



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



DISSERTAÇÃO

AUGUSTO BENCKE GEYER

AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRESERVATIVOS MASCULINOS
DE POLIISOPRENO SINTÉTICO

CAMPINA GRANDE

2014

AUGUSTO BENCKE GEYER

**AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRESERVATIVOS MASCULINOS
DE POLIISOPRENO SINTÉTICO**

Dissertação apresentada à banca examinadora do Programa de Pós Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração: Polímeros, como exigência final para requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes

CAMPINA GRANDE

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

- G397a Geyer, Augusto Bencke.
Avaliação e caracterização de preservativos masculinos de poliisopreno sintético / Augusto Bencke Geyer. – Campina Grande, 2014.
60 f. : color.
- Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.
- "Orientação: Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes".
Referências.
1. Biomateriais. 2. Poliisopreno Sintético. 3. Regulação. 4. Certificação
5. Preservativos. I. Menezes, Romualdo Rodrigues. II. Título.

CDU 620.1(043)

**AVALIAÇÃO MECÂNICA E QUÍMICA DE PRESERVATIVOS MASCULINOS DE
POLIISOPRENO**

AUGUSTO BENCKE GEYER

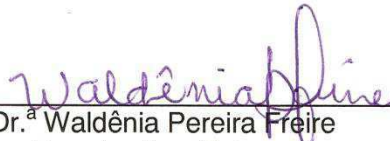
Dissertação Aprovada em 18/12/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



Dr. Romualdo Rodrigues Menezes
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr. Marcus Vinicius Lia Fook
Orientador
PPG-CEMat/UAEM/UFCG



Dr.ª Waldênia Pereira Freire
Examinadora Externa
CCBS/UEPB



Dr. Bartolomeu Jorge da Silva
Examinador Externo
UFCG

Aos meus filhos amados,
motivo pelo qual busco ser
uma pessoa melhor para
servir-lhes de exemplo.
Ao meu grande amor,
Andrea, constante
companheira e conselheira.
Dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Romualdo Rodrigues Menezes pela orientação objetiva.

Ao Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook pela condução do curso de mestrado e estímulo para sua conclusão.

Ao Prof. Dr. Rossemberg Cardoso Barbosa pelas preciosas contribuições para que este trabalho tivesse o conteúdo científico adequado.

Ao Wladymyr Sousa pela grande ajuda com a formatação do texto.

À equipe do Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais – CERTBIO que foi imprescindível para realização da parte experimental do trabalho.

À equipe do Laboratório Falcão Bauer que contribuiu com muita presteza para a realização dos ensaios de certificação.

À ANVISA por proporcionar esta oportunidade de crescimento intelectual e profissional que permitirá contribuições efetivas ao Sistema Nacional de Vigilância Sanitária.

Aos colegas da Gerência Geral de Tecnologia de Produtos para Saúde (GGTPS), pelo companheirismo e por proporcionarem um ambiente de trabalho e estudo saudável.

À minha família que me apoiou e estimulou incondicionalmente.

“Nossa maior fraqueza é a desistência. O caminho mais certo para o sucesso é sempre tentar apenas uma vez mais.”

Thomas Edison

RESUMO

Os preservativos masculinos tem como principais funções prevenir a gravidez e reduzir o risco de contração de doenças sexualmente transmissíveis. Esses produtos tiveram grande evolução nas últimas décadas. Foram desenvolvidos preservativos de diversos modelos, incluindo os texturizados, flavorizados, ultra-finos, ultra-resistentes, e mais recentemente, os preservativos de materiais sintéticos como o poliisopreno sintético direcionados a indivíduos que desenvolvem reações alérgicas ao látex natural. A regulamentação sanitária brasileira atual não prevê a certificação obrigatória dos preservativos obtidos a partir de materiais sintéticos, tal como ocorre com os preservativos de látex natural. Desta forma, nesse trabalho se propõe a realizar a caracterização dos preservativos masculinos de poliisopreno sintético, que é uma das opções hoje disponíveis nos mercados brasileiro e norte-americano, e a avaliação destes produtos frente aos requisitos previstos para os preservativos de látex natural para discussão da extensão do escopo do regulamento nacional. Amostras de duas marcas de preservativos de poliisopreno sintético foram obtidas no Brasil e nos EUA e foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), avaliadas quanto às dimensões, à espessura, à determinação da capacidade volumétrica e à pressão de estouro, à verificação de furos e à integridade da embalagem. Os resultados demonstraram que os produtos tem características mecânicas e físico químicas muito semelhantes, confirmando que os processos de fabricação são comparáveis e fornecem produtos que atendem aos requisitos previstos. Baixos níveis de cristalinidade e características mecânicas foram confirmados, considerando que se trata de polímero amorfo do tipo elastômero. A revisão do regulamento técnico de certificação de preservativos de látex natural poderia incluir em seu escopo os produtos a base de poliisopreno sintético, tendo em vista os resultados obtidos.

Palavras chave: Biomateriais. Poliisopreno Sintético. Regulação. Certificação. Preservativos.

ABSTRACT

Male condoms play a role in preventing pregnancy and reduce the risk of contracting sexually transmitted diseases. These products have had a significant evolution in recent decades. Condoms of different models have been developed, including textured, flavored, ultra-fine, ultra-resistant, and more recently condoms made from synthetic materials such as synthetic polyisoprene intended to be used by individuals who develop allergic reactions to natural latex. The current Brazilian health surveillance regulations do not determine for mandatory certification of condoms made from synthetic materials, as it does to the natural latex condoms. Thus, this paper proposes the characterization of male condoms made of synthetic polyisoprene, which is one of the options currently available in the Brazilian and US markets, and the evaluation of these products compared to the requirements for natural latex condoms, and the discussion of the extension of the national regulation scope. Samples of two brands of synthetic polyisoprene condoms were obtained in Brazil and in the US and were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray spectroscopy (EDX), evaluated in terms of dimensions, thickness, determination of the volumetric capacity and the bursting pressure, and check for holes and package integrity. The results demonstrate that both products have similar mechanical and physicochemical characteristics, confirming that the manufacturing processes are comparable and provide products that meet the requirements. Low levels of crystallinity and mechanical characteristics were confirmed, considering that the samples are made of amorphous polymers, type elastomer. The review of natural latex condoms certification regulation could include in its scope the products made of synthetic polyisoprene base.

Keywords: Biomaterials. Synthetic polyisoprene. Regulation. Certification. Condoms.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química do látex natural.....	22
Figura 2 – Os quatro tipos possíveis de poliisopreno	26
Figura 3 – Fluxograma do processo produtivo do poliisopreno sintético	27
Figura 4 – Representação esquemática do processo de “dipping”	28
Figura 5 – Esquema de mandril graduado para determinação de comprimento de preservativo	32
Figura 6 – Esquema de dispositivo para ensaio de capacidade volumétrica e pressão de estouro	34
Figura 7 – Esquema de dispositivo para ensaio de verificação de orifícios	34
Figura 8 – Difratoograma de Raios X da amostra PS.....	41
Figura 9 – Difratoograma de Raios X da amostra PL.....	41
Figura 10 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face externa da amostra PS em aumentos de 200x e 1000x	43
Figura 11 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face interna da amostra PS em aumentos de 200x e 1000x	43
Figura 12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face externa da amostra PL em aumentos de 200x e 1000x.....	44
Figura 13 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face interna da amostra PL em aumentos de 200x e 1000x.....	44
Figura 14 – Análise química por EDS da face externa da amostra PS.....	45
Figura 15 – Análise química por EDS da face interna da amostra PS.....	46
Figura 16 – Análise química por EDS da face externa da amostra PL	46
Figura 17 – Análise química por EDS da face interna da amostra PL	46
Figura 18 – Espectro de FTIR para a face externa da amostra PS	47
Figura 19 – Espectro de FTIR para a face interna da amostra PS	48
Figura 20 – Espectro de FTIR para a face externa da amostra PL.....	48
Figura 21 – Espectro de FTIR para a face interna da amostra PL.....	49
Figura 22 – Ensaio mecânico de amostra de preservativo PS	52
Figura 23 – Ensaio mecânico de amostra de preservativo PL.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Microestruturas de borracha 1,4-cis-poliisopreno (%).....	27
Tabela 2 – Ensaio de verificação dimensional, espessura, verificação de orifícios e integridade da embalagem	38
Tabela 3 – Ensaio de capacidade volumétrica e pressão de estouro	40
Tabela 4 – Principais regiões de absorção no espectro de FTIR para poliisopreno sintético	51
Tabela 5 – Resultados do ensaio de tração das amostras de preservativo PS 52	
Tabela 6 – Resultados do ensaio de tração das amostras de preservativo PL.53	

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIDS – Acquired Immunodeficiency Syndrome (Síndrome da Imunodeficiência Adquirida)

AMFAR – American Foundation for Aids Research

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

ASTM – American Society for Testing and Materials

CERTBIO – Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste

DRX – Difração de Raios X

DST – Doença Sexualmente Transmissível

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X

FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

HIV – Vírus Imunodeficiência Humana

INCQS – Instituto Nacional de Controle de Qualidade em Saúde

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial

ISO – International Standard Organization

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NOTIVISA – Sistema de Notificações em Vigilância Sanitária

OMS – Organização Mundial da Saúde

PL – Preservativo de poliisopreno sintético disponível no mercado norte-americano

PS – Preservativo de poliisopreno sintético disponível no mercado brasileiro

RDC – Resolução da Diretoria Colegiada

SBAC – Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1	BIOMATERIAIS.....	18
3.2	PRESERVATIVOS MASCULINOS.....	18
3.3	LÁTEX	21
3.4	LÁTEX COMO ALÉRGENO	23
3.5	MERCADO DE PRESERVATIVOS MASCULINOS.....	24
3.6	POLIISOPRENO SINTÉTICO	25
3.7	PRESERVATIVO DE POLIISOPRENO SINTÉTICO	28
3.8	REGULAMENTAÇÃO DE PRESERVATIVOS NO BRASIL.....	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	MATERIAIS.....	31
3.2	MÉTODOS.....	31
3.3	ENSAIOS DE CONFORMIDADE PREVISTOS NA RDC Nº 62/2008.....	32
3.3.1	Dimensões	32
3.3.2	Espessura	33
3.3.3	Determinação da capacidade volumétrica e pressão de estouro ..	33
3.3.4	Verificação de orifícios	34
3.3.5	Verificação da integridade da embalagem	35
3.4	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	35
3.4.1	Difração de Raios X (DRX)	35
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	35
3.4.3	Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	36
3.4.4	Ensaio Mecânicos	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

4.1	ENSAIOS DE CONFORMIDADE PREVISTOS NA RDC Nº 62/2008.....	38
4.2	ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	40
4.2.1	Difração de Raios X (DRX)	41
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	42
4.2.3	Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	47
4.2.4	Ensaio Mecânicos	51
5	CONCLUSÕES	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Preservativos masculinos são produtos amplamente utilizados como mecanismos de proteção contra doenças sexualmente transmissíveis e de controle de natalidade.

Esses produtos tem sua fabricação em diversos países, porém o leste asiático concentra a maior parte das plantas fabris desses produtos que utilizam na maior parte dos casos o látex natural como matéria prima.

Mais recentemente, diversos fabricantes passaram a disponibilizar produtos no mercado com diversas variantes, que podem incluir lubrificantes especiais, formatos, texturas e em alguns casos a utilização de materiais anti-alérgicos como o poliuretano e o poliisopreno sintético.

O poliisopreno sintético em função de sua isenção de proteínas vegetais, como as existentes no látex natural, e de suas características mecânicas e físico-químicas se apresenta como boa alternativa de biomaterial na fabricação de preservativos masculinos direcionados a indivíduos que desenvolvem processos alérgicos ao látex.

O incremento do número de usuários de preservativos masculinos ao longo dos anos e a sua importância como instrumento de proteção da saúde pública fizeram com que governos de diversos países passassem a tomar ações de regulação sanitária para garantir requisitos de qualidade mínimos para esses produtos.

