. Após, os componentes serão encaixados, conforme as imagens abaixo, mostrando a conexão pelas setas, conforme Figura 17:

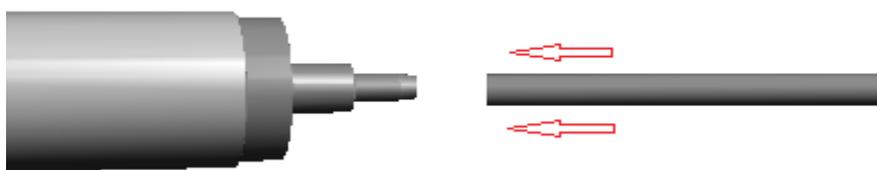


Figura 17: Representação do modo de conexão entre os componentes

1.3.7 Teste com o produto final

Depois de realizados os procedimentos de união, conforme estabelecido nas validações, as amostras ficarão em descanso por 24 horas para evaporação do solvente residual. Uma parte das amostras será testada após descanso e a outra parte passará por um processo de esterilização industrial, pelo qual todos os produtos médicos descartáveis são submetidos. Os ensaios atenderão requisitos aplicáveis à área médica hospitalar.

Após verificação do atendimento a todos os requisitos anteriores, serão realizados ensaios de tração com as peças em sua forma de produto. As conexões serão submetidas a uma força de tração e, em seguida, à análise microscópica da região onde houve a união. De acordo com os resultados encontrados, será analisada a possibilidade de utilização do solvente em escala industrial.

1.4 Orçamento

Orçamento previsto para o projeto:

Tabela 4: Orçamento do projeto

Itens	Custo
Programa <i>HSPiP</i>	R\$ 1.340,00
Material de escritório	R\$ 150,00
Amostras para testes	R\$ 500,00
Despesas com testes	R\$ 500,00
Despesas com gráfica	R\$ 300,00
Total:	R\$ 2.790,00

1.5 Financiamento

O programa *HSPiP* foi adquirido com recursos da empresa Lifemed, devido ao fato de o projeto abordar um tema já conhecido na empresa, que é a adesão entre o PVC e o PP. Portanto, em virtude da possibilidade de retorno com soluções técnicas para os produtos da empresa, conseguiu-se justificar a liberação do investimento.

Todo o projeto conta com o apoio da empresa Lifemed para o seu desenvolvimento.

1.6 Cronograma

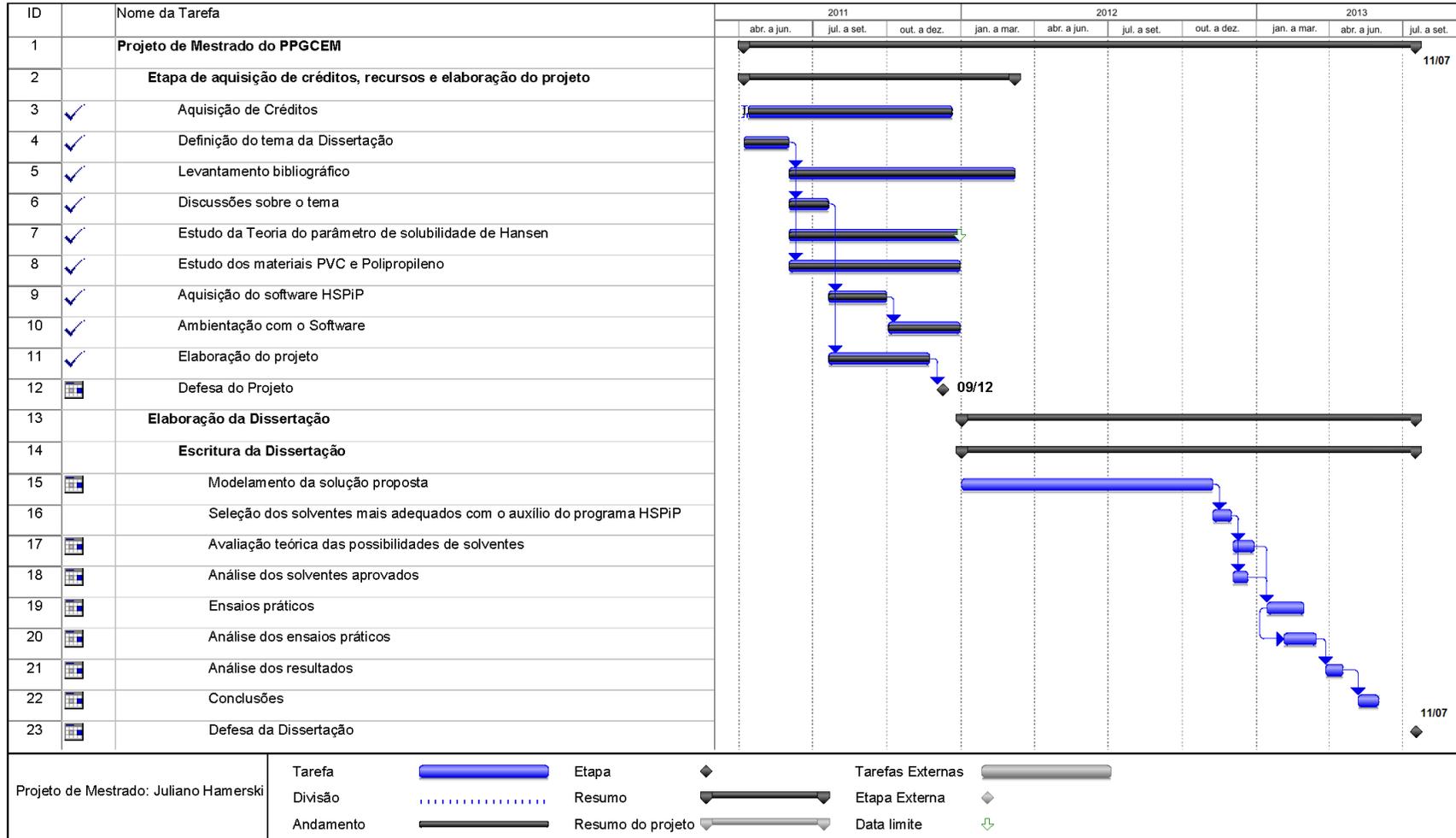


Figura 18: Cronograma do projeto

1.7 Referências

- ACHILIAS, D.S., ET AL. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and Polypropylene (PP). **Jornal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 536-542, 2007.
- ABBOTT, S., ET AL. **Hansen Solubility Parameters in Practice**. 3. ed. Hansen-Solubility.com, 2008.
- ASKELAND, D. R., & PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 594p.
- BARTON, A. F. Solubility Parameters. **Chemical Reviews**, Wellington, v. 75, p. 731-753, 1975.
- BRAUN, D. Recycling of PVC. **Progress in Polymer Science**, Darmstadt, v. 27, 2171-2195, 2002.
- BURGESS, R. H. **Manufacture and Processing of PVC**. London: Taylor & Francis e-Library, 2005.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.
- CANEVAROLO JR., S. V. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2010. 280p.
- COOPER, W. J., KRASICKY, P. D., RODRIGUEZ, F. Effects of molecular weight and plasticization on dissolution rates of thin polymers films. **Polymer**, New York, v. 26, pp. 1069-1072, 1985.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Second Edition. Bristol: J. W. ARROWSMITH LTD, 1975.
- DRAIN, K. F., MURPHY, W. R., OTTERBURN, M. S. Dissolution of polypropylene: differential solubility. **Polymer**, Dublin, v. 24, p. 553-558, 1983.
- DURKE II, J. B. Solubility parameters: Part I. **Metal Finishing**, Kerrville, v. 102, pp. 39-42, 2004.
- GARCIA, D., ET AL. Mechanical properties of recycled PVC blends with styrenic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Alcoy, v. 101, p. 2464-2471, 2006.
- HANSEN, C. M. 50 Years with solubility parameters - past and future. **Progress in organic Coatings**, Broendby, v. 51, p. 77-84, 2004.
- HANSEN, C. M. Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers. **Progress in Organic Coatings**, Broendby, v. 51, pp. 55-66, 2004.
- HANSEN, C. M. **HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS: A User's Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 519p.

HANSEN, C. M. (2013). Disponível em <<http://www.hansen-solubility.com/userfiles/In%20Defense%20of%20the%20Diffusion%20Equation%20%283%29.pdf>> Acesso em 25 fev 2013.

