

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

“ESTUDO DO EFEITO DE PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES DE INTERESSE PARA COMPOSTOS DE PVC PLASTIFICADO UTILIZADOS NA CONFEÇÃO DE BOLSAS PARA COLETA E TRANSFUSÃO DE SANGUE”

Autor: YÊDA MEDEIROS BASTOS DE OLIVEIRA ⁴

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Esta versão corresponde a redação final de tese de mestrado defendida pelo Eng.º Yeda Medeiros Bastos de Oliveira, e aprovada pela Comissão Julgadora em 17/12/91

*~~Edison Bittencourt~~
Prof. Dr. Edison Bittencourt.*

CAMPINAS - SP - BRASIL
DEZEMBRO - 1991

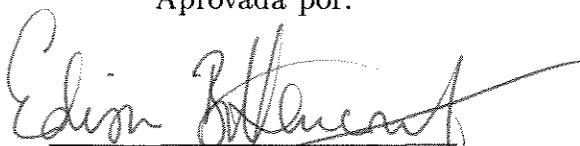
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

“ESTUDO DO EFEITO DE PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES DE INTERESSE PARA COMPOSTOS DE PVC PLASTIFICADO UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DE BOLSAS PARA COLETA E TRANSFUSÃO DE SANGUE”

Autor: YÊDA MEDEIROS BASTOS DE OLIVEIRA

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

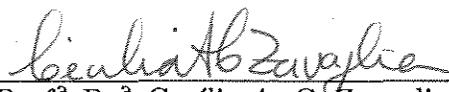
Aprovada por:



Prof. Dr. Edison Bittencourt
(Orientador)



Prof^a Dr^a Lúcia H. I. Mei



Prof^a Dr^a Cecília A. C. Zavaglia

CAMPINAS - SP - BRASIL
DEZEMBRO - 1991

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

“ESTUDO DO EFEITO DE PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO SOBRE PROPRIEDADES DE INTERESSE PARA COMPOSTOS DE PVC PLASTIFICADO UTILIZADOS NA CONFECÇÃO DE BOLSAS PARA COLETA E TRANSFUSÃO DE SANGUE”

Autor: YÊDA MEDEIROS BASTOS DE OLIVEIRA

Orientador: Prof. Dr. Edison Bittencourt

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

CAMPINAS - SP - BRASIL
DEZEMBRO - 1991

A meus pais e irmãos pela de-
dicação e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, o meu agradecimento pela sua orientação e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Pedro pela compreensão e apoio.

As colegas, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Marina Satiê Kobayashi e Arislete Dantas de Aquino pela amizade.

De maneira toda especial, quero externar aqui meus agradecimentos ao amigo Nazmy Rodrigo Reyes Velasquez pelo apoio, amizade e valiosas discussões.

A Débora de Assis Subirá pelo excelente trabalho de datilografia e ao amigo Edson Tomaz pelo esmero na realização das figuras que compõem o trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela ajuda na forma de bolsa concedida.

A Johnson & Johnson Indústria e Comércio Ltda pelo apoio e incentivo a este trabalho.

A ALTEC Indústria e Comércio de Instrumentos Ltda, na pessoa de Roberto de Souza Cruz, que gentilmente colocou a disposição alguns equipamentos e materiais utilizados neste trabalho.

A Hemobag Produtos Cirúrgicos Ltda, na pessoa do Dr. Armando Valladas Verceze pelo apoio e por ter gentilmente fornecido os materiais para a realização deste trabalho.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

O estudo de sistemas de plastificação e da degradação do poli(cloreto de vinila), aditivado com di-2-etil-hexil ftalato, trioctil trimelitato e acetil-tributil citrato, foi realizado neste trabalho através da esterilização térmica e da esterilização por radiação gama.

Ainda neste trabalho foi estudado o efeito do processo de esterilização térmica na permeabilidade dos filmes.

O poli(cloreto de vinila) utilizado foi obtido pelo processo de polimerização em suspensão. O PVC em pó juntamente com os outros componentes foram misturados, obtendo-se um granulado. Este granulado é em seguida extrudado para obtenção do filme.

Três compostos diferentes, em relação ao tipo e quantidade de plastificantes, foram estudados na forma de filme.

As variações na cor decorrentes da degradação, pelo processo de esterilização térmica e radiação gama, foram medidas através de espectrofotômetros.

As modificações nas propriedades mecânicas, módulo de elasticidade, força de ruptura e alongação de ruptura, foram determinadas pelos ensaios de tração.

Para a caracterização dos produtos formados pela degradação térmica e radiação gama foi utilizado o método físico-químico de espectrofotometria de UV- Visível, enquanto as mudanças estruturais foram analisadas por cromatografia de permeação do gel.

As modificações nas medidas de permeabilidade dos filmes à oxigênio e vapor d'água foram avaliadas por cromatografia gasosa e diferença de peso respectivamente.

A cisão da cadeia do polímero e a diminuição do módulo de elasticidade foram verificadas para todos os compostos esterilizados termicamente.

A reticulação e a cisão da cadeia do polímero ocorrem simultaneamente quando o polímero é esterilizado por radiação gama.

Quanto a permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água o composto plastificado com TOTM apresenta um comportamento similar ao composto com DOP. Já o composto plastificado com ATBC e DOP, tem uma permeabilidade maior que os outros dois compostos anteriores.

ABSTRACT

The study of the effect of thermal sterilization and gamma irradiation on compositions of PVC resin with di-2-ethylhexil phthalate (DOP), tri-2-ethylhexil trimellitate (TOTM) and tributyl acetyl-citrate (ATBC) was conducted by measuring changes in mechanical, chemical, and permeability characteristics.

The PVC used was obtained in powder form, and was synthesized by suspension polymerization.

Spectrophotometric analysis was carried out to determine color changes.

Elastic modulus, tensile strength and elongation at break were measured by ultraviolet spectrophotometry.

Gel permeation chromatography was utilized to detect changes in molecular weight distribution.

Permeability to oxygen and water were measured.

Sterilization with gamma irradiation was seen to induce simultaneous scission and crosslinking.

Permeability properties of films plasticized with TOTM and DOP were similar. Permeabilities of ATBC films were significantly higher.

NOMENCLATURA

- a - constante
- A - absorbância
- ABS - estireno butadieno acrilonitrila
- ATBC - acetil tributil citrato
- c - concentração do soluto
- C_1 - concentração do permeante na face do filme adjacente a câmara um
- C.I.E. - Comitê Internacional de Iluminação
- D - coeficiente de difusão
- DCT - Detetor de condutividade térmica
- DOP - -di-2-etil-hexil ftalato
- E - coeficiente de extinção molar
- E - módulo de elasticidade ou módulo de Young
- EST - estearatos
- ETO - esterilização por óxido de etileno
- ΔE - energia molar de vaporização
- F_x - quantidade de gás ou vapor que passa por unidade de área do filme e por unidade de tempo
- G_1, G_2 - parâmetros de interação de segmentos de Heil-Prausnitz
- GPC - cromatografia de permeação do gel
- ΔG - energia livre de Gibbs
- ΔG_m - energia livre de Gibbs de mistura
- ΔH - mudança de entalpia
- ΔH_v - calor de vaporização por mol
- I - iniciador
- k - constante
- K - constante definida para vários polímeros com diferentes pesos moleculares em um dado solvente
- k_d - razão entre o volume do poro acessível a molécula e o volume total do poro
- l - espessura total do filme
- L - caminho ótico
- L - comprimento estirado
- L_o - comprimento inicial
- \overline{M}_n - peso molecular numérico
- \overline{M}_v - peso molecular viscosimétrico
- \overline{M}_w - peso molecular ponderal
- \overline{M}_z - peso molecular médio
- $\overline{M}_w/\overline{M}_v$ - polidispersividade
- MWD - distribuição do peso molecular

n_1 - número de moles do solvente
 n_2 - número de moles do polímero
 N_1 - número de moléculas do componente 1
 N_2 - número de moléculas do componente 2
Oct. - octato
OSE - óleo epoxidado de soja
P - permeabilidade em $\mu\text{g}/\text{dia}.\text{m}^2.\text{atm}$
 P_1 - pressão parcial de vapor do componente 1
 P_1^o - pressão de vapor do componente 1 no estado puro
($P_1 - P_2$) - diferença de pressão de vapor d'água entre o ambiente e interior da cápsula
Q - quantidade de água que passa através do material
R - constante universal dos gases
 ^oR - radical livre
SEC - cromatografia por exclusão de tamanho
 ΔS - mudança de entropia
t - tempo
T - temperatura absoluta
 T_g - temperatura de transição vítrea
THF - tetrahydrofurano
TOTM - tri-2-etil-hexil-trimelitato
 TPO_2 - taxa de permeabilidade ao oxigênio
TPVA - taxa de permeabilidade ao vapor d'água
UR - umidade relativa
 v_1 - fração volumétrica do solvente
 v_2 - fração volumétrica do soluto
V - volume molar
 V_1 - volume molar da solução
 \overline{V}_1^o - volume do solvente
 \overline{V}_2^o - volume molar do polímero
 V_1 - volume da fase estacionária
 V_o - volume da fase móvel
 V_r - volume de retenção
X - parâmetro de interação de Flory-Huggins
 Δw - energia requerida para formar interações 1-2
z - número de moléculas vizinhas

LETRAS GREGAS

δ - parâmetro de solubilidade de Hildebrand

δ_1 - parâmetro de solubilidade do solvente

δ_2 - parâmetro de solubilidade do soluto

Φ_1 - fração volumétrica do solvente

Φ_2 - fração volumétrica do polímero

η - viscosidade da solução

η_{inh} - viscosidade inerente

η_o - viscosidade do solvente

η_r - viscosidade relativa

η_{red} - viscosidade reduzida

η_{sp} - viscosidade específica

Conteúdo

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO DA LITERATURA	4
2.1	O POLI(CLORETO DE VINILA) - PVC	4
2.1.1	INTRODUÇÃO	4
2.1.2	PROPRIEDADES GERAIS DO POLI(CLORETO DE VINILA)	6
2.1.3	TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO	8
2.2	PLASTIFICANTES	10
2.2.1	INTRODUÇÃO	10
2.2.2	NATUREZA QUÍMICA DOS PLASTIFICANTES	12
2.2.3	TEORIAS DE PLASTIFICAÇÃO	15
2.2.4	PROPRIEDADES DOS PLASTIFICANTES	16
2.3	ESTABILIZANTES	25
2.4	DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	26
2.4.1	INTRODUÇÃO	26
2.4.2	DEGRADAÇÃO DO POLI(CLORETO DE VINILA)	27
2.5	ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DO POLI(CLORETO DE VINILA)	36
2.6	PERMEABILIDADE DOS POLÍMEROS À GASES E VAPORES	37
2.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS	41
2.8	PESO MOLECULAR	43
2.8.1	INTRODUÇÃO	43
2.8.2	PESO MOLECULAR NUMÉRICO (\overline{M}_n)	45
2.8.3	PESO MOLECULAR PONDERAL (\overline{M}_w)	46
2.8.4	PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO (\overline{M}_v)	46
2.8.5	Z - PESO MOLECULAR MÉDIO (\overline{M}_z)	48
2.8.6	DISTRIBUIÇÃO DO PESO MOLECULAR	48
2.9	COLORIMETRIA	51

2.10	PRINCIPAIS PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO E SEUS EFEITOS SOBRE OS POLÍMEROS	53
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	MATERIAIS	57
3.1.1	REAGENTES	57
3.1.2	EQUIPAMENTOS	61
3.1.3	METODOLOGIA	62
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
4.1	INTRODUÇÃO	69
4.2	COLORIMETRIA	70
4.3	MUDANÇAS ESTRUTURAIS	71
4.4	MODIFICAÇÃO DO PESO MOLECULAR	75
4.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	84
4.6	PERMEABILIDADE DOS FILMES À OXIGÊNIO E VAPOR D'ÁGUA	87
5	CONCLUSÃO	96
6	SUGESTÕES	98
	Bibliografia	

Lista de Figuras

2.1	Consumo de PVC no período de 1975-1990	5
2.2	Sistema de Polimerização em Emulsão	11
2.3	DSC do DOP e PVC em 4 misturas contendo 50, 40, 30 e 20 % em peso de DOP em PVC	24
2.4	Desidrocloração Térmica do PVC a 180°C, em Ar e Nitrogênio (Gächther, 1984)	31
2.5	Esquema Simplificado das Reações de Degradação Termooxidativa do PVC. As Setas Tracejadas Indicam Iniciação por Diferentes Mecanismos.	32
2.6	Passagem de Gás ou Vapor Através de um Filme no Estado Estável e Não Estável	39
2.7	Permeação em Estado Permanente Através de um Filme	41
2.8	Diagrama Tensão (τ) Contra Alongamento Percentual $\epsilon(\%)$	44
2.9	Distribuição do Peso Molecular para o Composto I sem Processo de Esterilização	49
2.10	Diagrama do Bloco Funcional de um Espectrofotômetro MACBETH MS 2020, com Lâmpada de Xenônio Pulsante (FLASH) como fonte Luminosa, monocromador de Difração e Detetor de Silicose	52
2.11	No Sistema Munsell as cores acham-se dispostas por tonalidade, dentro de um círculo, por Value ou luminosidade de cima (branco) e abaixo (preto) e pelo Chroma ou saturação de acordo com a distância a partir do eixo Neutro	54
3.1	Esquema da Extrusora Utilizada no Processo de Obtenção do Filme de PVC	58
3.2	Corte Transversal da Cápsula	62
3.3	Força (Kgf) X Alongamento (%) para o Composto I Sem Esterilização	65
3.4	Curvas de Absorção para o Composto I após Processo de Esterilização por Radiação γ a Diferentes Doses de Radiação	66

3.5	Espectro de Absorção para o Composto I Esterilizado por Radiação γ a Dose de 5,0 Mrad	68
4.1	Resultados da Diferença do Índice de Amarelecimento para os Compostos de PVC em Função da Dose de Radiação (Mrad). Taxa de Radiação - 0,25 Mrad/h	72
4.2	Concentração de Polienos ($n \geq 8$) para os Compostos em Função da Dose de Radiação (Mrad)	74
4.3	Distribuição do Peso Molecular para o Composto I antes e após o Processo de Esterilização Térmica	77
4.4	Resultados do \overline{M}_w e \overline{M}_n para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)	78
4.5	Resultado da Polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)	79
4.6	Resultado do \overline{M}_w e \overline{M}_n para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)	80
4.7	Resultado da Polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)	81
4.8	Resultado do \overline{M}_w e \overline{M}_n para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)	82
4.9	Resultado da Polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)	83
4.10	Resultados da Força (Kgf) e do Elongação (%) de Ruptura para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)	89
4.11	Resultado do Módulo de Elasticidade (Kgf/cm ²) para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)	90
4.12	Resultados da Força (Kgf) e do Elongação (%) de Ruptura para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)	91
4.13	Resultado do Módulo de Elasticidade (Kgf/cm ²) para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)	92
4.14	Resultados da Força (Kgf) e do Elongação (%) de Ruptura para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)	93
4.15	Resultado do Módulo de Elasticidade (Kgf/cm ²) para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)	94
6.1	Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto I sem Esterilização.	111
6.2	Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto I Esterilizado Termicamente.	112

6.3	Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂) para o Composto I sem Esterilização.	113
6.4	Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂) para o Composto I Esterilizado Termicamente.	114
6.5	Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto II sem Esterilização.	115
6.6	Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto II Esterilizado Termicamente.	116
6.7	Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂) para o Composto II sem Esterilização.	117
6.8	Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂) para o Composto II Esterilizado Termicamente.	118
6.9	Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto III sem Esterilização.	119
6.10	Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto III Esterilizado Termicamente.	120
6.11	Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂) para o Composto III sem Esterilização.	121
6.12	Permeabilidade ao Oxigênio (TPO ₂) para o Composto III Esterilizado Termicamente.	122
6.13	Temperatura de Transição Vítre (Tg) para o Composto I	124
6.14	Temperatura de Transição Vítre (Tg) para o Composto II	125
6.15	Temperatura de Transição Vítre (Tg) para o Composto III	126
6.16	Curva de Calibração Universal	127

Lista de Tabelas

1.1	Volume de Resinas Aplicado na Área Médica (Modern Plastics International, Março 1988)	2
2.1	Consumo de Plastificantes (% em Peso) na Inglaterra em 1981 (Titow, 1984)	12
3.1	Composição das Amostras de PVC Plastificado em (%). Dados Fornecidos pela Hemobag Produtos Cirúrgicos Ltda	59
3.2	Propriedades Físicas e Químicas da Resina de PVC Obtida pelo Processo de Polimerização em Suspensão. Dados Fornecidos pela Hemobag Produtos Cirúrgicos Ltda	60
3.3	Propriedades Físicas e Químicas dos Plastificantes Utilizados. Para o ATBC a volatilidade é medida à temperatura de 104°C. Dados Fornecidos pela Scandiflex	60
3.4	Concentração dos Padrões de Poliestireno.	67
4.1	Resultados da Diferença do Índice de Amarelecimento entre os Compostos de PVC antes e após o Processo de Esterilização Térmica em Autoclave a $T = 100^{\circ}\text{C}$ pelo período de 1h.	70
4.2	Concentração de Polienos ($n \geq 8$) para os Três Compostos a Diferentes Doses de Radiação	71
4.3	Concentração Total de Polienos para o Composto I Esterilizado por Radiação Gama em Função de (\overline{M}_w)	73
4.4	Concentração Total de Polienos para o Composto II Esterilizado por Radiação Gama em Função de (\overline{M}_w)	73
4.5	Concentração Total de Polienos para o Composto III Esterilizado por Radiação Gama em Função de (\overline{M}_w)	75
4.6	Variação do Peso Molecular para Compostos de PVC Plastificado antes e Após Processo de Esterilização Térmica	75

4.7	Resultados das Propriedades Mecânicas para os Compostos de PVC, Antes e Após Processo de Esterilização Térmica em Autoclave a Temperatura de 100° C por 1 hora	85
4.8	Resultados da Permeabilidade (TPVA e TPO ₂) para os Compostos Esterilizados e Não Esterilizados	88
6.1	Resultados da Análise de GPC	100
6.2	Resultados das Propriedades Mecânicas	102
6.3	Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 1,5 Mrad	105
6.4	Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 3,5 Mrad	105
6.5	Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 5,0 Mrad	105
6.6	Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 10,0 Mrad	106
6.7	Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 1,5 Mrad	106
6.8	Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 3,5 Mrad	106
6.9	Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 5,0 Mrad	107
6.10	Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 10,0 Mrad	107
6.11	Composto III Esterilizado a Dose de Radiação de 1,5 Mrad	108
6.12	Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 3,5 Mrad	108
6.13	Composto III Esterilizado a Dose de Radiação de 5,0 Mrad	109
6.14	Composto III Esterilizado a Dose de Radiação de 10,0 Mrad	109

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

A busca de uma autosuficiência em produtos para hematologia e hemoterapia iniciou-se no Brasil no final da década de 70.

Algumas empresas nacionais procuraram desenvolver tecnologias para bolsas de coleta e transfusão de sangue. Estas empresas tiveram uma evolução tecnológica relativamente adequada, mas com o aumento da demanda, perderam um pouco o espírito evolutivo partindo em busca do atendimento da demanda com comprometimento da qualidade técnica.

Uma inspeção conjunta feita pelo Ministério da Saúde e o Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde (INCQS) detectou inúmeras falhas no processo de fabricação e controle de qualidade, questionando a qualidade do poli(cloreto de vinila) plastificado.

O PVC flexível é considerado um dos materiais mais importantes utilizados na fabricação de uma grande variedade de produtos médicos. Suas principais vantagens são a flexibilidade e a transparência, propriedades necessárias a um material de embalagem.

Estas propriedades permitem a produção para uso médico de materiais leves e resistentes os quais podem ser fornecidos em embalagens esterilizadas.

De acordo com a Tabela 1.1, o PVC flexível e rígido corresponde a mais da metade do volume de resina aplicada na área médica.

Entre os diversos aditivos utilizados na formulação de compostos de PVC, os plastificantes são, pelo menos em volume de aplicação, os mais importantes, e entre eles os ftálicos ocupam lugar de destaque.

Todos os materiais semi-rígidos e flexíveis utilizam em quantidades variáveis algum tipo deste aditivo, aumentando a flexibilidade e a resistência ao impacto da resina pura.

Tabela 1.1: Volume de Resinas Aplicado na Área Médica (Modern Plastics International, Março 1988)

MATERIAL	APLICAÇÃO	VENDAS 1987 1000 ton
<u>PVC</u>	<u>Flexível</u>	
	Bolsas de Sangue	18
	Tubos para Sangue	16
	Bolsas Intravenosa (IV)	6
	Luvras Descartáveis	9
	<u>Rígido</u>	
	Material para Laboratório	14
	Partes Moldadas IV	5
	Acessórios Hospitalares	52
	Embalagens Médicas	59
<u>Polipropileno</u>	Cápsulas, Containers	18
	Seringas	50
	Materiais Hospitalares	14
	Equipamento IV	2
<u>Poliestireno</u>	Fibras	21
	Material para Laboratório	18
	Embalagens Médicas	7
<u>Poliuretano</u>	Dispositivos, Tubos	7
	Tubos, Containers Moldados	22
<u>ABS</u>	Conjuntos de Administração IV	4
	Filtros para Sangue	2
	IV Cassetes	1
	Drip Chambers	0,5
	Aparelhos para Diagnóstico	2
	Aparelhos para monitoração	2
	Instrumentos	2
	Dispositivos Eletrônicos	1
	Computadores Médicos	0,5
<u>Total</u>		343

Segundo dados da SCANDIFLEX das 95000 ton de plastificantes ftálicos consumidos no país em 1989, cerca de 92% foram utilizados para o PVC, onde o di-2-etil-hexil ftalato (DOP) respondeu por 40000 ton da demanda nesse período.

O DOP ainda domina 60% das aplicações dos plastificantes ftálicos, porém a polêmica sobre seu potencial carcinogênico ameaça a sua utilização.

Esta supeita foi oficialmente registrada nos Estados Unidos em 1985, pela inclusão deste aditivo na listagem do **Fourth Annual Report on Carcinogens**.

As restrições impostas ao DOP preocupam produtores, transformadores e usuários finais em todo o mundo. Enquanto a polêmica avança, as empresas se preparam e pesquisam substitutivos, contudo um dos maiores problemas encontrados é o custo inicial das alternativas, bem superior, em média, ao do DOP. Entre as alternativas estudadas tem-se os trimelitados e os citratos indicados para a fabricação de bolsas de sangue e tubos.

Os trimelitados apresentam propriedades similares as do DOP, sendo ainda menos tóxicos, já os produtos a base de citratos embora atóxicos são inviabilizados em muitas aplicações devido ao seu elevado custo em relação aos plastificantes convencionais. Porém a sua utilização deveria ser obrigatória em aparelhos cirúrgicos, bolsas de sangue e produtos veterinários.

O uso de materiais poliméricos na fabricação de produtos médicos e cirúrgicos está amplamente difundido e continua em crescimento. É de fundamental importância que estes artigos sejam isentos de qualquer contaminação por bactérias e microorganismos. Para isto, é preciso submeter o material plástico à esterilização.

Existem diversos processos de esterilização, sendo os mais utilizados a autoclavagem, óxido de etileno e radiação. Nos últimos anos o aspecto da esterilização tem se tornado muito complexo devido ao aumento da eficiência da radiação gama em algumas aplicações.

Este trabalho tem por objetivo estudar sistemas de plastificação para PVC flexível com larga aplicação na área médica, através de estudos de processos de esterilização envolvendo os efeitos térmicos e da radiação gama.

Capítulo 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O POLI(CLORETO DE VINILA) - PVC

2.1.1 INTRODUÇÃO

Regnault (1838) preparou alguns monômeros de vinil e vinilideno e observou a conversão destes em um pó branco, quando exposto a luz, porém foi Baumann (1872) quem obteve a polimerização do cloreto de vinila, onde o polímero encontrado na forma de um sólido branco foi considerado estável até a temperatura de 130°C, decompondo-se rapidamente com liberação de vapor ácido a temperaturas mais elevadas.

Ostromislensky e F. Klatte (1912) iniciaram a produção do poli(cloreto de vinila) e somente com F. Goodrich (1931) começou a fabricação do PVC flexível.

A Alemanha e os Estados Unidos começaram a produção industrial a partir de 1930, porém só recentemente nos últimos 40 anos pode-se considerar o uso do PVC como material plástico comercial.

A 2ª guerra mundial foi responsável pela introdução do PVC plastificado como substituto da borracha em algumas aplicações importantes, como em cabos e isolantes térmicos, iniciando-se desta forma um crescimento contínuo da aplicação do PVC, alcançando este material uma posição dominante entre os termoplásticos.

O poli(cloreto de vinila) é um dos mais antigos termoplásticos e tem se mantido como um dos polímeros mais importantes no decorrer dos últimos 50 anos da história. O consumo em diferentes áreas geográficas e a demanda até 1990, baseada em estimativas apresentadas por Gächter e Muller (1984) é mostrado na Figura 2.1.

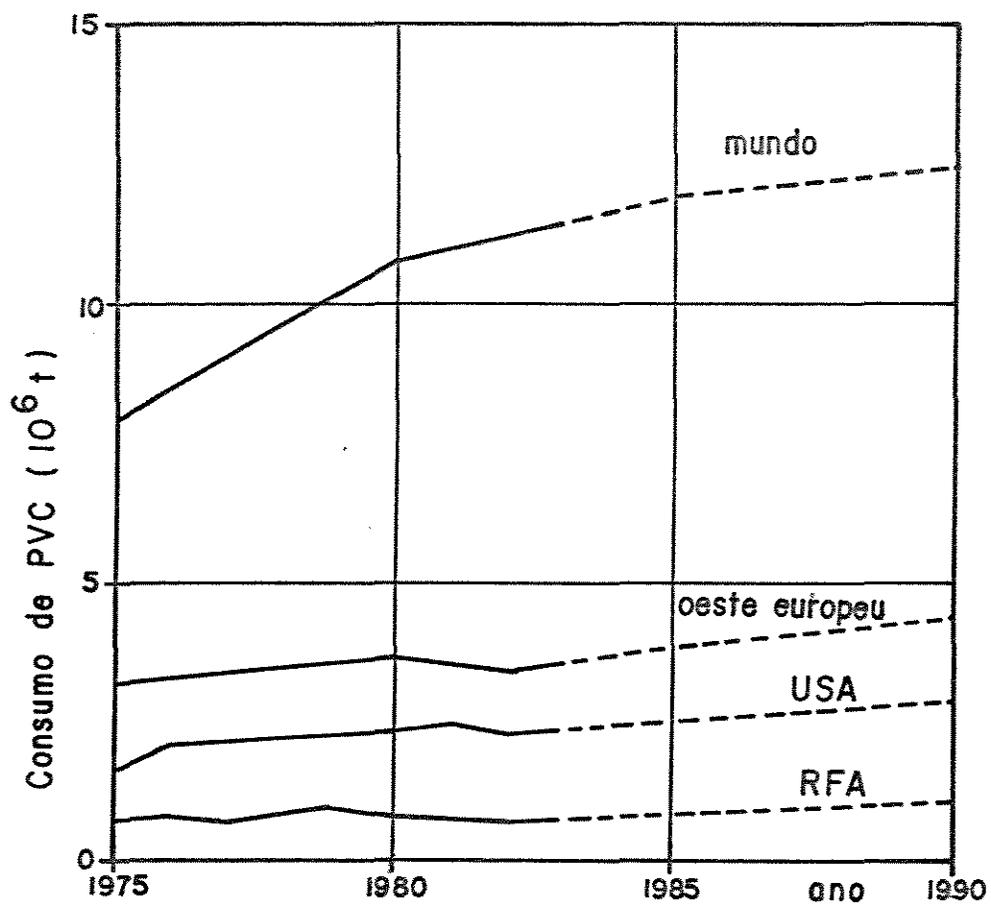
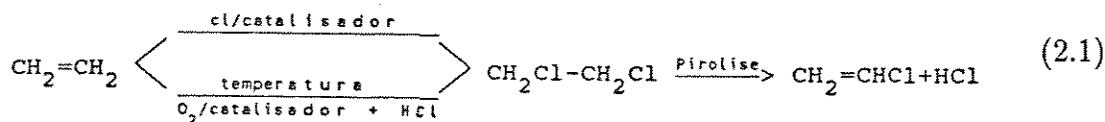


Figura 2.1: Consumo de PVC no período de 1975-1990

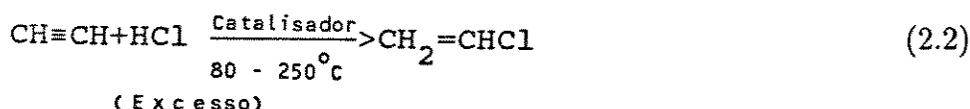
2.1.2 PROPRIEDADES GERAIS DO POLI(CLORETO DE VINILA)

O Cloreto de Vinila é obtido pelas reações do etileno e acetileno como apresentado abaixo:

- Reação via etileno



- Reação via acetileno



A reação via etileno, processo balanceado, é mais utilizada comercialmente, onde as reações de cloração e oxicloração do etileno combinam-se para formar dicloroetano, seguindo-se finalmente uma desidrocloração pirolítica do cloreto de vinila.

O cloreto de vinila é um gás incolor à temperatura e pressão normal com ponto de ebulição de $-13,9^\circ\text{C}$, apresentando propriedades anestésicas e odor semelhante ao cloroetano. Devido ao seu efeito carcinogênico, devem ser tomadas precauções quanto ao seu manuseio e processamento evitando-se o contato direto com o corpo e mantendo-se a concentração ambiental dentro dos limites de tolerância permitido.

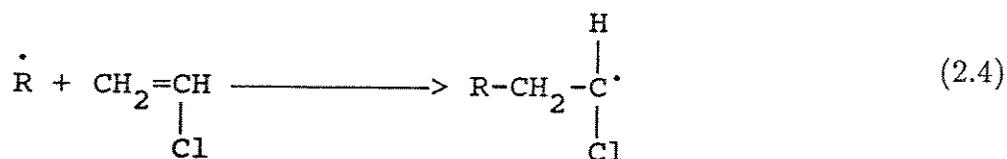
A polimerização do cloreto de vinila segue um mecanismo de reação em cadeia via radical livre. A geração dos radicais livres utilizados na etapa de iniciação ocorre pela decomposição térmica ou fotoquímica de peróxidos ou hidroperóxidos orgânicos, como também de azo ou diazo compostos. Estes radicais livres reagem com cloreto de vinila, adicionando-se à dupla ligação do monômero formando o macroradical.

A etapa de propagação ocorre pelas adições sucessivas de monômeros ao macroradical formando o polímero e originando um produto mais estável, ocorrendo o crescimento do polímero somente pela conformação cabeça-cauda, na qual o átomo de cloro encontra-se ligado alternadamente aos átomos de carbono. A etapa de

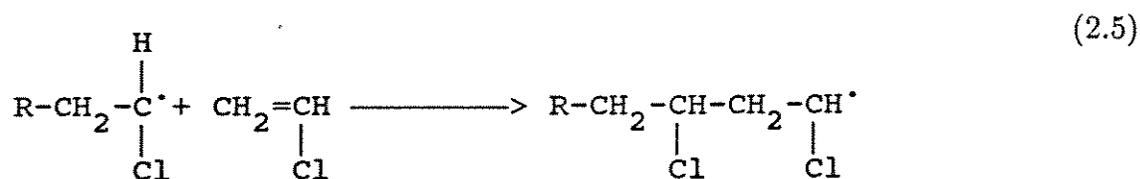
propagação prossegue até que o monômero seja totalmente consumido ou os macro-radicaís reajam entre si, etapa denominada de terminação.

Estas etapas podem ocorrer de acordo com as reações apresentadas a seguir:

Etapa de Iniciação:

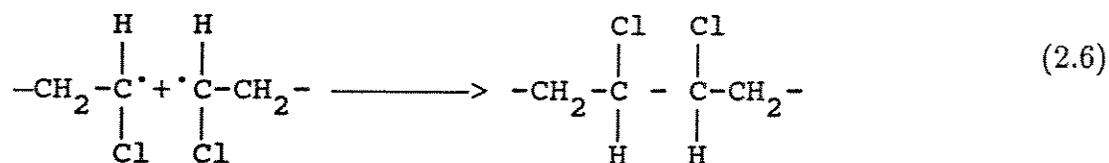


Etapa de Propagação:

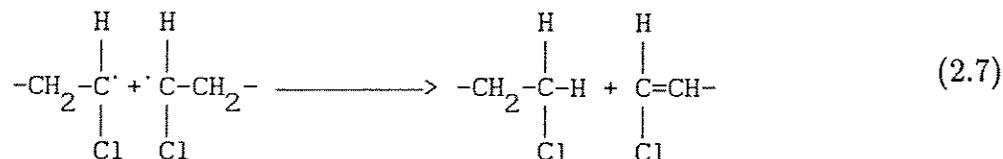


Etapa de Terminação:

- Combinação



- Desproporcionamento



Na terminação por combinação dois macrorradicais reagem para formar uma ligação covalente, enquanto que por desproporcionamento ocorre a transferência de hidrogênio entre duas macromoléculas, obtendo-se uma macromolécula com um grupo saturado e outra com um grupo insaturado.

Em geral, as três etapas são suficientes para explicar a polimerização via radical livre, porém outras etapas paralelas podem ocorrer durante a polimerização, as quais implicam em reações entre radicais e outra molécula transferindo a atividade do radical, e provocando variações na estrutura do polímero.

A cadeia do polímero apresenta estruturas na qual a disposição espacial dos átomos de cloro é irregular. Este arranjo fornece ao polímero uma configuração atática, e devido a esta característica o PVC é um polímero amorfo.

Um grau de cristalinidade (10 - 15%) na estrutura total do polímero deve-se a presença de estruturas sindiotáticas, com isto a elevada rigidez do PVC é atribuída ao acúmulo de intensas forças bipolares de união entre as cadeias, fazendo com que sua temperatura de transição vítrea seja de aproximadamente 80°C.

O PVC flexível pode ser obtido pela adição de plastificantes que atuam enfraquecendo as forças intermoleculares.

2.1.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO

As técnicas de polimerização utilizadas para produzir PVC são classificadas de acordo com sua importância mundial como: polimerização em suspensão que se constitui em 80 % da produção comercial total, polimerização em emulsão com cerca de 10-15 %, polimerização em massa em torno de 10 % e finalmente polimerização em solução 3% (Titow,1984).

POLIMERIZAÇÃO EM SOLUÇÃO

A aplicação comercial do processo em solução é basicamente destinada a fabricação de copolímeros para uso em superfícies adesivas. A polimerização é conduzida num líquido que funciona como solvente para os monômeros ou polímeros formando um precipitado do polímero no sistema. Iniciadores e agentes transferidores de cadeia são incluídos em um típico sistema de polimerização em solução. Os polímeros resultantes são de alta pureza e apresentam um bom controle de peso molecular.

POLIMERIZAÇÃO EM MASSA

O sistema de polimerização em massa compreende o monômero e o iniciador (radical livre), e ocorre sob pressão com a temperatura na faixa de 40-70°C. O processo tem dois estágios distintos: inicialmente o polímero forma grãos e separa-se da fase líquida do monômero de cloreto de vinila. Este estágio ocorre sob forte agitação para assegurar uniformidade e corrigir a morfologia dos grãos. A um baixo grau de conversão (8-12 %), o monômero de cloreto de vinila líquido é absorvido nos poros dos grãos de polímeros, e a viscosidade, inicialmente baixa, aumenta. Uma polimerização adicional e o crescimento dos grãos de polímero completam o processo, provocando o aparecimento de uma fase sólida. A polimerização termina a um nível pré-determinado de conversão, aproximadamente 80% com a expulsão do monômero de cloreto de vinila não reagido.

POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

O processo de polimerização em suspensão consiste em gotículas de monômeros (50-150 μm) dispersas na água, estabilizantes da suspensão, iniciadores solúveis no monômero, o qual é polimerizado a temperatura de 80°C e pressão do monômero de 1,5 MPa. Quando cerca de 80 - 90% do monômero é convertido em polímero, a reação é interrompida pela expulsão do excesso deste do reator, sendo o monômero residual eliminado por evaporação. O polímero resultante é lavado e seco por centrifugação ou ar quente. Neste sistema o calor de polimerização é facilmente controlado e a suspensão ou polímero granular pode ser utilizado diretamente, segundo Odian (1970).

POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

A polimerização em emulsão difere da polimerização em suspensão por dois aspectos importantes: o iniciador está localizado na fase aquosa onde os radicais livres são formados e as partículas de polímero produzidas são da ordem de 0,1 μm ou 10 vezes menor que a menor partícula encontrada na polimerização em suspensão. A polimerização em emulsão consiste de monômero, água, emulsificantes e iniciadores solúveis em água e ocorre em autoclaves que suportam a pressão de 1 MPa e temperatura de 40-60°C.

O agente emulsificante é um surfactante e atua no sistema devido a presença em sua estrutura molecular de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos. Uma pequena parte deste agente é dissolvido pela água, porém a maior parte forma micelas, as quais apresentam o formato de um bastão com a parte hidrocarbônica orientada para o interior da micela e a parte iônica para a água.

A adição ao sistema de um monômero insolúvel ou levemente solúvel na água faz com que uma pequena fração seja solubilizada, enquanto a maior parte vai para o interior da micela. Desta forma a polimerização acontece quase exclusivamente no interior da micela devido a grande concentração de monômero presente.

A Figura 2.2 apresenta o sistema de polimerização em emulsão onde as moléculas de emulsificantes são representadas por (o—) que indica um extremo polar ou iônico e o outro não polar.

O grau de conversão para este processo de polimerização é normalmente 90 %, sendo o excesso de monômero eliminado por evaporação. Para utilização do polímero pode ser necessário recorrer a operações adicionais, como lavagem, secagem e compactação.

2.2 PLASTIFICANTES

2.2.1 INTRODUÇÃO

Os plastificantes são os componentes mais importantes na formulação de compostos de PVC flexível, sendo utilizados em quantidades variadas dependendo das propriedades desejadas.

O plastificante é um líquido de alto ponto de ebulição que deve apresentar propriedades tais como: longo tempo de vida útil, baixa degradação, resistência às variações químicas e térmicas. Caso este seja parte de um composto deve ainda possuir as propriedades de: compatibilidade, miscibilidade, baixa volatilidade, baixa toxicidade, resistência à migração e extração, permanência e eficiência, entre outras.