Dentre os produtos sujeitos à regulação pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) encontram-se os materiais de uso em saúde, que se enquadram no grupo denominado Produtos Médicos, definidos pela RDC nº 185, de 2001, como: *equipamento, aparelho, material, artigo ou sistema de uso ou aplicação médica, odontológica ou laboratorial, destinado à prevenção, diagnóstico, tratamento, reabilitação ou anticoncepção e que não utiliza meio farmacológico, imunológico ou metabólico para realizar sua principal função em seres humanos, podendo, entretanto ser auxiliado em suas funções por tais meios* (BRASIL, 2001).

O processo de registro de preservativos masculinos de látex natural junto à ANVISA para disponibilização ao mercado, conforme a RDC nº 185, de 2001, determina que o produto seja certificado pelo Sistema Brasileiro de Avaliação da Conformidade (SBAC). A RDC nº 62, de 2008, é o regulamento técnico específico que estabelece os requisitos mínimos a que devem atender tais preservativos e a realização de ensaios em laboratório acreditado (BRASIL, 2011).

Uma vez que os preservativos de poliisopreno sintético têm sido disponibilizados ao mercado, faz-se necessária a adequação e atualização do regulamento sanitário para que esses produtos sejam também avaliados pelo SBAC e tenham as mesmas garantias regulatórias oferecidas a outros produtos para saúde.

Este trabalho pretende avaliar as características mecânicas, morfológicas e físico-químicas de preservativos de poliisopreno sintético coletados no mercado e discutir os resultados aos ensaios e limites estabelecidos na RDC nº 62, de 2008, para os preservativos de látex natural e aos ensaios e limites estabelecidos pela norma ISO 23409:2011 – *Male condoms – Requirements and test methods for condoms made from synthetic materials*.

Portanto é importante para se garantir que produtos que vem se tornando populares no mercado brasileiro sejam submetidos ao mesmo processo de certificação a que são submetidos os produtos de látex natural.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a conformidade de preservativos masculinos de poliisopreno sintético disponíveis no mercado brasileiro e norte-americano frente às normas técnicas nacionais e internacionais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter amostras de preservativos masculinos de poliisopreno sintético disponíveis nos mercados brasileiro e norte-americano;
- Submeter as amostras coletadas a ensaios mecânicos previstos nas normas técnicas aplicáveis de acordo com as metodologias específicas;
- Realizar a caracterização morfológica e físico-química das amostras coletadas;
- Verificar a conformidade dos preservativos de poliisopreno sintético frente aos ensaios da RDC nº 62, de 2008;
- Comparar resultados obtidos entre os preservativos disponibilizados em cada mercado;
- Verificar se os parâmetros de certificação utilizados para os preservativos de látex natural são aplicáveis aos preservativos de poliisopreno sintético;
- Discutir a necessidade de extensão do escopo da RDC nº 62, de 2008, que determina a certificação de preservativos de látex natural.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOMATERIAIS

Biomateriais são compostos desenvolvidos com o propósito de interagir com a interface de sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função no corpo humano, produzido ou modificado artificialmente (HENCH, 1998).

Os biomateriais devem apresentar biocompatibilidade, que pode ser definida como a capacidade do material ter uma resposta apropriada numa aplicação específica, com o mínimo de reações alérgicas, inflamatórias ou tóxicas, quando em contato com os tecidos vivos ou fluidos orgânicos. A biocompatibilidade compreende as interações dos tecidos humanos e fluidos. As interações podem ser do meio fisiológico sobre o material ou ação do material no corpo, sendo difícil separar estas duas interações. Um biomaterial deve ser biocompatível numa aplicação específica, assim, as especificações da biocompatibilidade devem incluir as condições de utilização e avaliação (SILVA e DELPECH, 2010).

São ainda características desejáveis de um biomaterial, além da biocompatibilidade, a previsibilidade, aplicação clínica e ausência de riscos ou sequelas, bem como boa aceitação do paciente ou usuário (HERCULANO, 2009).

3.2 PRESERVATIVOS MASCULINOS

A primeira menção escrita sobre o uso de preservativos masculinos aconteceu no século XVI, com autoria do anatomista italiano Gabriel Fallopius, que recomendava o uso de um saquinho feito de linho, amarrado ao pênis com um laço (considerado muito incômodo), provavelmente para evitar o contágio de DSTs. O termo “Condom”, utilizado na língua inglesa e na língua espanhola, foi inventado em 1671, pelo Dr. Condom, que teria prescrito o uso de um protetor à base de tripa de animais para o Rei Carlos II, a fim de evitar o nascimento de filhos ilegítimos. Os preservativos produzidos à base de

membranas de intestinos de animais, comercializados na Europa desde os finais do século XVII, eram caros, pouco confortáveis e de produção limitada (SIMÕES, 2011).

O desenvolvimento do processo de vulcanização, no século XIX, viabilizou a produção de preservativos de borracha natural. No entanto, estes preservativos tinham baixo nível de qualidade, apresentavam orifícios e outros defeitos de fabricação, frequentemente rompendo durante o ato sexual e/ou deteriorando-se rapidamente (BÓ, 2007).

Desenvolvidos em 1880 como mecanismo de controle de natalidade os preservativos de látex tornaram-se populares em meados da década de 30. A partir da década de 60 os preservativos passaram a ser menos utilizados frente ao surgimento das pílulas anticoncepcionais. Na década de 80 os preservativos voltaram a ser muito utilizados como instrumento de prevenção de DST (NETO et al., 2009).

A matéria-prima principal da fabricação de preservativos de maior uso é o látex do 1,4-*cis*-poliisopreno, que pode ser encontrado na natureza em mais de 2500 espécies de árvores, sendo a *Hevea brasiliensis* a única com significado comercial (BÓ, 2007).

O preservativo constitui uma barreira à passagem do esperma para a vagina durante o coito. A maioria dos preservativos é feito de látex e quando usado corretamente, para além de ajudar a prevenir a gravidez, é um método que diminui o risco de contrair DST. O preservativo fabricado com látex de borracha natural apresenta uma série de vantagens específicas quanto ao desenho e à matéria-prima. Se usado corretamente e de forma consistente e consciente, provê boa contraceção e previne as DST sem efeitos colaterais; é disponibilizado em embalagem pequena, podendo ser discretamente carregado e armazenado, tem baixo custo e é de fácil uso estando disponível para o consumo há mais de meio século, já amplamente conhecido e bem aceito (BÓ, 2007).

Diversos estudos sobre a permeabilidade da membrana de látex de borracha natural demonstraram a efetividade deste material como barreira dos fluidos genitais e seus constituintes. Através da Microscopia Eletrônica de

Varredura verificou-se que filmes de látex não apresentam porosidade (KISH et al., 1984) e que vírus de diversos tamanhos não passam através da membrana de preservativos intactos, mesmo quando o artefato é alongado e estressado. Em workshop realizado nos EUA, em 2000, pela *American Foundation For Aids Research* – AMFAR, sobre as evidências científicas da efetividade do preservativo e a prevenção das DST, foi concluído que, quando os preservativos masculinos são usados de forma consistente e correta, a redução do risco da infecção pelo HIV é de 80-95% (SIMÕES, 2011).

Muitos são os modelos de preservativos disponíveis no mercado. Alguns desses produtos foram desenvolvidos para usuários que apresentam processos alérgicos às proteínas presentes no látex natural. Entre os materiais utilizados na fabricação de produtos direcionados a esse público estão o poliuretano e o poliisopreno sintético (SCHIAFFINO, 2010).

A fabricação de preservativos de látex é um processo bem estabelecido e realizado por empresas fabricantes desses produtos em diversos países. Existem guias específicos e normas técnicas que preveem suas características dimensionais e requisitos de resistência (FESTIN, 2013).

A maioria dos fabricantes de preservativos está localizada na Ásia, próximos ao suprimento da matéria-prima – o látex de borracha natural. As maiores indústrias de exportação estão localizadas na Índia, Japão, Tailândia e Malásia. Outros fabricantes estão baseados predominantemente nos EUA, Europa e América do Sul.

Nos últimos anos, ocorreu uma transferência da capacidade produtiva em direção aos países em desenvolvimento, sobretudo da Ásia e da América Central, em busca do barateamento dos custos de produção, principalmente em relação aos custos de mão-de-obra. Fábricas no Reino Unido, Itália e Austrália foram fechadas, ao mesmo tempo em que novas unidades foram implantadas na Ásia. No âmbito da União Européia, a produção de preservativos se concentra na Espanha e na Alemanha, apesar do custo da mão-de-obra ser alto (GEROFI, 2000).

No Brasil, a RDC nº 62, de 2008, é o regulamento específico para a avaliação da qualidade de preservativos de látex natural e deve ser aplicado a todos os lotes de produtos distribuídos no país (BRASIL, 2008).

Apesar de existirem requisitos bastante claros no marco regulatório brasileiro para os preservativos de látex natural que hoje dominam o mercado, praticamente não há regulamentação específica para preservativos sintéticos que vem se tornando populares.

A norma ISO 23409:2011 – *Male condoms – Requirements and test methods for condoms made from synthetic materials* é um regulamento que deve ser estudado para ser aplicado ao mercado brasileiro de preservativos trazendo maior garantia na avaliação da segurança e eficácia desses produtos por parte do Sistema Nacional de Vigilância Sanitária.

3.3 LÁTEX

Látices de borracha natural ocorrem em cerca de 200 espécies de plantas, sendo que a *Hevea brasiliensis* fornece aproximadamente 99% da produção mundial de borracha natural. O látex encontra-se em minúsculos vasos no córtex interno da casca da árvore o qual fica abaixo do córtex externo, de forma que o látex é achado nas partículas de borracha citoplasmáticas. Genericamente, o látex é uma dispersão coloidal constituída de substâncias não-borracha e partículas de borracha dispersas em uma fase aquosa denominada soro (RIPPEL, 2005).

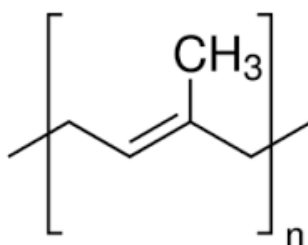
O nome químico oficial do látex de borracha natural é 1,4-*cis*-poliisopreno. De forma que prefixo “*cis*” significa que todas as ramificações estão voltadas para o mesmo lado. Essa conformação não é obtida artificialmente. O máximo que se consegue é a borracha sintética com um alto teor de unidades 1,4-*cis* (KRATON, 2014).

A síntese dessa borracha é feita com catalisadores Ziegler-Natta em hexano a 50°C. A classificação da borracha natural como polímero é de elastômero. Essa classe tem características bem marcantes, como alta

deformação e a capacidade de retornar a sua forma após a deformação (KRATON, 2014).

A estrutura química do poliisopreno é representada na Figura 1. O látex natural ocorre como 1,4-*cis*-poliisopreno.

Figura 1 – Estrutura química do látex natural



Fonte: Kraton (2014)

A seringueira *H. brasiliensis* é a maior fonte de borracha natural e matéria prima de múltipla utilização na indústria. Sendo a principal fonte mundial de borracha natural produzida no mundo (GONÇALVES et al., 2001). Atualmente, o Brasil é responsável por aproximadamente 1,45 % da produção mundial de borracha natural. Essa quantidade não é suficiente para o consumo interno, sendo necessário importar cerca de 60 % da borracha consumida no país (IRSG, 2004).

O látex possui propriedades indutoras de neovascularização e regeneração tecidual, e formação de matriz extracelular, comprovada em várias espécies e em diferentes estudos do organismo. É um cicatrizante, uma defesa natural da planta (ZIMMERMANN et al., 2007). É de origem natural, possui um ótimo balanço de propriedades mecânicas, apresenta baixo custo, sem risco de transmissão de patógenos e de grande aplicabilidade clínico-social (FRADE et al., 2004). Entre as propriedades da borracha natural, destacam-se a boa resistência mecânica, baixa resistência ao calor, além de boas propriedades elétricas (CALLISTER, 2000). Utilizando métodos de fabricação diferentes, o látex pode ser usado em uma grande variedade de materiais.