HANSEN, C. M. (2004). Polymers additives and solubility parameters. **Progress in Organic Coatings** , Broendby, v. 51, p. 109-112, 2004.

KREVELEN, D. V., & NIJENHUIS, K. T. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions** 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1004p.

MAIER, C., CALAFUT, T. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Handbook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998. 432p.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1985. 111p.

MILLER-CHOU, B. A., KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science** , Cleveland, v. 28, pp. 1223-1270, 2003.

MURPHY, W. R., OTTERBURN, M. S., WARD, J. A. Solvent recycling of polypropylene: 1. Properties of the recycled polymer. **Polymer** , Belfast, v. 20, p. 333-336, 1979.

PATRICK, S. G. **Practical Guide to Polyvinyl Chloride**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. 162p.

VINCENTIM, D. J., MARTINS, S. Principais critérios de escolha de um solvente. In: **Solventes Industriais: Seleção, Formulação e Aplicação**. São Paulo: Blucher, 2007. p. 149-181.

WICKSON, E. J. **Handbook of PVC Formulating**. New York: Wiley Interscience, 1993. 935p.

2 Relatório do trabalho de campo

A seguir, são apresentadas as tabelas completas com os resultados encontrados nos ensaios de tração das amostras montadas com PP, PVC e solventes, não estéreis e estéreis:

Tabela 1: Resultados de tração amostras não estéreis

Resultado de tensão (MPa) amostras não estéreis					
Nº da amostra	Controle	Ciclohexanona	MIBK	Clorofórmio	Eucaliptol
Amostra 1	1,9	1,194	2,513	2,318	2,377
Amostra 2	2,158	0,812	1,746	1,886	2,556
Amostra 3	1,775	0,876	1,534	2,397	2,559
Amostra 4	2,01	1,352	1,426	2,291	2,183
Amostra 5	1,807	0,967	2,351	1,936	2,01
Média	1,93	1,0402	1,914	2,1656	2,337
Desvio padrão	0,157	0,227	0,490	0,236	0,240
Coef. variação	8,128	21,778	25,603	10,912	10,249

Tabela 2: Resultados de tração amostras estéreis

Resultado de tensão (MPa) amostras estéreis					
Nº da amostra	Controle	Ciclohexanona	MIBK	Clorofórmio	Eucaliptol
Amostra 1	1,123	1,196	1,616	1,842	1,294
Amostra 2	1,334	1,271	1,303	1,836	1,418
Amostra 3	1,334	0,8	1,697	1,3	1,37
Amostra 4	1,122	1,143	1,62	2,107	0,714
Amostra 5	1,243	0,979	1,291	1,822	0,874
Média	1,231	1,078	1,505	1,781	1,134
Desvio padrão	0,106	0,189	0,193	0,294	0,319
Coef. variação	8,606	17,511	12,821	16,511	28,093

3 Artigo

Seleção de solventes por meio do parâmetro de solubilidade de Hansen para a adesão entre PP e PVC.

Juliano Hamerski^a, Sergio da Silva Cava^a, César Antonio Oropesa Avellaneda^a,
Fabrício A. Ogliari^a

^aEngenharia de Materiais, Universidade Federal de Pelotas

3.1 Resumo

Os produtos médicos precisam de constantes melhorias para atender as necessidades dos profissionais da saúde e dos pacientes. Algumas dessas são: os requisitos normativos, menor custo ao sistema de saúde e menor impacto ambiental dos materiais empregados na fabricação dos produtos. Com isso, novos materiais precisam ser utilizados e outros substituídos. Nesse caso, com a substituição de um componente de PVC por outro em PP, obrigatoriamente remete a seleção de novas opções de solventes. A seleção de solventes para união entre PP e PVC foi realizada baseada no parâmetro de solubilidade de Hansen, que é fundamentada nas energias de dispersão, energias polares e energias das ligações de hidrogênio. Para a correta seleção dos solventes, foi utilizado o programa computacional HSPiP, desenvolvido por Charles M. Hansen. A ferramenta demonstrou ser precisa e útil ao propósito do estudo, facilitando o trabalho e reduzindo o tempo de pesquisa laboratorial. As amostras foram montadas de acordo com procedimentos utilizados na indústria e passaram pelo processo de esterilização por óxido de etileno. Os resultados dos ensaios de tração mostraram diferenças entre antes de depois da esterilização e a caracterização morfológica possibilitou verificar a ação dos solventes na superfície do PP e o deslocamento de camadas de material.

Palavras chave: parâmetro de solubilidade, Hansen, solventes, polímeros, dissolução, PVC, PP.

3.2 Abstract

Medical products need continuous improvement to meet the needs of health professionals and patients. Some of these are: regulatory requirements, lower cost to the healthcare system and low environmental impact of the materials used in their manufacturing. Therefore, new materials need to be used and others replaced. In this case, the replacement of a component in PVC to another in PP, necessarily leads to selection of new options of solvents. The selection of solvents for bonding between PP and PVC was made based on the Hansen solubility parameter, which is based on the energy dispersion, polar energies and energies of hydrogen bonding. For proper selection of solvents was used HSPiP software developed by Charles M. Hansen. The tool has proven to be accurate and useful to the purpose of the study, facilitating workflow and reducing time to laboratory research. The samples were assemble in accordance with procedures used in the medical industry and have gone through the sterilization process by ethylene oxide. The results of tensile tests showed differences before and after the sterilization and the morphological enable to verify the action of solvents on the surface of the PP and the displacement of material layers.

Key words: solubility parameter, Hansen, solvents, polymers, dissolution, PVC, PP.

3.3 Introdução

Na indústria médica hospitalar, os produtos fabricados para a aplicação de medicamentos são denominados equipos. Os equipos são produtos descartáveis e, normalmente, são compostos por vários componentes, cada um com uma função específica durante o uso do produto. Em geral, os componentes são: a câmara de gotejamento, o regulador de fluxo, o injetor lateral e o conector terminal, montados em uma tubulação flexível. A Figura 1 abaixo, apresenta uma imagem de um equipo genérico.

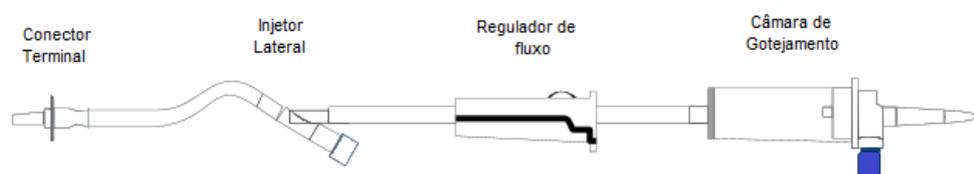


Figura 1: Esquema de equipo genérico

A câmara de gotejamento com perfurador serve para verificar a cadência das gotas que são infundidas e perfurar o frasco de soro/droga com a região pontiaguda. O regulador de fluxo é o componente que controla o gotejamento. O injetor lateral, por sua vez, destina-se à administração de alguns medicamentos paralelamente. Já o conector terminal serve para conexão com agulha que é colocada no paciente. Todos esses componentes são unidos através de uma tubulação flexível. Esse tudo flexível, na maioria das vezes, é fabricado em cloreto de polivinila (PVC). O PVC é um dos materiais disponíveis mais importantes para aplicação em diferentes áreas, como embalagens para dispositivos médicos, brinquedos, materiais para construção, material elétrico, vestuário e mobiliário (Hakkarainen, 2003). Nesse sentido, sacos plásticos e tubos são cada vez mais utilizados para o armazenamento e aplicação de formulações médicas (Treleano et al., 2009). Mesmo assim, existem também alguns fatores que levam a busca por outros materiais, por exemplo, a necessidade de reduzir custos, de adequar os produtos a alterações das normativas e também a preocupação com o meio ambiente, devido ao aumento do nível de dioxinas na atmosfera, que são provenientes da incineração de alguns materiais como o PVC (Lloyd, 2004). Essa busca gera a necessidade de investigar as características de outros materiais, além

do PVC, como EVA (etil vinil acetato), SBS (estireno butadieno estireno), PE (polietileno), PTFE (politetrafluoretileno), (PP) polipropileno e silicone. Para tal, deve ser considerada a biocompatibilidade, propriedades físicas e químicas para esses materiais na substituição dos tubos de PVC (Vincent, 1981).