Quando adicionado ao polímero, o plastificante deve atuar como um solvente provocando uma diminuição na viscosidade, na temperatura de transição vítrea (T_g) e do módulo de elasticidade do polímero.

A interação PVC - plastificante ocorre na faixa de temperatura de 60-80°C, devido ao enfraquecimento das forças intermoleculares do PVC. O poli(cloreto de vinila) possui o grupo C-Cl, de forma alternada, com grande polaridade, que atua intermolecularmente tornando o polímero rígido. A interação do plastificante com estes grupos do polímero tornará o PVC um material flexível. Assim, para que haja uma boa interação do sistema PVC - plastificante, este último deve possuir grupos polares.

As técnicas de plastificação podem ser classificadas em: interna e externa.

A plastificação interna consiste na copolimerização de monômeros dentro da cadeia do polímero. A tecnologia utilizada e as considerações de custos para este processo, restringem o seu emprego como técnica de plastificação. Este processo

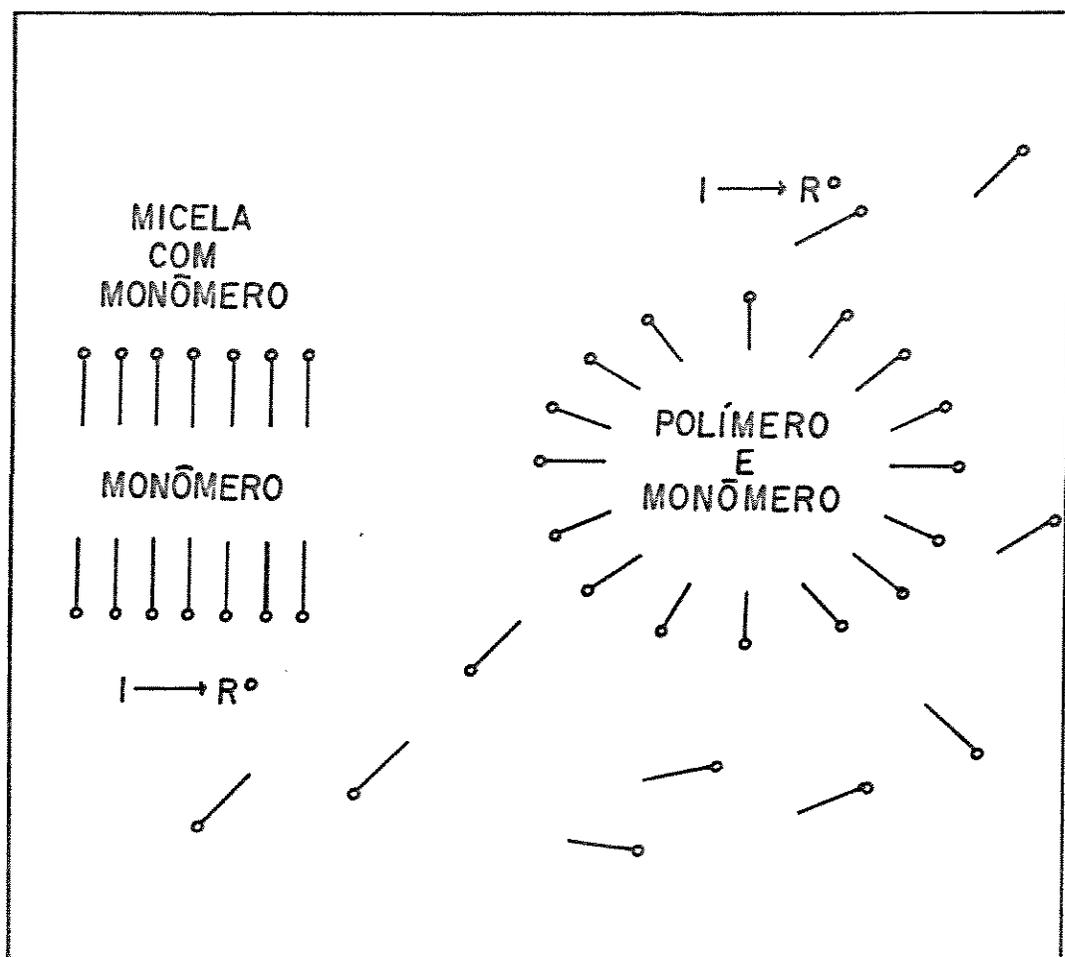


Figura 2.2: Sistema de Polimerização em Emulsão

apresenta como vantagens redução na temperatura de processamento e a eliminação dos problemas provocados pela migração dos plastificantes.

Na plastificação externa não ocorre a formação de ligações primárias entre as moléculas dos plastificantes e as moléculas do polímero. Assim, existe uma tendência do plastificante ser eliminado do material plastificado por evaporação, migração ou extração.

O processo de plastificação externa é muito importante do ponto de vista comercial, pois permite uma grande variedade de combinações adequadas de propriedades para o polímero e de flexibilidade de formulação pelo fabricante, além de fornecer ao sistema plastificado excelentes propriedades a baixas temperaturas.

2.2.2 NATUREZA QUÍMICA DOS PLASTIFICANTES

Os principais plastificantes utilizados no PVC são ésteres orgânicos com ponto de ebulição elevado. Nesta classe os mais empregados são diésteres de anidridos ftálicos com álcoois de carbonos C₄ - C₁₀, sendo os álcoois com C₈ os que oferecem o melhor conjunto de propriedades para o poli(cloreto de vinila). Outras classes deste aditivo são: triaril fosfatos, alquil ésteres de ácidos alquil dibásico, poliésteres de alto peso molecular e resinas epóxis. A Tabela 2.1 da **British Plastics Federation (1981)** apresenta um resumo do consumo de plastificantes para o PVC.

Tabela 2.1: Consumo de Plastificantes (% em Peso) na Inglaterra em 1981 (Titow, 1984)

TIPOS DE PLASTIFICANTES	% EM PESO
Ftalatos	74,0
Fosfatos	5,0
Est. Ácidos Dibásicos Alifáticos	2,0
Trimelitados	0,5
Poliméricos	1,9
Epóxis	5,0
Parafinas Clorinadas	9,5
Hidrocarbonetos	1,9
Outros	0,2

Os plastificantes monoméricos compreendem ésteres ou plastificantes de peso molecular entre 300 e 500, enquanto os plastificantes poliméricos incluem os poliésteres de alto peso molecular que nem sempre são polímeros, como exemplo tem-se o óleo epoxidado que é um complexo de ésteres e não possui unidade repetitiva.

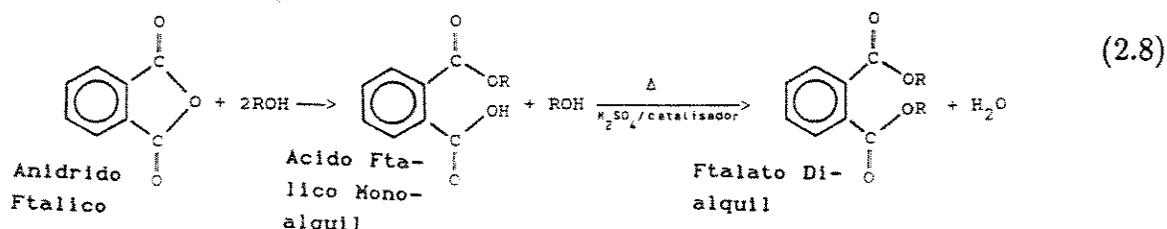
Os plastificantes utilizados neste trabalho são monoméricos e pertencem aos grupos dos Ftalatos (di-2-etil hexil ftalato - DOP), Trimelitados (tri- 2-etil hexil trimelitato - TOTM) e Citratos (acetil tributil citrato - ATBC).

FTALATOS

Os Ftalatos constituem a classe de plastificantes mais utilizada em combinação com resinas vinílicas, pois possuem características e custos menores que qualquer outra classe de plastificante. Devido à isto ocupam lugar de destaque, tendo sido consumidos 95000 toneladas no país em 1989 das quais cerca de 92% foram utilizadas com o PVC, onde o DOP respondeu por 40000 toneladas de demanda neste período. O produto é utilizado no mundo inteiro em 80% das aplicações de plastificantes, sendo que no Brasil este índice fica em torno de 60 % conforme levantamento realizado pela revista Plástico Moderno, 1990.

Este desempenho foi alcançado graças à excelente compatibilidade, disponibilidade e o baixo custo do DOP possibilitando aos usuários uma grande variedade de aplicações e propriedades não conseguidas com qualquer outro tipo de plastificante disponível no mercado.

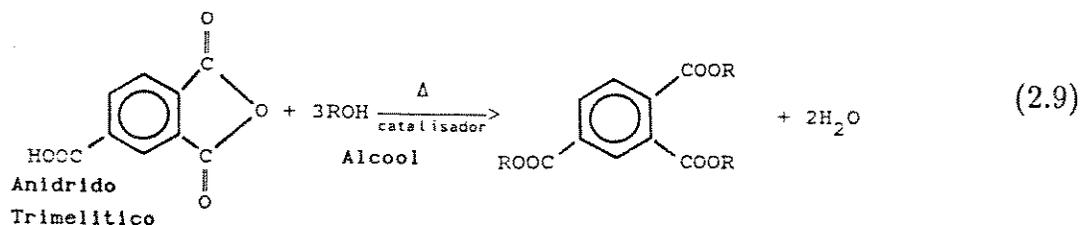
Os ftalatos são obtidos pela reação do anidrido ftálico com álcool monohídrico da seguinte forma:



Os Ftalatos são preparados experimentalmente usando-se olefinas ou materiais orgânicos contendo átomos instáveis. O DOP utilizado no PVC flexível é considerado um plastificante padrão, e portanto é usado como produto de comparação com os outros plastificantes em relação as propriedades mecânicas e térmicas.

TRIMELITATOS

Os triésteres de anidridos trimelíticos vem se tornando uma classe importante de plastificantes para utilização em resinas vinílicas. A reação para obtenção dos trimelitados assemelha-se a preparação dos ftalatos com a exceção de que 3 moles de álcoois são adicionados para 1 mol de anidrido, como mostrado abaixo:

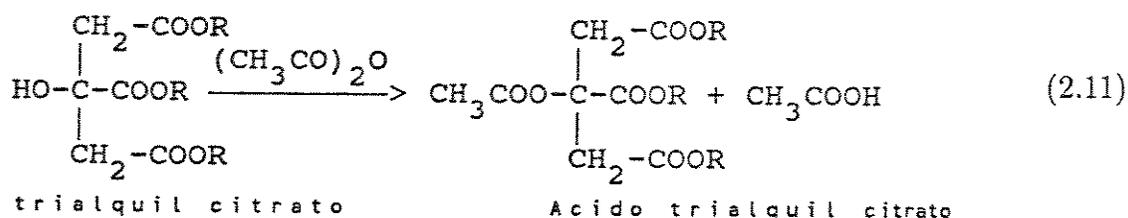


Os trimelitados são similares a família dos ftalatos em relação a compatibilidade e eficiência de plastificação. Quando associados a outros plastificantes monoméricos contribuem significativamente no processamento, compatibilidade e resistência a extração por água, apresentando ainda baixa volatilidade. Os trimelitados não possuem boa resistência a óleos e solventes a base de hidrocarbonetos.

CITRATOS

Os citratos têm uso restrito devido ao custo elevado. O trialquil citrato contém um grupo hidroxil que desfavorece a compatibilidade com resinas vinílicas, por isto os citratos acilados são preferidos para o uso em resinas vinílicas. A reação de obtenção dos citratos ocorre da seguinte forma:

(2.10)



Os citratos constituem a classe de plastificante mais adequada para uso em materiais para embalagem de alimentos e área médica por serem atóxicos.

Um único plastificante pode não ser suficiente para que se tenha as propriedades desejadas a um produto final, portanto muitas vezes é necessário recorrer a uma mistura deste aditivo.

O DOP é o plastificante que oferece as melhores propriedades para o PVC plastificado, porém quando utilizado na área médica tem seu uso limitado devido as suas características tóxicas.

Em função das propriedades particulares de cada plastificante foi feita uma mistura a fim de manter as propriedades de plastificação do DOP somadas a atoxicidade do ATBC.

2.2.3 TEORIAS DE PLASTIFICAÇÃO

A partir de 1950 duas grandes teorias foram propostas para explicar o efeito da flexibilidade do polímero produzido pela plastificação: teoria da lubrificação e teoria gel, enquanto uma terceira teoria a do volume livre, desenvolvida para explicar o escoamento de fluidos, foi adaptada para a plastificação.

Kirkpatrick e outros (1940) desenvolveram a teoria da lubrificação que se fundamenta na resistência do polímero à deformação como resultado do atrito intermolecular. O plastificante atua como um lubrificante facilitando o deslizamento entre as macromoléculas pela diminuição do atrito intermolecular, provocando no sistema uma lubrificação interna.

A teoria gel, desenvolvida por Doolittle, é aplicada principalmente à polímeros amorfos. Esta teoria propõe que a rigidez do polímero é proveniente da formação de uma estrutura interna, tridimensional, estrutura gel, que contribui para diminuir o limite de elasticidade, pois os centros de atração entre as cadeias macromoleculares estão bem próximos, impedindo o seu movimento.

O PVC apresenta muitos pontos de interação ao longo da cadeia, com isto a introdução de um plastificante separa as cadeias macromoleculares, quebrando as interações e mascarando os centros de forças de atração intermolecular, produzindo um efeito similar ao de um polímero com poucos pontos de ligação.

Os diversos tipos de plastificantes apresentam afinidades distintas para os mais variados materiais poliméricos e se ligam às macromoléculas por forças de intensidades diferentes. Estas interações não são permanentes, ao contrário existe uma mudança contínua, onde uma molécula de plastificante liga-se a um centro de força pelo deslocamento ou substituição de outra ligação, resultando num equilíbrio dinâmico entre solvatação e dessolvatação, no qual uma fração de centros de força das cadeias do polímero são mascarados pelo plastificante sob um dado conjunto de condições como concentração, temperatura e pressão.

A teoria do volume livre baseia-se em fundamentos matemáticos e termodinâmicos

como apresentada por Titow (1984), onde o aquecimento ou adição de pequenas moléculas, proporciona o aumento do volume livre entre e ao redor das macromoléculas, possibilitando seu movimento e favorecendo deste modo a plastificação do polímero.

2.2.4 PROPRIEDADES DOS PLASTIFICANTES

INTRODUÇÃO

O plastificante deve ser compatível com o polímero numa ampla faixa de temperatura que inclua a de mistura dos componentes, transformação e utilização do produto final.

Para evitar problemas de incompatibilidade do sistema deve-se selecionar os plastificantes, de acordo com as regras para escolha de solvente, ou seja, através de estudo dos diagramas de misturas polímero- plastificante e da afinidade termodinâmica entre estes componentes do sistema.

Baseado na compatibilidade com a resina, os plastificantes podem ser classificados como primários e secundários.

Os plastificantes primários são altamente compatíveis com o PVC, enquanto os plastificantes secundários são menos compatíveis e geralmente são misturados ao plastificante primário, de modo a conferir ao PVC um balanço especial de propriedades.

Algumas propriedades podem atuar em detrimento a outras, devido a isto apenas um plastificante pode não ser suficiente para que o polímero sofra as modificações desejadas, sendo muitas vezes necessário a utilização de uma mistura de plastificantes. Na prática a escolha de um determinado plastificante ou de uma mistura destes envolve um conjunto de propriedades desejadas pelo sistema polímero-plastificante, condições de processamento e fatores econômicos.

MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

A eficiência do plastificante é uma característica importante e pode ser avaliada pela quantidade de plastificante necessária para se obter as modificações desejáveis nas propriedades físico-químicas do polímero. Uma propriedade que reflete a eficiência do plastificante é a temperatura de transição vítrea do polímero (T_g) que pode ser determinada em função da concentração de plastificante.

O termo compatibilidade é mais abrangente que a miscibilidade, enquanto a miscibilidade representa estados de mistura de polímeros a níveis moleculares, a compatibilidade representa estados de mistura onde as propriedades finais do material plastificado estão de acordo com os valores desejados. Um sistema de polímeros

pode não ser miscível, mas ser compatível. Um sistema incompatível é aquele cujas propriedades desejadas estão abaixo dos valores que eram esperados para o conjunto polímero-plastificante.

A miscibilidade pode ser relacionada com a solubilidade, onde um polímero é considerado miscível num plastificante quando os segmentos moleculares dos componentes se misturam intimamente não havendo qualquer separação de fases entre as moléculas. Esta definição concorda com o conceito de solução entrópica, ou seja, uma mistura ao acaso de moléculas de solvente e soluto formando uma única fase, sendo esta a principal razão da analogia miscibilidade-solubilidade.

O aparecimento do processo de separação de fases pode ser identificado pela formação de gotículas de plastificantes na superfície do material plastificado, que quando presentes em artigos plásticos transparentes constituem verdadeiros centros de dispersão da luz tornando o produto opaco.

O aspecto termodinâmico da mistura polímero-plastificante é fundamental uma vez que estes dois componentes se misturam a níveis moleculares, e pode ser analisado através da solução de dois componentes de baixo peso molecular. Na dissolução de um componente num outro as moléculas do soluto passam a ocupar posições na solução que normalmente estão ocupadas por moléculas de solvente.

Numa solução líquida as moléculas do solvente são forçadas a se separarem uma das outras proporcionando espaços para as moléculas de soluto. Da mesma forma, para as moléculas de soluto entrarem na solução, estas devem se afastar entre si para ocuparem suas posições na mistura. Uma vez que as forças intermoleculares em ambos os componentes são diferentes, o processo de separação destas moléculas requer introdução de energia. Ambos os componentes alcançam um estado expandido pela adição de energia na forma de calor.

Existem compostos que formam solução sem envolvimento de energia, pois as forças intermoleculares são muito similares. Soluções como estas, onde as interações soluto-soluto, soluto-solvente e solvente-solvente são todas iguais, classificam-se como soluções ideais, e obedecem a lei de Raoult, onde a pressão parcial de vapor de cada componente (P_1 , P_2) na mistura é proporcional as suas frações molares (x_1 , x_2):

$$\frac{P_1}{P_1^o} = x_1 \quad (2.12)$$

onde, P_1 é a pressão parcial de vapor do componente 1.

P_1^o é a pressão de vapor do componente 1 no estado puro.

A mudança na energia livre de Gibbs (ΔG_1), resultante da transferência de uma molécula do líquido 1 no estado puro, com pressão de vapor P_1^o , para uma solução ideal com pressão de vapor P_1 é definida como:

$$\Delta G_1 = kT \ln \left(\frac{P_1}{P_1^o} \right) \quad (2.13)$$

e portanto

$$\Delta G_1 = kT \ln x_1 \quad (2.14)$$

onde, k = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

A mudança total da energia livre de Gibbs quando ambos os componentes são considerados é dada por:

$$\Delta G_m = kTN_1 \ln x_1 + kTN_2 \ln x_2 \quad (2.15)$$

$$\Delta G_m = kT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (2.16)$$

onde, ΔG_m = energia livre de mistura.

N_1, N_2 = número de moléculas dos componentes 1 e 2 respectivamente.

A expressão termodinâmica para qualquer mudança de energia livre é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.17)$$

Assim, para uma mistura em solução ideal:

$$\Delta G = \Delta G_m = \Delta H - T\Delta S = kT(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2) \quad (2.18)$$

onde, ΔH = Mudança de Entalpia

ΔS = Mudança de Entropia

Da equação 2.18 conclui-se que a entalpia de mistura (ΔH_m) e a entropia de mistura (ΔS_m) passam a ser:

$$\Delta H_m = 0 \quad (2.19)$$

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln x_1 + N_2 \ln x_2), \quad (2.20)$$

o que implica que para uma solução ideal a mudança de energia livre é somente devido a entropia.

Soluções não ideais ocorrem quando a interação entre as moléculas do soluto e do solvente é diferente da interação entre cada um destes componentes. Neste caso $\Delta H_m \neq 0$, portanto os desvios da idealidade estão inteiramente associados a entalpia de mistura devido interações entre moléculas similares e diferentes.

A questão termodinâmica descrita corresponde a soluções de compostos de baixo peso molecular, entretanto quando se considera as soluções onde um dos componentes possui peso molecular muito maior que o do outro componente, como em soluções poliméricas de polímero-solvente, ocorre um desvio da idealidade. A equação que representa ΔS_m não pode ser usada na forma representada pela equação (2.20).

Considerando N_1 como número de moléculas do solvente e N_2 como número de moléculas do polímero, observa-se que N_1 é um número muito maior que N_2 visto que as moléculas do solvente são milhares de vezes menores que as do polímero, provocando problemas com a fração molar x_1 e x_2 :

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \quad (2.21)$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (2.22)$$

como $N_1 \gg N_2$ os valores de x_1 tendem à unidade e os valores de x_2 tendem a zero o que não representa a realidade. Portanto, deve-se considerar a fração volumétrica em vez da fração molar. Neste caso,

$$\Phi_1 = \frac{n_1 \bar{V}_1^o}{n_1 \bar{V}_1^o + n_2 \bar{V}_2^o} \quad (2.23)$$

e

$$\Phi_2 = \frac{n_2 \bar{V}_2^o}{n_1 \bar{V}_1^o + n_2 \bar{V}_2^o} \quad (2.24)$$

onde,

Φ_1 = fração volumétrica do solvente

Φ_2 = fração volumétrica do polímero

\bar{V}_1^o = volume molar do solvente

\bar{V}_2^o = volume molar do polímero

n_1 = número de moles do solvente

n_2 = número de moles do polímero

Além destes parâmetros existe um outro representado por x , onde,

$$x = \frac{\bar{V}_2^o}{\bar{V}_1^o} \quad (2.25)$$

Assim, pelas equações (2.23), (2.24) e (2.25) tem-se:

$$\Phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2x} \quad (2.26)$$

e

$$\Phi_2 = \frac{N_2x}{N_1 + N_2x} \quad (2.27)$$

Finalmente:

$$\Delta S_m = -k(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad (2.28)$$

A entalpia de mistura, ΔH_m para soluções poliméricas será:

$$\Delta H_m = Z(N_1 + N_2x)\Phi_2\Phi_1\Delta W \quad (2.29)$$

onde,

Z = número de moléculas vizinhas

 ΔW = energia requerida para formar interações 1 - 2Portanto a mudança da energia livre de Gibbs, ΔG_m para uma solução polimérica terá a seguinte expressão:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.30)$$

$$\Delta G_m = (N_1 + N_2x)Z\Delta W\Phi_1\Phi_2 + Tk(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2) \quad (2.31)$$

Flory (1953) definiu o parâmetro de interação X_1 entre as moléculas do solvente e as moléculas do soluto como:

$$X_1 = \frac{Z\Delta W}{kT} \quad (2.32)$$

Com isso, para uma solução polimérica:

$$\Delta G_m = kT(N_1 \ln \Phi_1 + N_2 \ln \Phi_2 + (N_1 + N_2x)X_1\Phi_1\Phi_2) \quad (2.33)$$

Para que ocorra uma mistura entre soluto e solvente a mudança de energia livre ΔG_m deve ter um valor negativo, ou seja, $\Delta G_m < 0$, sendo necessário que $\Delta H_m < T\Delta S_m$.A aplicação da teoria de soluções reais tem conduzido a determinação da compatibilidade entre polímeros através do parâmetro de interação de Flory-Huggins (X), parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ) e parâmetros de interação de segmentos de Heil-Prausnitz (G_1 e G_2).

Segundo a Teoria de Hildebrand desenvolvida para soluções em que as moléculas do solvente e do soluto são todas do mesmo tamanho a entropia é ideal. A solubilidade é controlada principalmente pelo ΔH e definida como:

$$\Delta H \cong n_1 \Phi_2 V_1 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.34)$$

onde,

n_1 = fração molar do solvente

Φ_2 = fração volumétrica do soluto

V_1 = volume molar da solução

δ_1 = parâmetro de solubilidade do solvente

δ_2 = parâmetro de solubilidade do soluto

O parâmetro de solubilidade é uma medida aproximada de ΔH . Quando a diferença ($\delta_1 - \delta_2$) tende a zero, ΔH aproxima-se de zero e ΔG torna-se negativo para solutos de baixos pesos moleculares. Para solutos de peso molecular elevado alguns ajustes empíricos são feitos de modo a considerar a não idealidade da entropia.

O parâmetro de interação de Flory-Huggins (X) é uma medida da correção da não idealidade da entropia e do calor de mistura.

Os parâmetros de interação de segmentos de Heil-Präusnitz ($G_1 e G_2$) generalizam a aplicação da Teoria de Flory-Huggins para todas as concentrações.

PARÂMETRO DE SOLUBILIDADE (δ)

A densidade de energia coesiva (CED) é uma medida da intensidade da interação intermolecular em um líquido ou sólido puro. O parâmetro de solubilidade δ é uma variável termodinâmica representada por:

$$\delta^2 = \frac{\Delta E}{V} = \frac{\Delta H_v - RT}{V} = CED \quad (2.35)$$

onde,

ΔE = energia molar de vaporização

ΔH_v = calor de vaporização por mol

V = volume molar

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

Através desta teoria, tem-se que o polímero é solúvel no solvente, quando os parâmetros de solubilidade são iguais ou não diferem por mais que $1,5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$. Esta teoria tem sido utilizada com sucesso em soluções de polímero, porém sua

aplicação em plastificantes torna-se mais restrita devido a dificuldade na determinação do δ .

PARÂMETRO DE INTERAÇÃO DE FLORY-HUGGINS (X)

De acordo com esta teoria a energia livre de Gibbs de mistura para uma solução de polímero é dada por:

$$\Delta G = RT(n_1 \ln v_1 + n_2 \ln v_2 + X n_1 v_2) \quad (2.36)$$

onde,

ΔG = energia livre de Gibbs e mistura

R = constante universal dos gases

T = temperatura absoluta

n_1 = número de moles do solvente

n_2 = número de moles do soluto

v_1 = fração volumétrica do solvente

v_2 = fração volumétrica do soluto

X = parâmetro de interação de Flory-Huggins

Para $\Delta G < 0$ o polímero e o plastificante são miscíveis.

Existem muitas equações envolvendo o parâmetro de interação, entre estas destaca-se a de Anagnostopoulos e colaboradores (1962), que correlacionaram os valores de X com a temperatura de transição sólido-gel, T_m .

O parâmetro de interação correlaciona-se muito bem com a compatibilidade polímero-plastificante. Verifica-se que o plastificante é incompatível para valores de $X \geq 0,55$, possui compatibilidade moderada ou baixa para $0,3 < X < 0,55$ e boa compatibilidade para $X < 0,3$.

PARÂMETRO DE INTERAÇÃO DE SEGMENTOS ($G_1 e G_2$)

Heil e Prausnitz propuseram um sistema de dois parâmetros para predizer a solubilidade. Este sistema descreve o polímero como segmentos de interação com o solvente e baseia-se nos coeficientes de atividade das resinas e solventes, determinados a partir das medidas de pressão de vapor (Nass, 1976).

EFICIÊNCIA

A diminuição da temperatura de transição vítrea do polímero T_g , decorrente da adição de plastificantes é utilizada como critério de eficiência, visto que este efeito

está relacionado ao tamanho e ao modo de variação da mobilidade da cadeia do polímero.

No contexto tecnológico a eficiência do plastificante é geralmente expressa e comparada em função da quantidade de plastificante necessária para obter-se uma propriedade selecionada de interesse prático. Não existe um valor absoluto para a eficiência do plastificante, devido a sua dependência com a propriedade que está sendo considerada.

Como apresentado na Figura 2.3, Turi (1981) determinou a Tg de misturas de DOP e PVC por DSC, observando que o plastificante será mais eficiente quanto menor for a sua concentração necessária para uma determinada propriedade.

PERMANÊNCIA

O plastificante deve permanecer no PVC não apenas durante o tempo de vida útil estimado para o produto plastificado, mas também deve resistir a variações químicas.

A tendência do plastificante de não ser eliminado do material plastificado depende do tamanho da molécula e da sua taxa de difusão no polímero. Quanto maior a molécula do plastificante, mais baixa sua pressão de vapor ou volatilidade, e portanto menor sua difusão. Outros fatores como a polaridade e a formação de pontes de hidrogênio, também afetam a pressão de vapor do plastificante, e conseqüentemente a permanência deste no polímero.

A perda do plastificante altera as propriedades do sistema e pode provocar efeitos indesejáveis.

Existem três formas principais de perda do plastificante a partir de um polímero plastificado:

- Volatilização - perda do plastificante da superfície para o ar.
- Extração - perda do plastificante da superfície para líquidos, que podem ser óleos, água, graxas entre outros agentes. É importante salientar que os plastificantes de peso molecular elevado apresentam boa resistência a extração.
- Migração - perda do plastificante por transferência entre duas superfícies em contato. Quando o PVC plastificado entra em contato com outros materiais poliméricos, pode ocorrer a migração do plastificante para outro polímero, se a sua resistência para vencer a interface for baixa ou se o plastificante for compatível com o segundo polímero. A mobilidade, a difusão e a eficiência do plastificante são propriedades que determinam a sua migração.

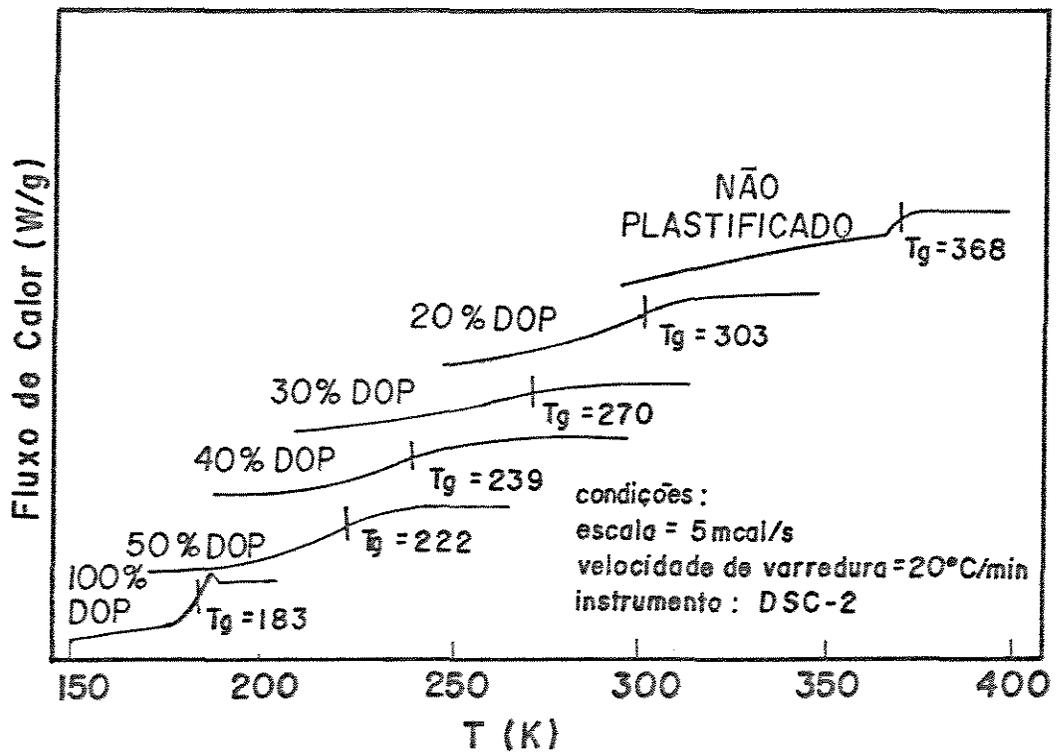


Figura 2.3: DSC do DOP e PVC em 4 misturas contendo 50, 40, 30 e 20 % em peso de DOP em PVC

Além destas, outras formas de perda do plastificante, ocorrendo raramente em circunstâncias práticas, é a exudação sob pressão. Neste processo o poli(cloreto de vinila) plastificado com 80 partes de DOP para 100 partes de PVC, embora compatível nesta proporção, pode perder até 30 % do plastificante quando submetido a uma pressão de 0,1 Kg/cm².

2.3 ESTABILIZANTES

O PVC pode sofrer degradação por calor e luz ultravioleta, sendo os principais efeitos deste processo a liberação do ácido clorídrico, alteração da cor e a deterioração das propriedades físico-químicas.

A degradação do PVC ocorre devido a desidrocloração das cadeias pela eliminação do HCl, formação de insaturações internas, presença de impurezas provenientes da síntese, entre outros fatores. Os estabilizantes devem atuar eliminando os principais pontos de degradação pela absorção de HCl, interrupção da formação de insaturações, reações com as impurezas e a proteção antioxidante.

Do ponto de vista do processamento e uso, os estabilizantes devem ser; facilmente dispersos em compostos de PVC, totalmente miscíveis com todos os outros componentes, não prejudicar as condições de processamento, apresentar baixo custo e eficiência, devendo ser ainda atóxicos, sem odor, não sofrer migração e não provocar alterações nas propriedades do polímero de modo a prejudicá-las.

Assim como a escolha do plastificante, a seleção do estabilizante depende da necessidade de cada sistema plastificado.

Os estabilizantes podem ser classificados em função de sua composição como segue:

- (1) sais ou sabões de chumbo
- (2) sais ou sabões de outros metais
- (3) derivados orgânicos de estanho
- (4) estabilizantes orgânicos
- (5) misturas de estabilizantes (sinérgicas)

Como exemplo de estabilizantes e sistemas de estabilização tem-se: estearato de chumbo, silicato de chumbo, estearato de cálcio, sais e sabões de bário, compostos de zinco, combinações de bário/cádmio, magnésio/ cálcio/ zinco/ cádmio /bário, cálcio/zinco, entre outras combinações.

O sistema de estabilizantes utilizado neste trabalho na formulação do filme de PVC constitui-se de uma mistura sinérgica de estearato de cálcio/zinco e seu mecanismo de atuação será discutido posteriormente. Este sistema foi escolhido principalmente em função de sua atoxicidade, visto que este filme tem sua aplicação voltada para a área médica, onde considerações toxicológicas são importantes.

2.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

2.4.1 INTRODUÇÃO

A degradação é qualquer reação química destrutiva dos polímeros, provocada por agentes físicos e/ou por agentes químicos.

Para vários autores, quando aplicado a sistemas poliméricos convencionais, o conceito de degradação é mais amplo e pode também abranger efeitos físicos que conduzem a perda de função do produto polimérico. Um exemplo destes efeitos físicos é a perda do plastificante de um sistema polimérico por migração ou evaporação.

As principais fontes de energia, que provocam a degradação de um material polimérico são: calor, energia mecânica e radiação. Estas de modo geral, não atuam independentemente, havendo entre elas uma combinação, que pode originar processos de degradação complexos.

Existem duas classificações principais para a degradação dos polímeros. De acordo com os fatores responsáveis pela degradação tem-se: degradação térmica, mecânica, química, biodegradação, fotodegradação, degradação por radiações ionizantes, termooxidação, fotooxidação, degradação termodinâmica, mecanoquímica e fotobiodegradação; outra classificação possível baseia-se nos principais processos que constituem os eventos dominantes durante a degradação: cisão aleatória da cadeia, depolimerização, reticulação, eliminação de grupos laterais, substituição e reações entre grupos laterais.

A degradação de um material polimérico pode ocorrer durante sua síntese, seu processamento ou na utilização do produto. Dependendo da tecnologia de polimerização empregada para a obtenção do polímero, pode ocorrer a formação de sítios fracos dentro da cadeia do polímero, que contribuem para a deterioração do material. Um exemplo disto é a presença de um átomo de cloro ligado a um carbono terciário no poli(cloreto de vinila) resultante da formação da ramificação durante a polimerização do PVC, que atua reduzindo a sua estabilidade. Durante a síntese do polímero, impurezas como resíduos de catalisador ou outros componentes adicionados durante a polimerização podem fazer parte da cadeia do polímero, sendo a presença destes decisiva na manutenção das propriedades do polímero.

Durante o processamento o material polimérico é submetido a grandes variações térmicas e mecânicas, provocando modificações nas propriedades do polímero. Falhas que possam ter ocorrido no processamento, podem atuar como fontes de degradação durante o uso do material.

Geralmente as reações de degradação são indesejáveis, uma vez que procura-se elevada durabilidade ou vida útil, pela aplicação adequada de sistemas poliméricos

onde normalmente se inclui em suas formulações o emprego correto de aditivos específicos.

2.4.2 DEGRADAÇÃO DO POLI(CLORETO DE VINILA)

A posição de destaque do PVC entre os termoplásticos, deve-se a sua boa compatibilidade com um grande número de outros produtos, tais como: plastificantes, modificadores de impacto, estabilizantes, cargas, entre outros. Isto significa que se pode trabalhar com as propriedades mecânicas numa grande faixa, variando o material polimérico desde rígido até flexível.

A baixa estabilidade térmica do PVC é conhecida, e se inicia na temperatura de aproximadamente 100°C. A partir desta temperatura até 220°C, o único produto volátil pertencente a macromolécula é o ácido clorídrico, que apresenta um efeito catalítico no processo degradativo, tanto em atmosfera inerte como em presença do oxigênio. Portanto, o processamento do PVC a temperaturas elevadas só é possível pela adição de estabilizantes térmicos.

A técnica de polimerização também influencia a degradação do PVC. Em ordem crescente de estabilidade tem-se que o polímero obtido pela polimerização em massa é mais estável que o obtido por suspensão, o qual por sua vez é mais estável que o polímero obtido pela técnica de polimerização em emulsão. O aumento na instabilidade do PVC é atribuído a presença de impurezas as quais aumentam nesta sequência.

A degradação do poli(cloreto de vinila) e de alguns copolímeros, e também a forma como os estabilizantes atuam no processo, têm sido extensivamente estudada durante vários anos. O assunto é muito complexo e portanto, existem pontos que ainda precisam ser elucidados, principalmente no que diz respeito aos efeitos químicos e morfológicos da degradação fotoquímica, e também em relação ao modo de atuação dos estabilizantes, especialmente para sistemas que envolvem alguns aspectos sinérgicos. Contudo, os aspectos básicos da degradação e da estabilização do PVC são bem entendidos, existindo concordância com relação aos principais mecanismos destes processos.

DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO POLI(CLORETO DE VINILA)

A temperaturas elevadas, necessárias para o processamento dos termoplásticos, o PVC é degradado por desidrocloração, autooxidação e cisão mecanoquímica das cadeias poliméricas, sendo esta degradação provocada pela sequência simultânea destas reações, ainda não esclarecidas.