Vários produtos obtidos do látex são utilizados como biomateriais, dentre estes se tem curativos adesivos, cateteres, sondas, luvas de

procedimentos e/ou cirúrgicas, luvas de limpeza, bicos de mamadeira, bolsas para água quente, medidores de pressão arterial, preservativos, diafragmas e outros (CANUTO et al., 2007). No entanto, por se tratar de um produto natural, a presença de determinados tipos de proteínas na sua composição, bem como alguns ingredientes usados na produção vêm ultimamente causando reações alérgicas em seus consumidores.

3.4 LÁTEX COMO ALÉRGENO

A borracha natural de látex é um produto que está muito presente no dia-a-dia dos serviços de saúde. Os primeiros relatos de reações alérgicas induzidas pelo látex são de 1933, mas com o estabelecimento das medidas de proteção universal e prevenção de doenças, o uso de látex em diversos produtos médicos fez aumentar o número de relatos rapidamente (CDC, 1988).

Existem 3 tipos de manifestações clínicas características da alergia ao látex: dermatite de contato irritativa, dermatite alérgica e reação anafilática.

A dermatite de contato irritativa é um caso muito comum, que ocorre, por exemplo, na exposição a luvas e preservativos de látex.

A dermatite alérgica é originada pela presença de determinados ingredientes químicos utilizados nos processos de produção, principalmente os agentes utilizados no processo de vulcanização tais como carbamatos, tiazóis e tiuréias.

O terceiro e mais severo tipo de alergia é a reação anafilática. A pessoa é sensibilizada pelas proteínas existentes no látex natural (antígenos) e o sistema de defesa do corpo humano produz anticorpos (anticorpos IgE). Esta reação antígenos/anticorpos causa a reação alérgica. Sintomas podem ocorrer de minutos a algumas horas após o contato com o produto (SPINARDI, 2001).

Os sintomas desenvolvem com intensidade e gravidade variadas, manifestando-se desde eritemas, coceira, tosse, rouquidão, dispnéia, sibilância, conjuntivite, edema de via aérea, broncoespasmo até choque com colapso circulatório e parada cardíaca (ALLARCON et al., 2003).

Após os anos 80, os casos reportados de alergia ao látex tiveram um aumento significativo, sendo o uso de preservativos um dos principais responsáveis por este aumento. Neste sentido, foram desenvolvidos preservativos sem látex em sua composição (GASPAR e FARIA, 2012).

Pesquisas recentes tem levantado preocupações sobre a sensibilização e reações alérgicas aos preservativos de látex devido não somente às proteínas naturais do látex, mas também aos reagentes químicos adicionados às formulações e aos espermicidas adicionados ao lubrificantes nas fábricas (GILMORE, 1998).

Muitas das proteínas encontradas no látex natural são removidas pelos fabricantes de preservativos por meio de um processo de lavagem denominado “*leaching*”, que é a imersão dos preservativos em uma série de banhos que contém geralmente água quente ou uma solução cáustica quente (GILMORE, 1998).

3.5 MERCADO DE PRESERVATIVOS MASCULINOS

As políticas públicas do governo brasileiro no âmbito da saúde vêm desde a metade da década de 1980 levantando preocupações significativas com o aparecimento e combate ao vírus da imunodeficiência humana (HIV) e às doenças sexualmente transmissíveis (DST). O preservativo masculino de borracha natural é reconhecido como peça central da política governamental de prevenção à AIDS (*Acquired Immune Deficiency Syndrome*) e outras DST (SIMÕES, 2011).

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), quando usado de maneira correta e consistente, o preservativo dá boa proteção anticoncepcional e reduz, efetivamente, os riscos de propagação das diversas DST, sendo o único meio mecânico de proteção contra a transmissão sexual do HIV (BRASIL, 2002).

Os preservativos masculinos são amplamente utilizados no Brasil e no mundo como principal instrumento de prevenção de DST e controle de natalidade (CARRENO e COSTA, 2006).

Com a popularização dos preservativos masculinos o mercado passou a desenvolver produtos inovadores que atendam a requisitos diferenciados como preservativos lubrificados, texturizados, aromatizados, com gel espermicida, com substância retardante de ejaculação, de tamanhos diversos e outros (BALSYS et al., 2003).

Os preservativos masculinos eram produzidos somente a partir do látex natural. O surgimento de muitos usuários que desenvolvem processos alérgicos fez com o que o mercado buscasse alternativas, como o poliuretano e o poliisopreno sintético (ÁLVAREZ et al., 2003).

Mais recentemente foram colocados no mercado preservativos direcionados a indivíduos alérgicos ao látex natural ou que desejam obter maior sensibilidade na relação sexual utilizando o preservativo. Alguns desses produtos são fabricados a partir da borracha de isopreno, ou poliisopreno, um polímero sintético cuja característica técnica depende da percentagem de ocorrência de ligações 1,4-*cis*, sendo tanto mais parecida com a borracha natural quanto mais ligações *cis* contém (KRATON, 2014).

3.6 POLIISOPRENO SINTÉTICO

O poliisopreno sintético foi projetado para ser similar à borracha natural em estrutura e propriedades, porém tem maiores consistência, taxa de cura e pureza. Adicionalmente é considerado superior para processos produtivos de mistura, extrusão, moldagem e calandragem (VANDERBILT, 1990).

Os dispositivos médicos produzidos por imersão de 1,4-*cis*-poliisopreno sintético, que é livre de proteínas e livre de enxofre, têm propriedades que os tornam adequados como substitutos para os dispositivos feitos de borracha natural, sem qualquer uma das reações alérgicas ou outros problemas de saúde associados com a borracha natural (MCGLOTHLIN & SCHMID, 2001).

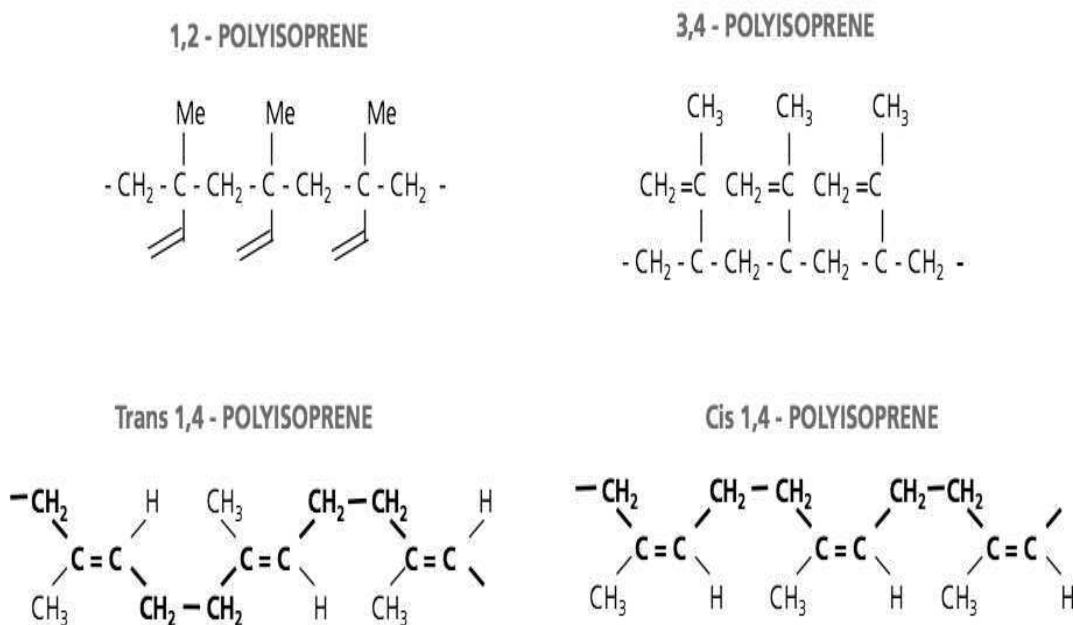
O poliisopreno sintético apresenta estrutura similar a sua contrapartida que ocorre naturalmente a partir da *Hevea brasiliensis*. O material oferece bons valores de tração (resiliência) e os produtos moldados por imersão com alto

grau de reticulação podem ser obtidos sem a utilização de enxofre (LUCAS et al., 2003).

Muitas estruturas químicas (microestruturas) são possíveis de serem obtidas e diferentes sistemas de catalizadores resultam em microestruturas específicas com diferentes propriedades físicas. A polimerização do monômero de isopreno pode ocorrer nos modos 1,2-, 3,4-, ou 1,4- para resultar nas estruturas da Figura 2 (VANDERBILT, 1990).

Quanto maior a proporção de ligações do tipo 1,4-*cis* mais semelhante a borracha natural será o material obtido.

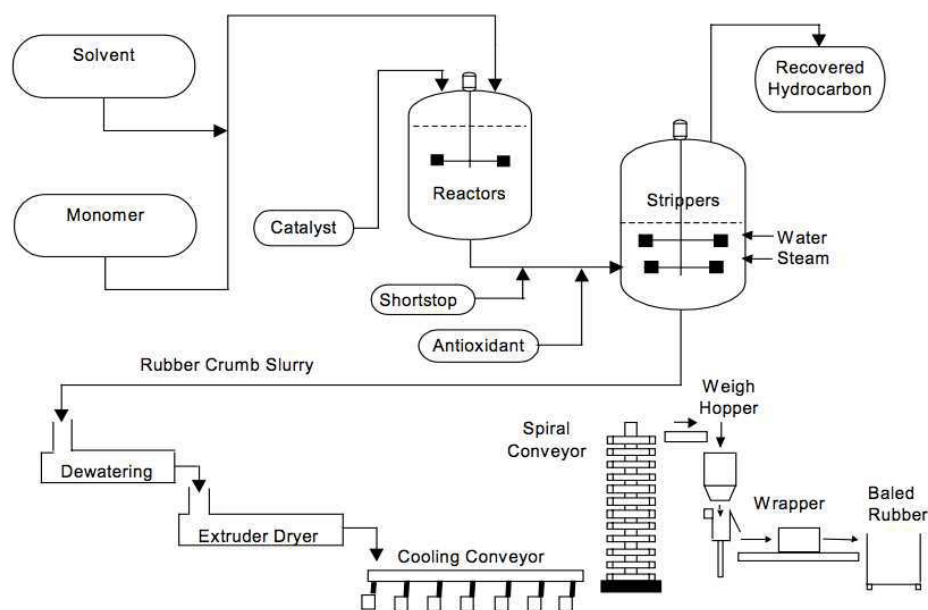
Figura 2 – Os quatro tipos possíveis de poliisopreno



Fonte: Kraton (2014)

A Figura 3 apresenta o fluxograma simplificado do processo produtivo para a polimerização do isopreno.

Figura 3 – Fluxograma do processo produtivo do poliisopreno sintético



Fonte: Vanderbilt (1990)

Alguns processos produtivos utilizando diferentes catalizadores (como alquil lítio [Li-IR] e titânio-alumínio [Ti-IR]) obtêm níveis muito altos de pureza de poliisopreno e com concentrações de até 98,5% de 1,4-*cis*-poliisopreno, conforme se verifica na Tabela 1. O mais comumente utilizado é o processo Ziegler-Natta, que faz uso de titânio-alumínio como catalizador.