Dentro desse contexto, o objetivo do presente estudo foi encontrar uma alternativa para a união do tubo de PVC com uma câmara de gotejamento fabricada em PP. Optou-se pela câmara em PP, pois é um componente já utilizado em alguns produtos, mas apenas nas montagens com tubos em EVA ou poliuretano (PU). Essas, normalmente, são aplicações em que não é possível utilizar o PVC, devido a sua incompatibilidade com os medicamentos (Kambia, et al., 2005) e, por isso, utiliza-se outros materiais na fabricação dos tubos, mesmo sendo materiais mais caros. No presente estudo, voltou-se o foco para utilização de um tubo em PVC, com menor custo que o EVA e o PU. Levando em consideração essas questões, fica evidente que existe a necessidade de buscar opções de solventes que fossem compatíveis tanto com o PP e com o PVC, com o objetivo de promover a adesão entre os diferentes polímeros.

O solvente utilizado deve promover a união entre esses dois polímeros, ou seja, precisa ser compatível com o PP e o PVC para que ocorra a dissolução dos materiais, quando estiverem em contato. Com relação ao processo de dissolução de polímeros, observado nos trabalhos de Koenig (2002) e Devotta et al. (1994), percebe-se que na dissolução ocorre, primeiramente, um inchamento do polímero e formação de uma camada de gel. Em seguida, em um segundo estágio, ocorre a penetração do solvente no polímero e um conseqüente desenredamento das cadeias poliméricas. Na Figura 2, pode-se observar como ocorre a permeação do solvente no polímero:

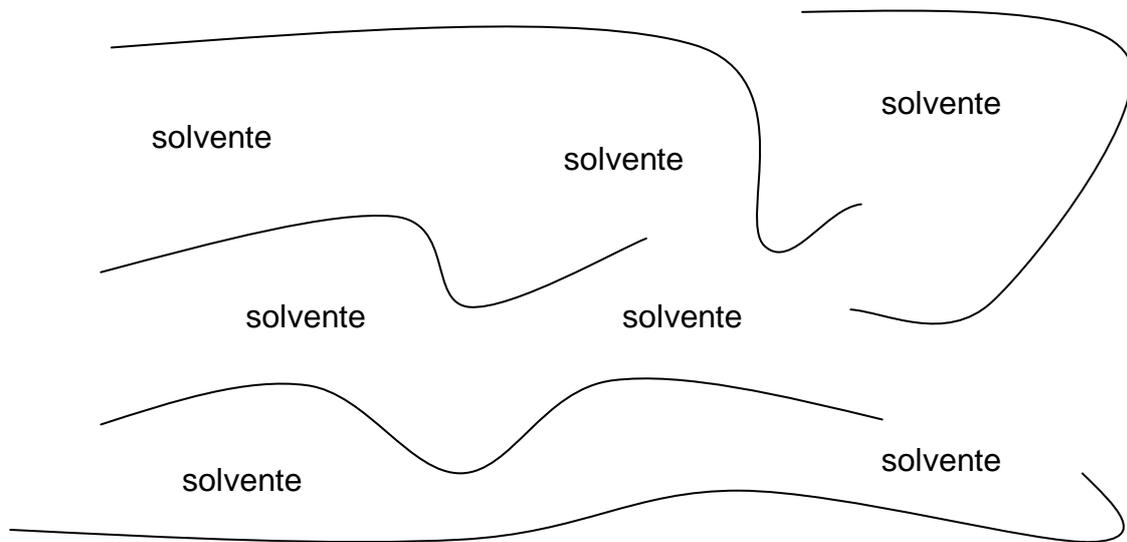


Figura 2: Esquema de um solvente em meio às moléculas do polímero

Na representação da Figura 2, é possível observar que o solvente afasta as cadeias do polímero enfraquecendo as interações intermoleculares. Esse processo de dissolução dos polímeros pode ser afetado por alguns fatores, entre eles, pode-se ver a influência da temperatura, conforme exposto, no trabalho de Devotta e Mashelkar (1996). Já no trabalho de Koenig e Miller-Chou (2002), temos o peso molecular, a estrutura, os aditivos, os solventes e as condições ambientais, como influências da dissolução. Blackadder e Poidevin (1976a) também citam a viscosidade, o tamanho das moléculas do solvente, a compatibilidade, condições de agitação, além de temperatura e peso molecular do polímero polipropileno, este último, visto no trabalho de Blackadder e Poidevin (1977). Sobre a temperatura, pode-se observar outro trabalho de Blackadder e Poidevin (1976b) que mostra que a taxa de dissolução aumenta com o aumento da mesma para o polipropileno. Novamente, Blackadder (1978) investigou e verificou que a forma molecular e a flexibilidade podem ser mais importantes que o volume molar no processo de dissolução do polipropileno. Barton (1985) cita como fator importante para solubilidade a cristalinidade do polímero, pois polímeros cristalinos tendem a ser insolúveis em muitos solventes.

Em relação a seleção de solventes para o PP e o PVC, todo o estudo esteve fundamentado no parâmetro de solubilidade de Hansen (PSH), que considera três interações para determinar a solubilidade: as forças de dispersão, forças polares e

ligações de hidrogênio. Essas interações precisam ser calculadas para determinação de PSH dos polímeros e dos solventes e verificação da compatibilidade entre os mesmos. Nesse estudo, para adequada seleção do(s) solvente(s), foi utilizado um programa computacional, chamado *HSPIP* (*Hansen Solubility Parameters in Practice*), desenvolvido por Charles M. Hansen e Steven Abbott, no qual, após a indicação do material que se deseja dissolver, o programa apresenta uma lista com sugestões de solventes. Tanto os polímeros, quanto os solventes já tem seus valores de energias de dispersão, polares e de ligações de hidrogênio calculadas e cadastradas no *HSPIP*.

Pode-se perceber que o ponto chave para a dissolução de polímeros passa, fundamentalmente, pela teoria do parâmetro de solubilidade. O parâmetro de solubilidade tem sido uma ferramenta muito útil para diversas áreas de aplicação e pode ser definido como uma medida das forças intermoleculares dentro do material. Os conceitos do parâmetro de solubilidade podem ser utilizados para interpretar relações envolvendo miscibilidade de líquidos, solubilidade e compatibilidade de polímeros e dispersão de pigmentos (Hansen, 1969). Ele também é conhecido como a densidade de energia coesiva, ou seja, a energia de vaporização por unidade de volume, que pode ser explicada como a energia necessária para remover uma molécula do estado líquido em que se encontra, para o caso dos solventes. Quando um líquido evapora, todas as ligações são quebradas juntas, portanto, a energia de vaporização, E , é uma medida da força coletiva destas ligações (Hansen, 1997). A energia de vaporização também é conhecida como densidade de energia coesiva ou o chamado parâmetro de solubilidade de Hildebrand, definido pela Equação 1, a seguir:

$$\delta = (\text{CED})^{1/2} = \left[\frac{\Delta H - RT}{V_m} \right]^{1/2} = \left[\frac{\Delta E}{V_m} \right]^{1/2} \quad (1)$$

Onde:

δ = parâmetro de solubilidade, R = constante dos gases, T = temperatura, ΔH = entalpia de vaporização, V_m = volume molar e ΔE = energia livre de vaporização.

Para o caso dos polímeros, o parâmetro de solubilidade não pode ser calculado pelo calor de vaporização, pois eles não são voláteis (Mark, 2007). Entre os principais modelos de parâmetro de solubilidade, conforme já dito, foi utilizado como base para esse estudo o PSH, que pode ser considerado uma evolução de

Hildebrand. No trabalho de Durkee II (2004), foi apresentada uma comparação do parâmetro de Hildebrand com o PSH e suas três interações.

No modelo tridimensional do parâmetro de solubilidade de Hansen ΔE é assumido como a simples soma das energias das forças de dispersão, forças polares e forças das ligações de hidrogênio (Hansen, 1967). Nesse caso, a Equação 2 descreve esse modelo:

$$E = E_D + E_D + E_H \quad (2)$$

Essas energias são calculadas a partir das forças de atração intermoleculares ou ligações secundárias, que consistem nas forças de atração entre as moléculas, e essas por sua vez são as forças de dispersão, forças polares e ligações de hidrogênio. Em relação às forças de dispersão, pode-se dizer que são as mais fracas das ligações secundárias e são geradas pela mobilidade da nuvem de elétrons de valência, que resulta em estados transitórios de desequilíbrio elétrico (ASM International Handbooks, 2003). Nas moléculas apolares, devido à proximidade existente entre elas ocorre uma deformação momentânea da nuvem eletrônica gerando polos positivo e negativo. No caso das forças polares, elas são resultado de uma ligação covalente entre átomos de diferentes eletronegatividades, também, na presença de uma molécula polar um dipolo induzido pode ser configurado em uma molécula vizinha. Quanto às ligações de hidrogênio, elas ocorrem quando um par de elétrons de um átomo eletronegativo é compartilhado por um átomo de hidrogênio, neste caso, originam dipolos muito acentuados. Para o caso do PSH, Hansen (Hansen, 2007) calcula a energia de dispersão δ_d de acordo com os procedimentos adotados por Blanks e Prausnitz (1964), conforme a seguir:

$$\lambda_i = \left(\frac{\Delta E_{i(np)}^v}{V_i} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Onde $\Delta E_{i(np)}^v$ é a contribuição apolar ou dispersão para energia de vaporização de um fluido i .