A desidrocloração é a reação destrutiva predominante durante a degradação térmica do PVC e conduz a um aumento gradativo na coloração do polímero. Na

sequência deste processo, incluindo possivelmente as reações oxidativas, as propriedades físico-mecânicas são afetadas na direção de um aumento na fragilização do material (Gächter e Muller, 1984).

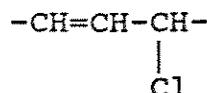
Supõe-se que a degradação térmica do PVC tem início em estruturas irregulares presentes nas cadeias poliméricas, onde as ligações C-Cl possuem um átomo de cloro instável. É também possível a iniciação da degradação pelo efeito de impurezas e de grupos químicos potencialmente ativos.

Pesquisas realizadas com modelos de compostos de PVC de cadeias sem defeitos, comprovaram que estas não são sensíveis ao calor (Titow, 1984).

Os sítios estruturais irregulares do PVC são formados durante a sua síntese, por reações secundárias indesejáveis; terminação de cadeias com formação de insaturações nas extremidades, falhas de encadeamento e autooxidação. Estas também se formam durante o processamento do polímero, por termooxidação e por efeitos mecanoquímicos.

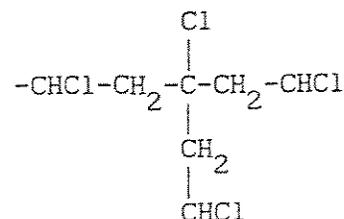
Muitas estruturas irregulares presentes no polímero, podem atuar como sítios de iniciação do processo degradativo:

- átomo de cloro ligado ao carbono adjacente a uma dupla ligação (cloro alílico).



A dupla ligação pode ser interna, cloro alílico interno, ou pode estar nas extremidades das cadeias poliméricas, cloro alílico terminal.

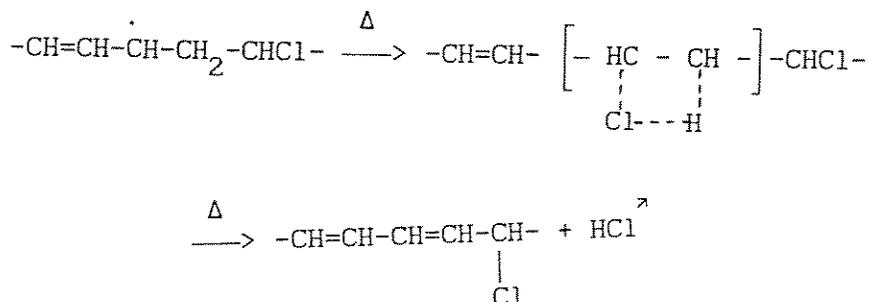
- átomo de cloro ligado ao carbono terciário.



A ordem crescente de instabilidade destas estruturas irregulares é a seguinte: cloro alílico terminal, cloro ligado ao carbono terciário e cloro alílico interno.

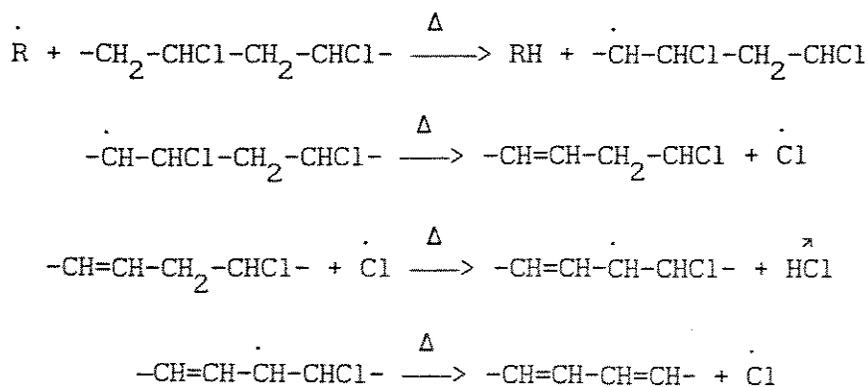
Diferentes mecanismos têm sido formulados para explicar a desidrocloração, que ocorre através de reações unimoleculares ou reações via radical livre. De acordo com Shapiro (1976), o mecanismo via radical livre é dominante a temperaturas elevadas.

No mecanismo de eliminação monomolecular, a formação do ácido clorídrico ocorre através de um estado de transição cíclico, como mostrado na reação seguinte, onde o átomo de cloro a ser liberado arrasta o hidrogênio metilênico vizinho, provocando a formação de uma dupla ligação:



A perda da molécula de ácido clorídrico, cria para o átomo de cloro vizinho uma nova estrutura do tipo cloro alílico. A desidrocloração propaga-se rapidamente, formando sequências de polienos através do efeito zipper.

As duplas ligações conjugadas são formadas pela liberação do ácido clorídrico, iniciada nos sítios com cloro instável ou com estruturas irregulares, como indicado na reação abaixo:



O desenvolvimento da cor é atribuído a formação de polienos, bem como a formação de complexos de sais de carbônio fortemente coloridos, ou ainda ao caráter básico dos polienos com alto peso molecular.

A influência autocatalítica do cloreto de hidrogênio em presença de oxigênio, foi postulada inicialmente por Druessedow (1953) e tem sido extensivamente pesquisada. Verifica-se que a liberação do cloreto de hidrogênio em presença de oxigênio apresenta um efeito autocatalítico na desidrocloração.

Uma possível explicação é a cisão de peróxidos de hidrogênio catalisados por

próton, provocando a formação de novos sítios de iniciação do processo de desidrocloração e acelerando o processo degradativo.

A desidrocloração térmica do PVC é consideravelmente mais rápida na presença de oxigênio, que em atmosfera inerte, como mostrado na Figura 2.4.

A termooxidação do PVC tem como consequência a formação de:

- Hidroperóxidos que expostos à altas temperaturas se decompõem formando olefinas e estruturas cetônicas, favorecendo a uma posterior desidrocloração.
- Peróxidos cíclicos devido a oxidação de cadeias poliméricas
- Cetopolienos responsáveis pela intensa pigmentação nos estágios mais avançados da degradação termooxidativa.

Pode-se observar ainda que a termooxidação ocorrida durante o processamento do PVC, conduz a formação de radicais peróxi, peróxidos e hidroperóxidos, pela reação entre radicais livres e átomos de oxigênio.

A degradação termooxidativa do PVC é um processo químico complexo, conhecendo-se apenas as suas etapas básicas. O esquema simplificado e seu mecanismo são apresentados pelas reações descritas na Figura 2.5:

1. Perda inicial do ácido clorídrico e formação de polienos.
2. As sequências poliênicas são rapidamente oxidadas por reações via radical livre.
3. Os peróxidos formados se decompõem rapidamente.
4. Os radicais gerados no decorrer da oxidação ligam-se aos monômeros intactos iniciando a perda adicional do ácido clorídrico.

A necessidade do uso de estabilizantes térmicos compatíveis com o mecanismo de degradação térmica do polímero a ser protegido, deve-se ao comportamento do PVC, principalmente no que diz respeito ao processo a elevadas temperaturas, ou a manutenção de suas propriedades durante seu tempo de vida útil, sendo necessário o uso de estabilizantes térmicos específicos, compatíveis com o mecanismo de degradação térmica do polímero a ser protegido.

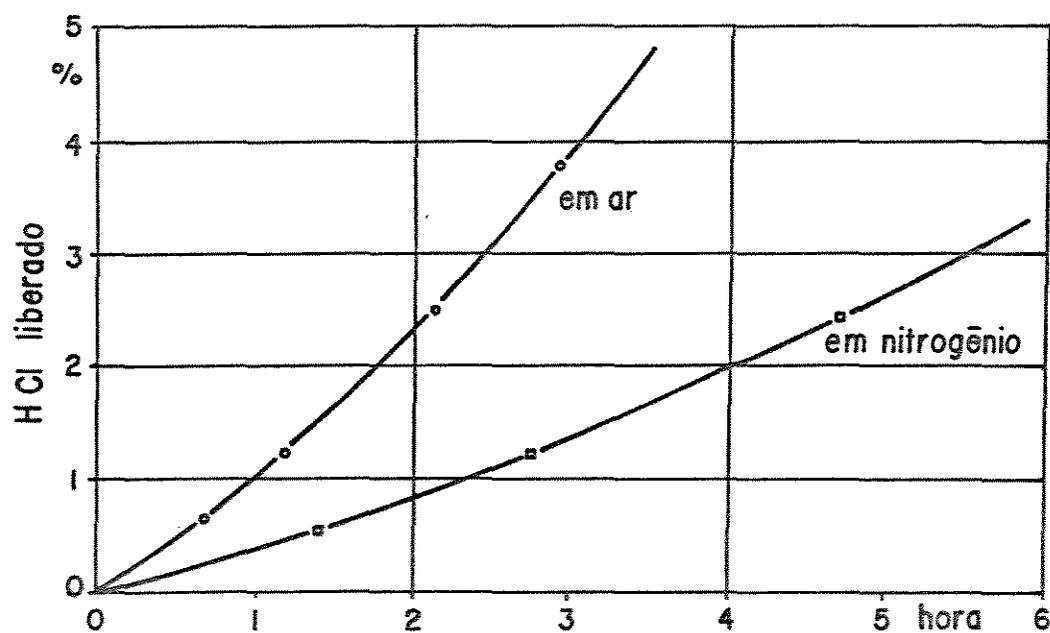


Figura 2.4: Desidrocloração Térmica do PVC a 180°C, em Ar e Nitrogênio (Gächther, 1984)

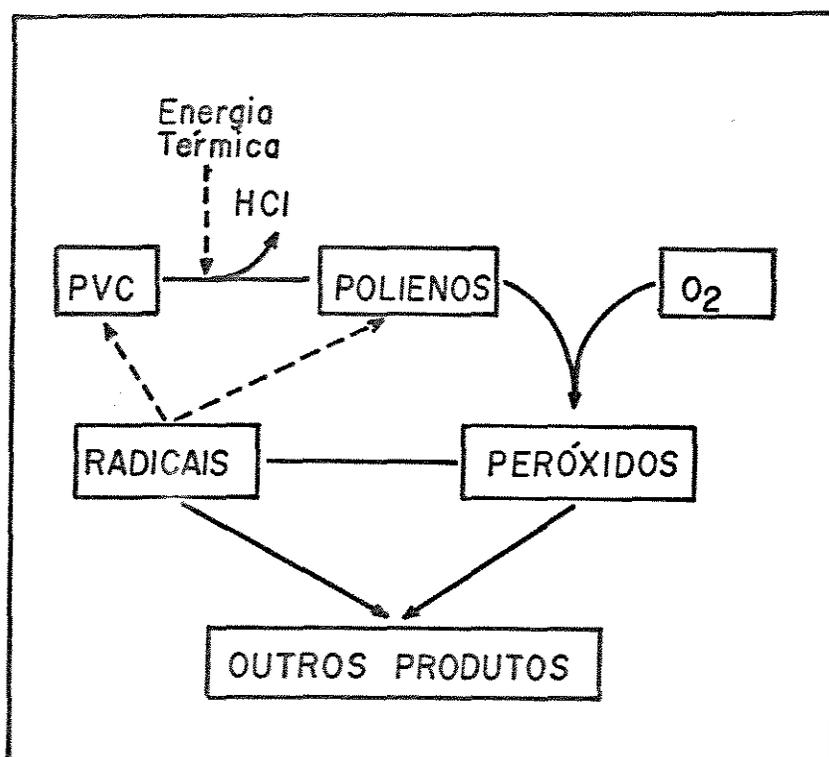


Figura 2.5: Esquema Simplificado das Reações de Degradação Termooxidativa do PVC. As Setas Tracejadas Indicam Iniciação por Diferentes Mecanismos.

DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO GAMA

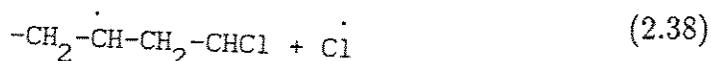
Todos os polímeros orgânicos existentes degradam quando submetidos a radiação gama em doses elevadas. A degradação provoca variações nas propriedades elétricas, óticas e mecânicas dos polímeros. Na prática tem-se observado que a alongamento de ruptura é a propriedade mais sensível à radiação gama (Co^{60}), onde a massa molecular incide fortemente sobre esta propriedade (Wilski, 1987).

A quebra da cadeia de um polímero linear por radiação gama reduz a alongamento de ruptura, enquanto no polímero reticulado a alongamento de ruptura pode inicialmente aumentar e em seguida diminuir para doses mais elevadas.

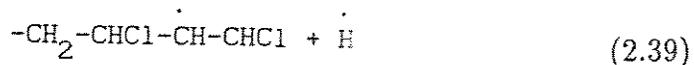
A presença de diferentes componentes na formulação de um polímero exerce forte influência na sua estabilidade à radiação gama (γ). Esta normalmente não é conduzida à temperaturas elevadas, pois reduzem a sua estabilidade.

A instabilidade do PVC pode ser atribuída ao fato de que embora a maior parte dos átomos de cloro do polímero, tenham reatividade normal existem exceções onde estes átomos são excepcionalmente mais reativos e considerados responsáveis pela degradação do polímero.

O processo de degradação térmica do poli(cloreto de vinila) ocorre com a formação de duplas ligações conjugadas em sua estrutura, responsáveis pelo amarelecimento do polímero. Supõe-se que o aparecimento das duplas ligações conjugadas ocorre pelo mecanismo **zipper**. Egorova e colaboradores (1968) postularam o mesmo mecanismo para a descoloração induzida por radiação. Miller (1959) explicou a formação de insaturações pela reação de desidrocloração em cadeia via radical livre iniciada por radiação, de acordo com as reações:



ou



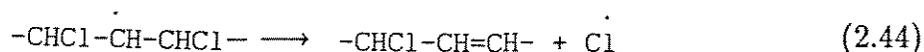
ou



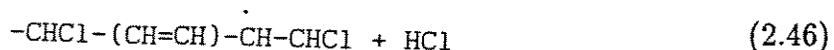
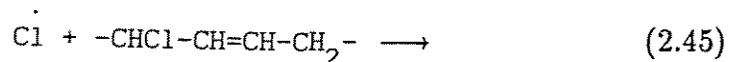
Miller sugeriu como radical livre primário $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$, porque a ligação carbono cloro é mais instável que as ligações carbono - carbono e carbono - hidrogênio, como mostrado:



O ataque ao grupo metileno é preferido, pois o radical (2.41) é completamente instável e pode sofrer dissociação espontânea:

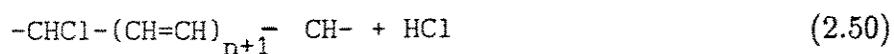
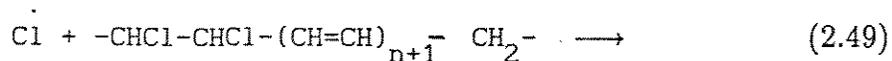
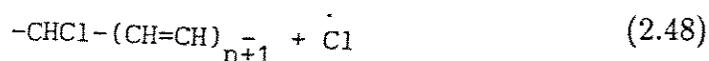
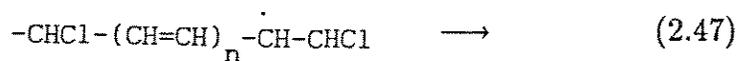


O átomo de cloro em seguida ataca o grupo metileno adjacente para regenerar o radical (2.41) instável:



radical alil

A reação em cadeia conduz a formação de HCl e a propagação de duplas ligações conjugadas:

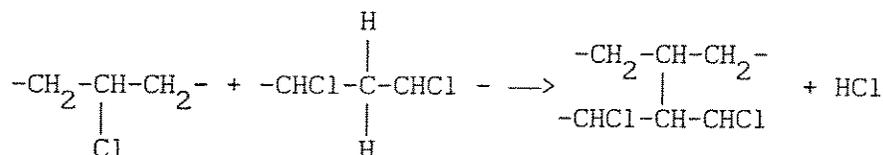


radical polienil

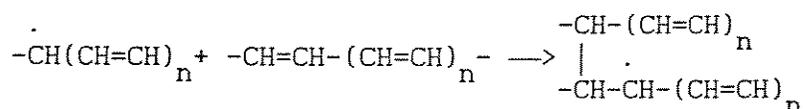
As estruturas de polienos são responsáveis pelo amarelecimento do composto ocorrida após a irradiação.

A radiação gama no PVC pode provocar a cisão da cadeia ou a reticulação de acordo com os seguintes mecanismos propostos por Zahran e Colaboradores (1986).

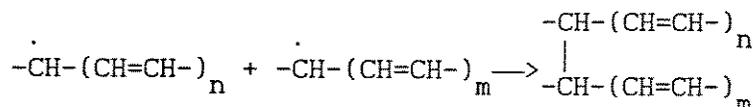
- Desidrocloração Intermolecular



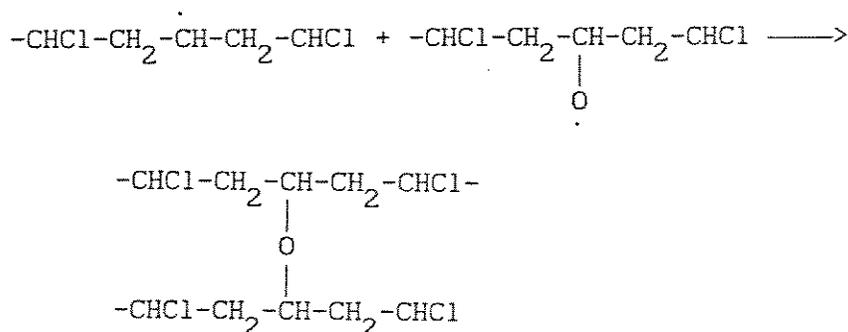
- Transferência de um elétron desemparelhado do radical polienil para uma dupla ligação de outro sistema conjugado.



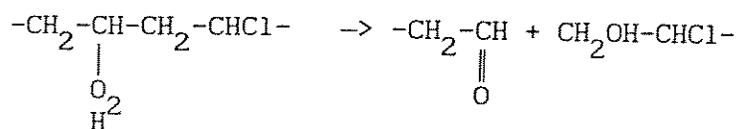
- Combinação de dois radicais polienos



- Radicais peroxi e oxigênio podem participar da reação de reticulação por terminação



- Hidroperóxido pode decompor-se para formar aldeído e álcool provocando quebra da cadeia principal



2.5 ESTABILIZAÇÃO TÉRMICA DO POLI(CLORETO DE VINILA)

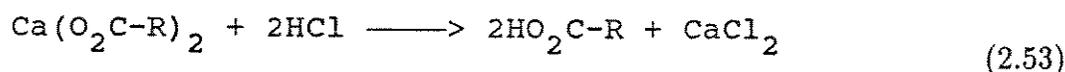
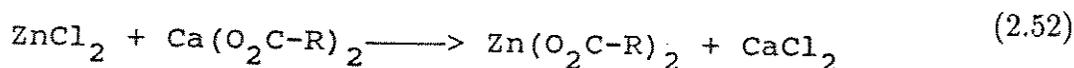
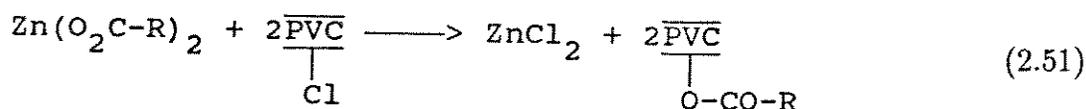
Muitos estabilizantes térmicos atuando isoladamente ou combinados, podem ser eficientes se cumprirem adequadamente as funções de estabilização do PVC e outras funções complementares, atendendo aos requisitos para o produto desejado.

Os estabilizantes térmicos devem desempenhar funções específicas importantes para que a estabilidade térmica do PVC seja mantida, sendo necessário para isso:

- Substituição dos sítios com cloro instável por grupos mais estáveis.
- Neutralização do ácido clorídrico liberado.
- Remoção das insaturações das cadeias poliméricas.
- Interrupção na formação das seqüências poliênicas.
- Reação com o oxigênio para formar produtos inertes à degradação.
- Absorção dos radicais livres e eliminação de impurezas nocivas ao polímero.

A maior parte dos estabilizantes comerciais são sistemas combinados, adequados para cada tipo particular de composição e aplicação do polímero de PVC. Os sistemas Ba/Cd, Ba/Zn, Ba/Ca/Zn, Ca/Zn, Ba/Cd/fosfitos e Ba/Cd/Zn/fosfitos são trabalhados de forma a se obter ótimos efeitos de sinergia.

As reações de estabilização do PVC em presença de estabilizantes à base de carboxilatos de cálcio e zinco apresentam efeito sinérgico e são mostradas a seguir.



Três reações fundamentais podem ser identificadas no mecanismo de ação do sistema combinado de estabilização cálcio/zinco:

- O zinco carboxilato é capaz de substituir os átomos de cloro instáveis, devido as propriedades de complexação do íon zinco.
- O carboxilato de cálcio reage preferencialmente com o ácido clorídrico
- O cloreto de zinco formado de acordo com a reação (2.51) é transformado segundo a reação (2.52) em carboxilato de zinco, e pode substituir os átomos de cloro instáveis.

2.6 PERMEABILIDADE DOS POLÍMEROS À GASES E VAPORES

A permeabilidade de substâncias de baixo peso molecular através de materiais poliméricos é um tópico de interesse para diversas áreas da ciência e tecnologia. A importância do conhecimento desta propriedade vem se acentuando nos últimos anos devido ao desenvolvimento de sistemas de membranas de separação, filmes barreiras, embalagens altamente impermeáveis ou com permeabilidade seletiva, e também pelo crescimento do uso de materiais poliméricos na área médica.

O desenvolvimento de um polímero, para uma utilização específica, exige o conhecimento da necessidade de proteção a permeabilidade do material à gases e vapores.

Na utilização de materiais poliméricos na área médica, em particular na fabricação de bolsas para coleta e transfusão de sangue, a permeabilidade a trocas gasosas são parâmetros que influem na conservação do sangue. Se por um lado a permeabilidade influencia na conservação, esta é também um fator crítico durante a estocagem da bolsa para coleta, no que se refere a perda de volume do anticoagulante/conservante.

O PVC é bastante permeável ao vapor d'água, portanto seria inviável sua utilização por períodos longos de estocagem.

Com a perda de água haveria sérios comprometimentos da concentração dos anticoagulantes/conservantes, alterando a tonicidade, o pH e provocando danos irreparáveis ao sangue coletado.

As plaquetas necessitam para realizar seu metabolismo essencialmente de oxigênio, portanto uma bolsa para sua estocagem deve apresentar como característica fundamental a permeabilidade a este gás, já os glóbulos brancos possuem um metabolismo anaeróbico e desta forma o material empregado para sua armazenagem deve ter alta permeabilidade ao dióxido de carbono e baixa permeabilidade ao oxigênio.

O objetivo da pesquisa nesta área é estabelecer mecanismos e expressões, relacionando a solubilidade e o transporte de gases e vapores com as propriedades moleculares e características dos componentes do material.

A natureza da solução e o processo de difusão podem ajudar a elucidar características dos materiais poliméricos, tais como flexibilidade e conformação dos segmentos de cadeia, interações, aspectos estruturais e morfológicos do material.

O mecanismo de difusão ativada da passagem de gases e vapor d'água através de um filme plástico pode ser dividido nas seguintes etapas:

- i) absorção do gás ou vapor na superfície do filme
- ii) solubilidade deste gás ou vapor no material
- iii) difusão do gás ou vapor através do material
- iv) evaporação na outra superfície.

O equilíbrio da difusão, ocasionado por um gradiente de força (pressão, concentração, etc.) entre os dois lados, é atingido quando o gás ou vapor atravessa o filme a uma razão constante.

A Figura 2.6 mostra a passagem de gás ou vapor através de um filme, nos dois estados: estável e não estável.

No estado estacionário a taxa de passagem de gás ou vapor através de um polímero é expressa pela 1ª Lei de Fick:

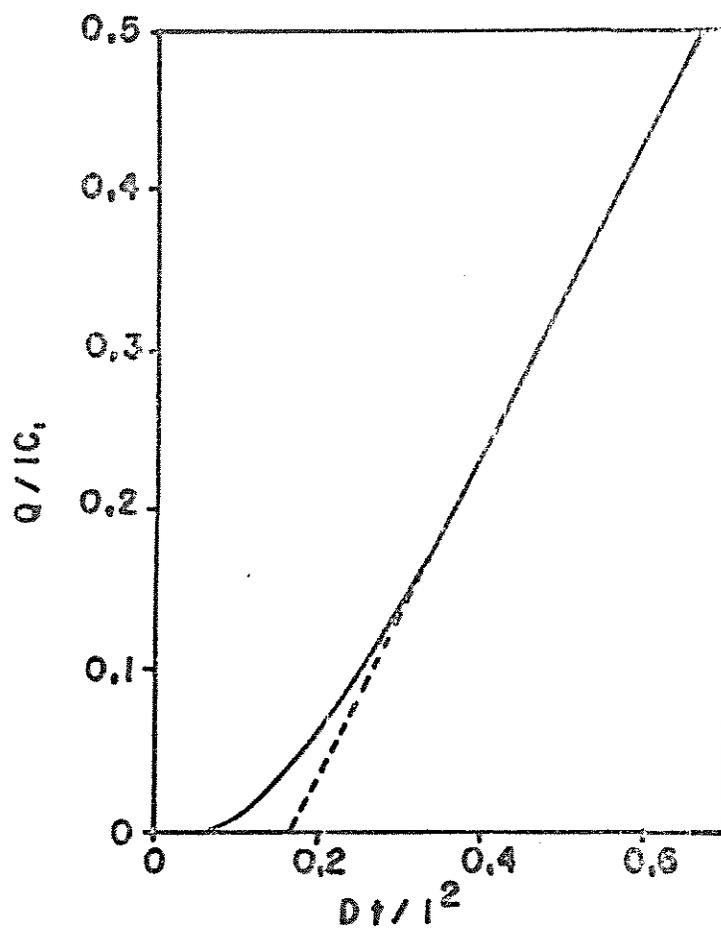


Figura 2.6: Passagem de Gás ou Vapor Através de um Filme no Estado Estável e Não Estável

$$F_x = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.54)$$

onde,

F_x = quantidade de gás ou vapor que passa por unidade de área do filme e por unidade de tempo

D = coeficiente de difusão

$\frac{\partial c}{\partial x}$ = gradiente de concentração na direção do fluxo.

A 2ª Lei de Fick da difusão descreve um estado não permanente, $\partial c/\partial t \neq 0$.

A diferença entre o estado permanente e não permanente pode ser ilustrada por um filme de espessura l e área A separando duas câmaras contendo gás ou vapor permeante a diferentes pressões, onde este gás passará da câmara de alta pressão para a câmara de baixa pressão.

Inicialmente o sistema é livre de gás permeante, e no tempo zero o gás é introduzido na câmara 1 a uma pressão p_1 , e a quantidade de gás necessária para permear a membrana (Q) é dada por:

$$\frac{Q}{lC_1} = \frac{D_t}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\Pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-Dn^2\Pi^2t/l^2) \quad (2.55)$$

onde,

C_1 - concentração do permeante na face do filme adjacente a câmara um.

Na derivação da equação (2.55) supõe-se que o equilíbrio é estabelecido instantaneamente na interface. O gráfico referente a equação (2.55) é apresentado na Figura 2.6 e pode-se observar um período inicial de instabilidade e o desenvolvimento de uma relação linear quando $t \rightarrow \infty$. Sob estas condições a equação (2.55) pode ser simplificada a:

$$Q = \frac{DC_1}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (2.56)$$

A região curva da Figura 2.6 é um exemplo da difusão em estado permanente e a concentração da região linear do filme é considerada constante, $\partial c/\partial t = 0$. Assim a 1ª Lei de Fick pode ser diretamente aplicada para a difusão em estado permanente.

Sendo as pressões do gás p_1 e p_2 e as concentrações C_1 e C_2 (Figura 2.7) e o fluxo dado pela 1ª Lei de Fick tem-se que:

$$F_x = -D(C_2 - C_1)/l \quad (2.57)$$

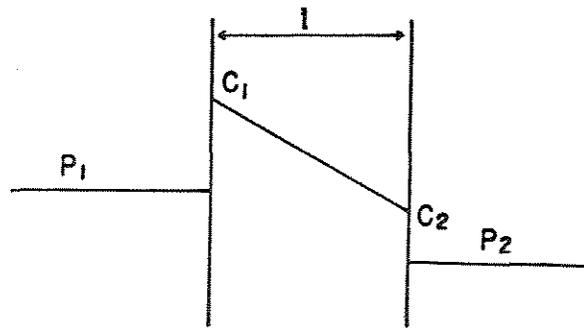


Figura 2.7: Permeação em Estado Permanente Através de um Filme

Desta forma, o permeante total que passa através de um filme de área A após um tempo t é dado pela equação abaixo:

$$Q = -DA t(C_2 - C_1)/l \quad (2.58)$$

Aplicando a Lei de Henry nas interfaces tem-se:

$$\text{Coeficiente de Solubilidade, } K = \frac{C_1}{p_1} = \frac{C_2}{p_2} \quad (2.59)$$

Assim, a equação (2.58) pode ser escrita como:

$$Q = -DKAt(p_2 - p_1)/l \quad (2.60)$$

Sendo $P = DK$ e $p_1 \gg p_2$:

$$Q = -DKAt p_1/l = PAt p_1/l \quad (2.61)$$

O complexo sistema envolvendo o sangue conservado em bolsas de PVC plastificado é fortemente influenciado pela tecnologia de obtenção do filme, peso molecular da resina, espessura do filme, relação superfície/volume coletado e pela rugosidade do filme.

2.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A crescente utilização dos materiais plásticos tem sido justificada por suas propriedades mecânicas e seu baixo custo.

Os polímeros variam desde líquidos e borrachas até sólidos resistentes e rígidos, portanto o uso adequado de materiais poliméricos exige o conhecimento de suas

propriedades mecânicas elementares. O comportamento destes materiais pode ser modificado por vários fatores estruturais como peso molecular, ligações cruzadas ou ramificações, cristalinidade e morfologia cristalina, orientação molecular, etc, (Carrera e Colaboradores, 1983).

Além destes fatores as condições ambientais como temperatura, tempo, frequência, taxa ou tipo de deformação, podem alterar o comportamento mecânico do material.

O polímero possui natureza viscoelástica apresentando uma parte viscosa, com características de um líquido, e uma parte que se comporta como um sólido puramente elástico nas quais a deformação é proporcional a força aplicada.

Para a determinação das propriedades mecânicas, existem inúmeros testes e instrumentos mecânicos. A maioria destes são específicos e não são considerados oficialmente como testes padrão. Alguns são padronizados permitindo que os resultados sejam comparáveis e reprodutíveis.

O ensaio de tração é o básico entre os ensaios estáticos destrutivos. Neste teste o corpo de prova fixado nos cabeçotes do equipamento é alongado, produzindo-se deste modo forças longitudinais, que são controladas no medidor de carga da máquina. A carga máxima suportada, o poder de deformação do material e a carga de escoamento, podem ser obtidos levando-se o corpo de prova até a ruptura.

O corpo de prova é dimensionado de tal modo que seja assegurada uma distribuição uniforme das tensões normais. Sendo o ensaio de tração o mais aplicado procura-se comparar o comportamento de materiais submetidos a este teste com os resultados provenientes de outros ensaios.

Podem existir três zonas de diferentes comportamentos do corpo de prova durante o ensaio (Ehrenberg, 1982).

Zona A (com comportamento elástico do corpo de prova):

A tensão cresce rapidamente e o alongamento é bem pequeno. Neste caso a Lei de Hooke é válida e descrita abaixo:

$$E = \frac{\tau}{\epsilon'} \left[\frac{N}{mm^2} \right] = \frac{\tau}{\epsilon} \cdot 100 \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad (2.62)$$

$$\epsilon = \epsilon' \cdot 100$$

O módulo de elasticidade ou módulo de Young (E) é dado pela inclinação da reta, podendo também ser definido como a tensão necessária para um alongamento percentual de 100% na zona elástica.

Dentro da zona A, após a supressão da carga, o alongamento retorna ao valor inicial zero.

O alongamento pode ser definido de várias formas, porém na maioria das suas aplicações tem-se que:

$$\varepsilon = \frac{L - L_o}{L_o} = \frac{\Delta L}{L_o} \quad (2.63)$$

onde,

L_o = comprimento inicial

L = comprimento estirado

O limite de elasticidade corresponde a tensão na qual depois do descarregamento o alongamento não mais retorna ao valor inicial.

Zona B₁ (com comportamento plástico do corpo de prova e alongamento uniforme):

O alongamento nesta zona cresce muito mais rápido que na zona A.

Zona B₂ (com comportamento plástico do corpo de prova e alongamento não uniforme):

Depois de atingir a carga máxima a curva entra em declínio. O alongamento não é mais uniforme e fica restrito ao lugar da estrição, onde a seção se reduz rapidamente até a ruptura.

A Figura 2.8 apresenta o esquema de um diagrama tensão-alongamento identificando as três zonas diferentes.

Nem todos os materiais poliméricos apresentam diagrama tensão contra alongamento com os três comportamentos diferentes do corpo de prova.

O comportamento mecânico do poli(cloreto de vinila) é fortemente influenciado pela adição de plastificantes. Portanto grande faixa de variação nas propriedades mecânicas deste polímero pode ser encontrada, pelas mudanças no tipo e concentração dos plastificantes utilizados.

Os processos de esterilização provocam alterações nas estruturas físicas e químicas do PVC, refletindo nas propriedades mecânicas do polímero.

2.8 PESO MOLECULAR

2.8.1 INTRODUÇÃO

Os polímeros possuem uma variedade de pesos moleculares médios que podem ser expressos como; peso molecular ponderal (\bar{M}_w), numérico (\bar{M}_n) entre outros. Os polímeros, com algumas exceções, são misturas de moléculas com pesos moleculares e tamanhos diferentes. Os pesos moleculares médios variam de acordo com a medida física ou química realizada para a sua determinação.

2.8.2 PESO MOLECULAR NUMÉRICO (\bar{M}_n)

As propriedades coligativas de uma substância ou as concentrações relativas dos grupos terminais de um polímero podem ser utilizadas na determinação do peso molecular médio. Neste caso todas as moléculas são tratadas igualmente.

As propriedades coligativas são aquelas que dependem apenas do número de espécies moleculares ou iônicas presentes em solução, e não dos seus pesos ou tamanhos.

A análise de grupos terminais e as medidas das propriedades coligativas; elevação do ponto de ebulição (ebuliometria), queda da pressão de vapor, do ponto de congelamento (crioscopia) e da pressão osmótica (osmometria), possibilitam a determinação do peso molecular de substâncias, e este peso é denominado de peso molecular numérico (\bar{M}_n).

A medida da propriedade coligativa considera ainda o número de moles do soluto por unidade de peso da amostra. Este número representa a soma de todas as espécies moleculares com número de moles N_i presente:

$$\sum_{i=1}^n N_i \quad (2.64)$$

O peso molecular, w , é a soma dos pesos de cada espécie molecular, assim:

$$w = \sum_{i=1}^{\infty} w_i = \sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i \quad (2.65)$$

A partir da definição de peso molecular, ou seja, o peso da amostra por mol, tem-se que:

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.66)$$

O peso molecular numérico \bar{M}_n é muito sensível à variações nas frações em peso das espécies com baixo peso molecular, pois para estas moléculas uma pequena massa de material representa um grande número de moléculas. Já para as moléculas com altos pesos moleculares uma pequena massa de material equivale a um número muito pequeno de moléculas. Assim pode-se concluir que para os materiais de baixo peso molecular uma pequena quantidade de material adicionado provoca uma grande variação no número de moléculas ou de partículas em solução, contribuindo consideravelmente para \bar{M}_n . Pode-se ainda observar que o peso molecular numérico é relativamente insensível à variações de pesos das moléculas de elevado peso molecular.

2.8.3 PESO MOLECULAR PONDERAL (\overline{M}_w)

Uma técnica muito utilizada para determinar o peso molecular médio do polímero é a dispersão da luz através de uma solução muito diluída do polímero.

A intensidade da dispersão é proporcional ao quadrado do peso molecular, assim as moléculas de elevado peso molecular proporcionam maior contribuição para o peso molecular ponderal que as moléculas pequenas.

A partir desta técnica pode-se definir o peso molecular ponderal como:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} c_i M_i}{c} = \sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \quad (2.67)$$

onde,

$$c = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \quad (2.68)$$

$$w_i = \text{fração em peso} \quad (2.69)$$

Como se observa \overline{M}_w é sempre maior que \overline{M}_n exceto para sistemas monodispersos e a razão $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ é uma medida da polidispersividade do sistema. \overline{M}_w é particularmente sensível a presença de espécies de alto peso molecular, enquanto \overline{M}_n é mais influenciado por espécies de baixo peso molecular.

2.8.4 PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO (\overline{M}_v)

Staudinger (1930) considerou a utilização da viscosidade de uma solução como medida do peso molecular do polímero.

A determinação da taxa de escoamento de uma solução diluída de um polímero através de um capilar é uma medida da resistência fracional do fluxo, decorrente da presença na solução diluída de moléculas de polímero com diferentes tamanhos.

As medidas da viscosidade de uma solução são feitas por comparações entre o tempo de efluxo (t), necessário para que uma solução de polímero com volume especificado escoe através de um tubo capilar e o correspondente tempo de efluxo (t_o) do solvente.

A partir de t , t_o e da concentração do soluto são obtidas várias medidas de viscosidade:

$$\text{viscosidade relativa: } \eta_r = \frac{\eta}{\eta_o} \simeq \frac{t}{t_o}$$

onde,

η = viscosidade da solução.

η_o = viscosidade do solvente.

viscosidade específica: $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_o}{\eta_o} = \eta_r - 1 \simeq (t - t_o)/t_o$

η_{sp} é o aumento fracional da viscosidade do solvente devido ao soluto.

viscosidade reduzida: $\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$

e c = concentração do soluto.

viscosidade inerente: $\eta_{inh} = (\ln \eta_r)/c$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ é definida pela equação de Huggins como se segue:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + Kc[\eta]^2 \quad (2.70)$$

onde,

K = constante definida para vários polímeros com diferentes pesos moleculares em um dado solvente.

A viscosidade intrínseca reduz-se à viscosidade específica quando o valor da concentração se aproxima do zero.