Tabela 1 – Microestruturas de borracha 1,4-*cis*-poliisopreno (%)

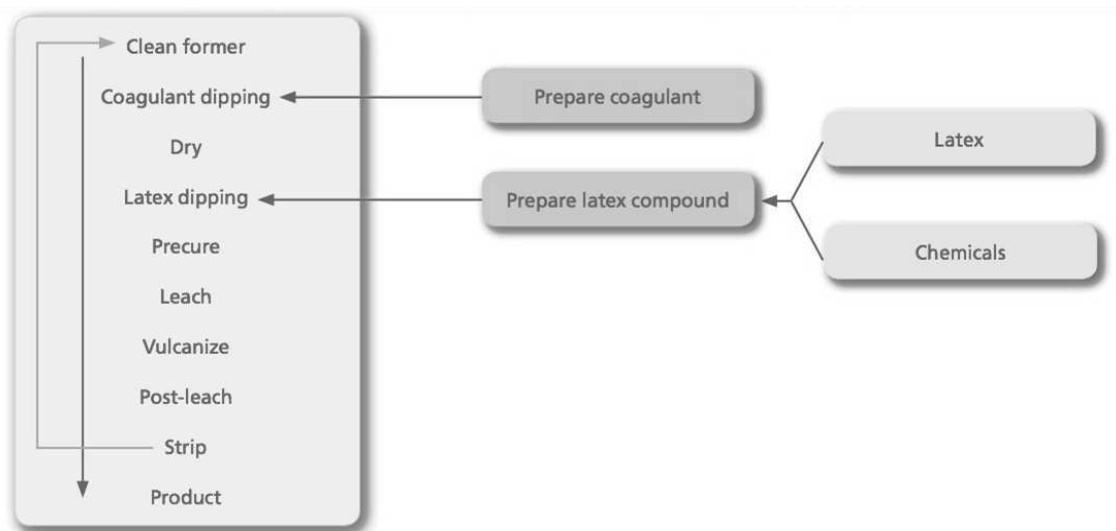
Microestrutura	Natural (NR)	Ti-IR	Li-IR
Cis-1,4	100	98,5	90,0
Trans-1,4	0	1,0	5,0
3,4	0	0,5	5,0
Pureza (conteúdo de borracha)	94	> 99,0	> 99,0

Fonte: Vanderbilt (1990)

A Figura 4 apresenta a sequência de passos envolvidos no processo de “*dipping*” utilizado na fabricação de diversos produtos a base de látex, que

inclui a imersão das formas (ou moldes) em uma solução coagulante, secagem, a imersão das formas na solução de látex, que deve passar por um processo de cura, remoção de impurezas, e vulcanização do látex para posterior retirada das formas por escovas giratórias, jatos de ar ou água.

Figura 4 – Representação esquemática do processo de “dipping”



Fonte: Kraton (2014)

Os preservativos de poliisopreno sintético são sujeitos a registro como dispositivos médicos no Brasil, conforme as exigências da Resolução RDC nº 185, de 2001, mas não são passíveis de certificação no âmbito do SBAC. Essa certificação ocorre apenas para os preservativos de látex, seguindo o disposto na Resolução RDC nº 62, de 2008.

3.7 PRESERVATIVO DE POLIISOPRENO SINTÉTICO

Desde o desenvolvimento dos primeiros preservativos masculinos no século XIX, se utilizava exclusivamente aqueles produzidos a partir do látex de borracha natural. Na década de 90, foram desenvolvidos os preservativos que não tem o látex natural como principal matéria-prima. Materiais sintéticos como o poliisopreno ou o poliuretano passaram a ser alternativas nos processos produtivos. Esses preservativos foram desenvolvidos como uma alternativa

para os indivíduos que possuem alergia ou que não se adaptam à utilização do produto de látex natural (GALLO et al., 2006; GILMORE, 1998).

Os preservativos de borracha sintética são preparados a partir de 1,4-*cis*-poliisopreno por imersão sem a utilização de componentes que contêm enxofre. Os dispositivos têm características de tração surpreendentemente favoráveis. Além disso, a ausência de proteínas presentes na borracha natural e de compostos de enxofre que são normalmente utilizados na vulcanização de borracha natural torna os dispositivos úteis sem causar ao usuário reações alérgicas dos tipos I ou IV, que normalmente surgem do contato com borracha natural (LUCAS et al., 2003).

Eventos adversos relacionados aos preservativos de poliisopreno podem ser encontrados nos bancos de dados de agências reguladoras de produtos para saúde, tal como ocorre no *Food and Drug Administration* (FDA), dos Estados Unidos, onde se verificou 22 eventos adversos nos últimos 5 anos relacionados a ruptura do produto ou à ocorrência de irritação da pele (FDA, 2014).

No Sistema de Notificações em Vigilância Sanitária (Notivisa) mantido pela Anvisa foram identificados desde 2007, 513 queixas técnicas e 35 eventos adversos relacionados a preservativos em geral. Os preservativos fabricados na planta fabril responsável por aqueles disponíveis no mercado brasileiro e discutidos neste trabalho, tiveram 6 queixas técnicas entre 2009 e 2014, sendo que apenas uma queixa técnica trata especificamente do preservativo de poliisopreno sintético alvo das análises aqui apresentadas.

3.8 REGULAMENTAÇÃO DE PRESERVATIVOS NO BRASIL

A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) foi instituída em 1999 com o intuito de proteger a saúde da população, por intermédio do controle sanitário da produção e da comercialização de produtos e serviços submetidos à vigilância sanitária, inclusive dos ambientes, dos processos, dos insumos e das tecnologias a eles relacionadas, bem como o controle de portos, aeroportos e de fronteiras (BRASIL, 1999).

Sendo assim, compete à Anvisa, dentre outras atribuições, o controle sanitário da produção e da comercialização de produtos submetidos à vigilância sanitária (BRASIL, 1999).

Um dos pilares do controle sanitário no país é o registro de produtos. De acordo com a Lei 6.360, de 23 de setembro de 1976, que dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os Medicamentos, as Drogas, os Insumos Farmacêuticos e Correlatos, Cosméticos, Saneantes e Outros Produtos, e dá outras Providências, nenhum dos produtos de que trata esta Lei, inclusive os importados, poderá ser industrializado, exposto à venda ou entregue ao consumo antes de registrado no Ministério da Saúde (BRASIL, 1976).

A qualidade dos preservativos masculinos de látex de borracha natural tem sido discutida no Brasil desde 1987, quando foram incluídos na categoria de produtos farmacêuticos, ficando, portanto, sob jurisdição da ANVISA. Um completo controle da qualidade dos preservativos requer o monitoramento dos processos, desde a produção, embalagem e transporte até o armazenamento, além do tempo e das condições nas quais os preservativos ficariam estocados, tanto nos depósitos dos fabricantes quanto dos distribuidores (SIMÕES, 2011).

Os preservativos masculinos estão enquadrados como produtos médicos e para serem industrializados, expostos à venda ou entregues ao consumo, devem ser registrados de acordo com a RDC nº 185, de 2001.

Desde 2008, os preservativos de látex devem ser certificados pelo Inmetro de acordo com a Resolução RDC nº 62, de 2008 que estabelece os requisitos mínimos que devem obedecer os preservativos masculinos de látex de borracha natural. Esta certificação compulsória é exigida somente para os preservativos de látex, uma vez que não existem requisitos mínimos estabelecidos para os demais preservativos masculinos, como os de poliisopreno sintético.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Preservativos de poliisopreno sintético de uma marca disponível no Brasil e de uma marca disponível nos EUA. Os dois produtos são fabricados por diferentes plantas do mesmo grupo empresarial localizadas na Tailândia (produtos direcionados ao mercado brasileiro) e na Índia (produtos destinados ao mercado norte-americano), identificados como:

- Preservativo PS – disponível no mercado brasileiro
- Preservativo PL – disponível no mercado norte-americano

3.2 MÉTODOS

A metodologia de execução deste estudo envolveu a realização dos ensaios para certificação de preservativos masculinos de acordo com a Resolução da Anvisa RDC nº 62, de 2008, nas amostras adquiridas. Foi verificada a conformidade dos preservativos de poliisopreno sintético frente aos requisitos do regulamento citado, bem como a aplicabilidade dos requisitos mínimos estabelecidos para preservativos de látex natural. Foram realizados ensaios para caracterização e comparação das propriedades físico-químicas e mecânicas das amostras de preservativos por Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e ensaios mecânicos de resistência à tração.

Os ensaios de conformidade com a RDC nº 62, de 2008, foram realizados no Laboratório Falcão Bauer Ltda, de São Paulo. Os demais ensaios de caracterização e ensaios mecânicos foram realizados pelo Laboratório de Avaliação e Caracterização de Biomateriais do Nordeste – CERTBIO da Universidade Federal de Campina Grande – UFCG.

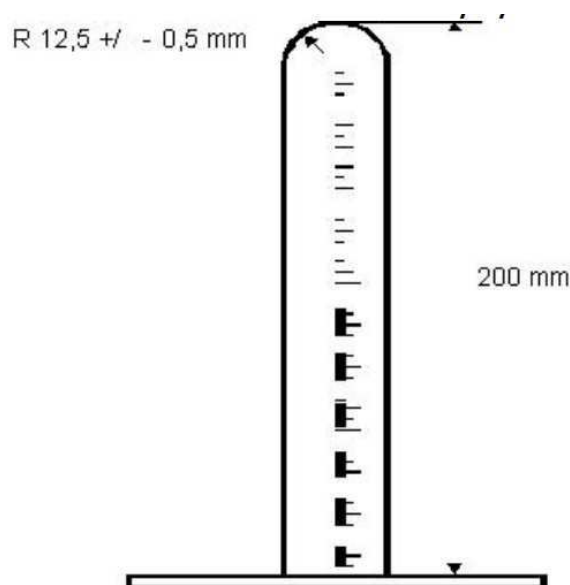
3.3 ENSAIOS DE CONFORMIDADE PREVISTOS NA RDC Nº 62/2008

3.3.1 Dimensões

A avaliação dimensional dos preservativos foi realizada em 5 amostras de cada modelo de forma que foram obtidas as medidas de comprimento e largura dos preservativos desenrolados sobre mandril graduado, conforme Figura 5, desconsiderando-se o reservatório.

De acordo com a RDC nº 62, de 2008, o preservativo deve atender ao comprimento mínimo de 160 mm e sua largura nominal deve ser igual à especificada na embalagem com tolerância de ± 2 mm.

Figura 5 – Esquema de mandril graduado para determinação de comprimento de preservativo



Fonte: RDC nº 62, de 2008

3.3.2 Espessura

Os preservativos amostrados foram avaliados quanto a espessura do filme em pontos determinados por meio de um relógio comparador graduado em 0,001 mm.

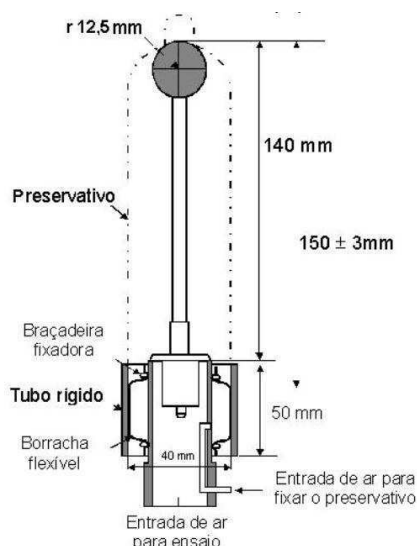
Conforme estabelecido pela RDC nº 62, de 2008, o preservativo não pode ter espessura inferior a 0,03 mm.

3.3.3 Determinação da capacidade volumétrica e pressão de estouro

Os preservativos amostrados foram insuflados a uma vazão constante, tendo sido registrado o volume e a pressão no momento do estouro por meio de um manômetro e medidor de volume adequados, de acordo com a Figura 6. O teste foi repetido com amostras envelhecidas por temperatura de $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ em 168 ± 2 horas. Os resultados foram comparados com os limites estabelecidos pela RDC nº 62, de 2008.