Já para o cálculo da dispersão de polímeros a equação é:

$$\delta = \frac{\Sigma F}{v} = \frac{d\Sigma F}{MW} \quad (4)$$

Onde ΣF refere-se à soma das constantes de atração molar para todos os grupos da unidade estrutural, MW é o peso molecular da unidade estrutural e d é a densidade do polímero.

No caso da energia polar δ_p , novamente, os procedimentos de cálculo de Blanks e Prausnitz (1964) são adotados, portanto, para solventes:

$$\tau = \left(\frac{\Delta E_{i(p)}^v}{v_i} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Onde $\Delta E_{i(p)}^v$ é a energia polar de vaporização par o fluido i .

No caso de um polímero:

$$\frac{\Delta E_{(total)}^v}{v} = \left(\frac{\Sigma F}{v} \right)^2 = \left(\frac{d\Sigma F}{MW} \right)^2 \quad (6)$$

Onde $\Delta E_{(total)}^v$ refere-se a uma pseudo energia de vaporização da unidade estrutural do polímero. Então, tanto para o polímero, quanto para líquidos monoméricos,

$$\frac{\Delta E_{(total)}^v}{v} = \frac{\Delta E_{(np)}^v}{v} + \frac{\Delta E_{(p)}^v}{v} = \lambda_{polímero}^2 + \tau_{polímero}^2 \quad (7)$$

Para obter λ e τ do polímero é assumido que as contribuições apolares e polares para densidade de energia coesiva total são as mesmas para o monômero como para a unidade estrutural do polímero:

$$\frac{\lambda_{polímero}^2}{\left(\frac{d\Sigma F}{MW} \right)^2} = \frac{\lambda_{monômero}^2}{\left(\frac{\Delta E_{total}^v}{v} \right)_{monômero}} \quad (8)$$

E,

$$\frac{T_{\text{polímero}}^2}{\left(\frac{d\Sigma F}{MW}\right)^2} = \frac{T_{\text{monômero}}^2}{\left(\frac{\Delta E_{\text{total}}^v}{V}\right)_{\text{monômero}}} \quad (9)$$

Em relação ao cálculo da energia das ligações de hidrogênio, Hansen (2007) menciona que podem ser diminuídas as energias de dispersão e polares da energia total e também apresenta um modelo através de cálculos termodinâmicos estatísticos. Já Krevelen e Nijenhuis (2009) apresenta um modelo para definição da energia das ligações de hidrogênio, o qual pode ser utilizado para alguns tipos especiais de ligações de hidrogênio (Koenhen; Smolders, 1975), conforme a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** 10 a seguir:

$$\bar{\delta}_h = \sqrt{\frac{E_h A}{V_m}} \quad (10)$$

Onde E_h é a energia da ligação e A é o número de grupos de OH da molécula.

A partir dos resultados das energias deve-se trabalhar com a Equação 11 para encontrar o parâmetro de solubilidade do solvente e do polímero:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (11)$$

Onde, $\delta = E/V_m$

Também, precisa-se calcular o *RED*, conforme a Equação 12:

$$RED = \frac{R_a}{R_o} \quad (12)$$

Na Equação 12, R_a é a distância entre o centro da esfera do polímero até o solvente e R_o é o raio da esfera do polímero. A distância R_a pode ser calculada pela Equação 13 a seguir:

$$Distance^2 = 4(\delta D_A - \delta D_B)^2 + (\delta P_A - \delta P_B)^2 + (\delta H_A - \delta H_B)^2 \quad (13)$$

Pretende-se saber se um polímero “A” é dissolvido em solvente “B”, para isso o resultado da Equação 13 deve ser menor que “1”.

Coforme já explicado, o *RED* refere-se à distância entre o raio do solvente e o centro da esfera do polímero. Se os PSH para o polímero e para o solvente ficarem próximos e o *RED* for menor que 1, existe a compatibilidade entre o polímero e o solvente.

Com base no que foi exposto, com o presente estudo serão selecionados solventes, com o auxílio do HSPiP, que promovessem a adesão do PP e do PVC por meio de difusão de um material no outro. Com isso, dever-se-ia obter uma união que resistisse a uma força de tração entre 15N e 17N durante um período de 15s (segundos) (ABNT NBR ISO 8536-4:2011).

3.4 Materiais e métodos

O equacionamento apresentado, anteriormente, deve ser realizado toda vez que se deseja avaliar a compatibilidade de um polímero com um solvente, mas Hansen desenvolveu um programa computacional, que torna a seleção dos solventes mais fácil, e possibilita, inclusive, simular misturas de 2 ou mais solventes para dissolver polímeros. Com o auxílio desse método, foram realizadas simulações no programa computacional e selecionados os solventes mais adequados, nas temperaturas adequadas, para adesão entre os polímeros PP e PVC.

O PP utilizado nesse trabalho é da empresa Braskem (*grade* RP 147, densidade 0,902 g/cm³) específico para moldagem por injeção. O RP 147 é um copolímero randômico de propeno e eteno, de médio índice de fluidez. Possui, ainda, baixa transferência de odor e sabor e apresenta boa processabilidade, alta produtividade, excepcional transparência, excepcional brilho e ótimo balanço rigidez/impacto.

Já o PVC usado foi da empresa LINK Plásticos (*grade* 830 e cristal, peso específico 1,23 g/cm³) específico para moldagem por extrusão. O 830 e cristal é composto por resina de PVC, plastificantes, estabilizantes, lubrificantes e pigmentos. Trata-se de um composto polivinílico, atóxico, transparente, especialmente desenvolvido para o uso na produção de equipos cirúrgicos, tais como: tubos para transfusão de sangue, tubos para soro fisiológico e sondas cirúrgicas.

A escolha dos solventes foi realizada no programa HSPiP, conforme os valores obtidos, a seguir, em uma simulação para os polímeros PP e PVC, que apresentam os valores de:

Tabela 1: PSH para o PP, PVC e para junção dos dois polímeros

Polímero	δ_D	δ_P	δ_H
PP	18.0	0.0	1.0
PVC	19.2	7.9	3.4
Junção	18.6	4.0	2.2

Conforme pode ser observado, os parâmetros do PP e PVC são apresentados nas linhas PP e PVC da Tabela 1. Já na linha Junção, aparecem os novos valores de δ_D , δ_P e δ_H para a junção dos dois polímeros.

A partir desses dados, o programa gerou uma lista de solventes em ordem crescente do *RED* (diferença de energia relativa). Nesse caso, por sugestão do pesquisador Steven Abbott⁷, um dos criadores do programa *HSPiP*, foi utilizado uma lista de solventes “teste” que apresenta um número razoável de solventes para a aplicação pretendida. Nessa lista foram incluídos outros solventes, por exemplo, a ciclohexanona, que é bastante utilizada na área médica hospitalar e o metil isoamil cetona (MIAK) que aparece na lista de solventes para o PP.

A Tabela 2, a seguir, apresenta os primeiros 10 solventes em ordem crescente do *RED*. A tabela foi copiada desde a primeira até a décima linha onde se encontra a ciclohexanona, que foi a última posição na lista de solventes possíveis de utilização.