Assim para $c = 0$ tem-se:

$$[\eta] = \lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = \lim(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0} \quad (2.71)$$

A partir da equação (2.71) observa-se que embora a viscosidade intrínseca $[\eta]$, independa da concentração, é função do solvente utilizado.

A determinação da viscosidade de soluções diluídas é feita em viscosímetros capilares de Ostwald-Fenske ou Ubbelohde.

A viscosidade intrínseca por sua vez conduz a definição de peso molecular viscosimétrico:

$$\bar{M}_v = \left[\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^a \right]^{1/a} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^{1+a}}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (2.72)$$

onde,

a = constante

Para muitos polímeros \bar{M}_v é 10 -20 % menor que \bar{M}_w , e quando $a = 1$, tem-se: $\bar{M}_v = \bar{M}_w$.

As moléculas de elevado peso molecular contribuem mais para \bar{M}_v que as moléculas de baixo peso molecular, pois quanto maior forem as moléculas, maior será a interação entre elas e portanto maior a viscosidade.

2.8.5 Z - PESO MOLECULAR MÉDIO (\overline{M}_z)

A técnica de ultracentrifugação é pouco utilizada na determinação de pesos moleculares de altos polímeros, sendo aplicada com sucesso para moléculas de proteínas compactas. A ultracentrifugação é realizada a baixas velocidades de rotação (Billmeyer, 1971).

O equilíbrio termodinâmico é alcançado quando o polímero é distribuído em uma célula de acordo com seu peso molecular. O resultado obtido a partir deste experimento é fornecido como z - peso molecular médio (\overline{M}_z) e definido por:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^3}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i} \quad (2.73)$$

As propriedades físico-químicas dos polímeros são fortemente influenciadas pelo seu peso molecular.

2.8.6 DISTRIBUIÇÃO DO PESO MOLECULAR

O polímero é uma mistura de moléculas de vários pesos e tamanhos moleculares e possui uma distribuição de peso molecular.

A Figura 2.9 apresenta a distribuição de peso molecular para o composto I sem esterilização e indica a localização dos vários pesos moleculares médios.

A polidispersividade mede a largura da distribuição do peso molecular médio, sendo dada pela relação:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} > 1 \quad (2.74)$$

Quanto mais estreita a distribuição do peso molecular de um polímero, mais próximos estarão os diferentes pesos moleculares médios e portanto a polidispersividade se aproxima de um (1).

A cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), descoberta em 1959, teve sua primeira aplicação para polímeros orgânicos sintéticos em 1964 e vem sendo atualmente uma técnica bastante utilizada na caracterização e distribuição do peso molecular de polímero (MWD), como pode ser verificado pelo grande número de publicações nesta área nos últimos vinte anos.

As principais vantagens do SEC sobre técnicas clássicas de caracterização de peso molecular; dispersão de luz, osmometria, ultracentrifugação são: a reprodutibilidade, velocidade e simplicidade de operação.

A desvantagem apresentada por esta técnica consiste no fato de que um único detetor, normalmente um refratômetro diferencial, DRI é usado para a análise da

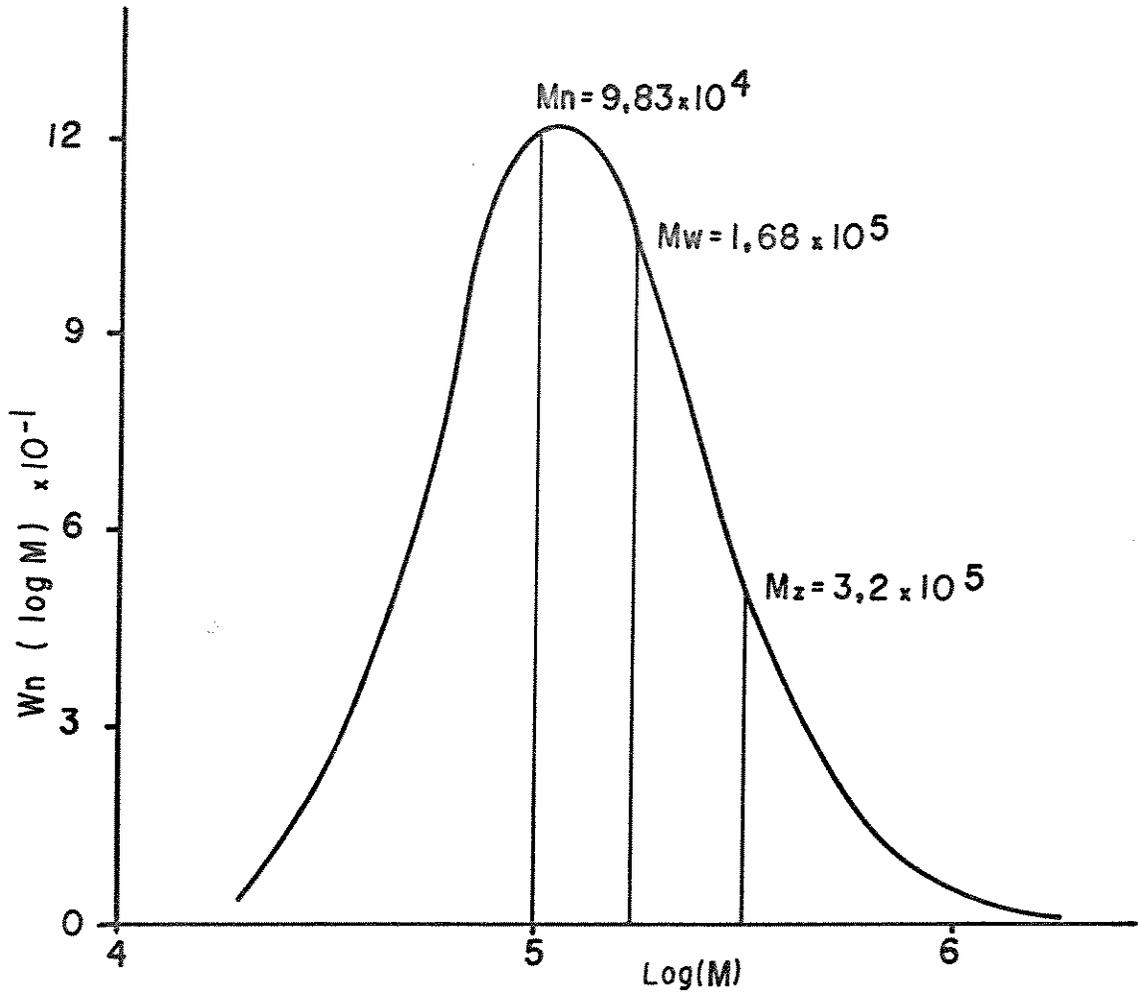


Figura 2.9: Distribuição do Peso Molecular para o Composto I sem Processo de Esterilização

amostra efluente, tornando-se necessária a calibração do instrumento, reduzindo o SEC a uma técnica secundária de caracterização de polímeros. Apesar da desvantagem experimental e do alto custo, o acompanhamento contínuo do peso molecular do efluente e da sua concentração tem-se tornado atrativo e novos instrumentos têm surgido a partir da última década.

As principais técnicas utilizadas juntamente com o SEC na determinação do peso molecular são a **Viscometry (VISC)** e **Angle Laser Light Scattering Photometry (LALLSP)**.

A cromatografia de permeação do gel (GPC) descreve um processo no qual as moléculas são separadas de acordo com seu volume hidrodinâmico, visto que esta propriedade influencia a permeação das moléculas na estrutura porosa interna das partículas de gel.

No processo de cromatografia o soluto é transferido entre duas fases de um mesmo líquido, sendo uma fase estacionária e outra móvel. A diferença entre estas fases encontra-se na localização das mesmas, uma vez que a fase estacionária faz parte do solvente existente na estrutura porosa interna das partículas do gel e a fase móvel encontra-se fora desta estrutura.

No GPC as moléculas de polímeros são separadas por tamanho, de acordo com a sua capacidade de penetração na fase estacionária. Na medida em que a amostra atravessa a coluna, moléculas de alto peso molecular são totalmente excluídas da fase estacionária, enquanto que moléculas de baixo peso molecular ficam retidas nesta fase.

Para as moléculas de elevado peso molecular totalmente excluídas do gel,

$$V_r = V_o \quad (2.75)$$

onde,

V_r = volume de retenção

V_o = volume da fase móvel

Para moléculas de baixo peso molecular onde a fase estacionária é inteiramente acessível tem-se que:

$$V_r = V_o + V_i \quad (2.76)$$

com, V_i = volume da fase estacionária

Para espécies intermediárias,

$$V_r = V_o + K_d V_i \quad (2.77)$$

e K_d = razão entre o volume do poro acessível a molécula e o volume total do poro.

O volume de retenção, V_r , não pode ser predito a partir de parâmetros moleculares, sendo necessário a construção de uma curva de calibração a partir de padrões conhecidos com estreita distribuição de peso molecular.

Segundo Benoit (1967) a calibração universal é feita a partir de uma curva do volume de retenção contra o parâmetro relacionado ao tamanho molecular ($[\eta]xM$).

2.9 COLORIMETRIA

Colorimetria é a ciência das medidas e designação sistemática das cores, sendo de grande importância quando se necessita de um sistema preciso de medição de cores para identificar, reproduzir e padronizar as milhares de cores atualmente em uso.

Alguns objetos como os metais quentes e os tubos fluorescentes podem atuar como fontes luminosas emitindo uma luz branca. Isaac Newton utilizando um prisma para dispersar a luz descobriu que esta é formada por uma mistura de todos os comprimentos visíveis das cores.

Em geral parte da luz é absorvida a certos níveis de comprimento de onda e outra parte é transmitida, fenômeno conhecido como absorção seletiva.

O fenômeno da absorção seletiva pode ser descrito através de curvas de transmissão espectral que medem a quantidade de luz transmitida através do material em relação a quantidade transmitida por um material idealmente não absorvente (T %) contra o comprimento de onda.

As curvas de reflectância espectral são determinadas por espectrofotômetros, providos de ótica reversível permitindo a iluminação e a observação conjuntamente. Os instrumentos mais comuns na medição das cores são os espectrofotômetros e os colorímetros (Figura 2.10).

A maior parte dos instrumentos utilizam iluminação policrômica e observação monocromática, com uma ampla variedade de fontes luminosas, monocromadores e esferas ou cones integradores.

O Sistema Munsell é um conjunto visual de ordenação das cores e necessita para sua utilização de uma ligação entre as cores e os valores de reflectância espectral. Esta ligação é proporcionada pelo Sistema de Medida da Cor do Comitê Internacional de Iluminação (C.I.E), através de três coordenadas conhecidas como: tonalidade, luminosidade e saturação.

O Sistema C.I.E baseia-se no fato empírico de que qualquer cor independente de suas características espectrais pode ser combinada por uma mistura de três cores primárias; vermelho, azul e verde, conhecidas como valores Tristimulus.

As cores possuem três atributos ou dimensões definidos como:

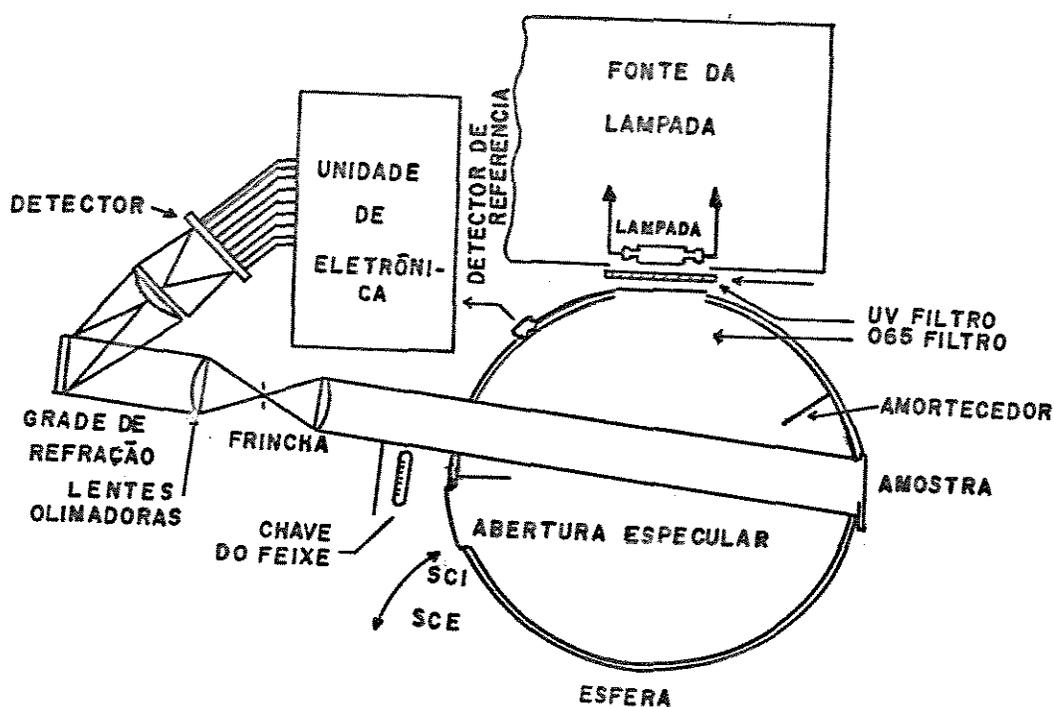


Figura 2.10: Diagrama do Bloco Funcional de um Espectrofotômetro MACBETH MS 200, com Lâmpada de Xenônio Pulsante (FLASH) como fonte Luminosa, monocromador de Difração e Detetor de Silicônio

- Matiz ou Tonalidade (“HUE”) - é o atributo pelo qual se identifica as cores - violeta, azul, amarelo, laranja, vermelho e púrpura.
- Luminosidade (“VALUE”) - é o atributo que descreve a intensidade da cor, mais clara ou mais escura.
- Saturação (“CHROMA”) - é o atributo que descreve a extensão até onde uma cor difere de uma cinza do mesmo valor, ou seja, a intensidade ou pureza da tonalidade.

A ciência das cores desenvolveu valores numéricos para um sistema tridimensional da ordem das cores.

O espaço é representado por um sistema de coordenadas cilíndricas (Figura 2.11), onde a luminosidade encontra-se no eixo vertical; a tonalidade é representada por um deslocamento em torno do círculo e a saturação é medida para fora na direção do eixo da luminosidade.

O preto encontra-se na parte inferior deste espaço e o branco está no topo. Todas as cores neutras, isto é, as séries dos cinzas estão distribuídas entre o preto e o branco ao longo do eixo.

As tonalidades são organizadas radialmente em torno do eixo e a saturação aumenta perpendicularmente ao eixo.

A C.I.E. adotou em 1976 os termos CIELUV e CIELAB, que se tornaram internacionalmente recomendados para o uso na descrição da cor e de suas diferenças.

2.10 PRINCIPAIS PROCESSOS DE ESTERILIZAÇÃO E SEUS EFEITOS SOBRE OS POLÍMEROS

A ausência total de microorganismos ou a esterilização é um fator de vital importância quando se trata da fabricação e utilização de equipamentos médico-cirúrgicos, e nos últimos anos tem se desenvolvido métodos para a obtenção de processos de esterilização.

Entre estes processos destacam-se a esterilização através do calor, óxido de etileno (ETO) e a radiação gama.

A importância da esterilização por radiação gama é decorrente da frequência de utilização e do volume de material esterilizado.

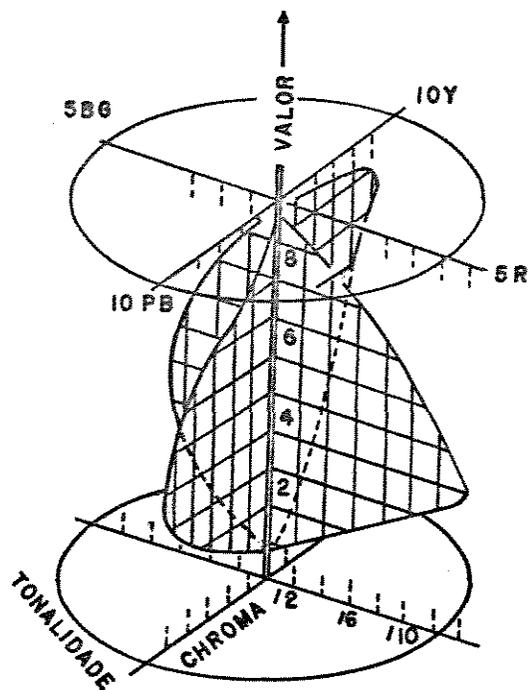


Figura 2.11: No Sistema Munsell as cores acham-se dispostas por tonalidade, dentro de um círculo, por Value ou luminosidade de cima (branco) e abaixo (preto) e pelo Chroma ou saturação de acordo com a distância a partir do eixo Neutro

ESTERILIZAÇÃO POR ÓXIDO DE ETILENO (ETO)

O uso do óxido de etileno, na forma gasosa, como meio de esterilização se difundiu rapidamente, principalmente nos Estados Unidos (Landfield, 1980). Apesar de sua eficiência como meio de esterilização e de ser relativamente inerte para a maioria dos polímeros, o óxido de etileno possui limitações como a necessidade de esterilizar o material de forma aberta, ou em embalagens com porosidade especial para difusão e penetração do gás. Além disto requer longos períodos de degaseificação para a retirada do óxido de etileno absorvido.

Outras limitações têm surgido restringindo seu uso devido as propriedades tóxicas deste gás, que dependendo da concentração no ambiente pode causar desde irritação das vias respiratórias até doenças de natureza mutagênica e carcinogênica.

ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA

A esterilização térmica é um método físico e compreende a técnica através do calor seco e úmido.

O processo de esterilização térmica ocorre geralmente em autoclaves onde são controlados basicamente o tempo e a temperatura de exposição. Os problemas associados a este método encontram-se no difícil controle da temperatura mínima de esterilização na faixa de 100 - 120°C no interior de todo volume útil da autoclave, uma vez que a distribuição de temperatura é normalmente irregular, pois depende da capacidade calorífica dos materiais que preenchem seu volume.

Os equipamentos e acessórios médicos fabricados com polímeros de baixo ponto de amolecimento não podem ser esterilizados por este método (Landfield, 1980).

R. Kock e colaboradores (1881) constataram que a esterilização por calor úmido tem um poder de penetração superior ao calor seco e constitui-se desta forma, em um agente esterilizante mais eficaz (Cairutas, 1985).

O calor úmido sob pressão possui ação esterilizante mais enérgica que o vapor fluente. A razão da sua eficiência baseia-se no fato de que, assim como em outras reações químicas, a termocoagulação das proteínas é também catalisada pela água.

Do mesmo modo a resistência dos esporos bacterianos ao calor e aos agentes químicos pode ser atribuída, pelo menos em parte, ao estado de desidratação do citoplasma dos elementos.

A eliminação do ar durante a esterilização térmica em autoclave é de fundamental importância, e portanto deve-se utilizar apenas vapor d'água superaquecido, obtendo-se com isto uma maior eficiência esterilizante.

ESTERILIZAÇÃO POR RAIOS GAMA (γ)

Diante das limitações tanto do processo térmico como do processo químico (ETO) para esterilização de equipamentos médico-cirúrgicos e considerando o potencial esterilizante da radiação gama (γ), existe uma tendência mundial em direção ao uso das radiações como meio de esterilização.

Muitos polímeros quando submetidos a doses esterilizantes de radiação sofrem degradação e têm suas propriedades alteradas permanentemente. Estas alterações provocam desde mudanças no aspecto, como cor ou transparência, até perda das propriedades mecânicas.

Os equipamentos de irradiação industrial funcionam geralmente com um sistema de esteiras onde o material a ser esterilizado é previamente acondicionado em recipientes de alumínio os quais percorrem um trajeto fixo que determina o seu tempo de exposição e a dose recebida de radiação.

Embora as doses utilizadas para esterilização possam variar significativamente para cada processo e em cada equipamento, geralmente encontram-se na faixa de 1,0 - 5,0 Mrad, sendo o valor de 2,5 Mrad o mais amplamente aceito (Masefield e Colaboradores, 1980).

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 REAGENTES

Neste trabalho foi utilizado o polímero de poli(cloreto de vinila) - PVC na forma de filmes com três formulações diferentes, fornecidos pela Hemobag Produtos Cirúrgicos LTDA.

As composições das amostras estão apresentadas na Tabela 3.1

O PVC é obtido pelo processo de polimerização em suspensão e os filmes são produzidos pelo processo de extrusão de acordo com as seguintes etapas:

1 - O PVC em pó juntamente com os outros componentes; aditivos, estabilizantes, são misturados e obtém-se um granulado do polímero.

2 - Após a preparação do granulado este vai para o funil de alimentação da extrusora dando-se início a produção do filme, com temperaturas que variam de:

zona 1 - 150 a 160° C

zona 2 - 160 a 170° C

zona 3 - 170 a 180° C

Flat-dye - 200 a 210°C

O filme é então extrudado passando-se à fase de gravação, resfriamento e acondicionamento.

As Tabelas 3.2 e 3.3, a seguir, apresentam propriedades físicas e químicas do PVC puro e dos plastificantes utilizados neste trabalho.

Na dissolução e análise das amostras esterilizadas e não esterilizadas foram utilizados os reagentes: tetrahidrofurano (THF) com grau de pureza analítica e nitrogênio gasoso para fornecer uma atmosfera inerte.

A determinação da permeabilidade das amostras de PVC à gases e vapores foi

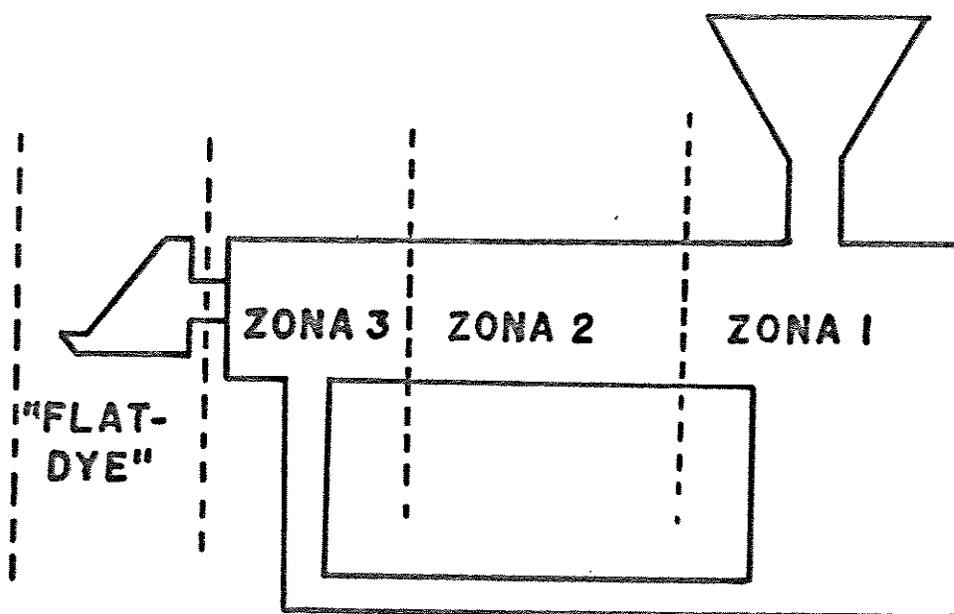


Figura 3.1: Esquema da Extrusora Utilizada no Processo de Obtenção do Filme de PVC

Tabela 3.1: Composição das Amostras de PVC Plastificado em (%). Dados Fornecidos pela Hemobag Produtos Cirúrgicos Ltda

Amostra	LOTES EXPERIMENTAIS (%)		
	I	II	III
PVC	60,80	61,00	64,00
OSE	3,80	3,80	3,20
EST. Ca	0,48	0,13	0,02
EST. Zn	0,07	0,13	0,01
Oct. Zn	0,07	0,13	-
Pevefix	0,15	0,15	0,15
Plastabil	0,47	0,46	0,48
Markstab	0,10	0,10	0,10
DOP	34,05	-	16,90
TOTM	-	34,10	-
ATBC	-	-	15,10

realizada com os seguintes reagentes:

- cloreto de lítio monohidratado - $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
- acetato de potássio - $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$
- cloreto de magnésio hexahidratado - $\text{MgCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- carbonato de potássio - K_2CO_3
- nitrato de magnésio hexahidratado - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- nitrito de sódio - NaNO_2
- cloreto de sódio - NaCl
- sulfato de amônia - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- nitrato de potássio - KNO_3
- cloreto de cálcio - CaCl_2 10 - 20 mesh
- vaselina
- cêra microcristalina “mobilmax 2305” com adição de 40% de parafina

- água destilada

Na análise de GPC foram utilizados os seguintes reagentes: THF para cromatografia líquida e padrões de poliestireno (2010-0101, 2010-0103 e 2010-0100).

3.1.2 EQUIPAMENTOS

O sistema cromatográfico utilizado na análise de GPC é composto por:

- (01) bomba de alta pressão Modelo CM 3200;
- (01) Injetor de Amostras com volume de 200 Microlitros;
- (01) Forno para Colunas de Separação;
- (01) Detetor de Índice de Refração Modelo Refractomitor IV;
- (01) Detetor Viscosimétrico Modelo 100-02
- (03) colunas PL GEL 5 micrometros 300 x 7,5 mm Mixed Bed em série
- Padrões (PI Polymer Standards - Poliestireno)
(2010 - 0101, 2010 - 0100 e 2010 - 0103)

A temperatura de transição vítrea foi medida por um analisador DUPONT modelo TA 2000 - DSC 910 (ver apêndice E).

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram medidos num espectrofotômetro BAUSCH & LOMB Spectronic 2000 com celas Hellma de quartzo de 1,000 cm de caminho ótico. Um microcomputador Microtec PCPAQ acoplado ao sistema foi utilizado para o acompanhamento das medidas e análise dos dados obtidos.

O índice de amarelecimento foi determinado num espectrofotômetro modelo MS 1500 PLUS acoplado também a um microcomputador para a posterior análise dos resultados.

As propriedades mecânicas foram obtidas utilizando-se um aparelho para ensaios de tração EMIC modelo MEM 500 acoplado a um microcomputador MICROTEC XT 2000.

Na determinação da permeabilidade foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Cromatógrafo a gás com detetor de condutividade térmica (DCT) tipo CG 2527;
- Seringa de 500 μ l e 1000 μ l a prova de gás;

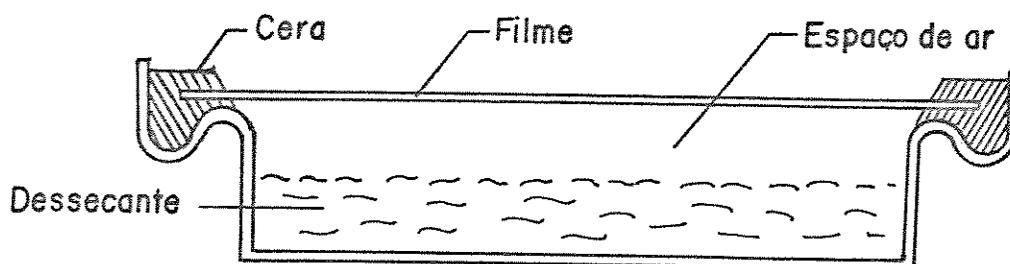


Figura 3.2: Corte Transversal da Cápsula

- Dessecadores;
- Balança analítica com precisão de 0,001g;
- Pipetas e provetas;
- Células especialmente projetadas como mostrado na Figura 3.2;
- Câmaras de umidade (90 ± 2 % UR) e temperatura ($38^\circ \pm 0,5^\circ$ C) controladas.

No processo de esterilização térmica utilizou-se autoclave a vapor, enquanto na esterilização por radiação foi usado uma fonte de cobalto 60 (γ). A taxa de radiação utilizada foi de 0,25 Mrad/h.

3.1.3 METODOLOGIA

MEDIDA DA PERMEABILIDADE DOS FILMES À OXIGÊNIO E VA- POR D'ÁGUA

MÉTODO DA CÉLULA GILBERT-PEGAZ

Este teste foi realizado num cromatógrafo a gás e permite a determinação da taxa de permeabilidade à gases dos filmes flexíveis a diferentes temperaturas e umidade relativa, através de um aumento de concentração.

As condições de análise são descritas a seguir:

- colunas: peneira molecular 5 Å, com diâmetro de 3/16" e comprimento de 1,8 m.
- gás de arraste: argônio
- fluxo de gás de arraste: 40 ml/min.
- temperaturas:
 - * coluna - 90°C
 - * vaporizador - 110 °C
 - * detetor - 140°C

- corrente da fonte: 100 mA

As amostras utilizadas possuem um diâmetro de aproximadamente 5,0 cm, não apresentam dobras ou microfuros e devem ser previamente acondicionadas em desidratadores a uma umidade relativa desejada durante 24 horas. As amostras são ainda colocadas nas células de modo que o lado externo do filme fique em contato com o gás a ser testado. Caso não ocorra vazamentos na célula, através de uma seringa de 500 ou 1000 μ l a prova de gás, retiram-se as amostras até obter-se uma concentração de aproximadamente 3% do gás em teste. Em seguida N_2 é injetado na célula de modo a repor o volume de gás retirado para a análise.

A permeabilidade é determinada a partir de um gráfico da quantidade de oxigênio presente na célula contra o tempo(ver apêndices).

MÉTODO DA CÁPSULA E POUICHE

Este método de determinação da permeabilidade baseia-se no aumento de peso de um material higroscópico normalmente cloreto de cálcio, colocado no interior de uma cápsula e isolado do ambiente por um filme de poli(cloreto de vinila). A passagem do vapor d'água através do filme resulta num aumento de peso expresso em gramas de água por metro quadrado de filme por unidade de tempo, denominado de taxa de passagem de vapor d'água (TPVA).

A permeabilidade ao vapor d'água de materiais flexíveis é dada pela equação:

$$P = \frac{Q.l}{A.t.(P_1 - P_2)} \quad (3.1)$$

onde,

P - permeabilidade em μ g/dia.m².atm

Q - quantidade de água que passa através do material

l - espessura total do filme

A - área da amostra

t - tempo

$(P_1 - P_2)$ - diferença de pressão de vapor d'água entre o ambiente e o interior da cápsula.

As amostras foram preparadas de acordo com o mesmo procedimento utilizado na determinação da permeabilidade ao oxigênio. A seguir adiciona-se as cápsulas 30 g de cloreto de cálcio seco, posicionando as amostras de filmes de poli(cloreto de vinila) no centro das cápsulas que são em seguida colocadas nas câmaras com umidade e temperatura controladas. Após 24 horas as cápsulas são removidas e colocadas em dessecadores. Depois de pesadas são colocadas na câmara até que o sistema se estabilize.

A determinação da taxa de passagem do vapor d'água ($\text{g}/50 \text{ cm}^2 \cdot \text{dia}$) é obtida através do coeficiente angular da reta do gráfico do aumento de peso contra o tempo apresentados nos apêndices.

ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PVC

O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D882 - 83. Este método se baseia no ensaio de tração de um corpo de prova (filmes de PVC) com dimensões estabelecidas onde são determinadas suas propriedades mecânicas. Foi utilizado neste ensaio células de 50 Kg nas seguintes condições:

- distância entre as garras - 100 mm
- velocidade de ensaio - 300 mm/min

A amostra foi posicionada e presa mantendo-se uniformemente tensionada. Cinco amostras de cada tipo foram testadas. Através de um microcomputador ligado diretamente à máquina de ensaio de tração foram obtidos o módulo de elasticidade, a força de ruptura e a alongamento de ruptura, de acordo com a Figura 3.3

ANÁLISE DE MUDANÇAS ESTRUTURAIS NO PVC

Nesta análise os filmes de PVC foram dissolvidos com THF em atmosfera inerte de N_2 . A solução obtida foi colocada numa cela de 1,000 cm de caminho ótico obtendo-se um espectro da solução do filme esterilizado contra a solução do filme não esterilizado na região entre 500 e 300 nm. O espectro não foi medido abaixo de 300 nm devido a absorbância provocada pelo solvente e acima de 500 nm face as interferências e superposições dos picos correspondentes aos polidienos com um número de duplas ligações conjugadas maior que 12. A análise espectroscópica da

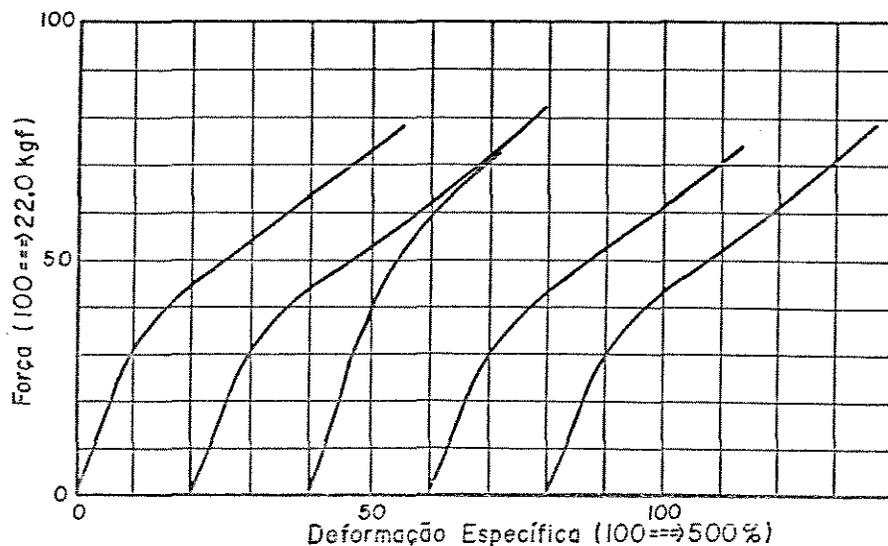


Figura 3.3: Força (Kgf) X Alongamento (%) para o Composto I Sem Esterilização

amostra foi feita rapidamente devido ao alvejamento da solução, o que é atribuído à reação do oxigênio com as duplas ligações, resultando assim em medidas erradas da concentração de políenos.

A Figura 3.4 apresenta as curvas de absorção para o composto I após processo de esterilização por radiação a diferentes doses de radiação.

As soluções analisadas foram preparadas utilizando-se 2,000 g de PVC em 20 ml de THF. A velocidade de varredura em todas as análises foi de 50 nm/min e a expansão de 20 nm/div.

Após a obtenção dos espectros obtêm-se os diferentes comprimentos de onda no qual a amostra absorve com maior intensidade. Para cada comprimento de onda existe uma sequência de polidienos correspondentes.

As absorbâncias correspondentes a cada comprimento de onda foram determinadas utilizando-se um microcomputador. A Figura 3.5 corresponde a um espectro com dados de comprimento de onda.

ANÁLISE DE GPC

As soluções de compostos de PVC em tetrahydrofurano (THF) foram preparadas com concentração de 0.005% em peso, filtradas por membranas de $0,45 \mu$ e injetadas na coluna de GPC.

A análise foi conduzida utilizando-se THF como solvente a temperatura de 25°C usando-se colunas em série. A taxa de fluxo do solvente foi de 1.0 ml/min.

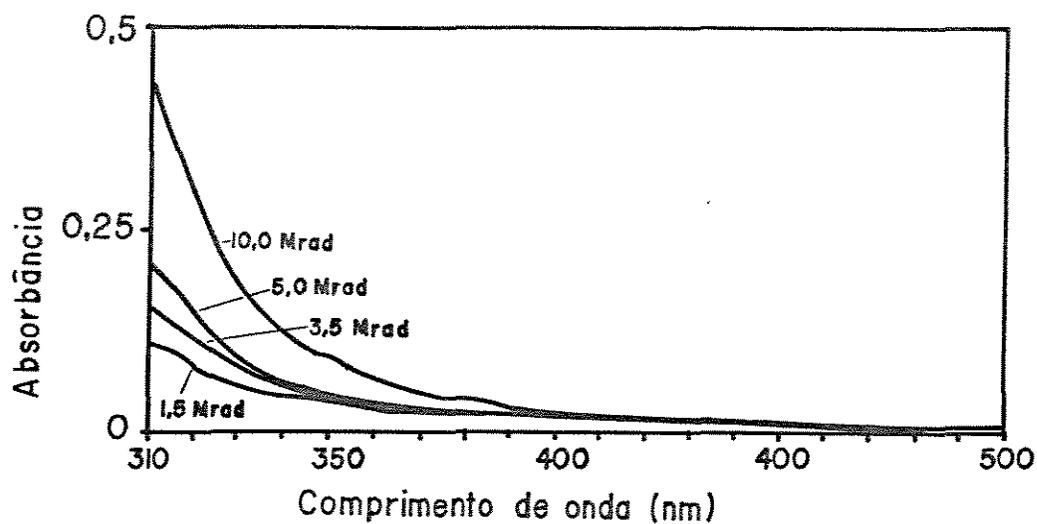


Figura 3.4: Curvas de Absorção para o Composto I após Processo de Esterilização por Radiação γ a Diferentes Doses de Radiação

A calibração foi efetuada através de medidas do volume de eluição e viscosidade intrínseca das amostras de polímeros monodispersos, construindo-se uma curva de calibração universal.

As amostras de compostos de PVC em solução foram analisadas através da técnica de GPC usando-se simultaneamente a viscosimetria e o detetor de índice de refração de eluentes.

Condições da Análise

Fluxo: 1 ml/min.

Solvente: Tetrahidrofurano

Volume de Injeção: 200 microlitros

Sensibilidade Índice de Refração: 0,02

Sensibilidade Viscosimétrica: 50 PA.FS.

Concentração das Amostras: 5,0 mg/ml

Concentração dos Padrões:

Tabela 3.4: Concentração dos Padrões de Poliestireno.