A pressão de estouro não deve ser inferior a 1 kPa. A capacidade volumétrica deve ser de até $16,0\text{ dm}^3$, para preservativos com largura menor do que 50,0 mm; ou $18,0\text{ dm}^3$, para preservativos com a largura maior do que ou igual a 50,0 mm e menor que 56,0 mm; ou $22,0\text{ dm}^3$, para preservativos com a largura maior do que ou igual a 56,0 mm, arredondado ao $0,5\text{ dm}^3$ mais próximo.

Figura 6 – Esquema de dispositivo para ensaio de capacidade volumétrica e pressão de estouro



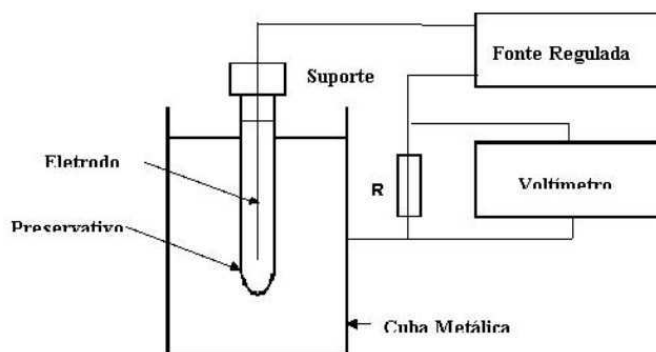
Fonte: RDC nº 62, de 2008

3.3.4 Verificação de orifícios

Os preservativos amostrados foram testados eletricamente para detecção de furos. Um preservativo que não apresenta furos age como um isolante e não permite a passagem de corrente no circuito elétrico. O equipamento utilizado é representado esquematicamente na Figura 7.

Conforme a RDC nº 62, de 2008, quando ensaiado o preservativo não pode apresentar orifícios.

Figura 7 – Esquema de dispositivo para ensaio de verificação de orifícios



Fonte: RDC nº 62, de 2008

3.3.5 Verificação da integridade da embalagem

As amostras acondicionadas em sua embalagem primária foram submetidas a uma pressão inferior à pressão atmosférica, para determinar a ocorrência de vazamentos na embalagem. Quando ensaiado conforme a RDC nº 62, de 2008, a embalagem não pode apresentar falhas.

3.4 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

A difratometria de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva, muito útil, eficiente e amplamente explorada na elucidação estrutural de vários materiais cristalinos e semi-cristalinos. Para analisar os cristais são utilizados feixes de raios X, com comprimentos de onda bem definidos, e, da ordem dos espaçamentos interatômicos, onde os átomos na amostra funcionam como obstáculos para a radiação (STROPA, 2013).

A caracterização por Difração de Raios X teve o objetivo de identificar as fases cristalinas presentes nas amostras (matéria prima), através de análises que foram conduzidas a temperatura ambiente em aparelho da marca Shimadzu modelo 7000, utilizando-se de radiação $K\alpha$ do cobre (1,5418 Å), tensão de 40 kV e corrente 30 mA em um intervalo de 2θ numa varredura entre 5,0 e 60,0 graus a uma velocidade de 2°/min.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica capaz de reproduzir imagens com uma ampliação de até 300.000 vezes. Os materiais são analisados através da irradiação por um fino feixe de elétrons que interage com a superfície da amostra e origina uma série de radiações, fornecendo,

dessa forma, informação morfológica e topográfica sobre superfícies de sólidos, necessária para se entender o comportamento de superfícies.

As amostras foram diretamente depositadas sobre um porta-amostra de alumínio que foram delicadamente colocados uma fita adesiva dupla face de carbono fixadas no porta amostra. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), Phenom TM Pro X.

As análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X foram realizadas em um detector instalado na câmara de vácuo do MEV que mede a energia associada aos elétrons da amostra, como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível determinar quais elementos químicos estão presentes na amostra. Foram obtidas imagens com aumentos de 200 e 1000 vezes. Para o EDS foram utilizadas imagens de 1000 vezes.

3.4.3 Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O objetivo da espectroscopia de absorção na região do infravermelho é a determinação dos grupos funcionais de um dado material. Cada grupo absorve em frequência característica de radiação na região do infravermelho. Assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência, o espectrograma de infravermelho, permite caracterizar os grupos funcionais de um padrão ou de uma material desconhecido.

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um espectrômetro modelo 400 FT-IR/FT-NIR da marca Perkin Elmer, entre 4000 e 650 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 20 varreduras. Esta técnica será utilizada para observar as bandas características dos materiais avaliados. A presença de bandas vibracionais, localizadas na região de um número de onda, indica o tipo de grupo funcional presente na estrutura de uma molécula.

3.4.4 Ensaios Mecânicos

As propriedades mecânicas das amostras de preservativo foram avaliadas mediante o Aparelho Universal de Testes de Materiais Instron (Série 3366). As amostras foram submetidas a ensaios de tração, visando avaliar o comportamento mecânico das mesmas.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ENSAIOS DE CONFORMIDADE PREVISTOS NA RDC Nº 62/2008

Foram ensaiadas 5 amostras de cada uma das 2 marcas de preservativos de acordo com a RDC nº 62, de 2008. Os resultados médios dos ensaios dimensionais, de verificação de orifícios e de integridade de embalagem estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Ensaio de verificação dimensional, espessura, verificação de orifícios e integridade da embalagem

ENSAIO	PS	PL	LIMITES (RDC nº 62/2008)
Dimensional Comprimento	188,4 mm	185,4 mm	≥ 160,0 mm
Dimensional Largura	52,8 mm	53,0 mm	declarada ± 2 mm
Espessura de filme	0,080 mm	0,078 mm	≥ 0,03 mm
Verificação de orifícios	Sem furos	Sem furos	Sem furos
Integridade de embalagem	As embalagens primárias não apresentaram vazamentos	As embalagens primárias não apresentaram vazamentos	Sem vazamentos

Fonte: Própria

Os resultados dos ensaios dimensionais foram considerados adequados para as duas marcas de preservativos. Em termos de comprimentos ambos excederam o limite mínimo de 160 mm, em relação à largura ficaram dentro da tolerância de ± 2 mm, considerando que a largura declarada nos dois casos é de 53 mm. Os resultados apresentados são médias dos valores obtidos em cada amostra.

O ensaio de espessura de filme demonstrou que as duas marcas apresentam resultados dentro dos limites previstos em regulamento. Alguns preservativos elaborados a partir de materiais sintéticos e direcionados para usuários que pretendem maior sensibilidade apresentam espessuras bastante inferiores, porém nunca podem ser inferiores a 0,03 mm.

Quando todas as outras propriedades são iguais, preservativos mais finos tendem a apresentar uma vida útil mais curta do que aqueles de maior

espessura, já que a oxidação está relacionada com a razão entre a área de contato e o volume do preservativo (KESTELMAN, 2000).

O teste de verificação de orifícios demonstrou que nenhuma das amostras ensaiadas continham qualquer furo, de forma que atendem ao requisito do regulamento. Durante um processo de certificação de lote

A verificação de orifícios é o teste de maior rigor na avaliação da qualidade de preservativos. O teste pode ser feito através de dois métodos: elétrico e visual. No elétrico, enche-se o preservativo suspenso com uma solução aquosa eletrolítica de hidróxido de sódio, e a passagem de corrente elétrica indica a existência de furos.

No método visual, enche-se o preservativo suspenso com água. Em ambos os métodos, sempre que se detecta um vazamento é feito um rolamento no preservativo, a fim de identificar o furo e a sua distância da bainha. Orifícios detectados a uma distância de 25 mm da bainha não são contados como não conformidades.

A inexistência de grandes variações entre as medidas dos ensaios dimensionais demonstra robustez dos processos produtivos dos fabricantes.

O ensaio de integridade de embalagem primária avalia a vedação da embalagem do preservativo. Caso não exista defeito, a embalagem permanece entumecida durante o procedimento de teste. A OMS recomenda que as embalagens primárias sejam quadradas para evitar a distorção do preservativo e hermeticamente seladas e opacas para proteger o produto do contato com oxigênio, ozônio, umidade e luz visível e ultravioleta, que são fatores de degradação do polímero (BÓ, 2007).

Os resultados médios dos ensaios de capacidade volumétrica e de pressão de estouro estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Ensaio de capacidade volumétrica e pressão de estouro

ENSAIO	PS	PL	LIMITES (RDC nº 62/2008)
Capacidade volumétrica sem envelhecimento	47,2 dm ³	51,5 dm ³	≥ 22,0 dm ³ (quando largura ≥ 50,0 mm e ≤ 56,0 mm)
Pressão de estouro sem envelhecimento	1,86 kPa	1,59 kPa	> 1 kPa
Capacidade volumétrica após envelhecimento	51,0 dm ³	57,9 dm ³	≥ 18,0 dm ³ (quando largura ≥ 50,0 mm e ≤ 56,0 mm)
Pressão de estouro após envelhecimento	1,75 kPa	1,47 kPa	> 1 kPa

Fonte: Própria

A insuflação é utilizada como indicador da resistência do produto, e é sensível a falhas localizadas no filme de poliisopreno. Neste teste o preservativo é inflado como um balão a partir dos 150 mm de comprimento estirando por inteiro o filme de látex até seu rompimento. Os resultados encontrados para os testes de capacidade volumétrica e pressão de estouro, antes e após envelhecimento demonstram que as duas marcas de preservativos atendem aos requisitos normativos com uma margem de segurança bastante grande.

A análise dos resultados permite afirmar que as amostras das duas marcas de preservativos estão em conformidade com os requisitos da RDC nº 62, de 2008.

Apesar de todos os ensaios terem mostrado conformidade, faz-se necessária sempre a realização da avaliação dos resultados em conjunto uma vez que são complementares para a determinação da qualidade do produto.

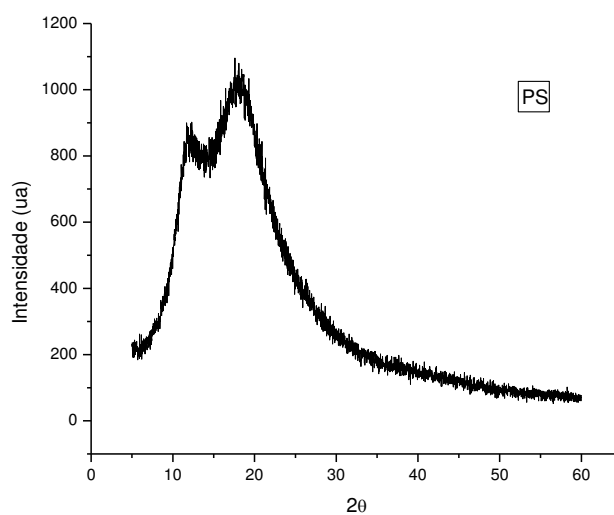
4.2 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Os ensaios de caracterização propiciaram uma avaliação mais profunda das características físico-químicas e morfológicas das amostras de preservativo analisadas.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

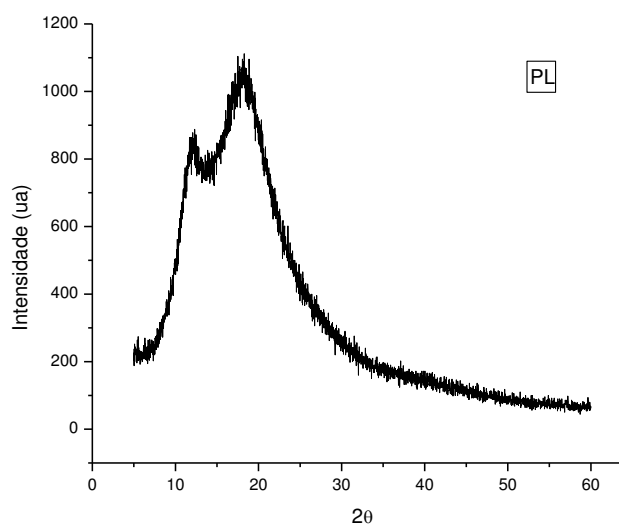
Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras de preservativos PS e PL são apresentados nas Figuras 8 e 9.