Tabela 2: Resultado da simulação com PP e PVC

Solvente	δD	δP	δH	RED
<i>TCE</i>	18,3	5,7	0	0,73
<i>1,8-Cineole (Eucalyptol)</i>	16,7	4,6	3,4	0,75
<i>Chloroform</i>	17,8	3,1	5,7	0,75
<i>Toluene</i>	18	1,4	2	0,88
<i>Methyl Isoamyl Ketone</i>	16	5,7	4,1	0,95
<i>n-Butyl Acetate</i>	15,8	3,7	6,3	1,06
<i>Methyl Isobutyl Ketone</i>	15,3	6,1	4,1	1,09
<i>1,4-Dioxane</i>	17,5	1,8	9	1,12
<i>Ethyl Acetate</i>	15,8	5,3	7,2	1,16
<i>Cyclohexanone</i>	17,8	8,4	5,1	1,17

Entre solventes com o *RED* adequado, foram selecionados o eucaliptol e o clorofórmio. No caso da ciclohexanona, ela foi utilizada, mesmo com o *RED* maior que 1, pois é o solvente, atualmente, utilizado para a colagem de PVC, portanto, para efeito de comparação, foi mantida. Em relação ao MIBK, ele foi utilizado em substituição ao MIAK, por ser um solvente para o PVC puro, assim como a ciclohexanona. O clorofórmio foi aquecido a 50°C. O mesmo procedimento foi adotado para o eucaliptol, ou seja, foi aquecido a 50°C. Os demais solventes, foram excluídos devido à toxicidade ou por ter um *RED* >1 (*RED* maior que 1).

⁷ Foi realizado contato via e-mail com o pesquisador que desenvolveu o programa, pois existia uma dúvida quanto ao número de solventes que devem ser envolvidos na simulação final para o PP e PVC.

Para avaliação laboratorial, foram utilizados a ciclohexanona (99%, Cas da Química), MIBK (98,5%, Synth), clorofórmio (99,8% Vetec), eucaliptol (P.A, S.S. White).

Quanto aos componentes plásticos, foram utilizados os oriundos da fabricação de produtos médicos. Eles possuíam aparência bastante semelhante à maioria dos produtos encontrados no mercado, divergindo, normalmente, em algumas dimensões devido a requisitos de projetos de cada fabricante. Nesse caso, não foram utilizados corpos de prova, conforme norma ASTM D638 (2010), pois a norma utilizada para a avaliação desses produtos é a ABNT NBR ISO 8536-4 (2011). Ainda assim, para verificar a diferença de resultados entre as peças, foi necessária uma alteração na metodologia, ou seja, foi realizada a tração até a ruptura das amostras para comparação de tensão de ruptura.

O componente em PP é uma câmara gotejadora utilizada em equipos de infusão. Esse componente foi fabricado pelo processo de moldagem por injeção, através de uma matriz e uma injetora de polímeros. O componente de PVC, por sua vez, foi um segmento de tubo flexível de 35mm, fabricado pelo processo de extrusão. O PVC é alimentado em pellets em um funil de uma extrusora. O material funde por temperatura e através de uma rosca é encaminhado para a matriz com o perfil do tubo. Na parte externa da extrusora, o material é tracionado e assume forma de tubo. As peças podem ser visualizadas na Figura 3, a seguir:



Figura 3: Câmara em PP e tubo em PVC flexível

A parte superior da câmara é sempre unida a um perfurador, que é ligado ao frasco do medicamento. A extremidade inferior é conectada a um tubo flexível que conduz o medicamento até o paciente.

O tudo foi conectado à câmara de gotejamento através do contato do diâmetro interno do tubo sobre a superfície externa da ponteira da extremidade inferior da câmara, representada na Figura 3.

A seleção de solventes foi feita pelo programa *HSPiP*, que sugeriu uma lista de solventes. Entre os solventes sugeridos, os mais adequados foram selecionados (Drain; Murphy; Otterburn, 1983).

A montagem das amostras ocorreu conforme procedimento usual na fabricação de produtos para infusão. Nesse processo, uma das extremidades do tubo foi mergulhada em um béquer de vidro com solvente e foi encaixada na extremidade da câmara. Antes de o tubo ser inserido, o excesso de solvente que se depositou no interior do mesmo foi removido em uma compressa gaze. Isso foi feito com o movimento de um leve toque do tubo na superfície na gaze. A Figura 4 mostra, na etapa 1, as peças a serem unidas. E na etapa 2, as peças já unidas:

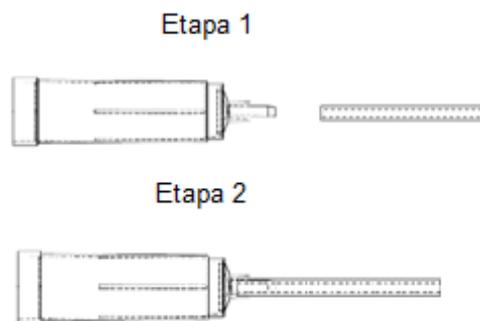


Figura 4: Peças plásticas da montagem

A montagem ocorreu, primeiramente, com amostras unidas sem solvente, chamadas de “controle”, também com amostras unidas com solvente, conforme procedimento já descrito e, por ultimo, com solvente aquecido a 50°C.

Para realização dos ensaios de tração, todas as amostras foram cortadas na parte superior da câmara de PP para facilitar a adaptação na garra da máquina de tração, conforme Figura 5:

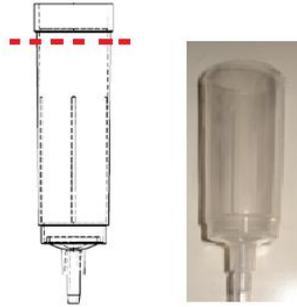


Figura 5: Imagem de amostra de câmara PP cortada

Antes do ensaio de tração, as peças passaram por um período de descanso de 24 horas para evaporação do excesso de solvente. Em seguida, metade das peças passou por um processo de esterilização por ETO (óxido de etileno). O processo de esterilização é utilizado na fabricação de produtos para saúde e tem o objetivo de eliminar micro-organismos vivos dos produtos médicos. É um processo em que os produtos permanecem durante um período pré-determinado dentro de uma câmara com parâmetros controlados, entre eles: umidade relativa entre 40% e 60%, temperatura de aproximadamente 60°C, pressão de 0,5 bar e concentração de ETO de acordo com a mistura do gás.

Todas as amostras foram ensaiadas em uma máquina de ensaio mecânico universal (marca EMIC, modelo DL500), a uma velocidade de 50 mm/min. E com uma célula de carga de 1000N, a uma temperatura de 25°C.

Primeiro, os resultados foram medidos em N (Newton) e, posteriormente, foi verificada a área da região onde houve contato entre o tubo flexível e o corpo em PP e, então, foi calculada a tensão de ruptura. A Figura 6 apresenta uma amostra no momento do ensaio de tração:



Figura 6: Ensaio de tração

A tensão de ruptura foi calculada conforme Equação 14:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (14)$$

Onde, F é a força de ruptura e A é área d região da união.

Para cada solvente foram ensaiadas 10 amostras, sendo 5 esterilizadas e 5 não esterilizadas, isso permitiu verificar a existência de alguma influência da esterilização nos resultados.

A caracterização morfológica ocorreu por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi realizada em um equipamento da marca Shimadzu, modelo SSX-550. Nesse ensaio foram avaliadas 10 amostras. Em 5 amostras que não passaram pelo ensaio de tração foi realizado um corte, na seção transversal da região da conexão do tubo flexível com a ponteira da câmara, conforme Figura 7, para analisar a região de contato entre os materiais PP e PVC.

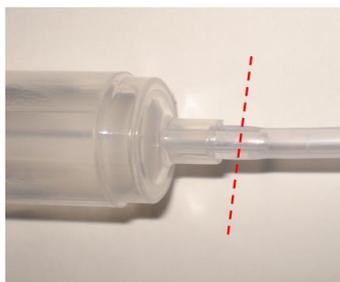


Figura 7: Câmara PP
com marcação de corte

Após ser cortada, a superfície foi preparada com uma lixa 1200.

Em outras 5 amostras foi analisada a superfície da ponteira da câmara de PP após o ensaio de tração, com o objetivo de observar a ação do solvente sobre o PP.

3.5 Resultados

A seguir, são apresentados os resultados obtidos no ensaio de tração para as amostras estéreis e não estéreis.