MW	CONC. (mg/ml)
9800000	0,5
2250000	0,5
950000	1,0
336000	1,0
156000	1,0
66000	2,0
28500	2,0
9200	5,0
3250	5,0
1320	5,0
580	5,0

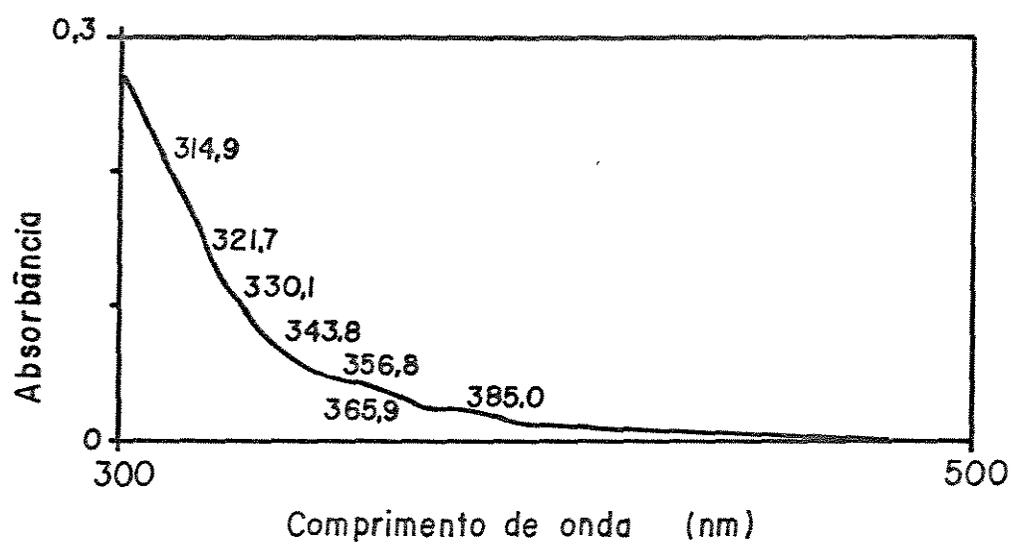


Figura 3.5: Espectro de Absorção para o Composto I Esterilizado por Radiação γ a Dose de 5,0 Mrad

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão analisados os diferentes ensaios empregados para se estudar os efeitos do processo de esterilização térmica e radiação gama em filmes de PVC aditivados com diferentes plastificantes.

Os diferentes processos de esterilização provocam efeitos degradativos nos compostos de PVC, que podem ser avaliados através dos resultados do índice de amarelecimento, modificações estruturais, determinação das propriedades mecânicas e mudanças do peso molecular e da sua distribuição.

A aplicação deste filme em bolsas para coleta e transfusão de sangue faz com que sejam analisados ainda neste trabalho parâmetros de grande importância como a permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio, visto que as células do sangue podem apresentar metabolismo aeróbico (produção de dióxido de carbono) ou anaeróbico (produção de ácido láctico) e a perda de água altera as propriedades do sangue. Desta forma deve-se ter bolsas de sangue com composição diferente já que estas podem variar de acordo com o tipo de célula a ser armazenada.

Deve-se ressaltar que os resultados obtidos neste trabalho podem ser função não apenas do tipo de esterilização, mas também do processo de degradação termooxidativa proveniente da transformação do material.

Vários estudos têm sido realizados sobre a decomposição térmica (Velasquez, 1989) e a radiólise do PVC.

Quando o PVC sofre um processo de degradação térmica ocorre a formação em sua estrutura de duplas ligações conjugadas, responsáveis pelo amarelecimento do polímero degradado, através de um mecanismo zipper.

Egorova e colaboradores postularam o mesmo mecanismo para a radiação, embora outros autores tenham estudado outros mecanismos (Zahran e Colaboradores,

1985).

O efeito da radiação no PVC tem sido extensivamente estudado, porém dificilmente encontra-se na literatura estudos sobre o efeito dos aditivos no comportamento do PVC quando submetido a radiação gama.

Segundo Zahran e Colaboradores (1986) os plastificantes sofrem transformações pela ação da radiação gama, as quais são aceleradas na presença do PVC.

4.2 COLORIMETRIA

A degradação do PVC resulta na deterioração das propriedades mecânicas, porém o aspecto mais crítico é a descoloração da amostra.

A descoloração é atribuída à formação de polienos conjugados que são cromóforos quando as cadeias apresentam mais que oito duplas ligações conjugadas.

Os ensaios de colorimetria foram realizados com a finalidade de quantificar as variações em cor decorridas do processo degradativo.

A variação do índice de amarelecimento foi estabelecida por ensaios de colorimetria segundo a norma ASTM - D1925.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da diferença do índice de amarelecimento entre os compostos de PVC esterilizados termicamente e os compostos que não sofreram processo de esterilização.

Os resultados apresentados nesta tabela mostram uma variação do índice de amarelecimento significativo apenas para o composto III, indicando o efeito do processo degradativo.

Tabela 4.1: Resultados da Diferença do Índice de Amarelecimento entre os Compostos de PVC antes e após o Processo de Esterilização Térmica em Autoclave a $T = 100^{\circ}\text{C}$ pelo período de 1h.

Compostos	I	II	III
Δ do Índice de Amarelecimento	0,27	- 0,74	3,94

Os plastificantes são adicionados aos compostos de PVC para torná-los flexíveis embora os efeitos dos processos degradativos possivelmente sejam influenciados pelos plastificantes.

A mistura dos plastificantes ATBC e DOP tem como finalidade atribuir ao composto de PVC as excelentes propriedades de plastificação e baixo custo do DOP, somadas à atoxicidade do ATBC.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1 pode-se verificar que o composto III sofreu maior efeito da degradação térmica, pois apresentou uma grande variação de cor (índice de amarelecimento) quando comparado ao composto I. Portanto, a menor estabilidade térmica pode ser relacionada ao efeito do ATBC sobre o DOP.

A Figura 4.1 apresenta a diferença do índice de amarelecimento em função da dose de radiação para os diferentes compostos de PVC. Nesta figura observa-se um aumento do índice de amarelecimento à medida que se eleva a dose de radiação, onde o maior efeito ocorre no composto II, indicando que este sofreu um processo de degradação mais intenso.

Para baixas doses de radiação, o índice de amarelecimento varia uniformemente para os três compostos, e apresenta diferenças a medida que se eleva a dose de radiação.

4.3 MUDANÇAS ESTRUTURAIS

As reações de degradação podem ocorrer a níveis intra e intermolecular. Os resultados da análise de colorimetria serão correlacionados a seguir com os espectros de UV-visível dos compostos de PVC antes e após o processo de esterilização por radiação gama.

Os resultados de espectrofotometria de UV-Visível não foram obtidos para os compostos esterilizados termicamente por dificuldades de disponibilidade do equipamento para aperfeiçoamento do método utilizado.

A análise dos espectros de UV-visível permite estimar o tipo e a concentração dos polienos presentes no composto. Estes polienos são obtidos por reações intramoleculares, sendo responsáveis pela formação da cor.

A Tabela 4.2 apresenta a concentração de polienos com $n \geq 8$ para os compostos após o processo de esterilização por radiação gama a diferentes doses de radiação.

Tabela 4.2: Concentração de Polienos ($n \geq 8$) para os Três Compostos a Diferentes Doses de Radiação

Dose de Radiação (Mrad)	1,5	3,5	5,0	10,0
Composto I	3,986	3,377	6,535	8,379
Composto II	0	9,021	6,805	43,502
Composto III	5,414	9,155	2,000	11,324

Braun e colaboradores (1985) e Sondheimer (1961) atribuem a absorção máxima

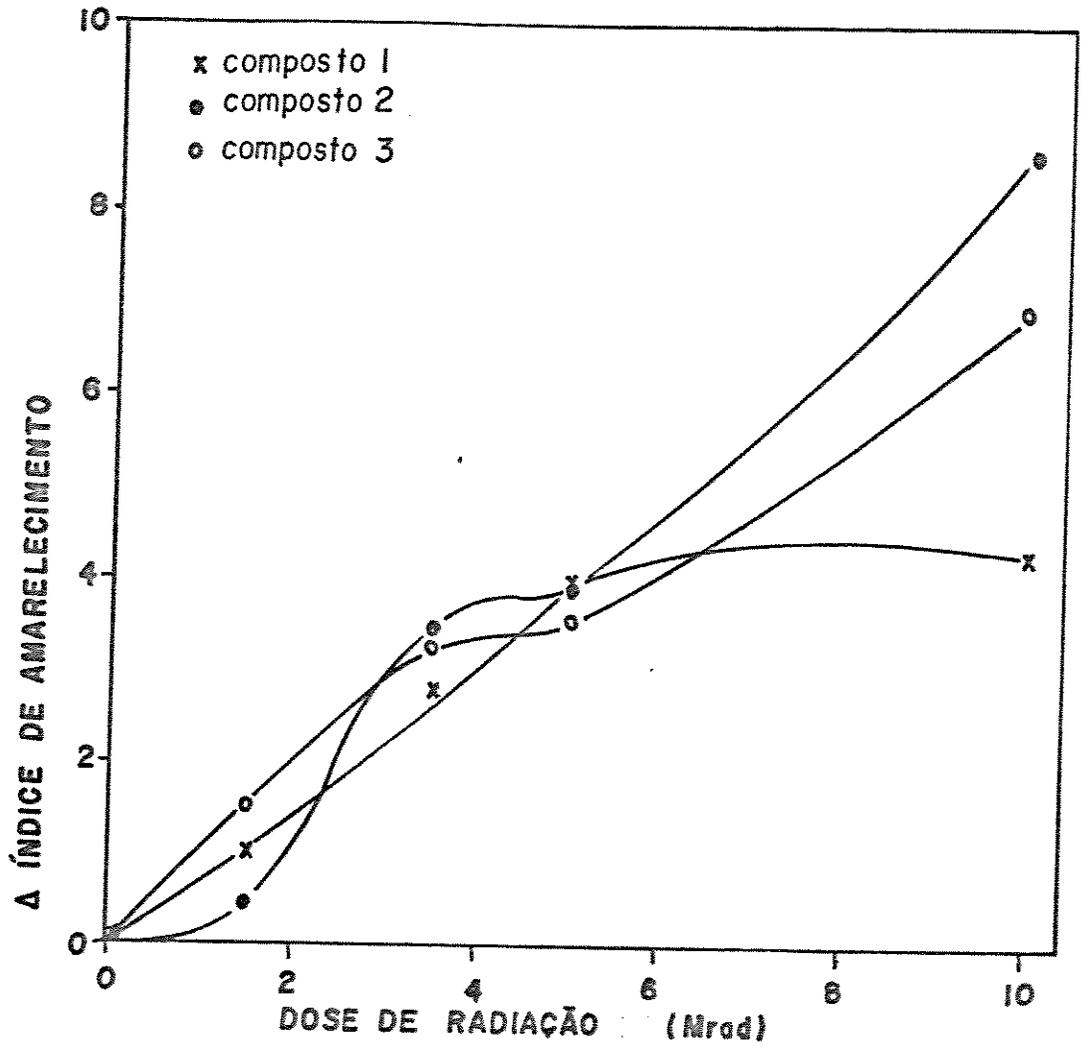


Figura 4.1: Resultados da Diferença do Índice de Amarelecimento para os Compostos de PVC em Função da Dose de Radiação (Mrad). Taxa de Radiação - 0,25 Mrad/h

a uma determinada sequência de polienos.

O coeficiente de extinção molar (E) foi fornecido por Daniels e colaboradores (1974).

O cálculo da concentração de polienos pode ser feito de acordo com a seguinte relação:

$$A = C.E.L \quad (4.1)$$

onde,

A = absorvância

E = coeficiente de extinção molar

C = concentração de polienos

L = caminho ótico

A Figura 4.2 apresenta graficamente os dados da tabela anterior.

De um modo geral os resultados do índice de amarelecimento concordam com a análise de UV-visível, e portanto pode-se atribuir as variações em cor à formação de polienos na cadeia com oito ou mais duplas ligações conjugadas.

Pode-se observar que a concentração de polienos com uma sequência de oito ou mais carbonos é maior à medida que se aumenta a dose de radiação.

Quanto maior a concentração de polienos maior será o índice de amarelecimento.

As Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 mostram a concentração total de polienos para os compostos em função da variação do peso molecular ponderal (\bar{M}_w) quando esterilizados por radiação gama.

Tabela 4.3: Concentração Total de Polienos para o Composto I Esterilizado por Radiação Gama em Função de (\bar{M}_w)

Dose de Radiação (Mrad)	1,5	3,5	5,0	10,0
C(M)	20,289	37,366	30,026	29,835
$\bar{M}_w \times 10^5$	1,770	1,874	1,941	2,058

Tabela 4.4: Concentração Total de Polienos para o Composto II Esterilizado por Radiação Gama em Função de (\bar{M}_w)

Dose de Radiação (Mrad)	1,5	3,5	5,0	10,0
C(M)	17,845	9,020	23,344	76,816
$\bar{M}_w \times 10^5$	1,449	5,415	1,599	1,576

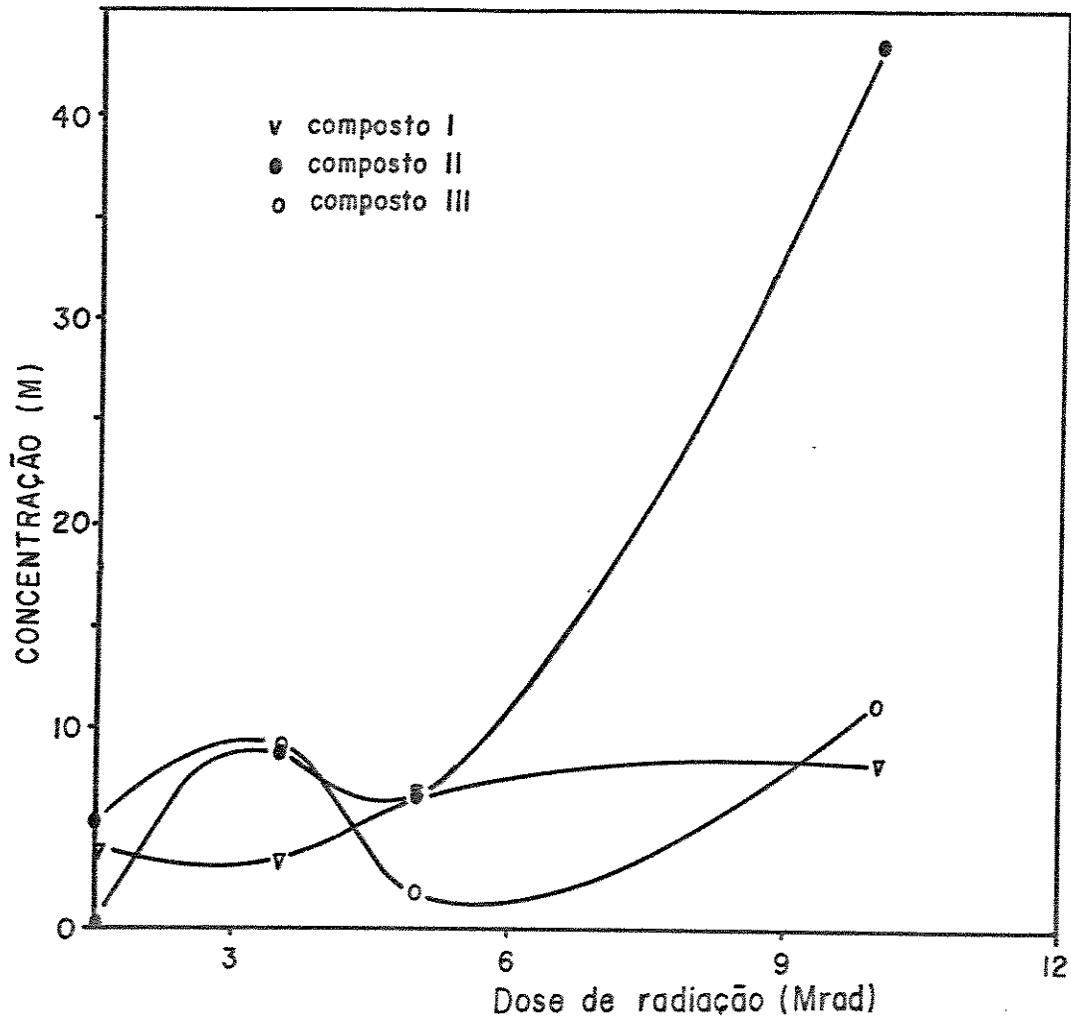


Figura 4.2: Concentração de Polienos ($n \geq 8$) para os Compostos em Função da Dose de Radiação (Mrad)

Tabela 4.5: Concentração Total de Polienos para o Composto III Esterilizado por Radiação Gama em Função de (\bar{M}_w)

Dose de Radiação (Mrad)	1,5	3,5	5,0	10,0
C(M)	9,282	9,155	22,473	31,179
$\bar{M}_w \times 10^5$	1,682	2,236	1,642	1,901

4.4 MODIFICAÇÃO DO PESO MOLECULAR

Os efeitos do processo degradativo provocam mudanças no peso molecular. A Tabela 4.6 apresenta o peso molecular ponderal (\bar{M}_w), numérico (\bar{M}_n) e a polidispersividade (\bar{M}_w/\bar{M}_n) para os compostos antes e após o processo de esterilização térmica.

Tabela 4.6: Variação do Peso Molecular para Compostos de PVC Plastificado antes e Após Processo de Esterilização Térmica

COMPOSTO I

	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Não Esterilizado	98320	168300	1,712
Esterilizado	83030	150500	1,813

COMPOSTO II

	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Não Esterilizado	95840	167400	1,746
Esterilizado	86740	167200	1,927

COMPOSTO III

	\overline{M}_n	\overline{M}_w	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
Não Esterilizado	91610	168300	1,837
Esterilizado	90640	168200	1,856

Destes resultados apresentados pode-se concluir que os efeitos do processo degradativo influenciam o peso molecular. Estas modificações no peso molecular podem ser atribuídas a quebra da cadeia principal após o processo de esterilização térmica provocando a redução do peso molecular, onde as reações que favorecem a cisão da cadeia estão de acordo com os mecanismos apresentados no capítulo 2 no item da degradação térmica do PVC, quando dependem apenas da matriz polimérica.

Um bom parâmetro para analisar tendências é a distribuição dos pesos moleculares, visto que a polidispersividade depende do comprimento de cadeia e para comprimentos de cadeias curtos tem-se maior número de grupos extremos que podem ser lábeis ao processo degradativo. A Figura 4.3 apresenta a Distribuição do Peso Molecular para o composto I antes e após o processo de esterilização térmica.

O aumento da polidispersividade para os compostos após o processo de esterilização térmica juntamente com o aumento do índice de amarelecimento pode ser atribuído a cisão da cadeia com o maior número de grupos terminais ricos em duplas ligações.

As Figuras 4.4, 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9 mostram o peso molecular numérico (\overline{M}_n), ponderal (\overline{M}_w) e a polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) em função da dose de radiação para os compostos de PVC plastificado.

O efeito do processo de esterilização por radiação gama e dos diferentes plastificantes na modificação do peso molecular dos compostos podem ser analisados através das figuras citadas anteriormente. A partir destes gráficos observa-se a ocorrência simultânea da quebra ou da reticulação da cadeia principal durante o processo de esterilização.

Para baixas doses de radiação gama (1,5 Mrad) o peso molecular médio é reduzido, indicando a cisão da cadeia.

Para doses de radiação mais elevadas predomina a reação de reticulação, que pode ser atribuída ao aumento do número de radicais livres favorecendo-se as reações de combinação, produzindo a ramificação e posterior reticulação do polímero. Após extensiva reticulação (> 3,5 Mrad) o composto III e principalmente o composto II apresentam uma diminuição do peso molecular para elevadas doses de radiação.

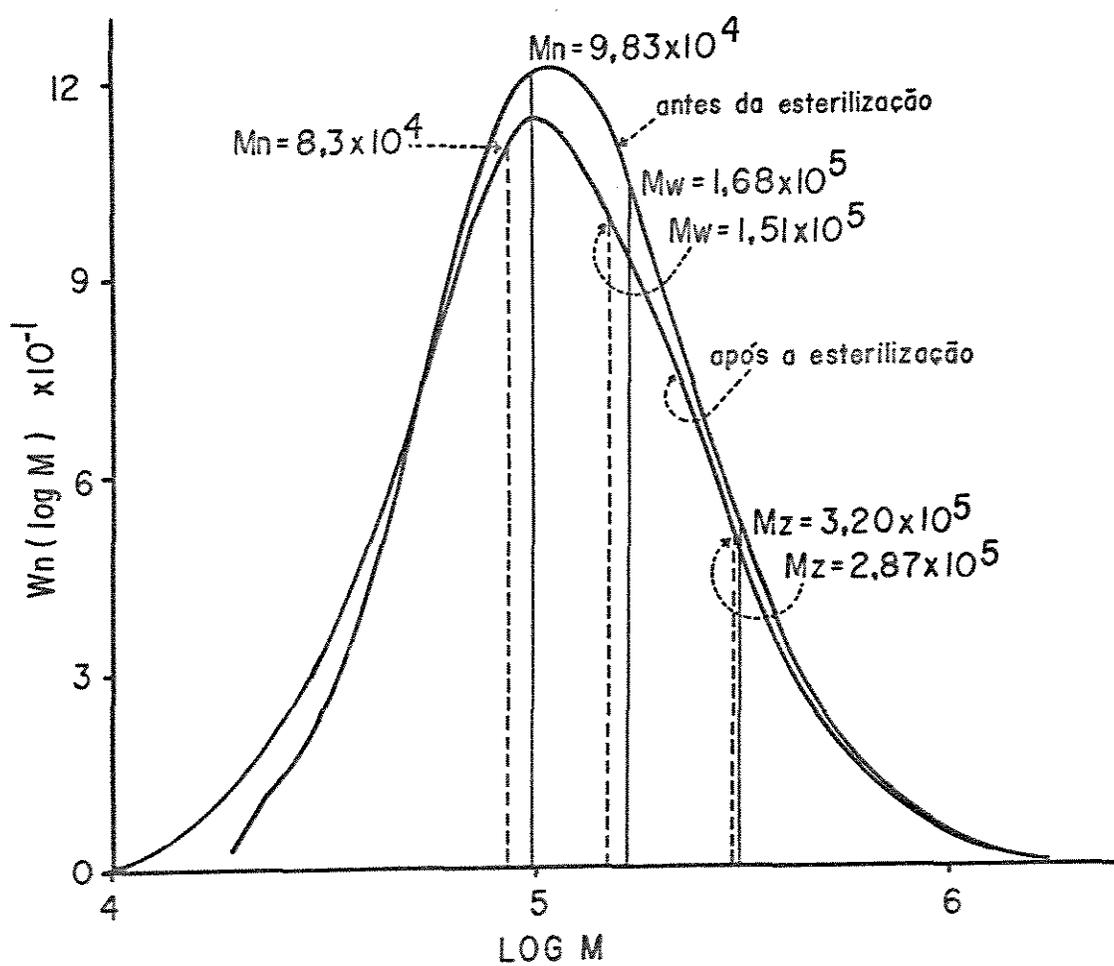


Figura 4.3: Distribuição do Peso Molecular para o Composto I antes e após o Processo de Esterilização Térmica

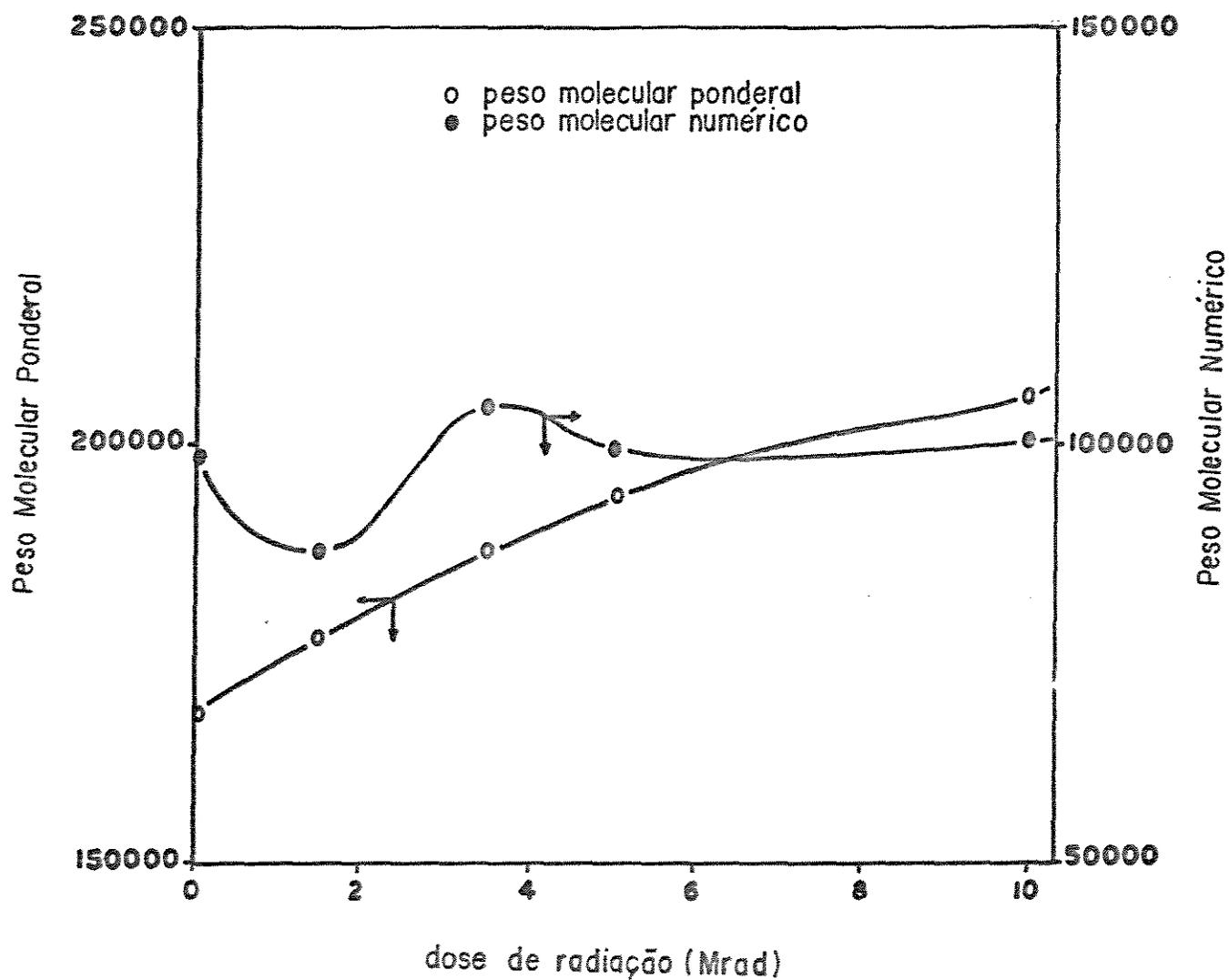


Figura 4.4: Resultados do \bar{M}_w e \bar{M}_n para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)

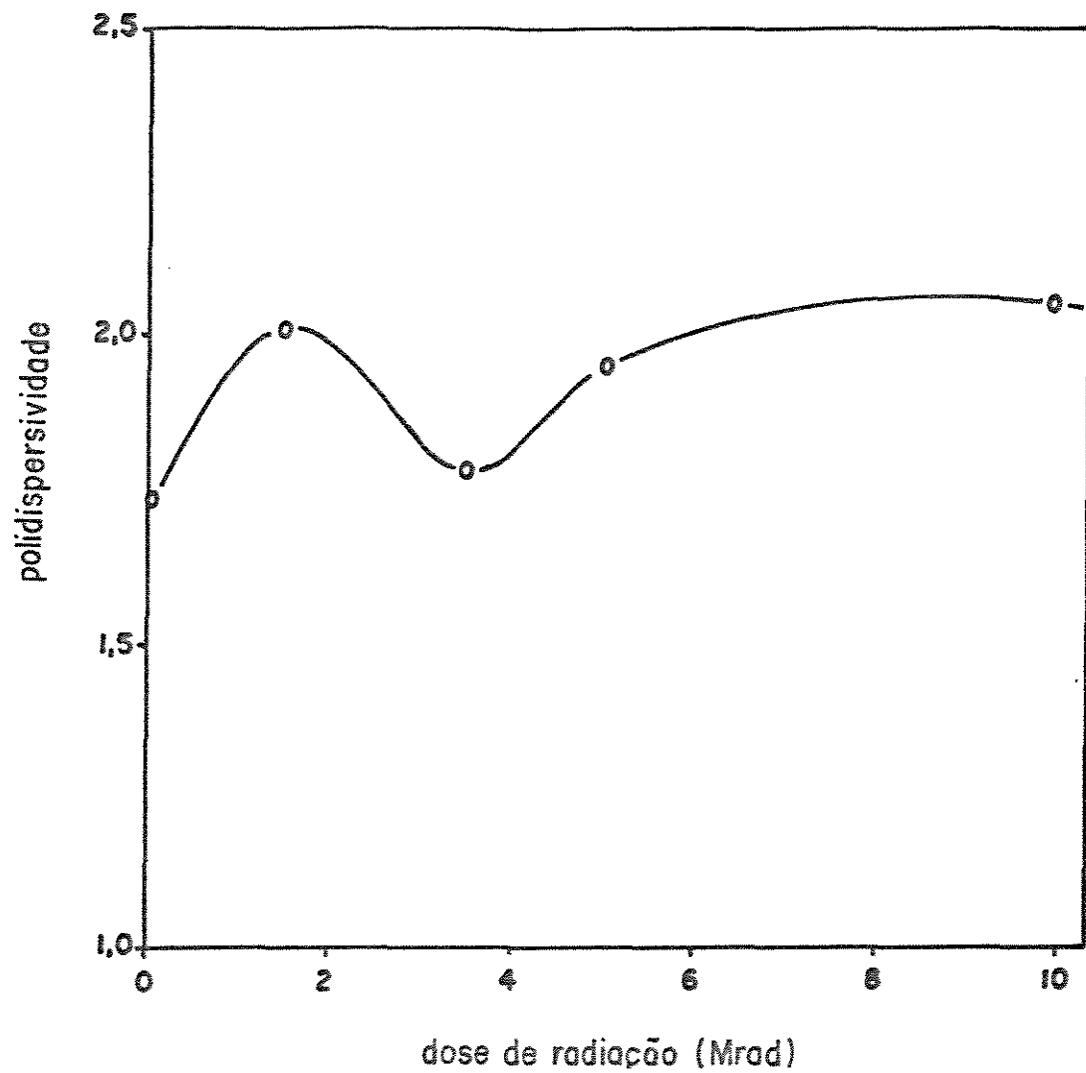


Figura 4.5: Resultado da Polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)

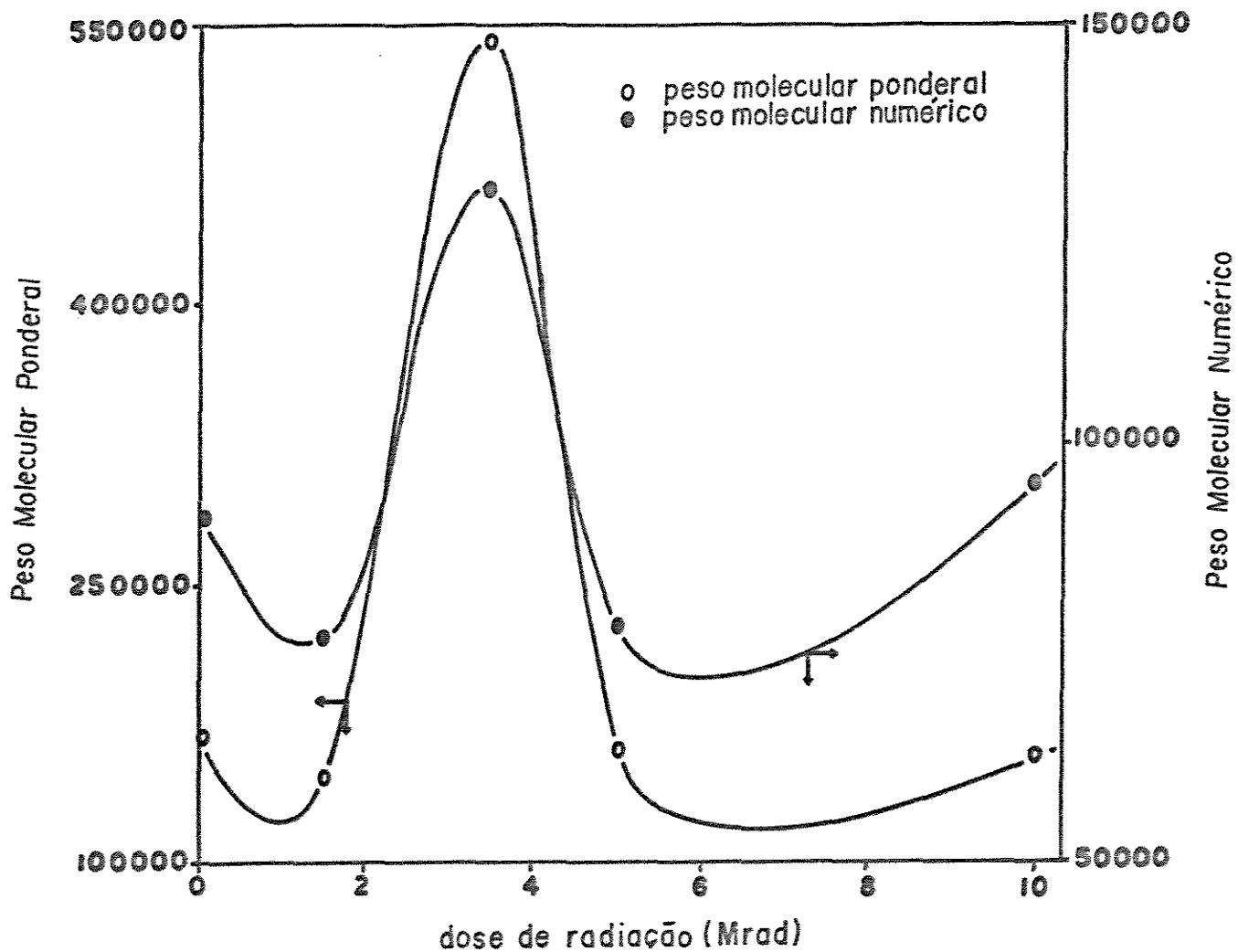


Figura 4.6: Resultado do \bar{M}_w e \bar{M}_n para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)

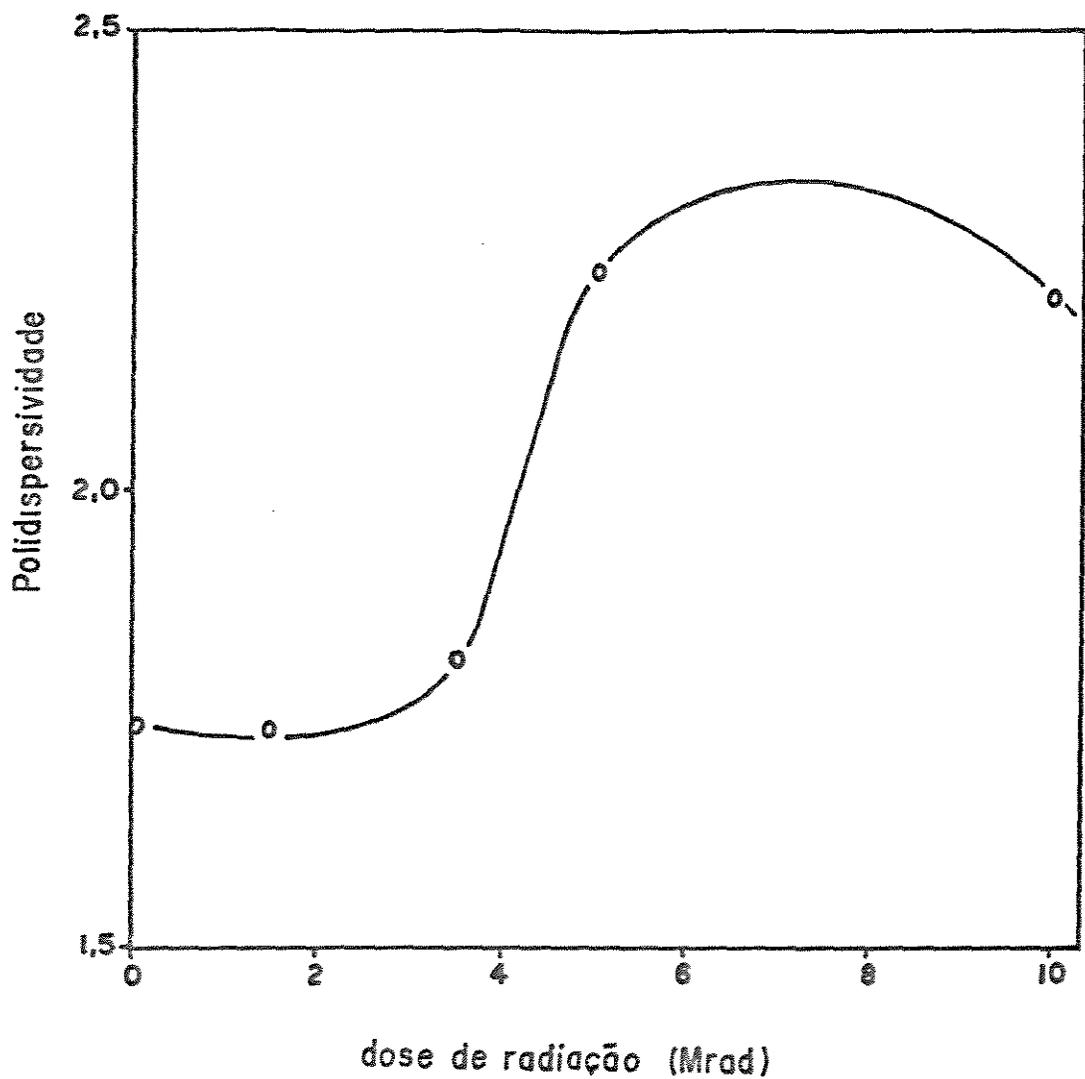


Figura 4.7: Resultado da Polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)