Figura 8 – Difratograma de Raios X da amostra PS



Fonte: Própria

Figura 9 – Difratograma de Raios X da amostra PL



Fonte: Própria

A análise dos difratogramas permite determinar que os materiais presentes nos dois produtos são praticamente idênticos quanto ao grau de cristalinidade, e portanto, devem apresentar propriedades mecânicas muito semelhantes, conforme observa FUZARI (2008).

Como esperado e discutido por Kowalski (2006) e Manoel (2011), a existência de um pico largo de espalhamento em $2\theta=18^\circ$ é característico do poliisopreno, e indica que os materiais apresentam baixo grau de cristalinidade.

A grande quantidade de unidades *cis* no poliisopreno utilizado na fabricação dos produtos determina tratar-se de um polímero amorfo.

A ocorrência de um pico em $2\theta=11^\circ$, parcialmente sobreposto ao pico em $2\theta=18^\circ$, corroborando com o estudo de Kuo (1999), pode ser atribuído à grande quantidade de lubrificante a base de óleo de silicone presente nos preservativos de poliisopreno sintético.

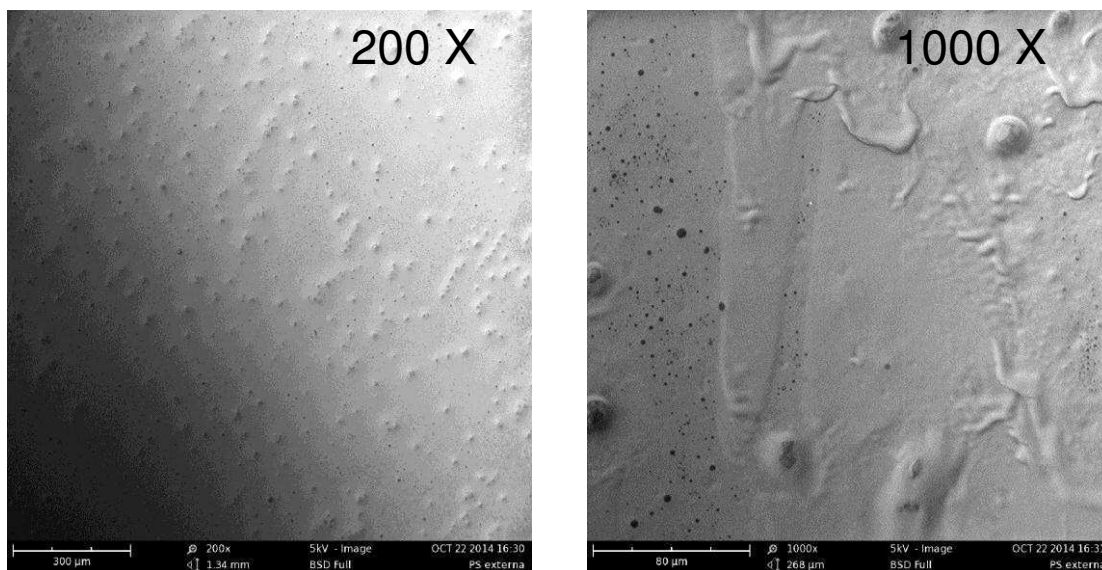
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

As imagens obtidas para a Microscopia Eletrônica de Varredura dos preservativos de poliisopreno sintético são apresentadas nas Figuras 10 a 13. Foram realizadas análises em aumentos de 200 e 1000 vezes nas superfícies interna e externa.

O ensaio teve a finalidade de observar a morfologia de superfície das amostras de preservativos e efetuar sua comparação.

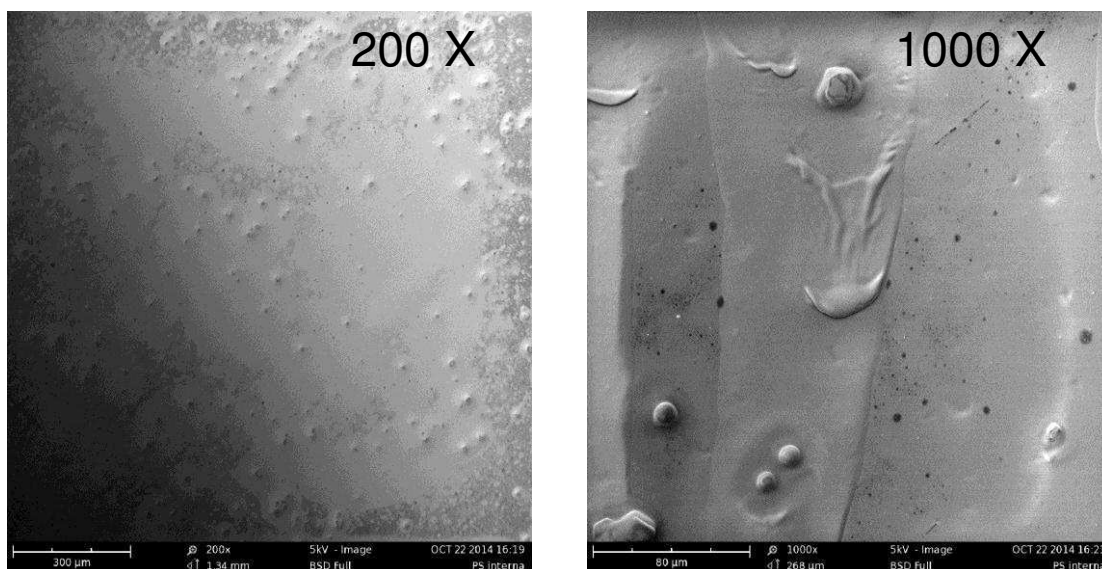
Nas figuras com aumentos de 200 vezes é possível observar a existência de uniformidade na distribuição dos pontos que caracterizam o material de forma que a inexistência de espaços com maior ou menor concentração destes pontos poderia representar áreas com maior susceptibilidade a ruptura afetando as características mecânicas do produto (DALL'ANTONIA, 2009).

Figura 10 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face externa da amostra PS em aumentos de 200x e 1000x



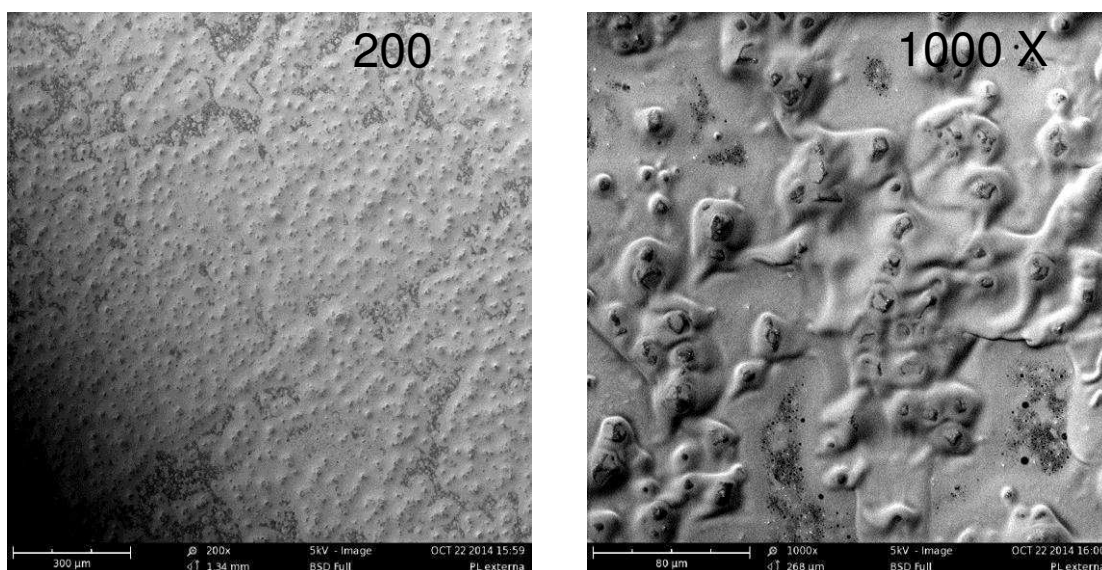
Fonte: Própria

Figura 11 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face interna da amostra PS em aumentos de 200x e 1000x



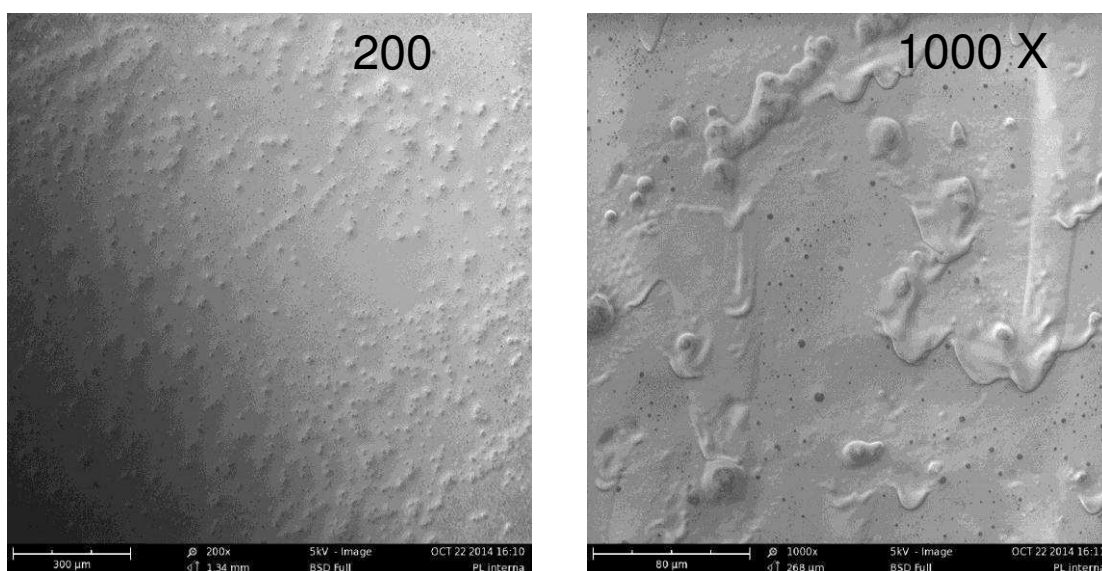
Fonte: Própria

Figura 12 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face externa da amostra PL em aumentos de 200x e 1000x



Fonte: Própria

Figura 13 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para a face interna da amostra PL em aumentos de 200x e 1000x



Fonte: Própria

A semelhança estrutural entre os dois produtos é evidente por meio da análise das micrografias.

Comparando-se as imagens das faces externas dos dois produtos (Figuras 10 e 12) é possível perceber uma maior concentração de pontos no

preservativo PL em relação ao PS, porém a uniformidade da superfície parece ser mantida. Levando-se em consideração os resultados dos ensaios mecânicos realizados, esta maior concentração não parece afetar a resistência do produto.

Quando comparadas as imagens das faces externas com as das faces internas dos preservativos (Figura 10 versus Figura 11 e Figura 12 versus Figura 13) ocorre a impressão de que os pontos estão situados nas faces externas dos preservativos de forma que poderiam ser resultado do contato do material com o meio externo durante o processo produtivo, considerando que a face interna teve contato direto com a superfície lisa do molde.

O aspecto de escorrimento evidenciado nas imagens com aumentos de 1000 vezes são características dos dois produtos e são resultado da movimentação dos moldes durante e após o processo produtivo de “*dipping*”, que é o estágio em que os moldes são imersos sob rotação nas soluções de látex ou de poliisopreno sintético.

Os espectros de EDS realizados nas amostras de preservativos estão apresentados nas Figuras 14 a 17.