Para a análise dos dados foi utilizado o teste ANOVA Two-way, seguido pelo teste de comparações múltiplas Student-Newman-Keuls. O resultado é apresentado na Tabela 3, a seguir:

Tabela 3: Valores de tensão e desvio padrão

Solvente	Não-Estéril	Estéril
Controle	1,93 ($\pm 0,16$) ^{Aa}	1,23 ($\pm 0,10$) ^{Bb}
Ciclohexanona	1,04 ($\pm 0,23$) ^{Ba}	1,08 ($\pm 0,19$) ^{Ba}
MIBK	1,91 ($\pm 0,49$) ^{Aa}	1,50 ($\pm 0,19$) ^{ABb}
Clorofórmio	2,16 ($\pm 0,24$) ^{Aa}	1,78 ($\pm 0,29$) ^{Ab}
Eucaliptol	2,34 ($\pm 0,24$) ^{Aa}	1,13 ($\pm 0,32$) ^{Bb}

Letras distintas denotam diferença significativa entre os grupos

Resultados em MPa

Os resultados da análise morfológica são apresentados na Tabela 3, a seguir. Na primeira e segunda linha encontram-se duas imagens da análise do corte da seção transversal. Já na terceira linha, observa-se a superfície da ponteira da câmara em PP, onde havia contato com o tubo de PVC. As imagens são apresentadas para os 5 grupos de peças ensaiadas.

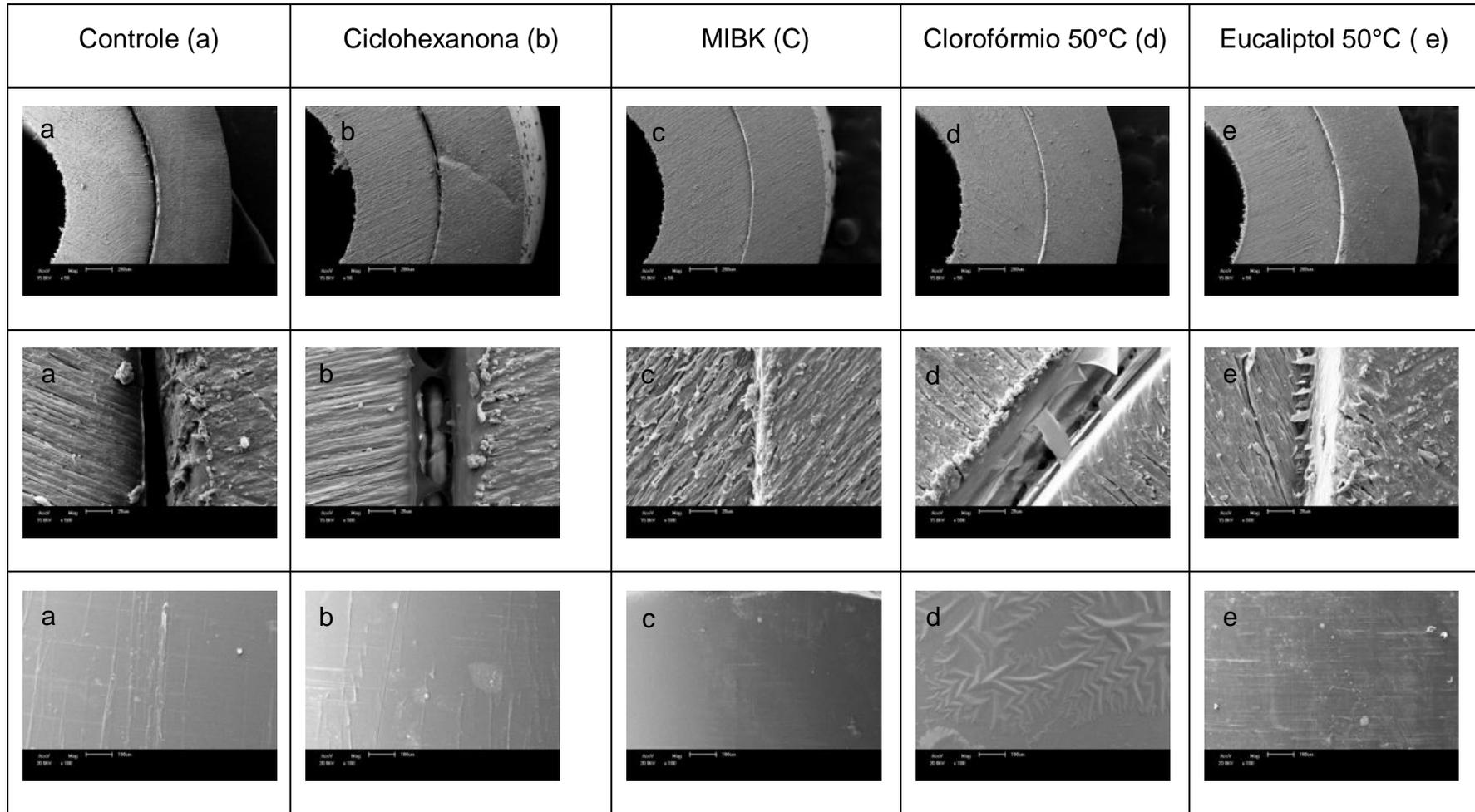


Figura 8: Imagens MEV da seção cortada e da região de desconexão

3.6 Discussão

A primeira consideração a ser feita é em relação a diferença de resultados entre às peças esterilizadas e as peças não esterilizadas, pois após o processo de esterilização, percebeu-se que houve uma redução nos resultados de tensão. Apesar de haver um residual de ETO, após a esterilização (Baskett; Gilding; Reed, 1980), devido à difusão do mesmo, principalmente no PVC (Schott, 1982), isso não afeta as propriedades dos polímeros (Baskett; Gilding; Reed, 1980) e, portanto, não deve ter relação com os resultados mais baixos após a esterilização. Até mesmo porque para a união com ciclohexanona, o valor da tensão foi maior após a esterilização. Pode-se atribuir essa redução a uma relaxação (Cassu; Felisberti, 2005), devido à temperatura do processo de esterilização, porque estatisticamente houve diferença antes e após a esterilização, excluindo apenas as peças unidas com ciclohexanona.

A amostra montada sem solvente (controle) serviu para comparação e apesar de apresentar baixo coeficiente de variação e desvio padrão nos resultados, os valores obtidos devem estar relacionados com a interferência de montagem, pois como não houve o uso de solvente nessa união, não ocorreu nenhum tipo de difusão dos materiais, conforme Figura 8. Também, durante a montagem, houve dificuldade no encaixe e, em virtude disso, a conexão não foi efetuada até o final da região, como era esperado.

Quanto à união com o solvente ciclohexanona, observou-se os resultados mais baixos nos ensaios de tração, tanto nas amostras anteriores como nas posteriores à esterilização. Esse resultado pode ser esperado em virtude do *RED*, conforme Tabela 2, ter ficado em 1,17, ou seja, a ciclohexanona não é um bom solvente para a adesão do PVC e do PP. Na análise morfológica, observou-se regiões com afastamento de camadas, o que sugere alguma difusão. A ciclohexanona é um solvente com toxicidade leve a moderada (Gupta et al., 1979) e por isso é bastante difundido na utilização para fabricação de produtos da área médica. Embora muito difundida, é utilizada apenas nos casos onde utiliza-se o PVC (Kello; Lapcik; Ocadlik, 1973) como material de tubos e de câmaras. Outro ponto positivo, é que esse solvente não implica em alterações de estrutura e manuseio, pois, normalmente, as fábricas já têm os aparatos para trabalhar com esse material.

Nos resultados obtidos com o metil isobutil cetona (MIBK), observou-se valores intermediários no ensaio de tração. Não houve descolamento na preparação de amostras, portanto, não foi possível verificar deslocamento de material e regiões de difusão. Pôde-se perceber também um coeficiente de variação alto nas amostras não esterilizadas. A respeito do manuseio do solvente, apesar de ser selecionado para a utilização, deve-se atentar para a possibilidade de característica carcinogênica apontada em alguns estudos (U.S. Department of Health and Human Services, 2007).

Já em relação ao clorofórmio, foram obtidos valores de tensão, no ensaio de tração, entre os mais altos antes da esterilização. Esses resultados se mantiveram altos após o processo de esterilização, sendo a maior média de tensão e tendo um coeficiente de variação considerado médio (Gomes, 1990). Na análise com o MEV, pôde-se observar união total das faces, que entraram em contato. Em uma pequena região onde houve afastamento durante a preparação das amostras, pôde-se perceber o deslocamento de camadas de material devido a difusão que, por sua vez, provocou uma união das partes. Na análise de superfície, após desconexão, percebeu-se que a ponteira em contato com o clorofórmio foi a que teve maior ação, deixando a superfície fortemente deformada. O clorofórmio é facilmente encontrado e possui preço acessível para utilização em larga escala, mas é necessário avaliar as condições de utilização, devido à possibilidade de intoxicação (Beford; Challem; Hickish, 1958) e os riscos à saúde associados à exposição (World Health Organization, 2004 ;Kuo et al., 1998).