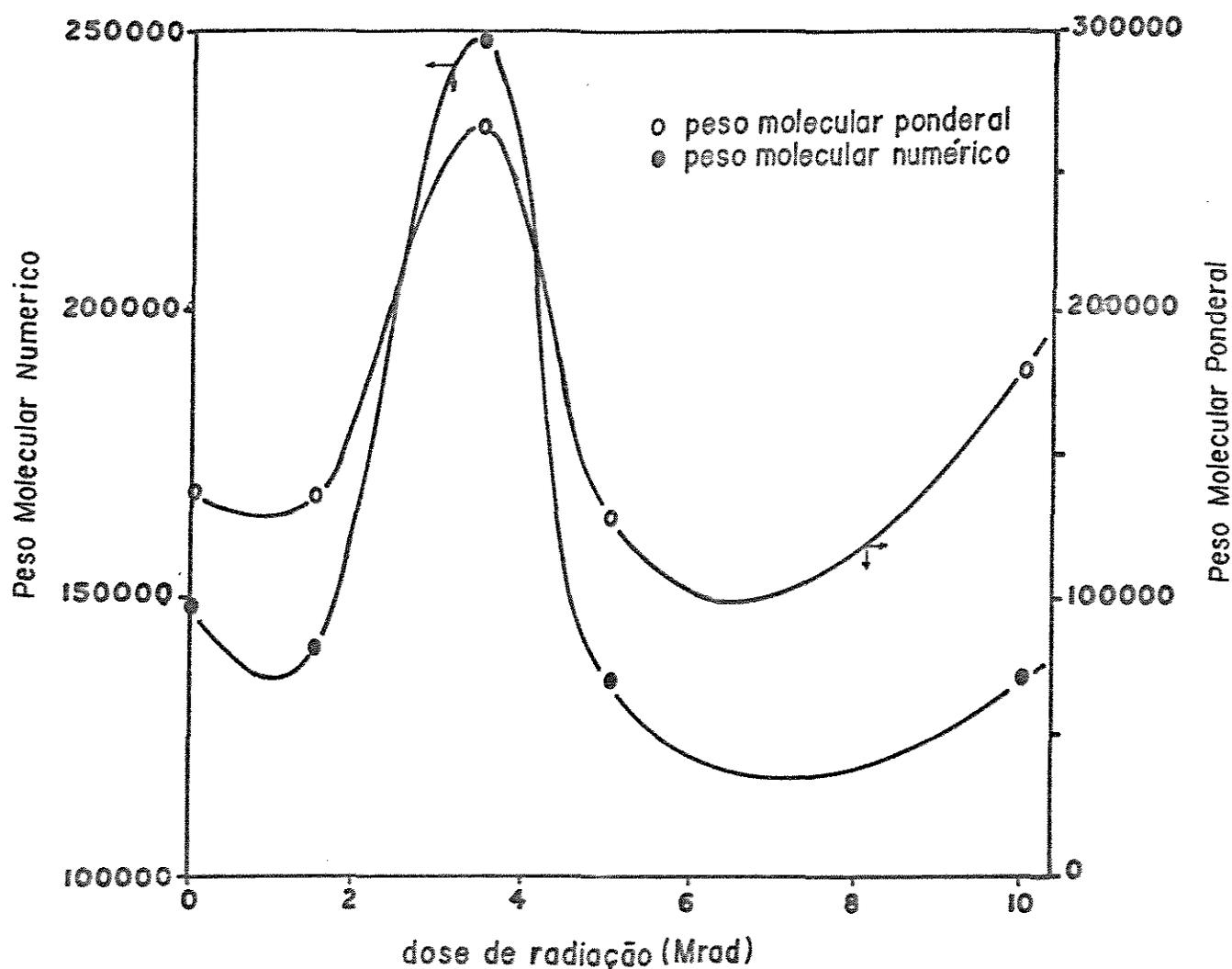


Figura 4.8: Resultado do \overline{M}_w e \overline{M}_n para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)

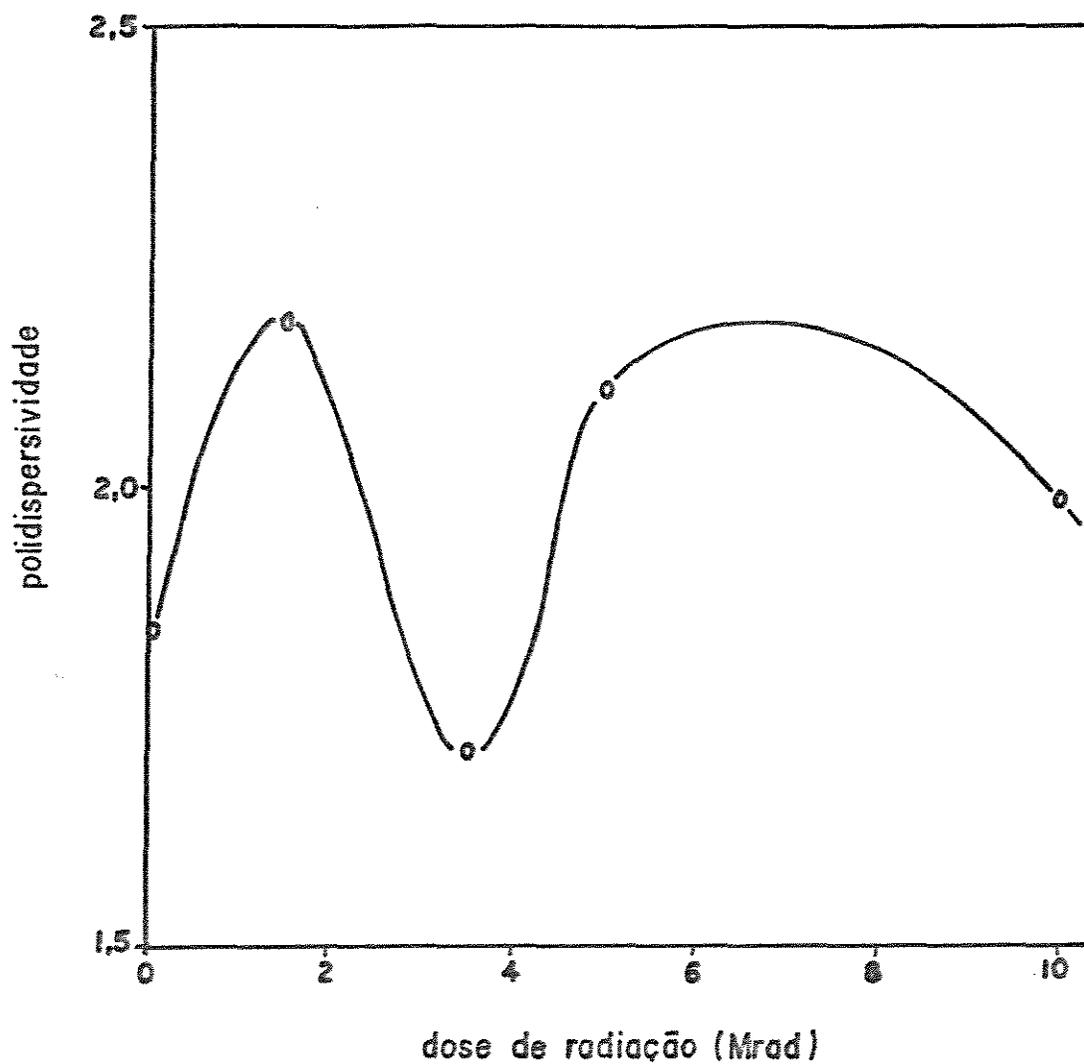


Figura 4.9: Resultado da Polidispersividade ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)

Através dos resultados da modificação do peso molecular e do índice de amarelecimento para os compostos de PVC verifica-se uma desidrocloração extensiva quando estes são expostos a radiação gama.

A reação de reticulação é predominante para elevadas doses de radiação. Portanto, espera-se uma diminuição do índice de amarelecimento, mas este não é o resultado encontrado. Neste caso as duplas ligações não estão sendo consumidas e outros sítios ativos estão favorecendo as reações de reticulação.

Analisando-se os resultados da modificação do peso molecular para cada composto, observa-se que o composto I sofreu menor efeito da degradação provocada pela radiação gama.

O composto III apresenta comportamento similar ao composto I, porém com maior modificação do peso molecular para as doses de radiação correspondentes.

Desta forma pode-se atribuir estas modificações nas propriedades do composto III ao efeito do ATBC sobre a formulação geral. É importante observar que o composto III tornou-se opaco após esterilização por radiação gama indicando uma separação de fases e portanto baixa miscibilidade do sistema.

A Figura 4.6 mostra que o composto II sofreu uma grande modificação do peso molecular e portanto maior efeito da degradação por radiação gama. Assim tem-se que a natureza do plastificante é um fator decisivo na estabilidade do PVC com respeito a esterilização por radiação gama.

4.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Como mencionado anteriormente o peso molecular dos compostos de PVC varia após o processo de esterilização térmica e radiação gama, provocando mudanças nas propriedades mecânicas do polímero.

O PVC plastificado, em estudo neste trabalho, é utilizado na fabricação de bolsas para coleta e transfusão de sangue e portanto desde o processo de produção do filme até a transformação e armazenagem do produto final, o polímero é submetido a grandes variações de temperaturas, compreendidas entre 120°C e - 100°C. Desta forma a manutenção das propriedades mecânicas é fundamental para a utilização dos compostos.

As propriedades mecânicas estudadas para os compostos de PVC foram; força de ruptura (kgf), alongamento de ruptura (%) e o módulo de elasticidade (kgf/cm²).

A Tabela 4.7 apresenta estes resultados para os três compostos antes e após o processo de esterilização térmica em autoclave na temperatura de 100° C por 1 hora.

Tabela 4.7: Resultados das Propriedades Mecânicas para os Compostos de PVC, Antes e Após Processo de Esterilização Térmica em Autoclave a Temperatura de 100° C por 1 hora

Composto	Quanto a Esterilização	Força Ruptura (kgf)	Elongação Ruptura (%)	Módulo Elástic. (kgf/cm ²)
I	Não Esterilizado	17,17	261,90	0,612
	Esterilizado	16,83	259,10	0,486
II	Não Esterilizado	23,96	121,50	1,351
	Esterilizado	21,71	176,30	0,714
III	Não Esterilizado	16,03	244,30	0,604
	Esterilizado	14,83	216,10	0,470

A Tabela 4.7 mostra que os compostos após esterilização térmica apresentaram como comportamento geral uma diminuição da força de ruptura e consequentemente uma diminuição no módulo de elasticidade.

De um modo geral, o processo de esterilização térmica provoca maior efeito sobre o composto II, onde de acordo com os ensaios mecânicos a cisão da cadeia é o efeito predominante.

Para os compostos I e III a esterilização térmica proporciona um efeito mínimo sobre estes, os quais apresentaram características mecânicas similares.

Os resultados dos ensaios mecânicos estão de acordo com as modificações do peso molecular. A diminuição do módulo de elasticidade e da força de ruptura é atribuída ao aumento da plastificação provocado pela cisão das cadeias. Desta forma ocorre um aumento da mobilidade do polímero tornando-o mais elástico.

As Figuras 4.10, 4.11, 4.12, 4.13, 4.14 e 4.15 apresentam as variações nas propriedades mecânicas (módulo de elasticidade (kgf/cm^2), alongamento de ruptura (%) e força de ruptura (kgf)) para os três compostos esterilizados por radiação gama a várias doses de radiação.

A partir dos gráficos apresentados anteriormente observa-se que os compostos I e III sofreram um menor efeito do processo degradativo sendo este agravado para o composto II.

O composto III apresenta propriedades intermediárias entre os compostos I e II.

Os compostos de PVC submetidos a baixas doses de radiação apresentaram como comportamento geral uma diminuição da força de ruptura e aumento do percentual de alongamento na ruptura, com conseqüente diminuição do módulo de elasticidade.

Este comportamento pode ser atribuído a uma difusão do plastificante através da matriz polimérica do PVC aumentando desta forma a plastificação. Posteriormente ocorrem reações intra ou intermolecular entre o PVC e os aditivos provocando a rigidez do material.

A causa principal da diminuição do módulo de elasticidade para compostos submetidos a baixas doses de radiação, assim como para o processo de esterilização térmica, como explicado anteriormente, deve-se ao aumento da plastificação resultante da quebra de cadeias do polímero.

Para altas doses de radiação observa-se através da análise dos gráficos referentes aos resultados das propriedades mecânicas, aumento da força de ruptura com diminuição do percentual de alongamento na ruptura e conseqüente aumento do módulo de elasticidade.

Este comportamento pode ser atribuído a variações no comprimento da cadeia e portanto a extensibilidade da cadeia.

A densidade de reticulação aumenta com a dose de radiação, assim ocorre uma diminuição do comprimento de cadeia entre as ligações provocando uma menor ex-

tensão.

Embora constatem-se mudanças nas propriedades mecânicas dos compostos, estas não acompanham as modificações do peso molecular para cada composto individualmente. Estes resultados são atribuídos a formação de vários géis onde apenas partes ramificadas do polímero conseguem ser quebradas, o que provoca pequenas variações nas propriedades mecânicas e o composto permanece na sua forma básica reticulado.

A quebra de cadeias curtas não proporciona grandes variações na alongamento de ruptura. Estas quebras acontecem, porque a cadeia do polímero é termodinamicamente mais estável.

O aumento do percentual de alongamento na ruptura para baixas doses de radiação pode ser devido a uma pequena degradação ocorrida no estágio inicial da radiação. Compostos de baixo peso molecular são gerados da quebra da cadeia principal e atuam como plastificantes, facilitando o movimento das cadeias.

A doses elevadas a diminuição do percentual de alongamento de ruptura dos compostos pode ser explicado pela ocorrência de uma desidrocloração extensiva resultando em alterações na estrutura molecular dos compostos.

Comparando-se os efeitos dos processos de esterilização sobre as propriedades mecânicas dos compostos estudados, pode-se afirmar que a esterilização por radiação gama provoca maiores alterações sobre os compostos que o processo de esterilização térmica.

4.6 PERMEABILIDADE DOS FILMES À OXIGÊNIO E VAPOR D'ÁGUA

A utilização de materiais poliméricos em embalagens e equipamentos ou acessórios médicos vem crescendo rapidamente. Na escolha de um material devem ser consideradas propriedades como transparência, permeabilidade a gases, flexibilidade, entre outras.

Para filmes utilizados na fabricação de bolsas para coleta e transfusão de sangue, o material deve ser atóxico, transparente e deve ainda apresentar boas propriedades a baixa temperatura e compatibilidade a fim de que não haja migração de material.

O PVC é bastante permeável ao vapor d'água e portanto visando prolongar os períodos de estocagem dos produtos, antes da coleta do sangue, as bolsas são comercializadas em embalagens que evitam esta perda.

Em geral são empregados filmes ou combinações de filmes como:

- polietileno de alta densidade

- polietileno com Nylon
- polipropileno com poliéster, etc.

Nestas embalagens consegue-se manter boa conservação do anticoagulante/ conservante por 24 meses. Sem a embalagem apropriada a bolsa de PVC plastificado não teria utilização após um período de 3 meses.

A permeabilidade ao vapor d'água deve ainda ser considerada após a coleta do sangue, visto que a bolsa pode ficar estocada sem embalagem por um período de até 42 dias, à temperatura de 4 - 6°C em geladeira portanto, nesta condição, uma perda excessiva de água comprometeria a conservação do sangue.

A permeabilidade do filme ao oxigênio é também uma determinação importante, pois as células do sangue podem ter um metabolismo aeróbico ou anaeróbico.

Neste trabalho foram medidas a permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio para os compostos de PVC plastificado sem esterilização e esterilizados termicamente.

Em razão da dificuldade de realização desta análise não foi possível a determinação da permeabilidade ao oxigênio e ao vapor d'água para todos os compostos após esterilização por radiação gama.

A Tabela 4.8 apresenta os resultados da taxa de permeabilidade ao vapor d'água (TPVA) e da taxa de permeabilidade ao oxigênio (TPO₂) para os compostos esterilizados termicamente e não esterilizados.

Tabela 4.8: Resultados da Permeabilidade (TPVA e TPO₂) para os Compostos Esterilizados e Não Esterilizados

COMPOSTO	QUANTO A ESTERILIZAÇÃO	TPVA (g/m ² /dia)	TPO ₂ (CNTP) (m ² /dia/atm)
I	Sem Esterilização	21	797
	Esterilização Térmica	18	781
II	Sem Esterilização	17	636
	Esterilização Térmica	14	490
III	Sem Esterilização	52	1115
	Esterilização Térmica	48	960

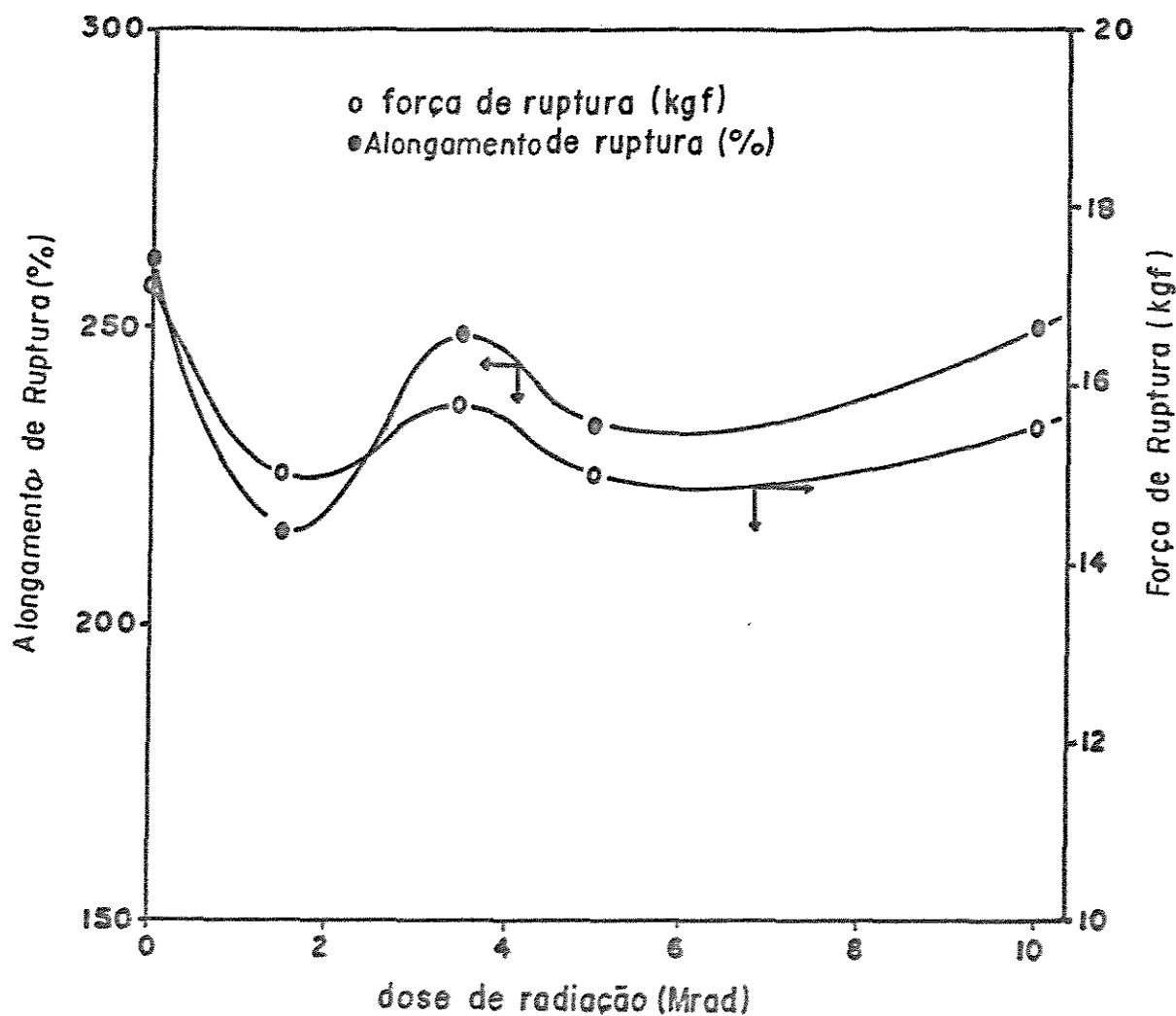


Figura 4.10: Resultados da Força (Kgf) e do Elongação (%) de Ruptura para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)

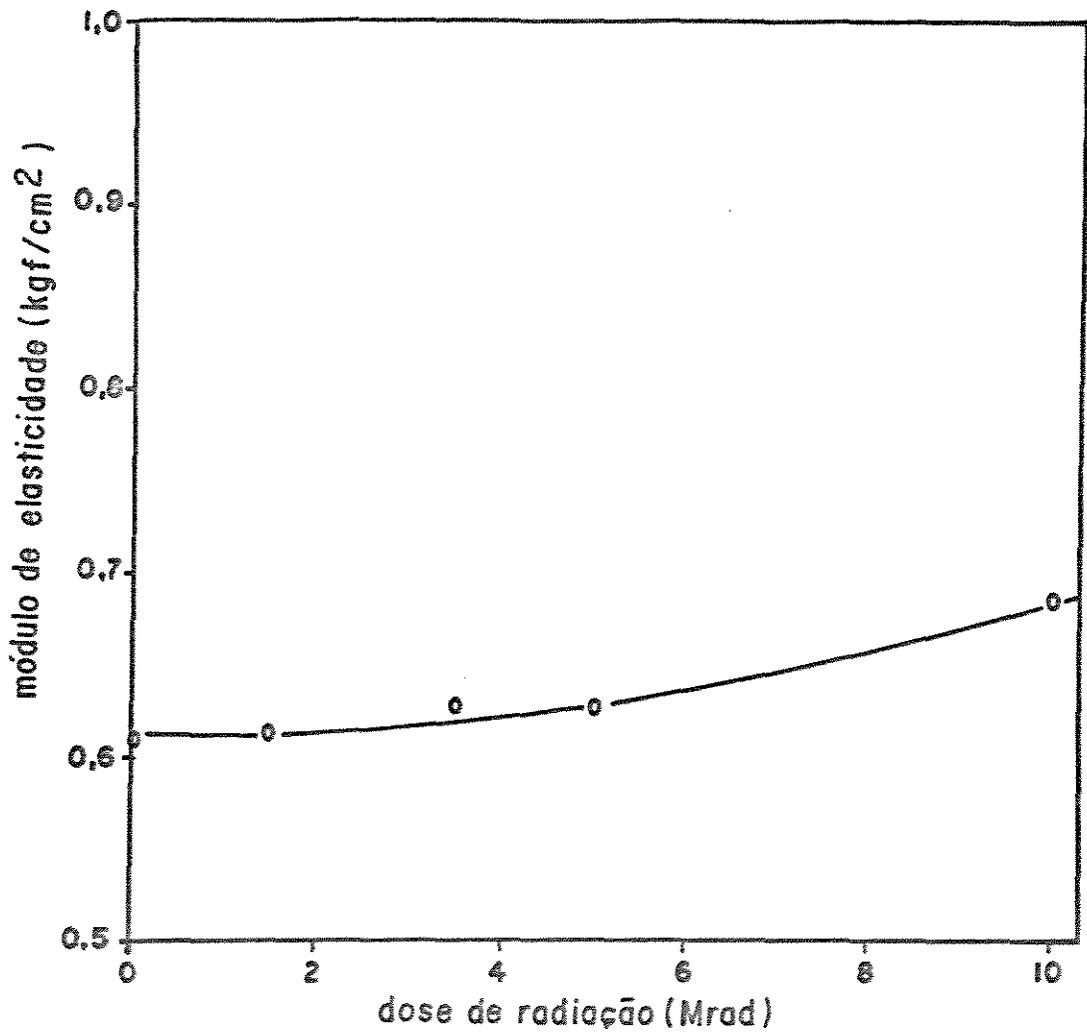


Figura 4.11: Resultado do Módulo de Elasticidade (Kgf/cm²) para o Composto I em Função da Dose de Radiação (Mrad)

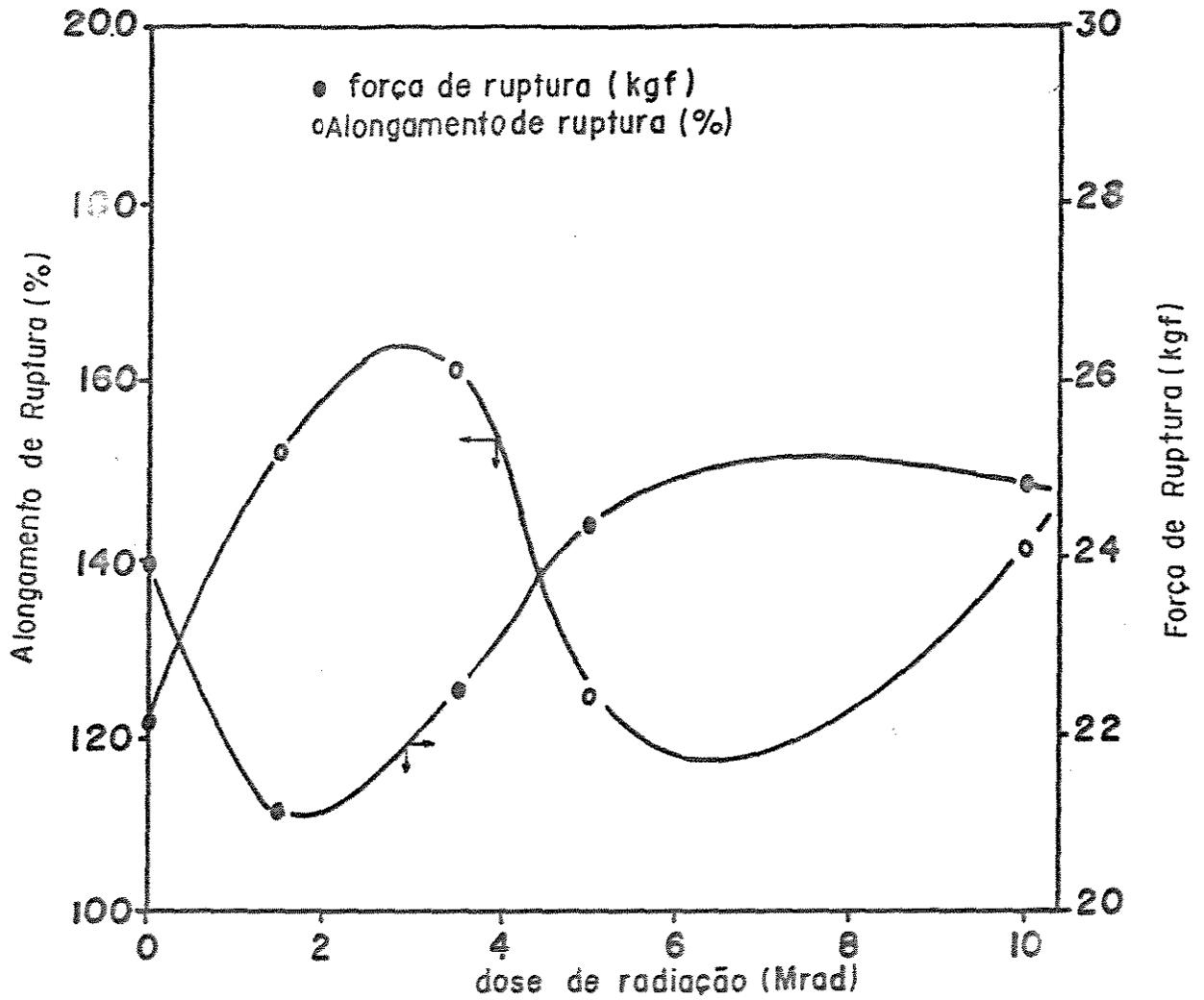


Figura 4.12: Resultados da Força (Kgf) e do Elongação (%) de Ruptura para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)

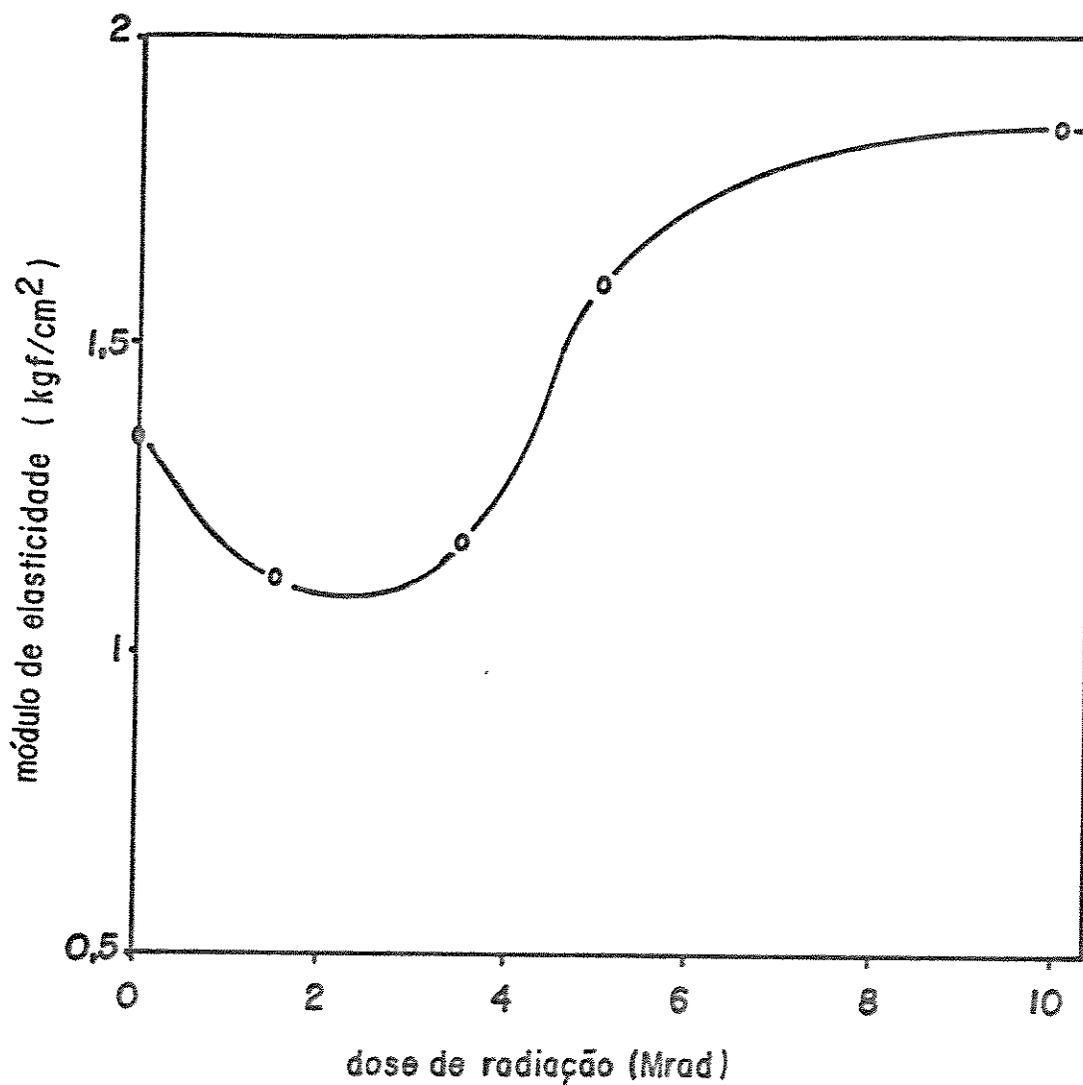


Figura 4.13: Resultado do Módulo de Elasticidade (Kgf/cm²) para o Composto II em Função da Dose de Radiação (Mrad)

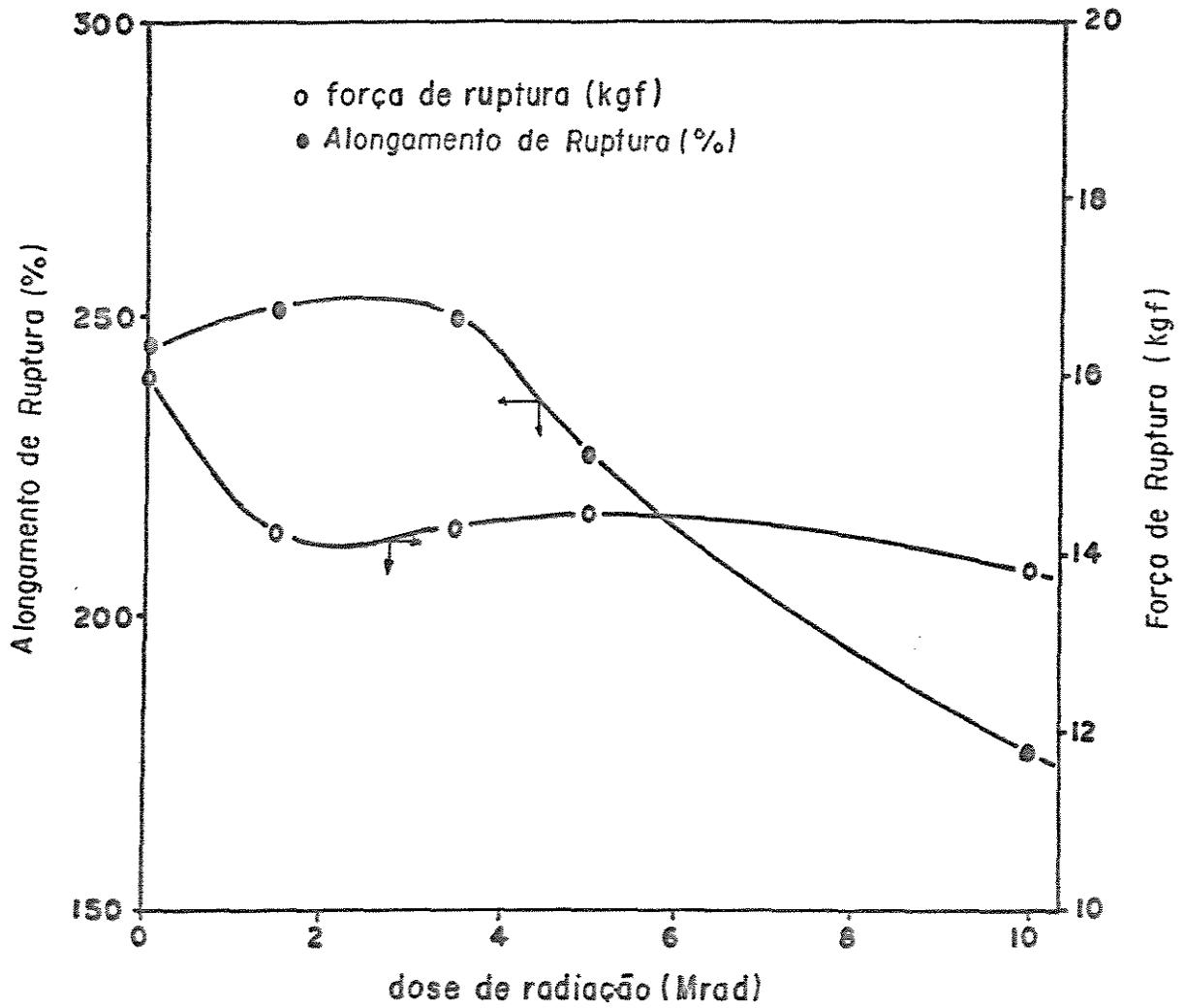


Figura 4.14: Resultados da Força (Kgf) e do Elongação (%) de Ruptura para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)

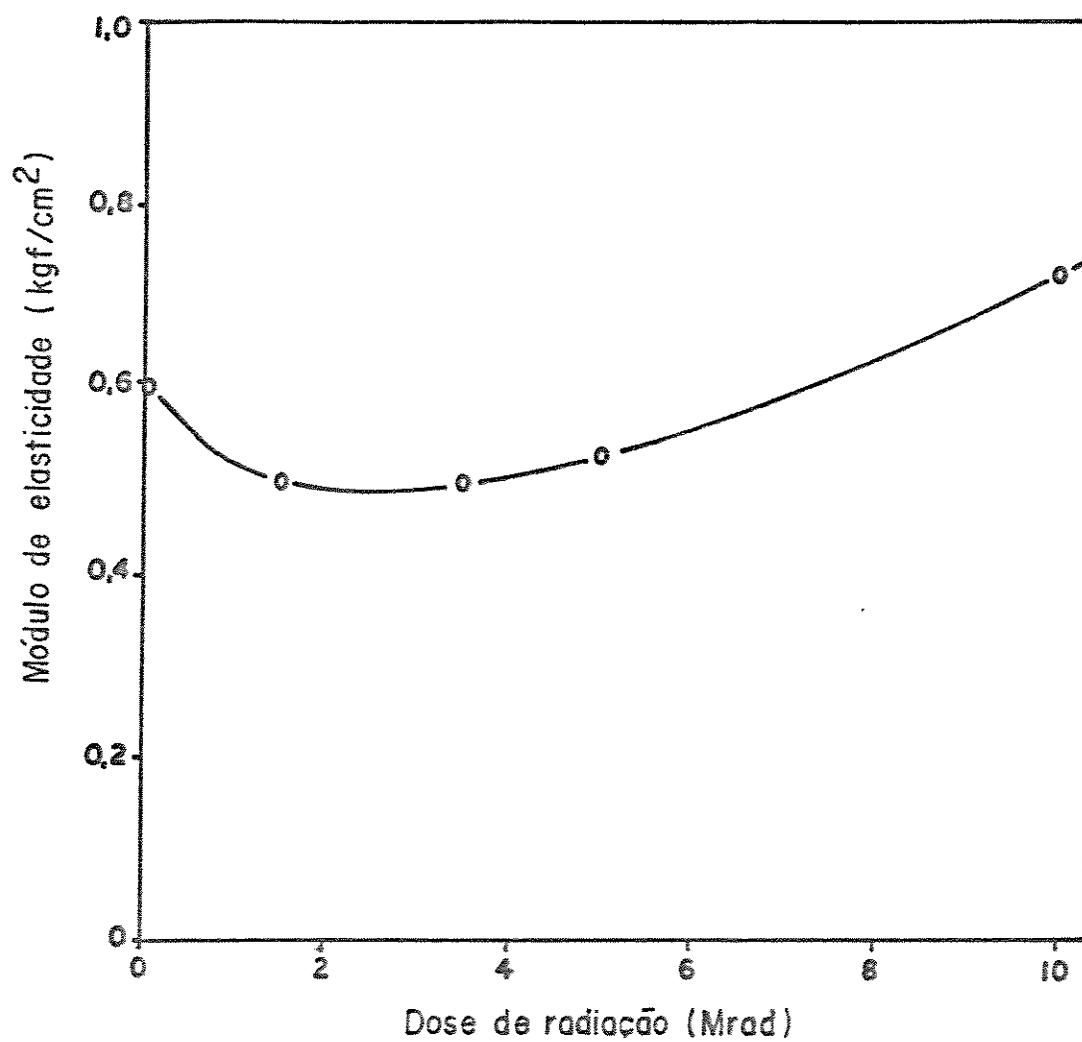


Figura 4.15: Resultado do Módulo de Elasticidade (Kgf/cm²) para o Composto III em Função da Dose de Radiação (Mrad)

De acordo com esta tabela observa-se uma pequena diminuição da taxa de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio após o processo de esterilização térmica.

Os compostos I e II apresentam resultados muito similares, já o composto III apresenta um valor muito maior para TPVA e TPO₂ quando comparado aos outros dois compostos.