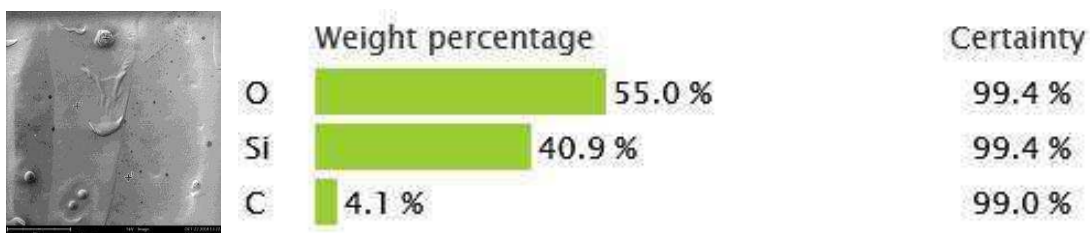
A análise das concentrações de elementos obtidas por meio do EDS aponta para todas as amostras a ocorrência de grandes concentrações de Silício e Oxigênio, que estão presentes na formulação do óleo de silicone, utilizado como lubrificante nos dois produtos analisados, conforme especificado nas embalagens dos produtos.

Figura 14 – Análise química por EDS da face externa da amostra PS



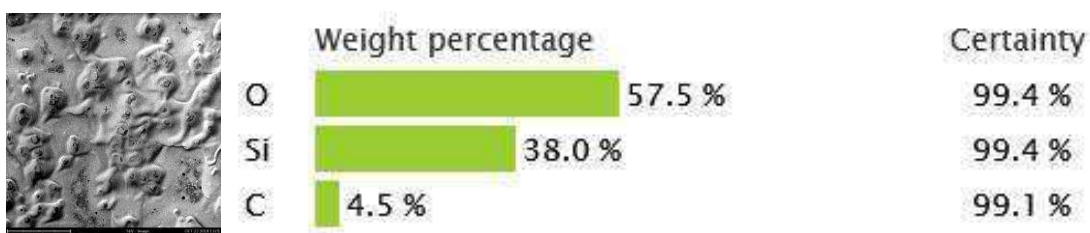
Fonte: Própria

Figura 15 – Análise química por EDS da face interna da amostra PS



Fonte: Própria

Figura 16 – Análise química por EDS da face externa da amostra PL



Fonte: Própria

Figura 17 – Análise química por EDS da face interna da amostra PL



Fonte: Própria

Na metodologia EDS o feixe de elétrons incide sobre a superfície do material, excitando os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes, de forma que mudam de níveis energéticos. A energia obtida é emitida em comprimento de onda do espectro dos raios X, que é captada pelo sensor. A superfície dos preservativos é toda recoberta pelo lubrificante que é, portanto, o material mais exposto durante o processo de EDS.

Se comparados aos preservativos de látex natural os preservativos de poliisopreno sintético apresentam maior quantidade de lubrificante distribuídos em toda sua superfície.

De forma geral, os resultados de EDS permitem concluir que os dois produtos avaliados fazem uso do mesmo tipo de lubrificante demonstrando a homogeneidade do processo produtivo e das matérias-primas utilizadas nas duas plantas fabricantes.

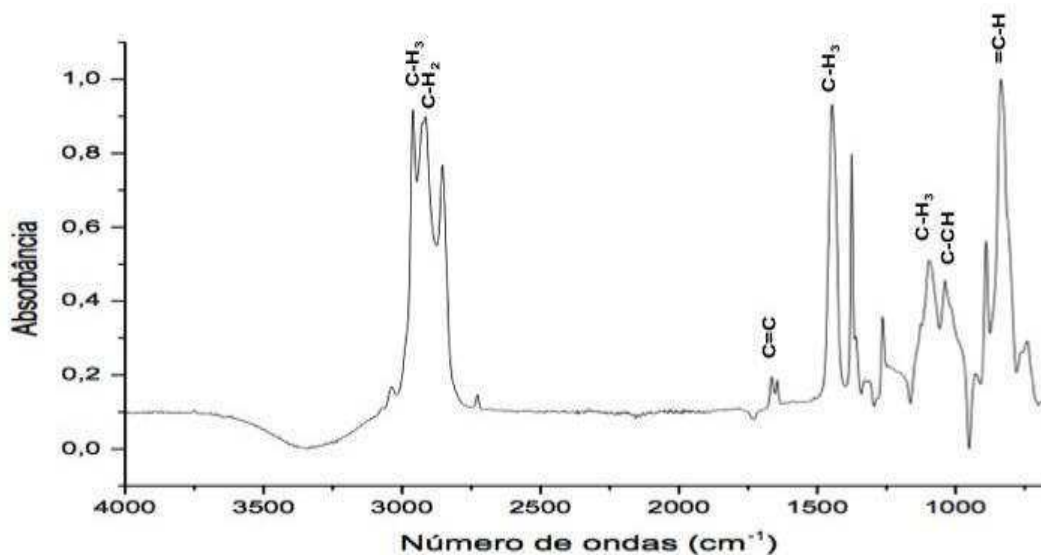
4.2.3 Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Nas Figuras 18, a 21 observam-se os espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier obtidos a partir das duas amostras de preservativos. Foram realizadas análises tanto nas faces externas como internas do produto a fim de se buscar identificar possíveis contaminantes depositados resultantes dos processos produtivos ou de deterioração.

As amostras dos preservativos tiveram seus grupos funcionais confirmados através dos espectros obtidos por FTIR, pela identificação das bandas de absorção características.

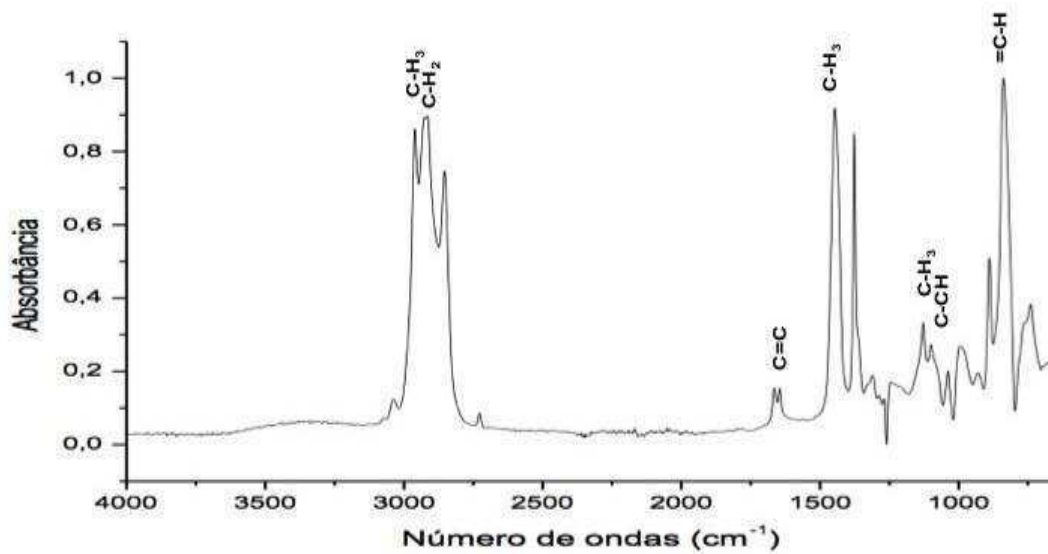
As regiões de bandas características do 1,4-*cis*-poliisopreno foram identificadas nos espectros e estão relacionadas com o número de onda e modo vibracional correspondentes na Tabela 4.

Figura 18 – Espectro de FTIR para a face externa da amostra PS



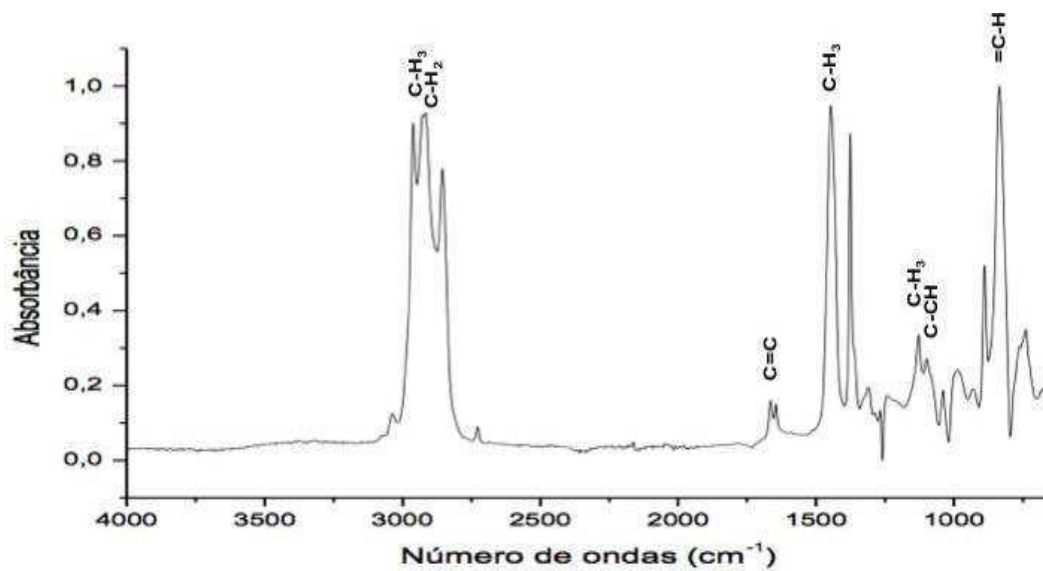
Fonte: Própria

Figura 19 – Espectro de FTIR para a face interna da amostra PS



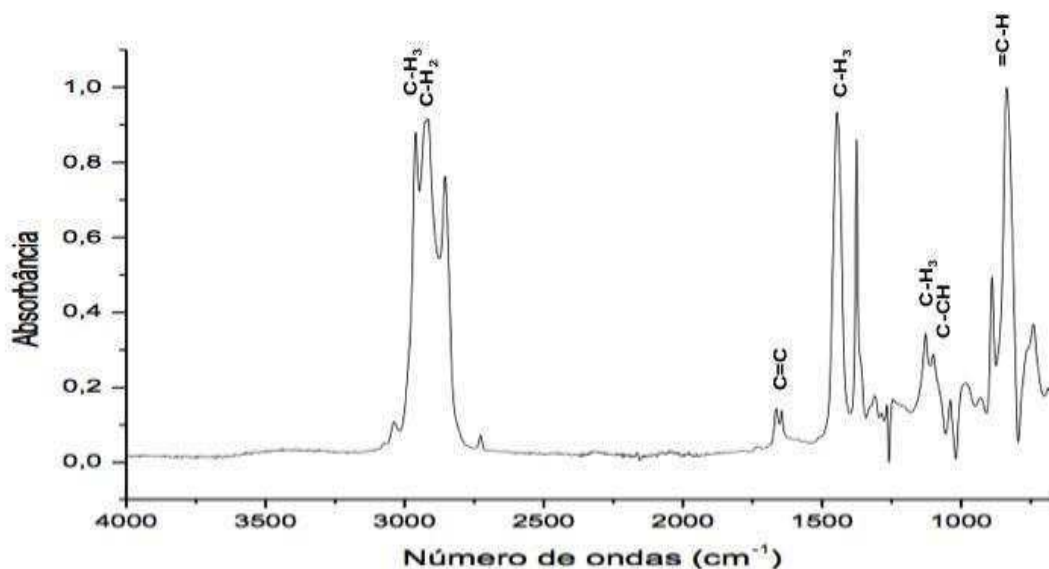
Fonte: Própria

Figura 20 – Espectro de FTIR para a face externa da amostra PL



Fonte: Própria

Figura 21 – Espectro de FTIR para a face interna da amostra PL



Fonte: Própria

Os espectros de FTIR são usados para determinar os elementos químicos de um produto. Para os preservativos o FTIR pode dar uma indicação de impurezas, do estado de oxidação, e da composição. Estes testes podem, por exemplo, ser usados para avaliação da extensão de oxidação de preservativos estocados por longos períodos de tempo. É uma metodologia rápida e relativamente barata (CARTER & FINGER, 1998).