Quanto aos resultados com eucaliptol, se mostraram os mais altos antes de passar pelo processo de esterilização, tendo a maior média de resultados nos ensaios de tensão. Porém, após a esterilização ocorreu uma considerável redução no resultado da tração, apresentando o maior coeficiente de variação de todos os grupos de amostras ensaiadas. Nos resultados da caracterização com MEV, pôde-se observar afastamento durante a preparação das amostras e percebeu-se um deslocamento de camadas de material devido à difusão, que provocou uma união das partes PP e PVC.

3.7 Conclusão

Todos os solventes apresentaram resultados acima do valor mínimo do ensaio de norma (ABNT NBR ISO 8536-4, 2011), apesar de não ter sido seguido o procedimento de ensaio conforme a mesma exige. A norma estabelece uma força de tração de 15N durante 15 segundos. Foi convertido 15N para um valor de tensão e obteve-se o resultado entre 0,4 e 0,44 Mpa, sendo o menor valor encontrado nas amostras de 0,714 Mpa para o eucaliptol.

Os resultados de tração e da caracterização morfológica dão suporte para definirmos o solvente clorofórmio como adequado para a utilização na união entre PP e PVC. Isso se deve ao fato dos resultados com amostras esterilizadas apresentarem uma tensão de quase cinco vezes o valor da norma, ficando na média de aproximadamente 4 vezes acima. O MIBK apresentou resultados semelhantes ao clorofórmio, inclusive, não mostrando diferença estatisticamente significativa em relação ao mesmo. No entanto, as características de biocompatibilidade de ambos os solventes precisam ser avaliadas antes da indicação efetiva desses solventes como promotores de adesão de equipos biomédicos.

3.8 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 8536-4**: Equipamento de infusão para uso médico Parte 4: Equipos de infusão para uso único, alimentação por gravidade. Rio de Janeiro, 2011.

ASM International Handbooks. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2010.

BARTON, A. F. Applications of solubility parameters and other cohesion parameters in polymer science and technology, **Pure and Applied Chemistry** , v. 57, p. 905-912, 1985.

BARTON, A. F. Solubility Parameters, **Chemical Reviews**, Wellington, v. 75, p. 731-753, 1975.

BLACKADDER, D. (1978). Dissolution of polypropylene in organic solvents: 4. Nature of the solvent. **Polymer**, Cambridge, v. 19, p. 483-488, 1978.

BLACKADDER, D., POIDEVIN, G. J. L. Dissolution of polypropylene in organic solvents: 1. Partial dissolution. **Polymer** , Cambridge, v. 17, p. 387-394, 1975.

BLACKADDER, D., POIDEVIN, G. J. L. Dissolution of polypropylene in organic solvents: 2. The steady state dissolution process. **Polymer**, Cambridge, v. 17, p. 768-776, 1976.

BLACKADDER, D., POIDEVIN, G. J. L. Dissolution of polypropylene in organic solvents: 3. Effect of molecular weight of polymer. **Polymer**, Cambridge, v. 18, p. 547-550, 1977.

BLANKS, R. F., PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Berkeley, v. 3, p. 1-8, 1964.

CASSU, S. N., FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**, Campinas, v. 28, p. 255-263, 2005.

CHALLEM, P. J., HICKISH, D. E., BEFORD, J. Chronic Chloroform Intoxication. **Brit. J. industr. Med**, v. 15, p. 243-249, 1958.

DEVOTTA, I., MASHELKAR, R. On optimal temperature for dissolution of polymers in hydrogen bonding solvents. **Chemical Engineering Science**, New Delhi, v. 51, p. 3881-3885, 1996.

DEVOTTA, I., ET AL. The Life Time of a Dissolving Polymer Particle. **Chemical Engineering Science**, Pune, v. 49, p. 645-654, 1994.

DRAIN, K. F., MURPHY, W. R., OTTERBURN, M. S. Solvents for polypropylene: their selection for a recycling process. **Conservation & Recycling**, Cleveland, v. 6, p. 107-122, 1983.

DURKEE II, J. B. Solubility parameters: Part II. **Metal Finishing**, Kerrville, v. 102, p. 42-50, 2004.

GILDING, D. K., REED, A. M., BASKETT, S. A. Ethylene oxide sterilization: effect of polymer structure and sterilization conditions on residue levels. **Biomaterials**, Oxford, v. 1, p. 145-148, 1980.

GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 13. ed. Piracicaba: Livraria Nobel, 1990. 468p.

GUPTA, P. K., ET AL. Toxicological Aspects of Cyclohexanone. **Toxicology ad Applied Pharmacology**, Memphis, v. 49, p. 525-533, 1979.

HAKKARAINEN, M. New PVC materials for medical applications - the release profile of PVC/polycaprolactane-polycarbonate aged in aqueous environments. **Polymer Degradation and Stability**, Stockholm, v. 80, p. 451-458, 2003.

HANSEN, C. M. Cohesion Parameters for Surfaces, Pigments, and Fillers. **Surface Coatings International**, Broendby, v. 80, p. 386-391, 1997.

HANSEN, C. M. **HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS: A User's Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 519p.

HANSEN, C. M. **The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient**. 1967. 106f. Tese de Doutorado. Technical University of Denmark. Copenhagen.

HANSEN, C. M. The Universality of the Solubility Parameter. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v. 8, p. 2-11, 1969.

KAMBIA, N. K., ET AL. Compatibility of nitroglycerin, diazepam and chlorpromazine with a new multilayer material for infusion containers. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, 2005.

KOENHEN, D. M., SMOLDERS, C. A. The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with Other Physical Quantities. **Journal of Applied Polymer Science**, Enschede, v. 19, 1975.

KOENIG, J. FTIR Imaging of Polymer Dissolution. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 14, p. 457-460, 2002.

KREVELEN, D. V., & NIJENHUIS, K. T. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions 4.** ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1004p.

KUO, H. W., ET AL. Estimates of cancer risk from chloroform exposure during showering in Taiwan. **The Science of the Total Environment**, Taipei, v. 218, p. 1-7, 1998.

LAPCIK, L., KELLO, V., OCADLIK, J. kinetic study of dissolution of poly(vinyl chloride) in tetrahydrofuran, cyclohexanone, cyclopentanone, and N,N-dimethylformamide. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 27, p. 239-248, 1973.

LLOYD, A. Alternatives to PVC. **Materials Today**, v. 7, p. 19, 2004.

MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook.** 2. ed. Cincinnati: Springer, 2007. 1073p.

MILLER-CHOU, B. A., KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**, Cleveland, v. 28, pp. 1223-1270, 2003.

SCHOTT, H. Solubility parameter, specific molar cohesion, and the solubility of ethylene oxide in polymers. **Biomaterials**, Pennsylvania, v. 3, p. 195-198, 1982.

TRELEANO, A., ET. AL. Investigation into the sorption of nitroglycerin and diazepam into PVC tubes and alternative tube material during application. **International Journal o Pharmaceutics**, v. 369, p. 30-37, 2009.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. **Toxicology and Carcinogenesis Studies of Methyl Isobutyl Ketone NTP TR 538.** Durham, 2007.

VINCENT, W. W. Plastics in medical tubing applications - manufacturing considerations. **Biomaterials**, v. 2, p. 194-200, 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **CHLOROFORM:** Concise International Chemical Assessment Document 58. Geneva, 2004.

4 Conclusão

O presente estudo fez uma seleção de solventes para união entre os polímeros PP e PVC, desde o modelamento teórico até a aplicação em produtos.

5 Referências

ABBOTT, S., ET AL. **Hansen Solubility Parameters in Practice**. 3. ed. Hansen-Solubility.com, 2008.

ACHILIAS, D.S., ET AL. Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and Polypropylene (PP). **Jornal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 536-542, 2007.

ASKELAND, D. R., & PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008. 594p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 8536-4**: Equipamento de infusão para uso médico Parte 4: Equipos de infusão para uso único, alimentação por gravidade. Rio de Janeiro, 2011.

ASM INTERNATIONAL HANDBOOKS. **Characterization and Failure Analysis of Plastics**, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638**. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. West Conshohocken, 2010.

BARTON, A. F. Applications of solubility parameters and other cohesion parameters in polymer science and technology, **Pure and Applied Chemistry** , v. 57, p. 905-912, 1985.

BARTON, A. F. Solubility Parameters, **Chemical Reviews**, Wellington, v. 75, p. 731-753, 1975.