A elevada permeabilidade do composto III deve-se a uma maior plastificação e pode ocorrer pela quebra da cadeia do polímero. Esta provoca um aumento da mobilidade do polímero, tornando-o mais elástico.

Uma estrutura fortemente reticulada pode inibir o processo de difusão do vapor d'água e do oxigênio, visto que as cadeias de polímeros são mantidas juntas e resistem a separação necessária para formação de vazios capazes de acomodar a molécula para a difusão.

Considerando-se o composto I como padrão para utilização em bolsas de sangue, pode-se dizer baseado nos resultados, que o composto II não comprometeria a qualidade do sangue, visto que as suas medidas de permeabilidade são comparáveis aos valores determinados para o composto I. Já o composto III mereceria um estudo especial da interação do polímero com o sangue.

Capítulo 5

CONCLUSÃO

O volume de compostos de PVC utilizados na fabricação de bolsas para coleta e transfusão de sangue, cerca de 18000 ton de acordo com os dados da Revista Modern Plastics International (1988) é elevado; porém poucos estudos são realizados a nível de Brasil, que permitam um maior conhecimento do material empregado.

Este trabalho acadêmico, pioneiro da área, juntamente com o esforço da empresa envolvida permitiu o melhor conhecimento do material.

O PVC em pó obtido pelo processo de polimerização em suspensão, é extrudado juntamente com os outros componentes formando os filmes.

Os plastificantes participam em maior proporção na formulação quando comparados aos outros aditivos.

O DOP é o plastificante mais utilizado na fabricação de bolsas de sangue, porém devido ao seu efeito carcinogênico intensas pesquisas têm sido realizadas com a finalidade de encontrar substitutivos. Entre estes destacam-se, em função de suas propriedades o TOTM e o ATBC.

Os compostos produzidos utilizando estes aditivos foram estudados de acordo com o processo de esterilização empregado.

Boa parte do esforço deste trabalho foi direcionado ao desenvolvimento de métodos que permitissem a determinação das propriedades de interesse para o PVC plastificado utilizado na fabricação de bolsas de sangue.

Da análise dos resultados pode-se concluir que a esterilização por radiação gama provoca um maior efeito sobre o material, quando comparada ao processo de esterilização térmica.

A nível dos testes realizados, o composto II sofreu mais fortemente o efeito da radiação gama que os compostos I e III.

A reticulação e cisão das cadeias dos compostos são os efeitos preferenciais provocados pelos processos de esterilização por radiação gama e térmica, respectivamente.

Os plastificantes são adicionados ao polímero de PVC com a finalidade de torná-lo flexível, porém através dos resultados pode-se verificar que os efeitos dos processos degradativos são influenciados pelos plastificantes. Assim, a natureza dos plastificantes é um fator decisivo na estabilidade do composto.

Tomando-se o composto I como aquele que oferece o melhor balanço de propriedades para o PVC flexível utilizado na fabricação de bolsas de sangue, e comparando-o com os compostos II e III, observa-se que estes dois últimos são fortemente influenciados pelo processo de esterilização empregado, porém quando se considera a permeabilidade verifica-se que o composto III apresenta resultados muito diferentes aos observados para os outros dois compostos.

De um modo geral, os resultados dos ensaios mecânicos estão de acordo com as modificações do peso molecular. A diminuição do módulo de elasticidade e da força de ruptura pode ser atribuída ao aumento da plastificação provocado pela cisão das cadeias. Desta forma ocorre um aumento da mobilidade do polímero tornando-o mais flexível.

O processo de esterilização térmica não altera a permeabilidade. A mistura de plastificantes do composto III provoca um aumento da taxa de permeabilidade ao oxigênio e vapor d'água, indicando desta forma que este composto apresenta restrições quanto ao seu emprego na fabricação de bolsas para coleta e transfusão de sangue.

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água para o composto I é de 21 g/m²/dia, enquanto para o composto III esta taxa foi de 52 g/m²/dia. Esta alta taxa de permeabilidade pode comprometer a conservação do anticoagulante/conservante e do sangue.

O composto III apresenta também uma elevada taxa de permeabilidade ao oxigênio, e portanto este filme pode ter sua aplicação direcionada para bolsas de transfusão de sangue, onde as células a serem armazenadas necessitem de oxigênio para o seu metabolismo.

Snyder et alii (1986) realizou pesquisas com bolsas de poliolefinas e observou maior permeabilidade deste material ao oxigênio, permitindo um aumento do tempo de estocagem das plaquetas pela diminuição da atividade do metabolismo anaeróbico.

Capítulo 6

SUGESTÕES

Como decorrência dos resultados deste trabalho sugere-se:

1. Estudar o efeito da degradação termooxidativa e por radiação gama dos plastificantes puros utilizados, para se verificar a relação com a produção de duplas ligações, ramificação, reticulação e/ou cisão da cadeia. Este estudo pode ser realizado através da determinação da porcentagem de gel e das variações do peso molecular e da sua distribuição.
2. Determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) dos compostos de PVC plastificado.
3. O estudo do efeito do processo de transformação sobre as diferentes formulações utilizadas.
4. Estudar os efeitos da esterilização por radiação gama na permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio. Também seria relevante estudar o efeito da esterilização térmica e radiação gama na permeabilidade ao dióxido de carbono.
5. Estudar o efeito da interação entre o sangue e os compostos de PVC, através do estudo das propriedades do sangue quando estocado em bolsas para coleta e transfusão. Estas devem apresentar características diferentes, dependendo da formulação utilizada e do processo de esterilização aplicado.
6. Estudar outras formulações, inclusive utilizando-se um plastificante polimérico.
7. Estudar o efeito da temperatura e tempo de exposição para o processo de esterilização térmica.
8. Estudos técnicos mais avançados levando-se em consideração o material polimérico empregado e a problemática médica.

APÊNDICE A - Resultados da Análise de GPC

Tabela 6.1: Resultados da Análise de GPC

COMPOSTO I

Quanto a Esterilização	Sem Esterilização	Esterilização Térmica	1,5 Mrad	3,5 Mrad	5,0 Mrad	10,0 Mrad
$M_n \times 10^4$	9,832	8,303	8,759	10,48	9,960	10,09
$M_w \times 10^5$	1,683	1,505	1,770	1,874	1,941	2,058
$M_z \times 10^5$	3,198	2,871	3,403	3,629	4,541	4,741
M_w/M_n	1,712	1,813	2,021	1,787	1,949	2,040

COMPOSTO II

Quanto a Esterilização	Sem Esterilização	Esterilização Térmica	1,5 Mrad	3,5 Mrad	5,0 Mrad	10,0 Mrad
$M_n \times 10^4$	9,584	8,674	8,341	29,83	7,158	7,125
$M_w \times 10^5$	1,674	1,672	1,449	5,415	1,599	1,576
$M_z \times 10^5$	3,057	3,446	2,966	12,45	3,226	3,808
M_w/M_n	1,746	1,927	1,737	1,815	2,234	2,212

COMPOSTO III

Quanto a Esterilização	Sem Esterilização	Esterilização Térmica	1,5 Mrad	3,5 Mrad	5,0 Mrad	10,0 Mrad
$M_n \times 10^4$	9,161	9,064	7,716	13,060	7,810	9,569
$M_w \times 10^5$	1,683	1,682	1,682	2,236	1,642	1,901
$M_z \times 10^5$	3,105	3,665	4,208	4,129	3,323	3,749
M_w/M_n	1,837	1,856	2,179	1,712	2,103	1,987

APÊNDICE B - Resultados das Propriedades Mecânicas

Tabela 6.2: Resultados das Propriedades Mecânicas

COMPOSTO I

Quanto a Esterilização	Sem Esterilização	Esterilização Térmica	1,5 Mrad	3,5 Mrad	5,0 Mrad	10,0 Mrad
Força de Ruptura (Kgf)	17,17	16,83	15,00	15,79	15,00	15,55
Elongamento de Ruptura (%)	261,60	259,10	215,90	248,20	233,60	249,50
Módulo de Elasticidade (Kgf/cm ²)	0,6123	0,4859	0,6121	0,6249	0,6260	0,6830

COMPOSTO II

Quanto a Esterilização	Sem Esterilização	Esterilização Térmica	1,5 Mrad	3,5 Mrad	5,0 Mrad	10,0 Mrad
Força de Ruptura (Kgf)	23,96	21,71	21,18	22,51	24,37	24,81
Elongamento de Ruptura (%)	121,50	176,30	151,90	161,30	124,50	141,20
Módulo de Elasticidade (Kgf/cm ²)	1,351	0,7143	1,117	1,172	1,593	1,852

COMPOSTO III

Quanto a Esterilização	Sem Esterilização	Esterilização Térmica	1,5 Mrad	3,5 Mrad	5,0 Mrad	10,0 Mrad
Força de Ruptura (Kgf)	16,03	14,28	14,28	14,35	14,52	13,85
Elongamento de Ruptura (%)	244,20	216,10	251,50	250,30	227,20	176,70
Módulo de Elasticidade (Kgf/cm ²)	0,6036	0,4698	0,5010	0,5012	0,5277	0,7215

APÊNDICE C - Cálculo das
Concentrações de Políenos Para
os Três Compostos Esterilizados
por Radiação Gama. Caminho
Ótico da Cella 0,1000 cm. Valores
de $\text{Ex}10^3$

Tabela .1: Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 1,5 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
5	310,3	0,108	121	8,926
6	324,4	0,066	138	4,783
7	334,3	0,046	177,1	2,597
8	343,4	0,037	210,0	1,762
9	353,7	0,029	242,8	1,194
9	357,9	0,025	242,8	1,027

Tabela .2: Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 3,5 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
5	307,2	0,160	78,6	20,356
6	315,6	0,124	121,0	10,248
7	333,1	0,060	177,1	3,388
9	343,8	0,044	242,8	1,812
9	348,0	0,038	242,8	1,565

Tabela .3: Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 5,0 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
7	314,9	0,182	177,1	10,277
7	321,7	0,138	177,1	7,792
7	330,1	0,096	177,1	5,421
8	343,8	0,054	210,0	2,571
8	356,8	0,040	210,0	1,905
9	365,9	0,030	242,8	1,236
9	385,0	0,020	242,8	0,824

Tabela .4: Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 10,0 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
7	330	0,19	177,1	10,728
7	343	0,11	177,1	6,211
7	354	0,08	177,1	4,517
8	360	0,06	210,0	2,857
8	366	0,05	210,0	2,381
8	369	0,04	210,0	1,905
9	387	0,03	242,8	1,236

Tabela .5: Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 1,5 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
6	325,1	0,072	138,1	5,217
6	333,0	0,055	138,0	3,986
6	337,1	0,050	138,0	3,623
6	344,3	0,042	138,0	3,043
7	351,9	0,035	177,1	2,976

Tabela .6: Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 3,5 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
8	314	0,005	210,0	0,238
8	321	0,002	210,0	0,095
8	332	0,070	210,0	3,333
9	341	0,060	242,8	2,471
9	349	0,040	242,8	1,647
9	357	0,030	242,8	1,236

Tabela .7: Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 5,0 Mrad

n	$\lambda(\text{nm})$	A	E(1/mol x cm)	C(M)
7	313	0,16	177,1	9,034
7	319	0,14	177,1	7,905
9	343	0,06	242,8	2,471
9	349	0,05	242,8	2,059
9	381	0,02	242,8	0,824
10	357	0,04	275,6	1,451

Tabela .8: Composto II Esterilizado a Dose de Radiação de 10,0 Mrad

n	$\lambda(\text{nm})$	A	E(1/mol x cm)	C(M)
7	314	0,31	177,1	17,504
7	317	0,28	177,1	15,810
8	323	0,23	210,0	10,952
8	326	0,21	210,0	10,000
8	330	0,19	210,0	9,048
9	341	0,13	242,8	5,354
10	358	0,08	275,6	2,903
10	360	0,08	275,6	2,903
12	382	0,05	341,6	1,464
12	410	0,03	341,6	0,878

Tabela .9: Composto III Esterilizado a Dose de Radiação de 1,5 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
6	316	0,01	138	0,725
6	329	0,02	138	1,449
7	335	0,03	177,1	1,694
10	354	0,04	275,6	1,451
11	374	0,05	308,4	1,621
12	382	0,08	341,6	2,342

Tabela .10: Composto I Esterilizado a Dose de Radiação de 3,5 Mrad

n	λ (nm)	A	E(1/mol x cm)	C(M)
8	319,0	0,050	210	2,381
8	322,9	0,043	210	2,048
8	327,0	0,039	210	1,857
8	337,7	0,030	210	1,429
8	350,7	0,015	210	0,714
10	359,8	0,020	275,6	0,726

Tabela .11: Composto III Esterilizado a Dose de Radiação de 5,0 Mrad

n	$\lambda(\text{nm})$	A	E(1/mol x cm)	C(M)
6	307,6	0,078	138	5,652
6	312,6	0,068	138	4,928
6	323,6	0,048	138	3,478
6	329,7	0,041	138	2,971
7	340,8	0,033	177,1	1,863
7	349,9	0,028	177,1	1,581
8	356,4	0,024	210	1,143
8	367,0	0,018	210	0,857

Tabela .12: Composto III Esterilizado a Dose de Radiação de 10,0 Mrad

n	$\lambda(\text{nm})$	A	E(1/mol x cm)	C(M)
7	302,7	0,152	177,1	8,583
7	307,2	0,132	177,1	7,453
7	316,0	0,099	177,1	5,590
8	328,2	0,067	210	3,190
8	335,4	0,053	210	2,524
9	340,4	0,048	242,8	1,977
9	343,8	0,043	242,8	1,771
9	357,5	0,032	242,8	1,318
10	378,1	0,015	275,6	0,544

APÊNDICE D - Resultados da
Permeabilidade ao Vapor D'Água
e a oxigênio para os Três
Compostos Esterilizados por
Calor e Não Esterilizados

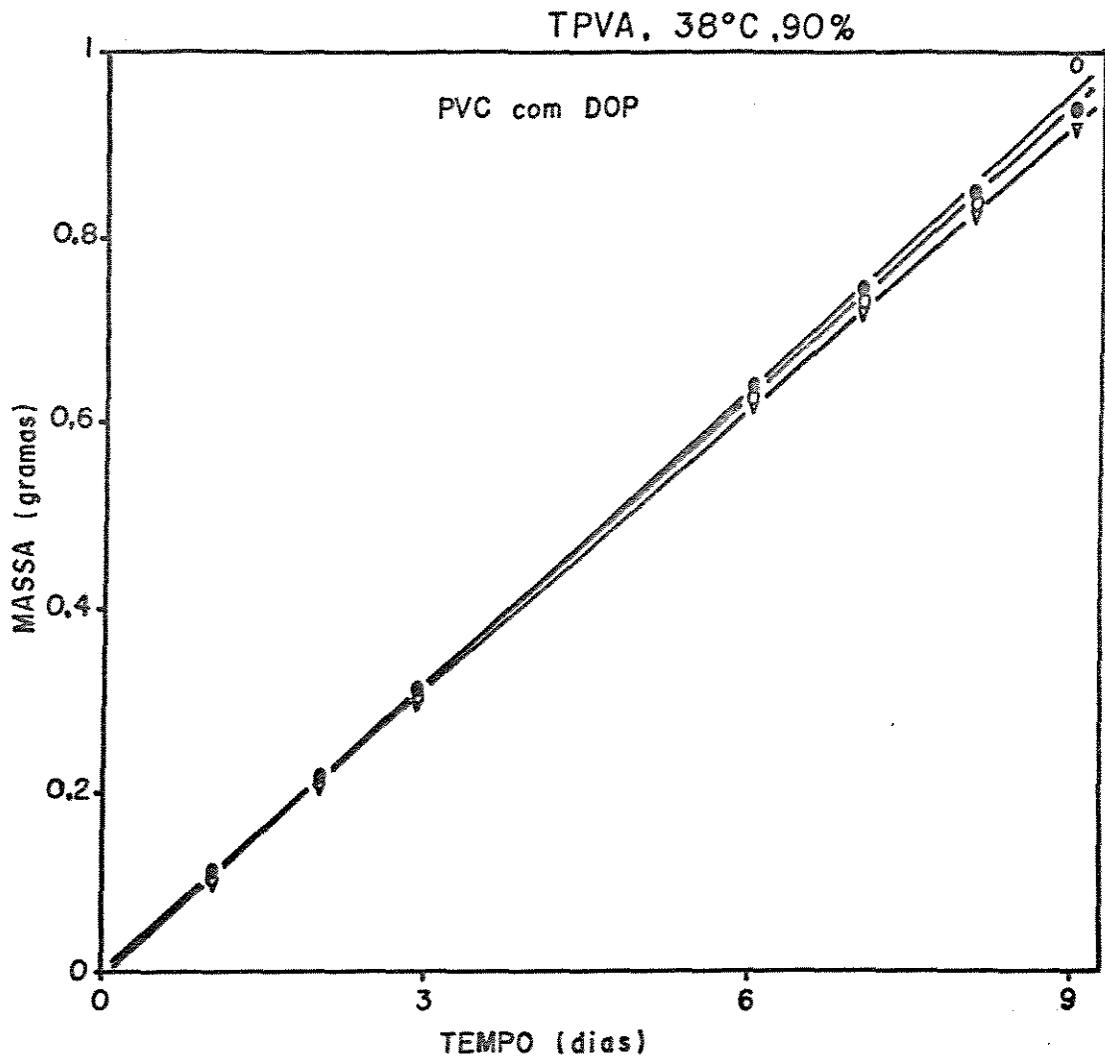


Figura .1: Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto I sem Esterilização.

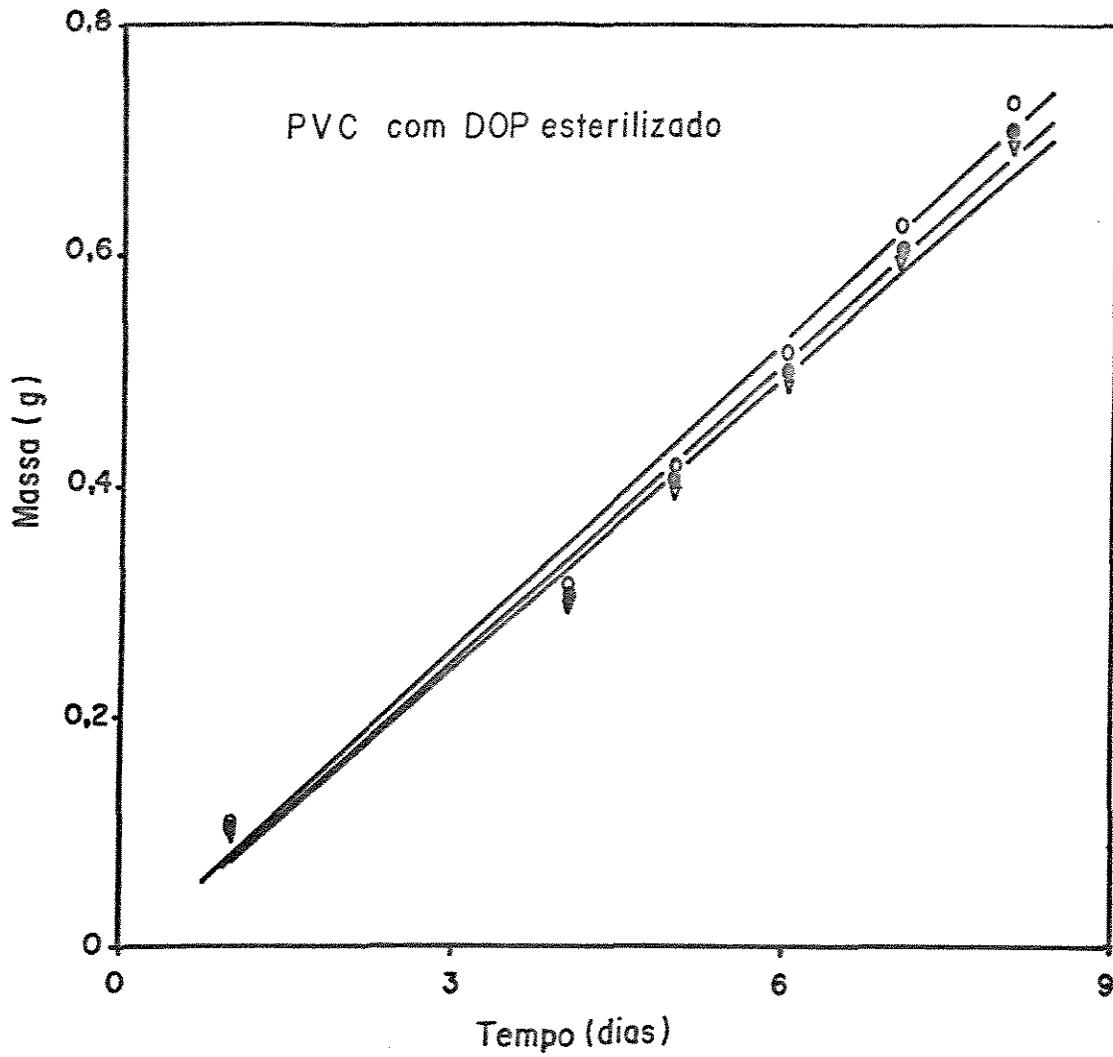


Figura .2: Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto I Esterilizado Termicamente.

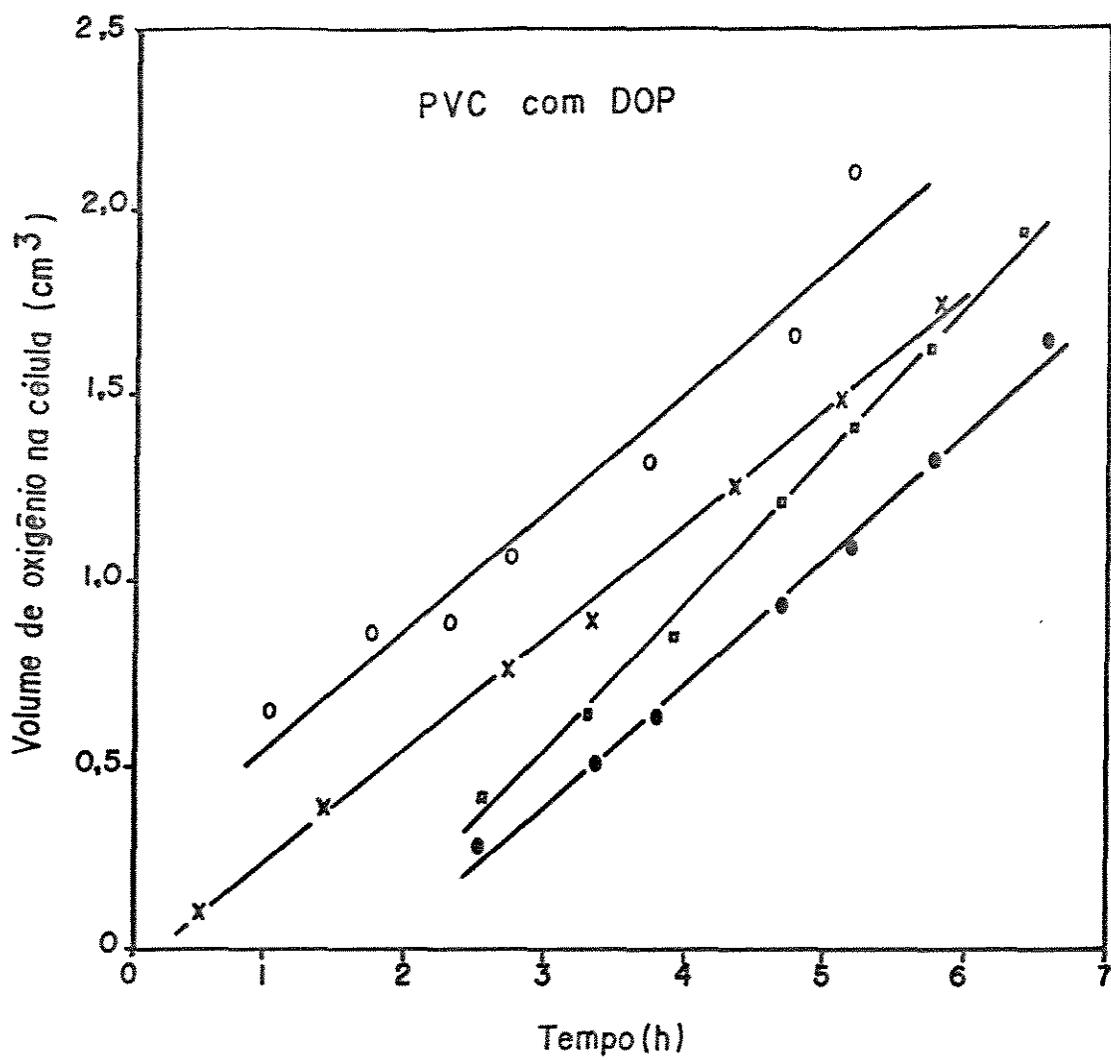


Figura .3: Permeabilidade ao Oxigênio (TPO₂) para o Composto I sem Esterilização.

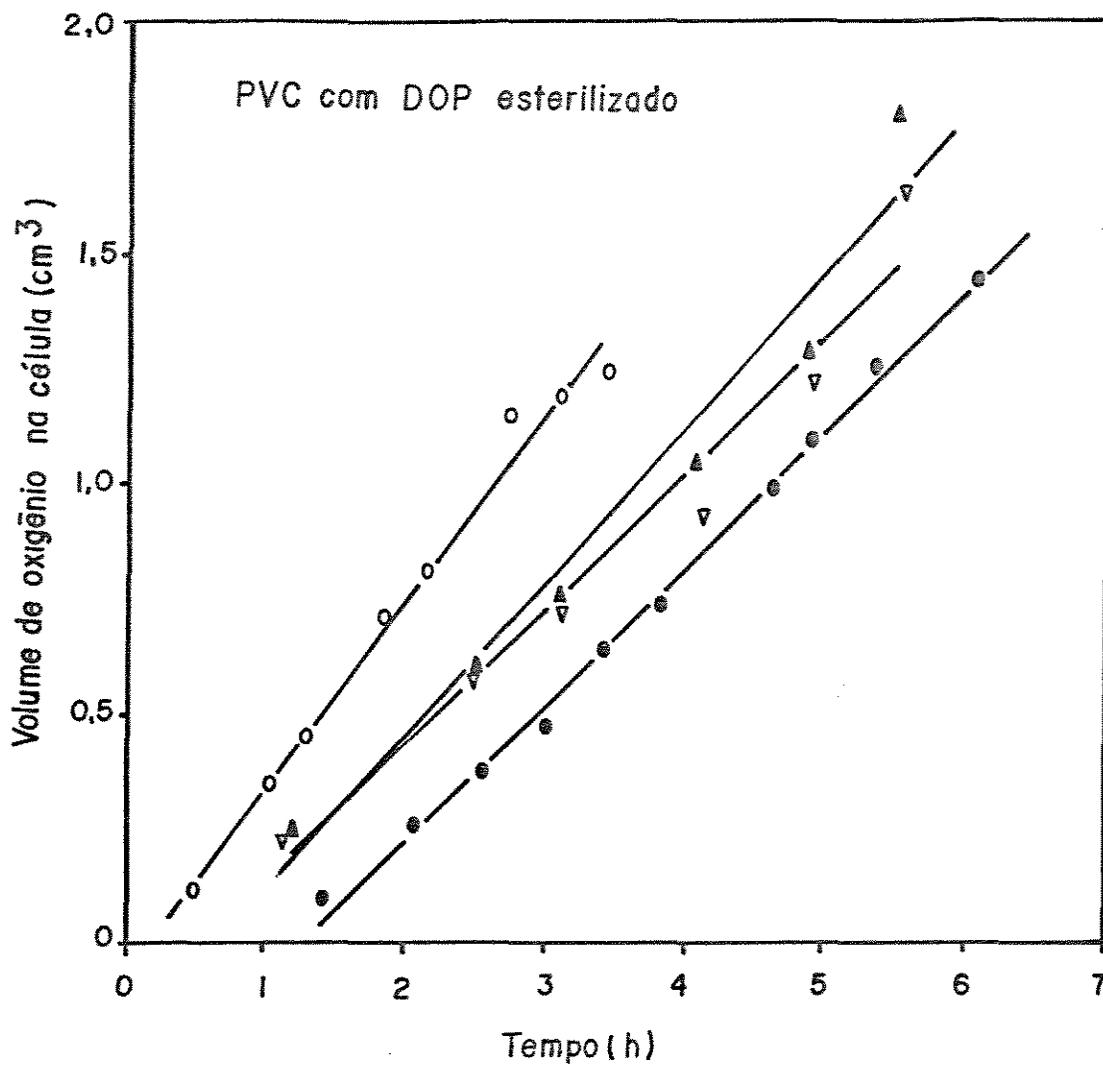


Figura .4: Permeabilidade ao Oxigênio (TPO_2) para o Composto I Esterilizado Termicamente.

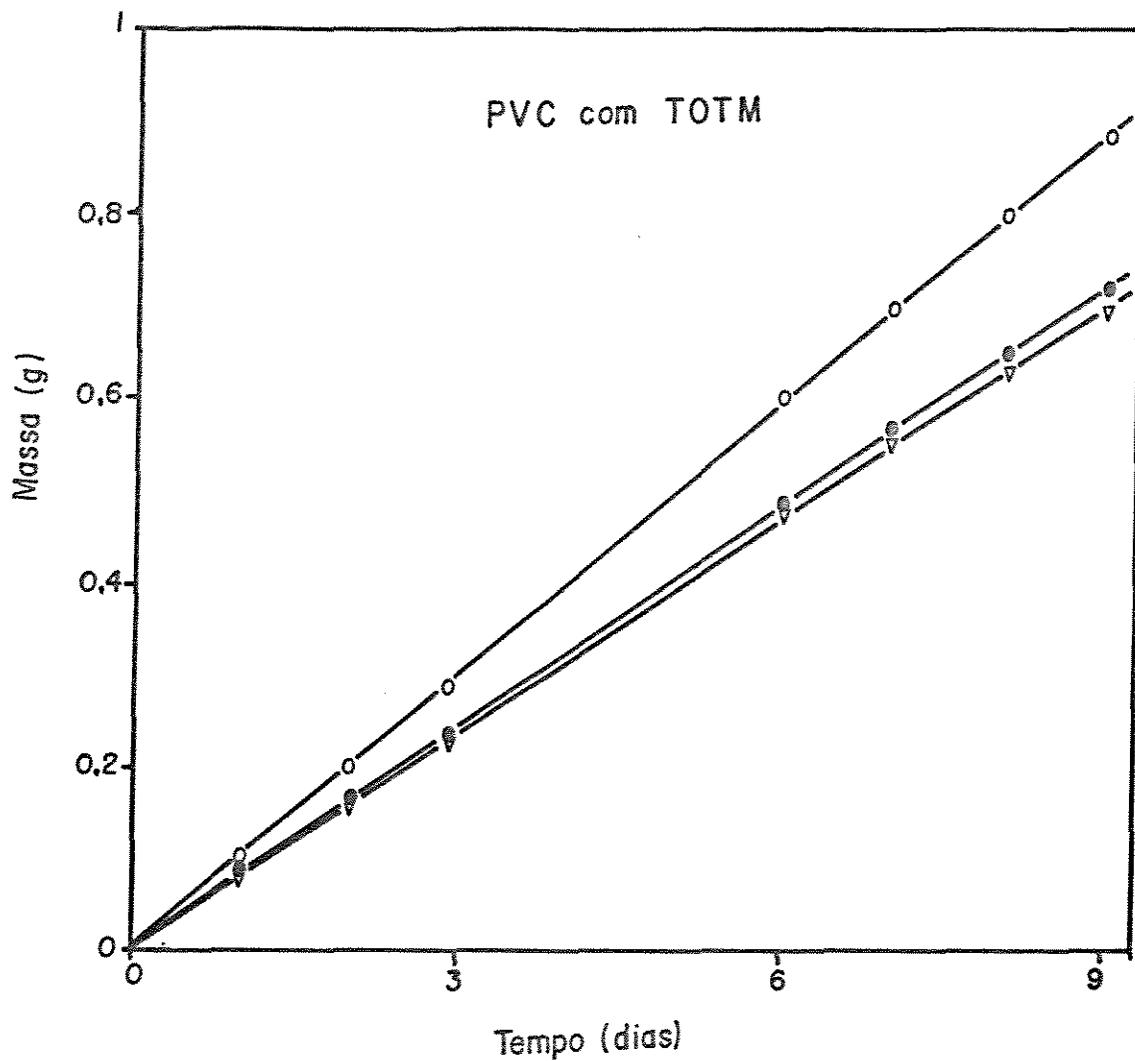


Figura .5: Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto II sem Esterilização.

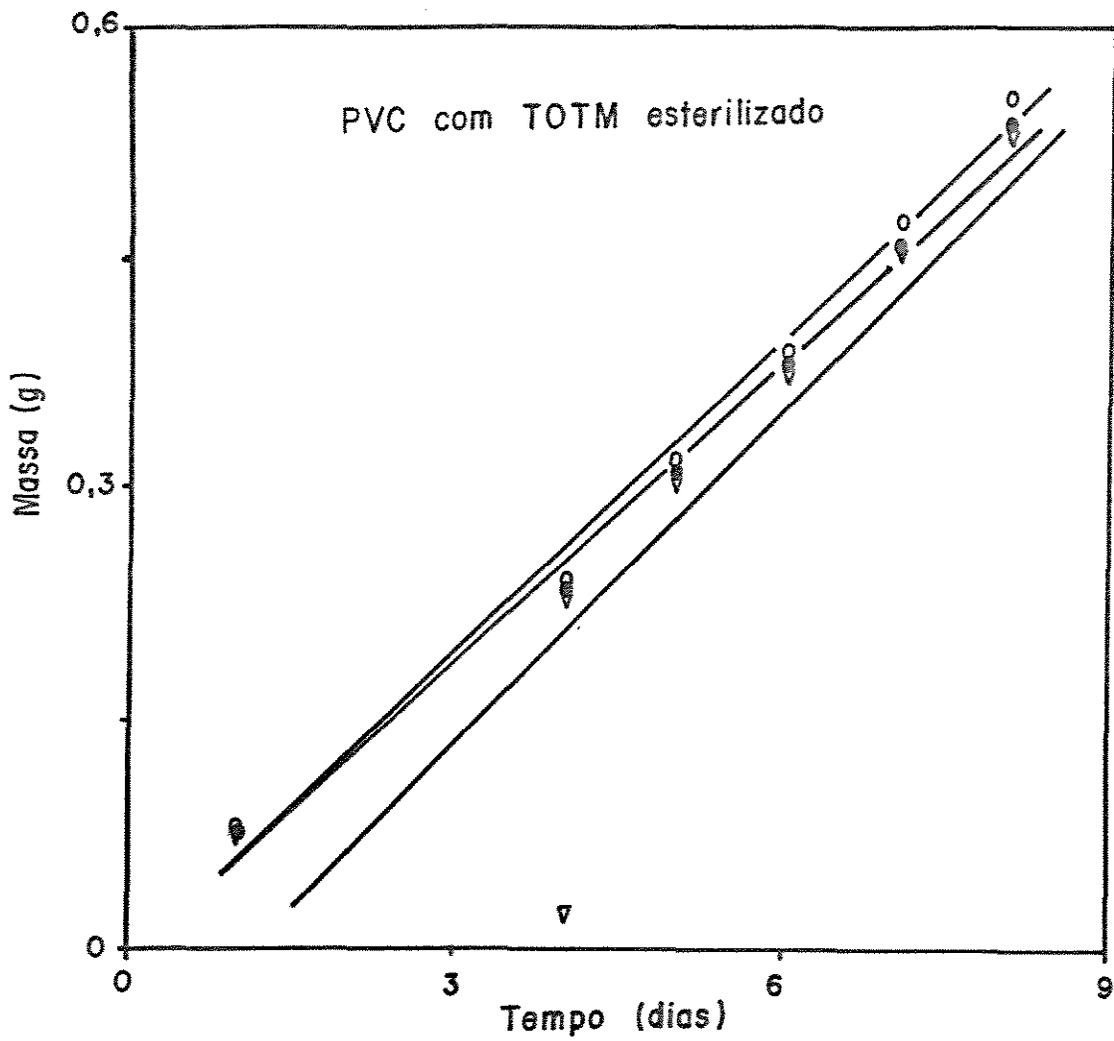


Figura .6: Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto II Esterilizado Termicamente.

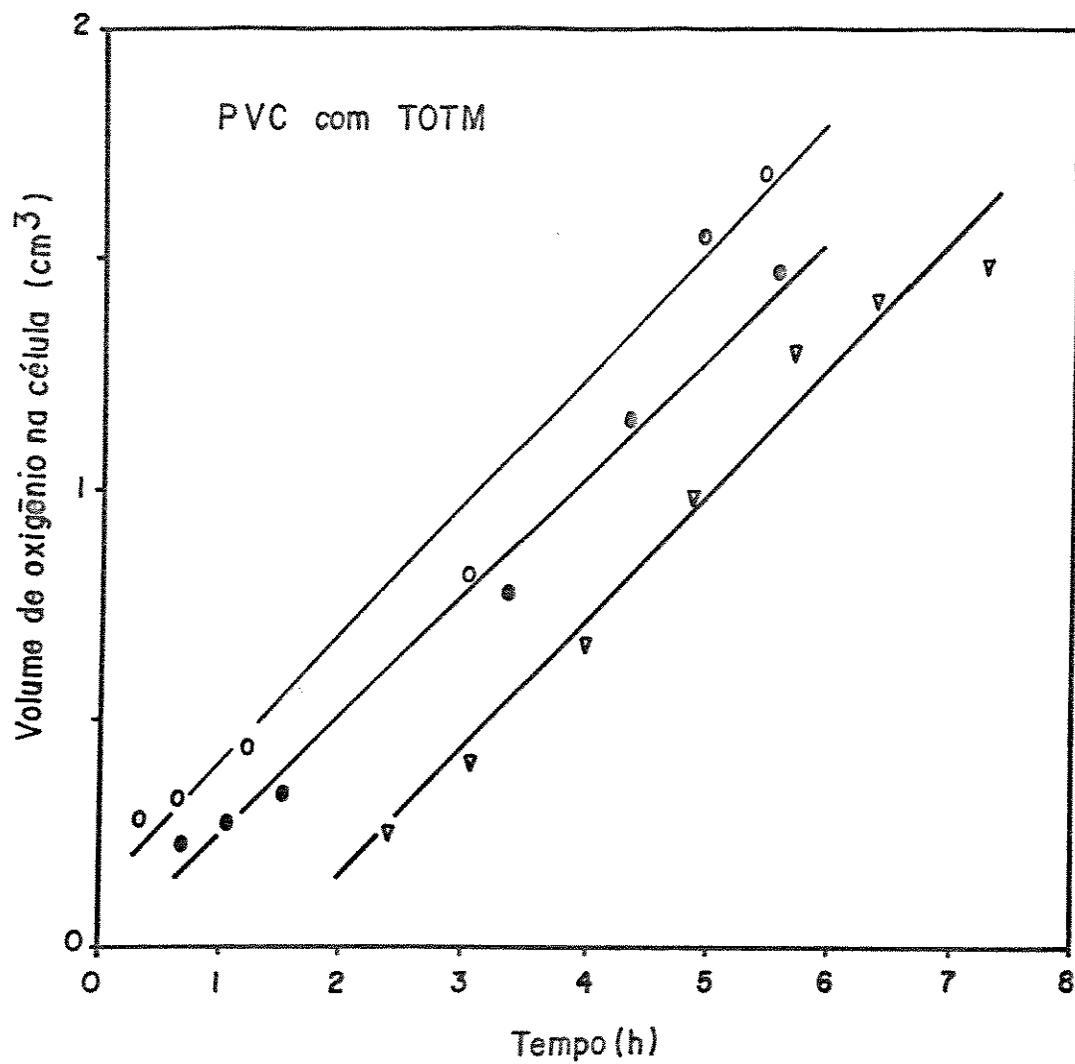


Figura .7: Permeabilidade ao Oxigênio (TPO_2) para o Composto II sem Esterilização.