BLACKADDER, D. (1978). Dissolution of polypropylene in organic solvents: 4. Nature of the solvent. **Polymer**, Cambridge, v. 19, p. 483-488, 1978.

BLACKADDER, D., POIDEVIN, G. J. L. Dissolution of polypropylene in organic solvents: 1. Partial dissolution. **Polymer** , Cambridge, v. 17, p. 387-394, 1975.

BLACKADDER, D., POIDEVIN, G. J. L. Dissolution of polypropylene in organic solvents: 2. The steady state dissolution process. **Polymer**, Cambridge, v. 17, p. 768-776, 1976.

BLACKADDER, D., POIDEVIN, G. J. L. Dissolution of polypropylene in organic solvents: 3. Effect of molecular weight of polymer. **Polymer**, Cambridge, v. 18, p. 547-550, 1977.

BLANKS, R. F., PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Polymer Solubility in Polar and Nonpolar Systems. **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, Berkeley, v. 3, p. 1-8, 1964.

BRAUN, D. Recycling of PVC. **Progress in Polymer Science**, Darmstadt, v. 27, 2171-2195, 2002.

- BURGESS, R. H. **Manufacture and Processing of PVC**. London: Taylor & Francis e-Library, 2005.
- CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 705p.
- CANEVAROLO JR., S. V. **CIÊNCIA DOS POLÍMEROS: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2010. 280p.
- CASSU, S. N., FELISBERTI, M. I. Comportamento Dinâmico-Mecânico e Relaxações em Polímeros e Blendas Poliméricas. **Química Nova**, Campinas, v. 28, p. 255-263, 2005.
- CHALLEM, P. J., HICKISH, D. E., BEFORD, J. Chronic Chloroform Intoxication. **Brit. J. industr. Med**, v. 15, p. 243-249, 1958.
- COOPER, W. J., KRASICKY, P. D., RODRIGUEZ, F. Effects of molecular weight and plasticization on dissolution rates of thin polymers films. **Polymer**, New York, v. 26, pp. 1069-1072, 1985.
- CRANK, J. **The Mathematics of Diffusion**. Second Edition. Bristol: J. W. ARROWSMITH LTD, 1975.
- DEVOTTA, I., MASHELKAR, R. On optimal temperature for dissolution of polymers in hydrogen bonding solvents. **Chemical Engineering Science**, New Delhi, v. 51, p. 3881-3885, 1996.
- DEVOTTA, I., ET AL. The Life Time of a Dissolving Polymer Particle. **Chemical Engineering Science**, Pune, v. 49, p. 645-654, 1994.
- DRAIN, K. F., MURPHY, W. R., OTTERBURN, M. S. Dissolution of polypropylene: differential solubility. **Polymer**, Dublin, v. 24, p. 553-558, 1983.
- DRAIN, K. F., MURPHY, W. R., OTTERBURN, M. S. Solvents for polypropylene: their selection for a recycling process. **Conservation & Recycling**, Cleveland, v. 6, p. 107-122, 1983.
- DURKEE II, J. B. Solubility parameters: Part I. **Metal Finishing**, Kerrville, v. 102, pp. 39-42, 2004.
- DURKEE II, J. B. Solubility parameters: Part II. **Metal Finishing**, Kerrville, v. 102, p. 42-50, 2004.
- GARCIA, D., ET AL. Mechanical properties of recycled PVC blends with styrenic polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, Alcoy, v. 101, p. 2464-2471, 2006.
- GILDING, D. K., REED, A. M., BASKETT, S. A. Ethylene oxide sterilization: effect of polymer structure and sterilization conditions on residue levels. **Biomaterials**, Oxford, v. 1, p. 145-148, 1980.

GOMES, F. P. **Curso de Estatística Experimental**. 13. ed. Piracicaba: Livraria Nobel, 1990. 468p.

GUPTA, P. K., ET AL. Toxicological Aspects of Cyclohexanone. **Toxicology and Applied Pharmacology**, Memphis, v. 49, p. 525-533, 1979.

HAKKARAINEN, M. New PVC materials for medical applications - the release profile of PVC/polycaprolactane-polycarbonate aged in aqueous environments. **Polymer Degradation and Stability**, Stockholm, v. 80, p. 451-458, 2003.

HANSEN, C. M. 50 Years with solubility parameters - past and future. **Progress in Organic Coatings**, Broendby, v. 51, p. 77-84, 2004.

HANSEN, C. M. Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers. **Progress in Organic Coatings**, Broendby, v. 51, pp. 55-66, 2004.

HANSEN, C. M. Cohesion Parameters for Surfaces, Pigments, and Fillers. **Surface Coatings International**, Broendby, v. 80, p. 386-391, 1997.

HANSEN, C. M. Disponível em <http://www.hansen-solubility.com/userfiles/In%20Defense%20of%20the%20Diffusion%20Equation%20%283%29.pdf> Acesso em 25 fev 2013.

HANSEN, C. M. **HANSEN SOLUBILITY PARAMETERS: A User's Handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 519p.

HANSEN, C. M. (2004). Polymers additives and solubility parameters. **Progress in Organic Coatings**, Broendby, v. 51, p. 109-112, 2004.

HANSEN, C. M. **The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient**. 1967. 106f. Tese de Doutorado. Technical University of Denmark. Copenhagen.

HANSEN, C. M. The Universality of the Solubility Parameter. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v. 8, p. 2-11, 1969.

KAMBIA, N. K., ET AL. Compatibility of nitroglycerin, diazepam and chlorpromazine with a new multilayer material for infusion containers. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 37, 2005.

KOENHEN, D. M., SMOLDERS, C. A. The Determination of Solubility Parameters of Solvents and Polymers by Means of Correlations with Other Physical Quantities. **Journal of Applied Polymer Science**, Enschede, v. 19, 1975.

KOENIG, J. FTIR Imaging of Polymer Dissolution. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 14, p. 457-460, 2002.

KREVELEN, D. V., & NIJENHUIS, K. T. **Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions** 4. ed. Amsterdam: Elsevier, 2009. 1004p.

KUO, H. W., ET AL. Estimates of cancer risk from chloroform exposure during showering in Taiwan. **The Science of the Total Environment**, Taipei, v. 218, p. 1-7, 1998.

LAPCIK, L., KELLO, V., OCADLIK, J. kinetic study of dissolution of poly(vinyl chloride) in tetrahydrofuran, cyclohexanone, cyclopentanone, and N,N-dimethylformamide. **Chemical Papers**, Bratislava, v. 27, p. 239-248, 1973.

LLOYD, A. Alternatives to PVC. **Materials Today**, v. 7, p. 19, 2004.

MAIER, C., CALAFUT, T. **Polypropylene: The Definitive User's Guide and Handbook**. Norwich: Plastics Design Library, 1998. 432p.

MANO, E. B. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1985. 111p.

MARK, J. E. **Physical Properties of Polymers Handbook**. 2. ed. Cincinnati: Springer, 2007. 1073p.

MILLER-CHOU, B. A., KOENIG, J. L. A review of polymer dissolution. **Progress in Polymer Science**, Cleveland, v. 28, pp. 1223-1270, 2003.

MURPHY, W. R., OTTERBURN, M. S., WARD, J. A. Solvent recycling of polypropylene: 1. Properties of the recycled polymer. **Polymer**, Belfast, v. 20, p. 333-336, 1979.

PATRICK, S. G. **Practical Guide to Polyvinyl Chloride**. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. 162p.

SCHOTT, H. Solubility parameter, specific molar cohesion, and the solubility of ethylene oxide in polymers. **Biomaterials**, Pennsylvania, v. 3, p. 195-198, 1982.

TRELEANO, A., ET. AL. Investigation into the sorption of nitroglycerin and diazepam into PVC tubes and alternative tube material during application. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 369, p. 30-37, 2009.

U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. **Toxicology and Carcinogenesis Studies of Methyl Isobutyl Ketone NTP TR 538**. Durham, 2007.

VINCENT, W. W. Plastics in medical tubing applications - manufacturing considerations. **Biomaterials**, v. 2, p. 194-200, 1981.

VINCENTIM, D. J., MARTINS, S. Principais critérios de escolha de um solvente. In: **Solventes Industriais: Seleção, Formulação e Aplicação**. São Paulo: Blucher, 2007. p. 149-181.

WICKSON, E. J. **Handbook of PVC Formulating**. New York: Wiley Interscience, 1993. 935p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **CHLOROFORM: Concise International Chemical Assessment Document 58**. Geneva, 2004.