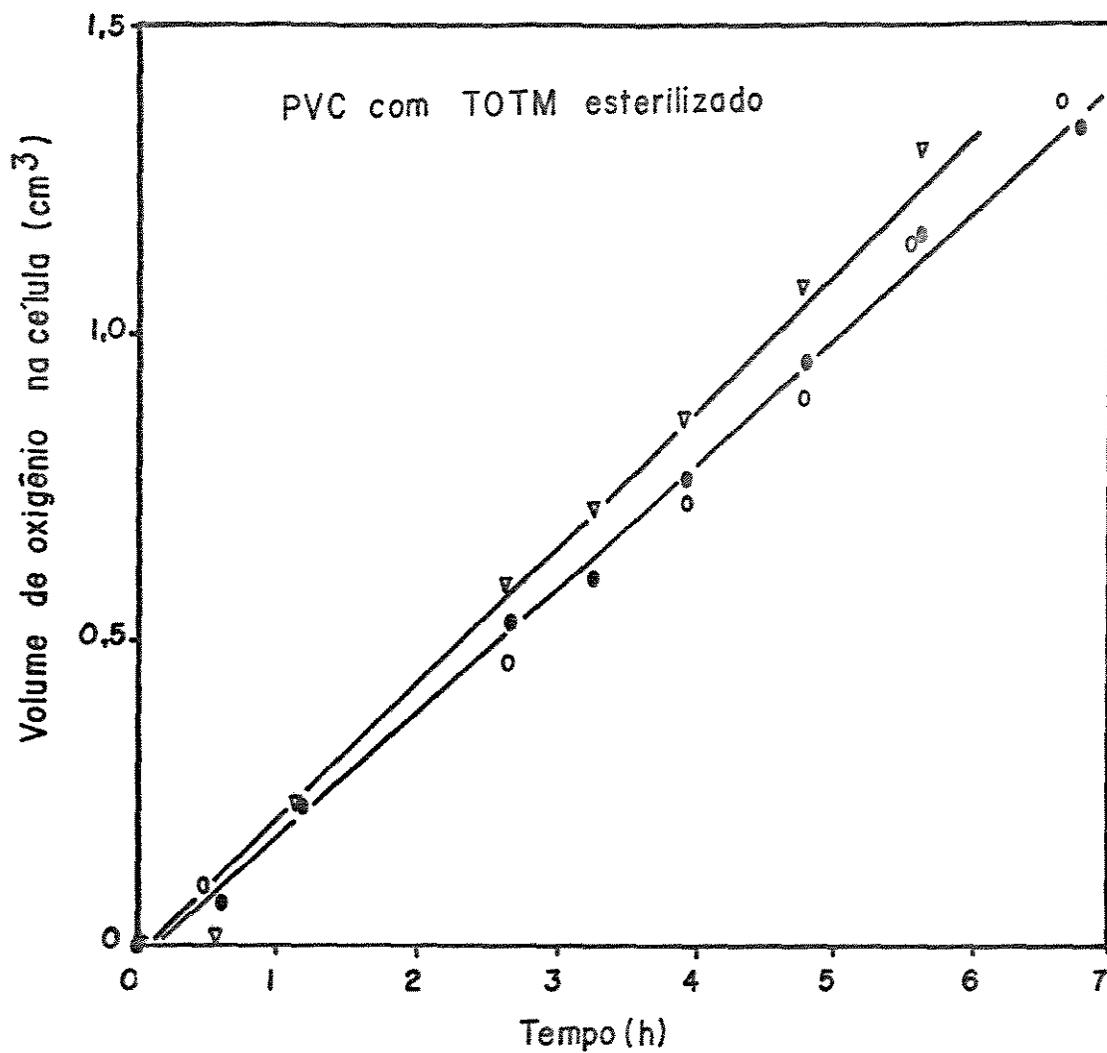


Figura .8: Permeabilidade ao Oxigênio (TPO_2) para o Composto II Esterilizado Termicamente.

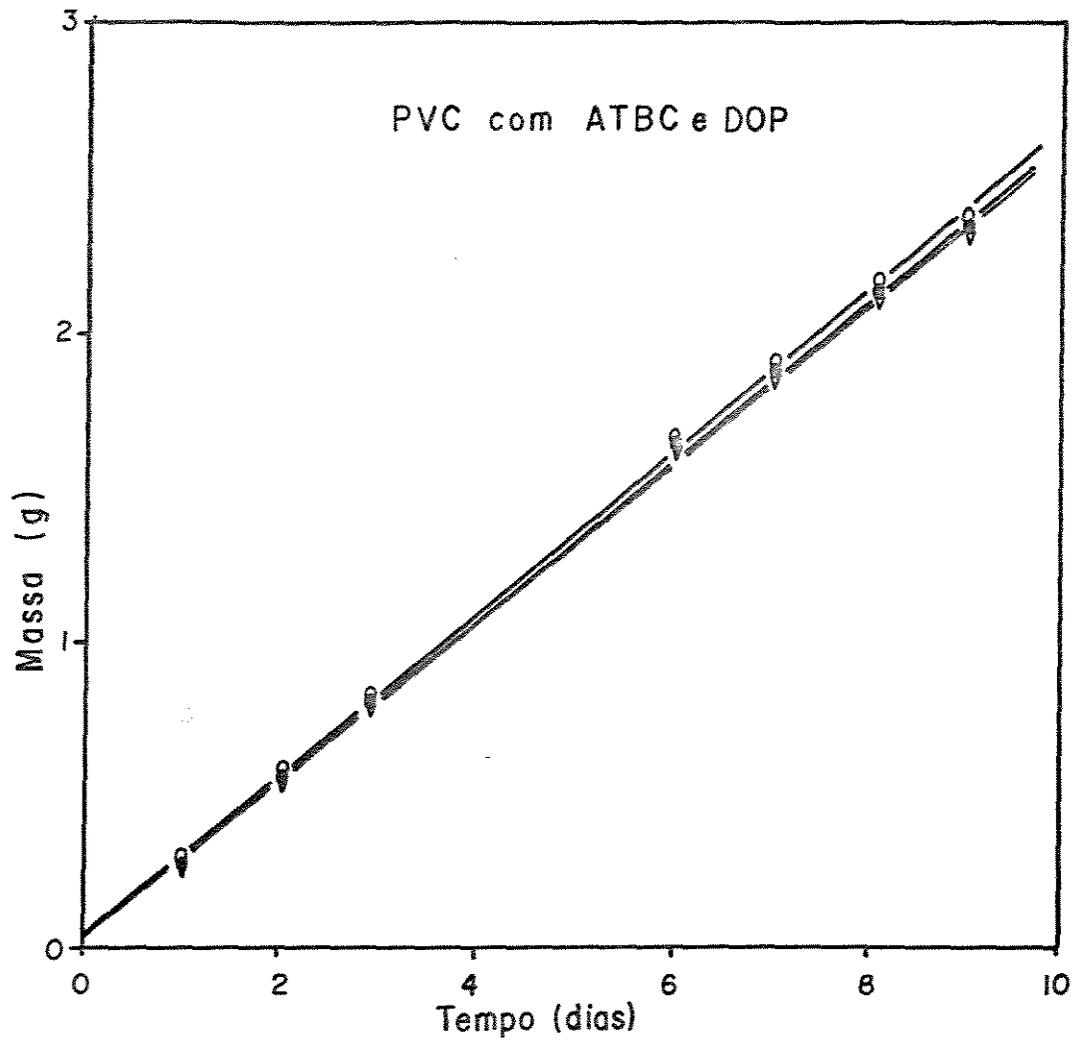


Figura .9: Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto III sem Esterilização.

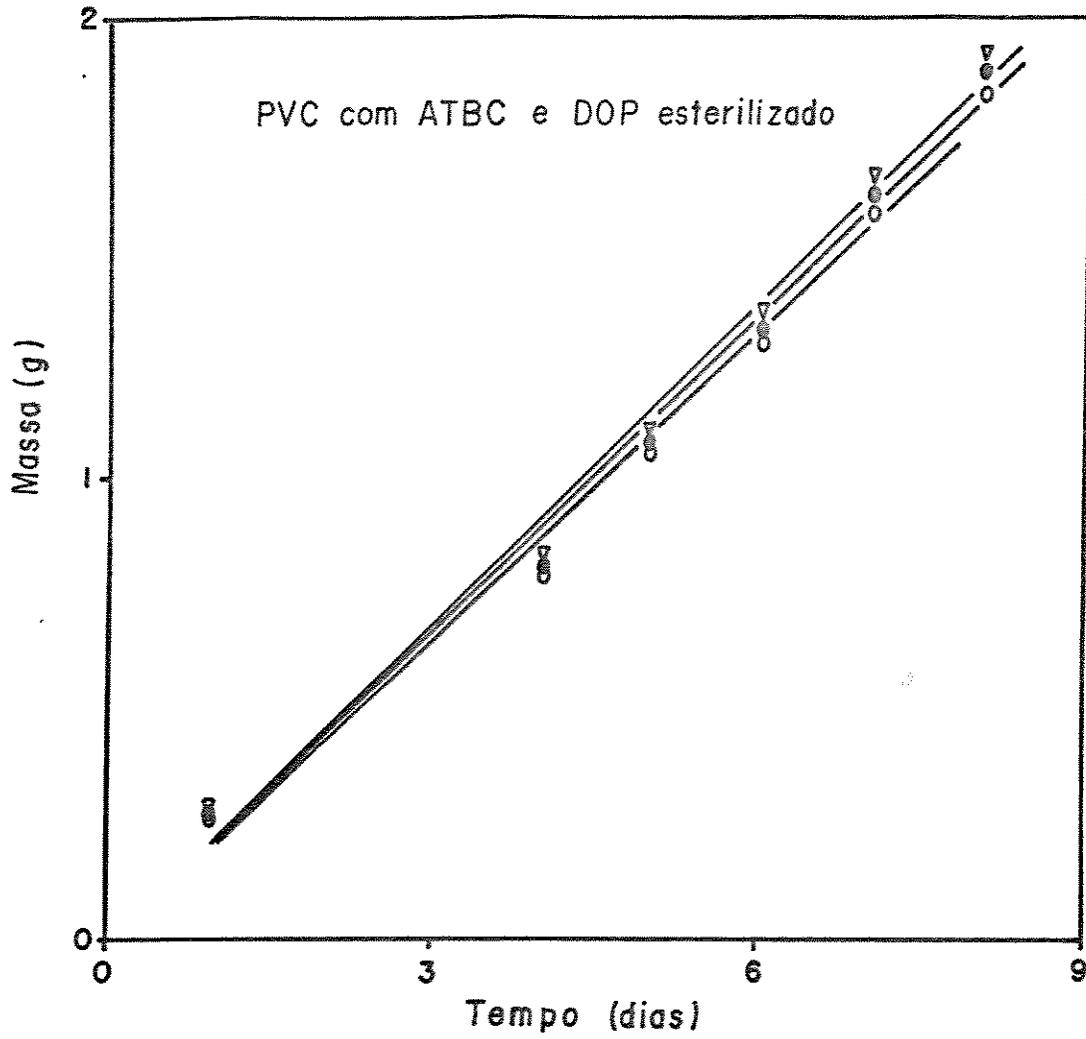


Figura .10: Permeabilidade ao Vapor D'Água (TPVA, 38°C/90 % UR) para o Composto III Esterilizado Termicamente.

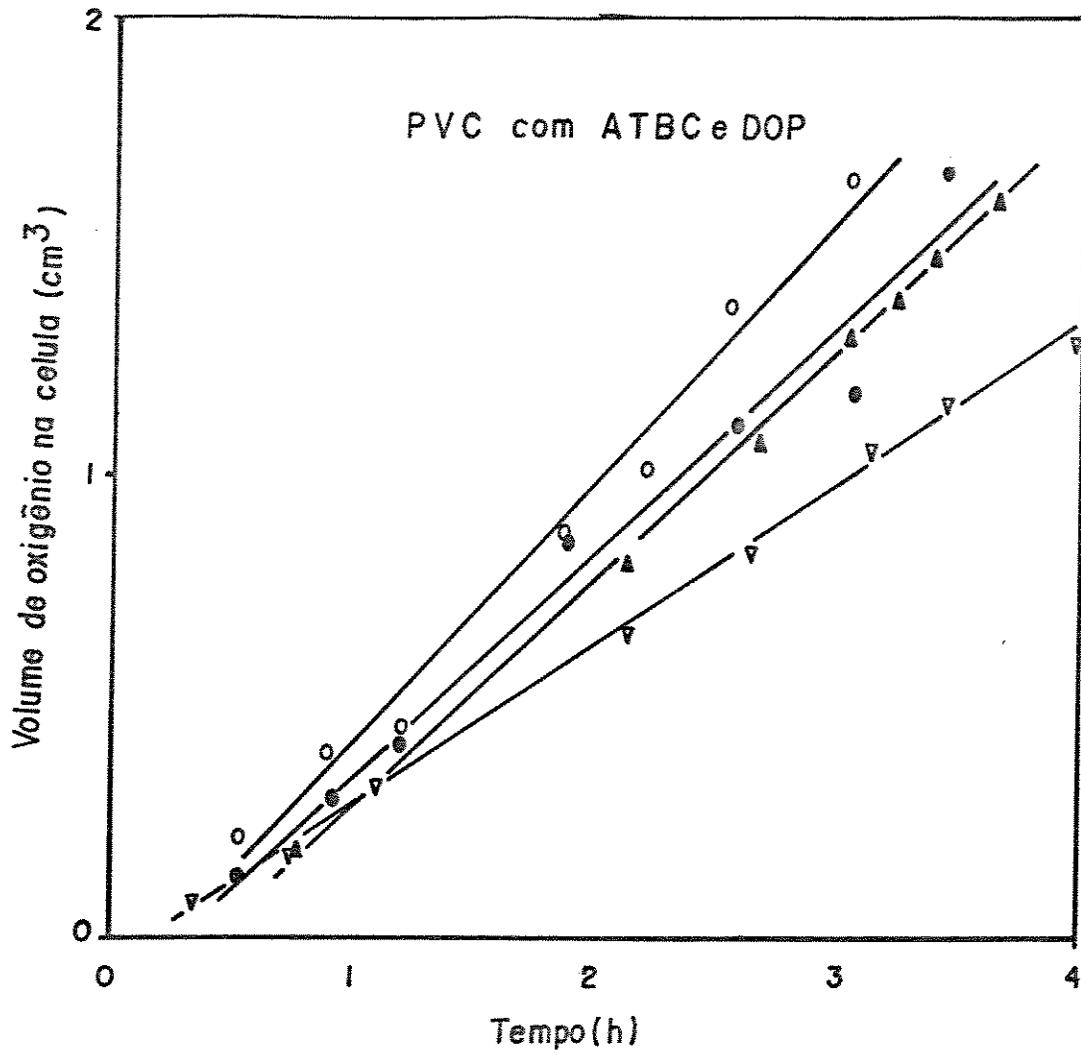


Figura .11: Permeabilidade ao Oxigênio (TPO_2) para o Composto III sem Esterilização.

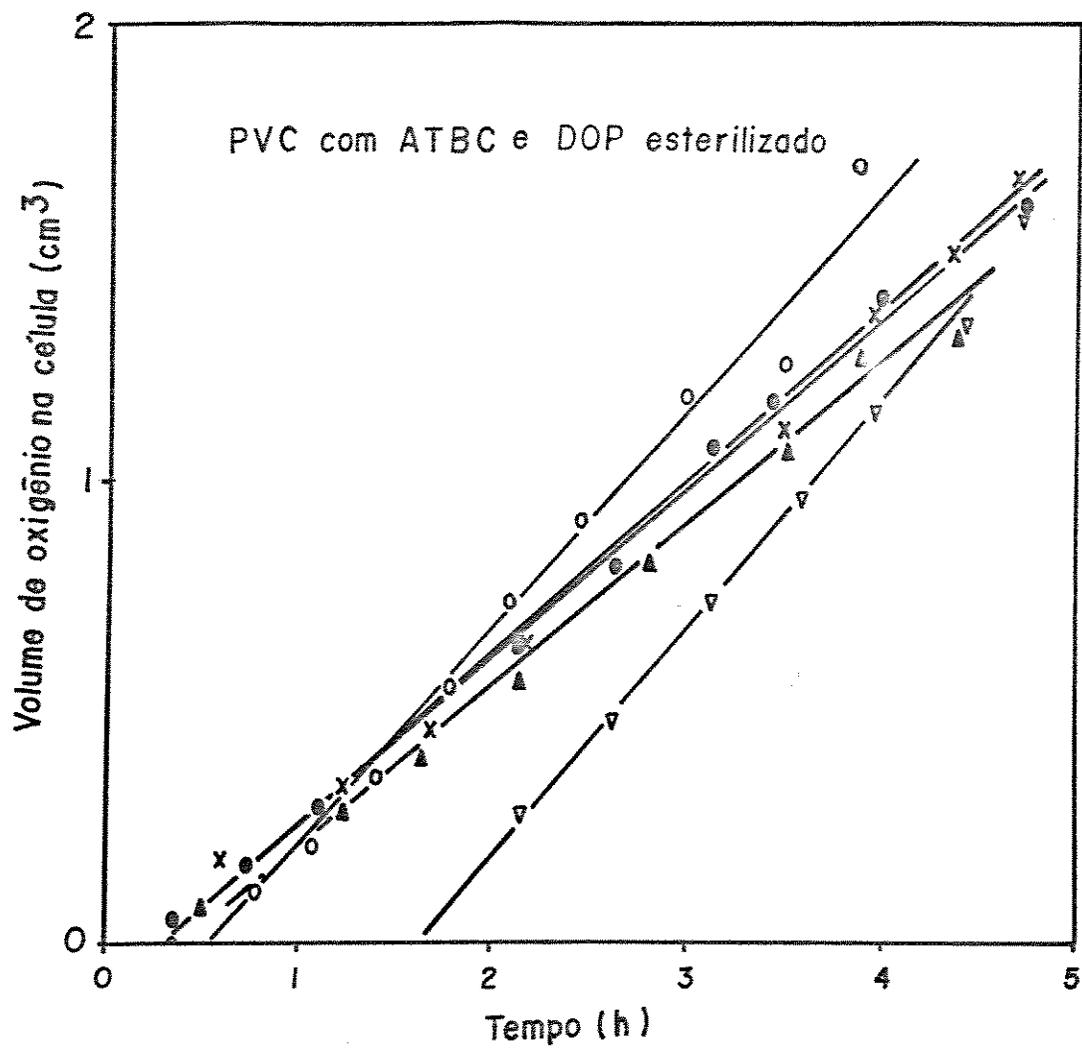


Figura .12: Permeabilidade ao Oxigênio (TPO_2) para o Composto III Esterilizado Termicamente.

APÊNDICE E - RESULTADOS
DO DSC PARA OS
COMPOSTOS DE PVC E
CURVA DE CALIBRAÇÃO
UNIVERSAL

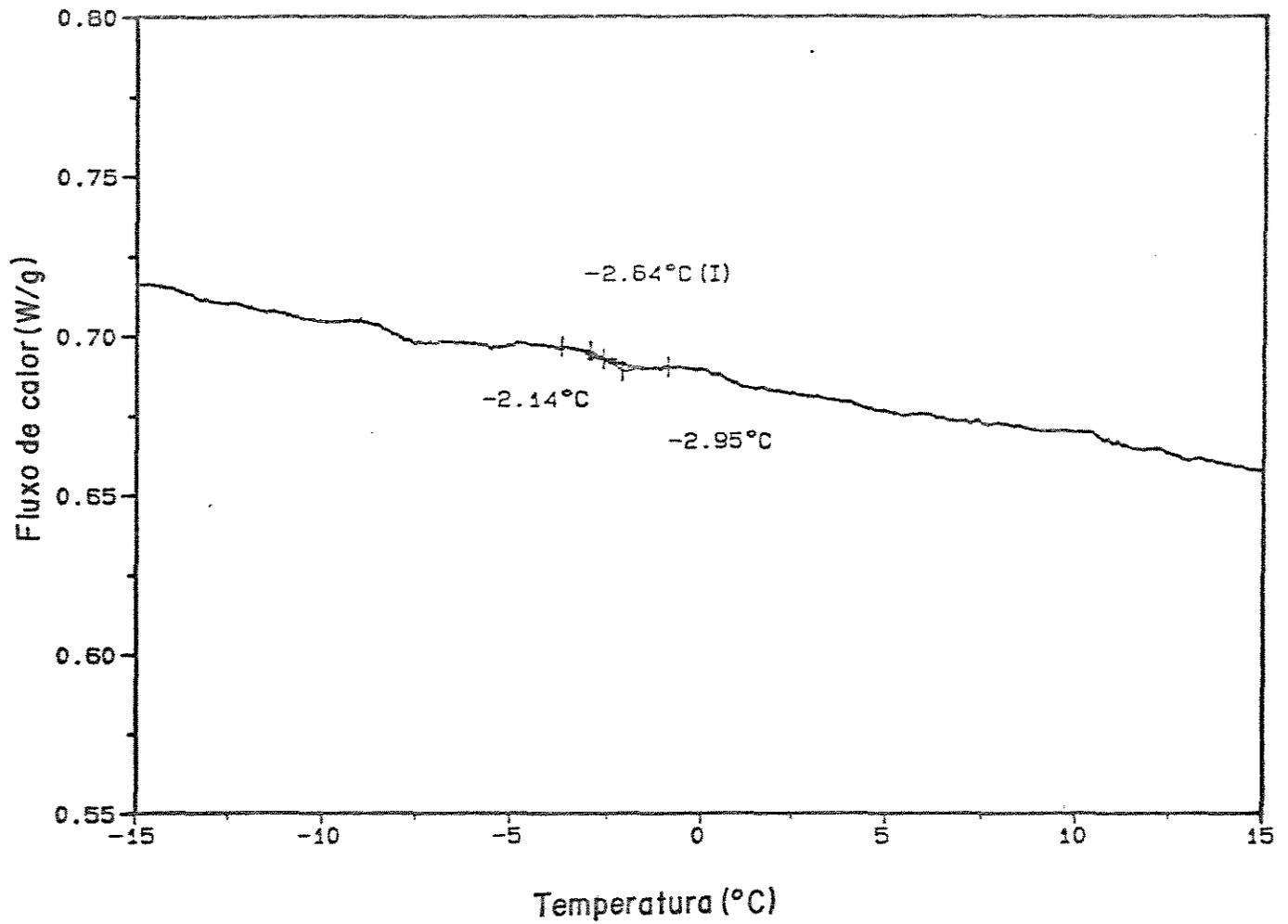


Figura .13: Temperatura de Transição Vítreia (Tg) para o Composto I

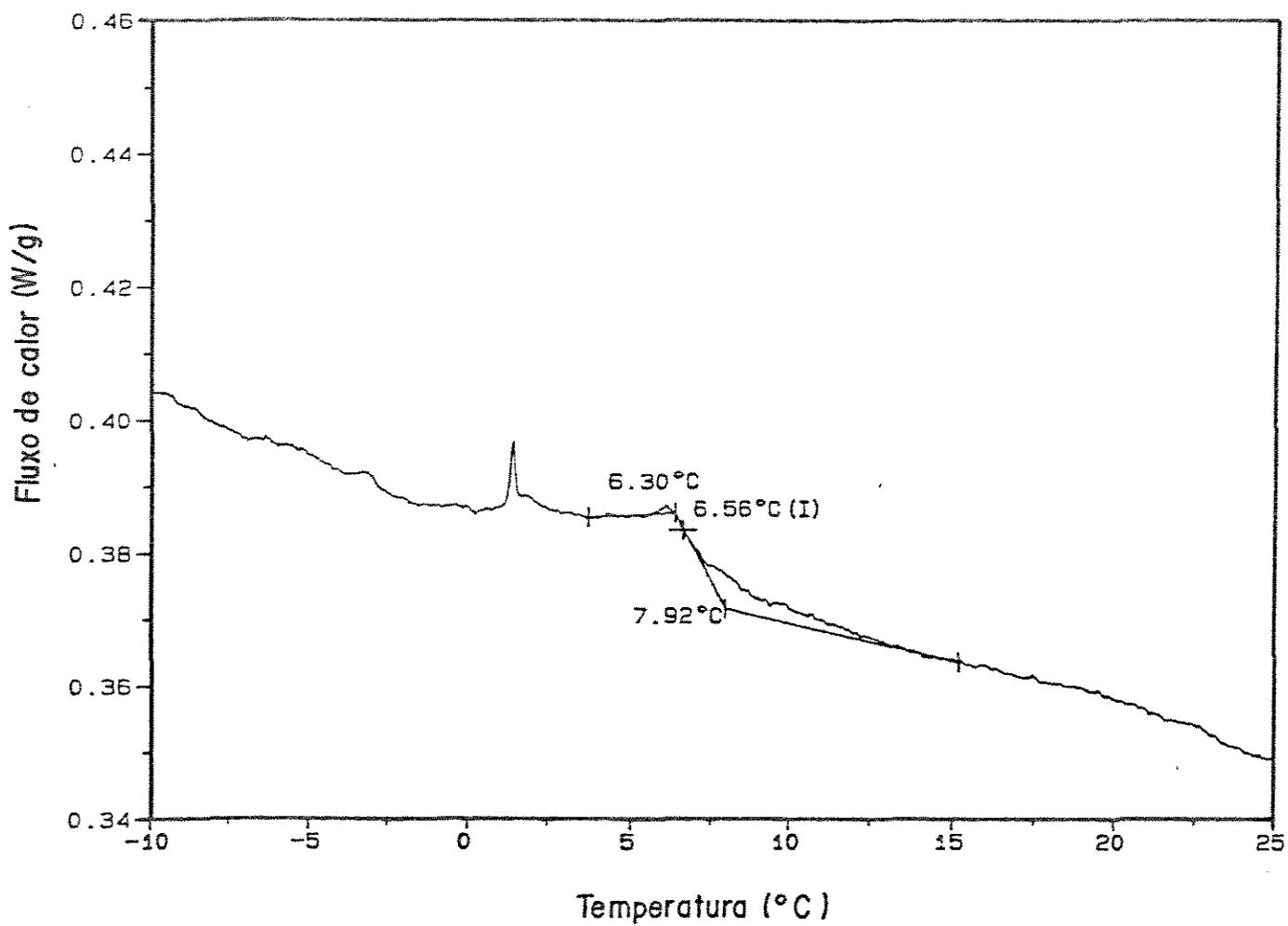


Figura .14: Temperatura de Transição Vítreia (Tg) para o Composto II

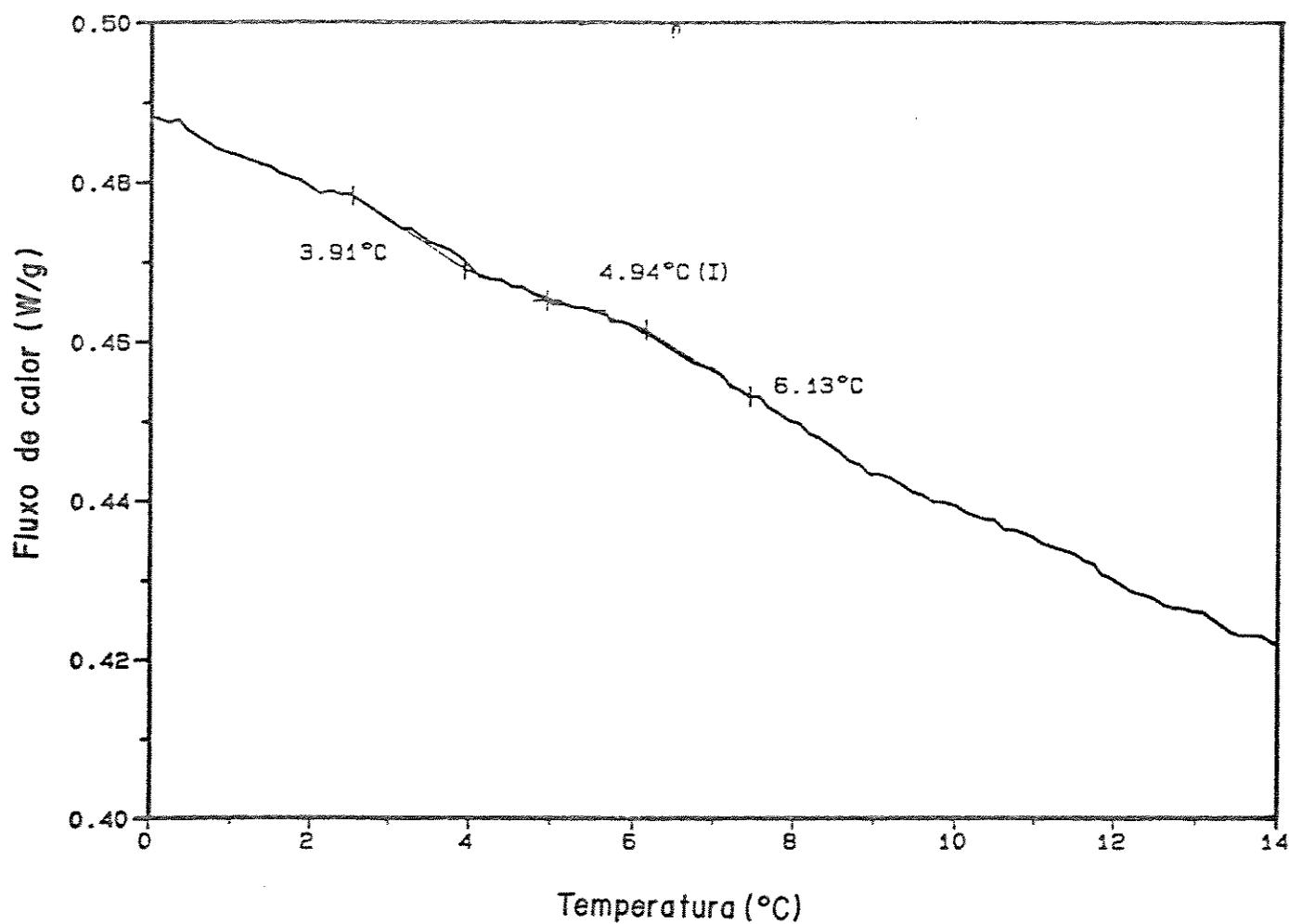


Figura .15: Temperatura de Transição Vítrea (Tg) para o Composto III

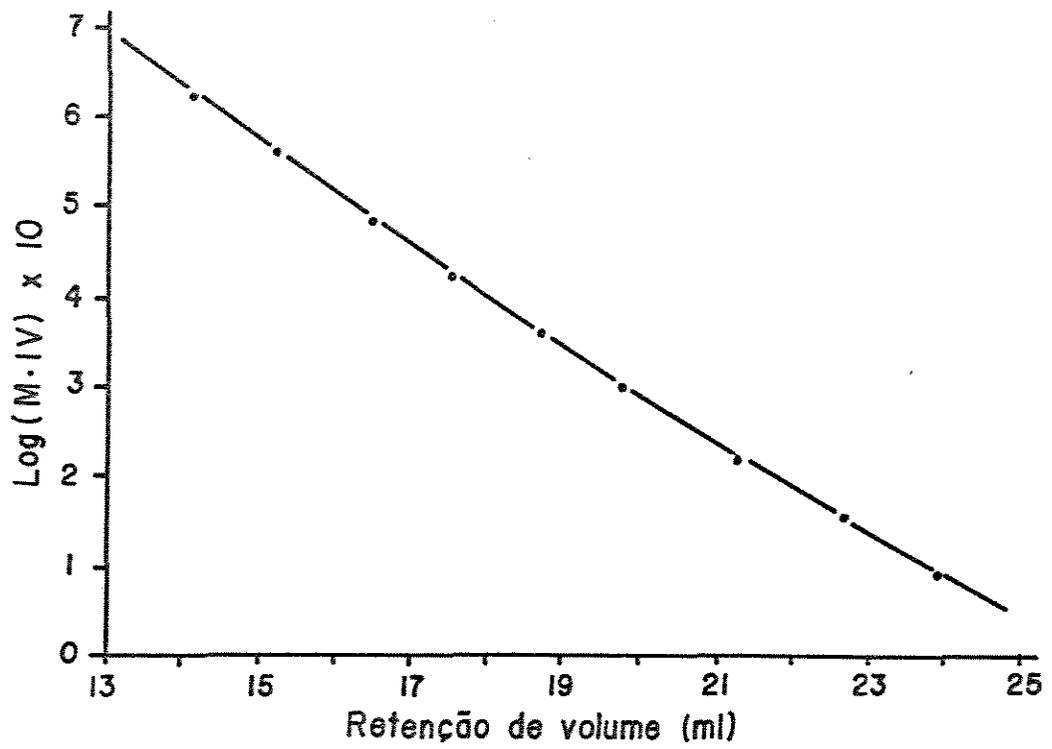


Figura .16: Curva de Calibração Universal

BIBLIOGRAFIA

ANAGNOSTOPOULOS, C.E., and CORAN, A.Y., J. Polym. Sci. 57, 1 (1962).

Annual book of ASTM standards, vol. 08.01, Easton, 1984.

Annual book of ASTM standards, vol. 08.02, Easton, 1987.

BRAUN, D. and SONDERHOF, D.. "Assignment of UV - absorption maxima of degraded PVC". Polymer Bulletin, vol. 14, 39 - 43, 1985.

BENOIT, M., GRUBISIC, F., and REMPP, R.J., Polym. Sci. B. 5, 753 (1967).

BILLMEYER, F.W., Jr., Textbook of Polymer Science. John Wiley & Sons, New York, 1971.

CAIRUTAS, C.M.. Componentes e derivados do sangue para uso terapêutico, Editora Universitária, Recife, 1986.

CARRERA, L.C.M. et alii. "Propriedades mecânicas de polímeros, São Carlos, 1983 (apostila) 22 pp.

DANIELS et alii., J. Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, vol. 12, 2115 - 2122, 1974.

DRUESEDOW, D. & GIBBS, C.F., Nat. Bur. Stand. Circ. 525 (1953), p. 69.

EGOROVA, Z.S. et alii Visokomole, Solden, 1960, 2, 891.

EHRENBERG, K.. o Ensaio de Tração, São Carlos, agosto 1982, 43 pp.

FLORY, P.J.. "Principles of Polymer Chemistry, Cornele University Press, Ithaca, New York, 1953.

GÄCHTER, R. & MÜLLER, H.. *Plastics Additives Handbook*, 2^a ed, Hanser, 193, Munich, 1984.

GONÇALVES, J.F.. "Restrições do DOP agitam o mercado dos plastificantes". *Plástico Moderno*, nº 199, 22 - 27, março 1990.

HAGE Jr, ELIAS. "Compósitos e Blendas Poliméricas". IBM Brasil, Campinas, 1989.

KIRKPATRICK, A.. "Some Relations Between Molecular Structure and Plasticizing Effect". *J. Applied Physics*, vol. 11, 255 - 261, Abril 1940.

LANDFIELD, H.. "The effects of radiation on various materials and the qualification tests required for their use in medical devices". *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 15, 34 - 45, 1980.

LEAVERSUCH, R.. "Volume plastics suppliers upgrade materials for medical applications". *Modern Plastics International*, 36 - 38, março 1988.

MASEFIELD, J. et alii. "Cobalt-60 contract gamma sterilization of medical devices". *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 15, 91 - 97, 1980.

MILLER, A.A. *J. Phys. Chem.*, 1959, 63, 1755.

NASS, L.I.. *Encyclopedia of PVC*. Volume 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1976.

ODIAN, G. *Principles of polymerization*, McGraw Hill Inc., New York, 1970.

WILSKI, H.. "The radiation induced degradation of polymers". *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 29, nº 1, 1 - 14, 1987.

SHAPIRO, J.S. & NOLAN, K.P.J., *Polym. Sci. Polym. Symp.* 55 (1976) p. 201.

SONDHEIMER, F. et alii. *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 83, 1675 - 1681, 1960.

SNYDER, E.L. et alii. "The effect of mode of agitation and type of plastic bag on storage characteristics and in vivo kinetics of platelet concentrates" Transfusion, vol. 26, nº 2, 125 -130, April 1986.

TITOW, W.V.. PVC Technology, 4ª ed., Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 4 - 7, England, 1984.

TURI, A. Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, 1981.

VELASQUEZ, R.R.N. Degradação Térmica do Poli(cloreto de vinila). Tese de Mestrado em Química, UNICAMP, 1988.

ZAHRAN, A.H. et alii. "Radiation effects on poly(vinylchloride) - I Gas evolution and physical properties of rigid PVC films". Radiat. Phys. Chem., vol. 26, nº 1, 25 - 32, 1985.

ZAHRAN, A.H. e EZZ ELDIN, F.M.. "Radiation effects on poly(vinyl chloride). 2. Effect of plasticizers on the behaviour of PVC". Radiat. Phys. Chem., vol. 27, nº 3, 175 - 183, 1986.