Os espectros de FTIR obtidos para os preservativos PS e PL apresentam todas as absorções características do 1,4-*cis*-poliisopreno, sendo as mais significativas em 2960 cm⁻¹, que é atribuída à deformação axial assimétrica do grupo metila; 2923 cm⁻¹, em razão de deformação axial assimétrica do grupo metilênico; e em 2855 cm⁻¹ formada pela deformação axial simétrica do grupo metila e axial assimétrica do grupo metilênico. Esses três últimos apresentam certa sobreposição.

O pico em 1663 cm⁻¹ sinaliza a deformação axial da ligação dupla, enquanto os grandes picos isolados em 1448 cm⁻¹ e 1375 cm⁻¹, evidenciam as deformações angulares assimétrica e simétrica do grupo metila, respectivamente.

Destaca-se os picos evidenciados em 1150 cm⁻¹ e 1140 cm⁻¹, característicos de deformação axial de ligação C-C de cadeia principal em

unidade 1,4-*trans* e 1,4-*cis*. A ocorrência do pico de 1150 cm^{-1} é esperada devido ao processo produtivo do poliisopreno sintético que resulta em pequena quantidade de 1,4-*trans*-poliisopreno.

Outros dois picos característicos do material ocorrem em 1087 cm^{-1} para a deformação axial da ligação C-CH e em 835 cm^{-1} para a deformação angular fora do plano da ligação C-H olefínica ($=\text{C}=\text{H}$).

Nota-se que não existem picos significativos na faixa de 3400 a 3280 cm^{-1} , região onde se pode obter informação sobre a existência de material protéico ou contendo grupos oxigenados capazes de formar pontes de hidrogênio através de ligações N-H e O-H, que normalmente ocorre em materiais com contaminação microbiológica.

Os resultados obtidos em todos os espectros corroboram com os achados de Bó (2007) e Herculano (2009).

A comparação dos espectros obtidos para os preservativos PS e PL, tanto nas faces externas como nas faces internas permite a verificação de concordância, de forma que fica evidente tratar-se dos mesmos materiais. Pequenas variações de intensidade de picos são reflexo de diferenças possivelmente no processo produtivo ou de armazenagem dos produtos acabados.

Não se identificam picos característicos de contaminação ou degradação do material analisado, como ocorre eventualmente em preservativos de látex natural após longos períodos de armazenamento, quando é comum a degradação de algumas proteínas presentes no látex.

Na Tabela 4, estão resumidas as principais bandas espectrais características do poliisopreno sintético.

Tabela 4 – Principais regiões de absorção no espectro de FTIR para poliisopreno sintético

Nº da onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional do 1,4- <i>cis</i> -poliisopreno
2.960	Deformação axial assimétrica do grupo metila
2.923	Deformação axial simétrica do grupo metilênico
2.855	Deformação axial simétrica do grupo metila e axial assimétrica do grupo metilênico
1.663	Deformação axial da ligação dupla
1.448	Deformação angular assimétrica do grupo metila
1.375	Deformação angular simétrica do grupo metila
1.150	Deformação axial de ligação C-C de cadeia principal em unidade 1,4- <i>trans</i>
1.140	Deformação axial de ligação C-C de cadeia principal em unidade 1,4- <i>cis</i>
1.087	Deformação axial da ligação C-CH
835	Deformação angular fora do plano da ligação C-H olefínica (=C-H)

Fonte: BÓ (2007); CHEN et al. (2013); SILVERSTEIN et al. (1994)

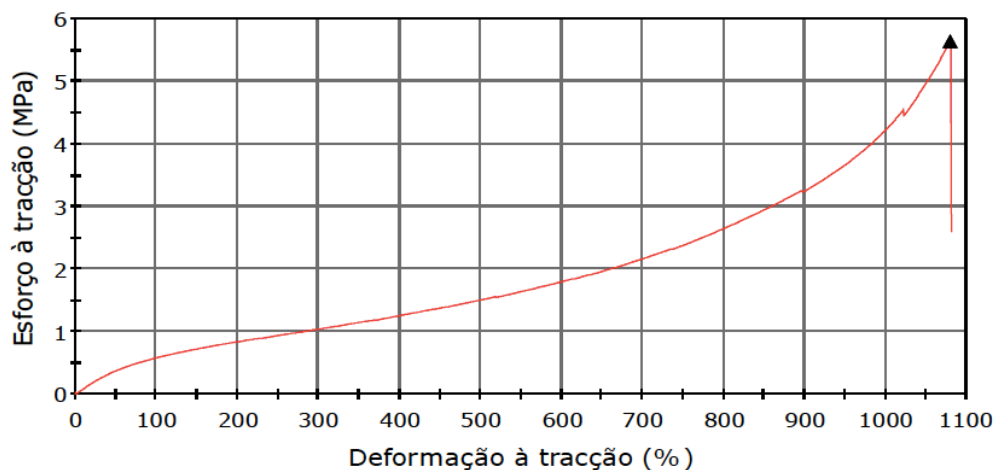
A análise dos espectros obtidos por FTIR permite afirmar que os materiais utilizados na produção dos preservativos PS e PL são de fato poliisopreno sintético.

4.2.4 Ensaios Mecânicos

Para cada marca de preservativo foram realizados ensaios mecânicos de tração em triplicata.

A Figura 22 apresenta o gráfico referente aos ensaios mecânicos das amostras de preservativo PS.

Figura 22 – Ensaio mecânico de amostra de preservativo PS



Fonte: Própria

A Tabela 5 aponta os resultados dos ensaios de tração das 3 amostras de preservativo PS, contendo resultados sobre carga máxima e deformação à tração em carga máxima, assim como a carga na ruptura e deformação à tração na ruptura. A carga máxima suportada no ponto de ruptura teve como mediana o valor de 43,97 N com deformação de 1079,25%.

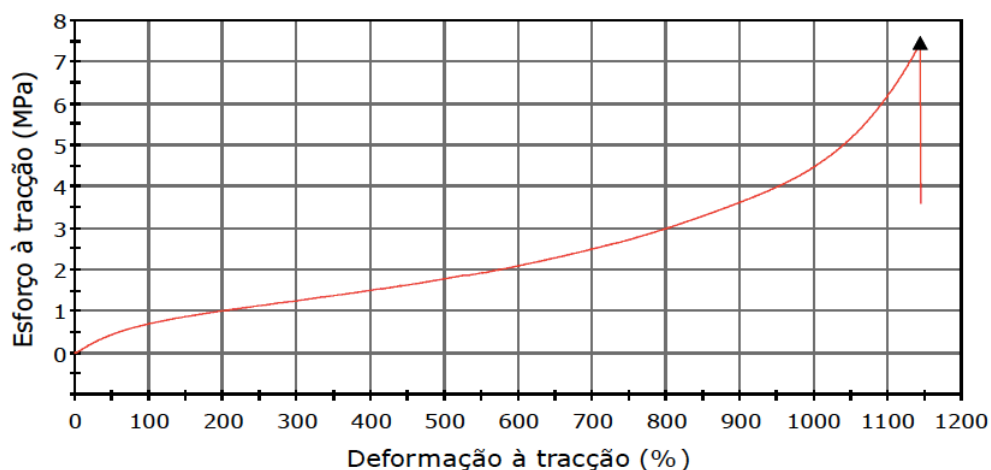
Tabela 5 – Resultados do ensaio de tração das amostras de preservativo PS

Amosta	Carga Máxima (N)	Esforço à tração (MPa)	Deformação à tração (%)	Carga na Ruptura (N)	Esforço à tração na Ruptura (MPa)	Deformação à tração na Ruptura (%)
1	40,48	5,19	1053,00	40,48	5,19	1053,00
2	43,97	5,64	1079,25	43,97	5,64	1079,25
3	53,30	6,83	1095,00	53,30	6,83	1095,00
Média	45,92	5,89	1075,25	45,92	5,89	1075,75
Mediana	43,97	5,64	1079,25	43,79	5,64	1079,25

Fonte: Própria

A Figura 23 apresenta o gráfico referente aos ensaios mecânicos da amostra de preservativo PL.

Figura 23 – Ensaio mecânico de amostra de preservativo PL.



Fonte: Própria

Na Tabela 6 pode-se verificar que a carga máxima suportada no ponto de ruptura teve como mediana o valor de 44,70 N com deformação de 1143,00%, demonstrando concordância com os valores encontrados para a amostra PS.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de tração das amostras de preservativo PL

Amostra	Carga Máxima (N)	Esforço à tração (MPa)	Deformação à tração (%)	Carga na Ruptura (N)	Esforço à tração na Ruptura (MPa)	Deformação à tração na Ruptura (%)
1	40,83	6,81	1110,00	40,83	6,81	1110,00
2	60,25	10,04	1218,00	60,25	10,04	1218,00
3	44,70	7,45	1143,00	44,70	7,45	1143,00
Média	48,59	8,10	1157,00	48,59	8,10	1157,00
Mediana	44,70	7,45	1143,00	44,70	7,45	1143,00

Fonte: Própria

Considerando-se os resultados obtidos para a deformação à tração, acima de 1000%, estes são superiores aos apresentados na literatura para os preservativos produzidos a partir do látex natural (CALLISTER, 2000).

Os resultados obtidos permitem inferir que os dois produtos apresentam características mecânicas bastante semelhantes e que corroboram com os resultados obtidos para os ensaios de capacidade volumétrica e pressão de estouro previstos na RDC nº 62, de 2008.

No entanto, segundo o Comitê Técnico sobre Contraceptivos Mecânicos da ISO, os testes de propriedade elástica à tração são indicativos da resistência do látex utilizado, mas não da qualidade do produto como um todo. Por essa razão, nas versões revisadas tanto das normas ISO que tratam de preservativos e quanto das normas *American Society for Testing and Materials* (ASTM) foram eliminados os testes de resistência à tração (DUARTE, 2009).

5 CONCLUSÕES

Os ensaios dimensionais, de espessura de filme, de verificação de orifícios, de integridade de embalagem, de capacidade volumétrica e de pressão de estouro mostraram resultados satisfatórios para os produtos analisados e podem ser utilizados como requisitos para a certificação dos preservativos de poliisopreno sintético, considerando as tolerâncias adotadas para os produtos de látex natural.

Os difratogramas de raios X demonstraram baixos níveis de cristalinidade para os dois produtos analisados e permitiram concluir que as propriedades mecânicas dos produtos seriam de fato semelhantes uma vez que os perfis mostraram-se muito próximos.

As micrografias obtidas por MEV permitiram identificar a homogeneidade das superfícies dos produtos os quais contêm quantidades significativas de lubrificantes a base de óleo de silicone que, por meio dos resultados de EDS puderam ser apontadas pela grande concentração de Silício e Oxigênio.

As análises de FTIR permitiram caracterizar o material utilizado na fabricação dos produtos como sendo principalmente o 1,4-*cis*-poliisopreno.

Os resultados de ensaios mecânicos demonstraram que os preservativos avaliados apresentam características de resistência e deformação à tração muito satisfatórias, superando o que se esperaria mesmo para produtos a base de látex natural.

Os diferentes ensaios realizados neste trabalho tiveram papéis complementares no sentido de se evidenciar as características de composição, físico-químicas e de resistência dos produtos envolvidos.

A revisão do regulamento técnico de certificação de preservativos de látex natural pode incluir em seu escopo os produtos a base de poliisopreno sintético, tendo em vista os resultados obtidos.

Outros regulamentos internacionais como a ISO 23409:2011 devem ser considerados na discussão da revisão da RDC nº 62, de 2008, uma vez que existem outros materiais sintéticos adotados na fabricação de preservativos masculinos.

REFERÊNCIAS

ALLARCON, J. B. Alergia ao látex. Revista Brasileira de anesthesiologia, v. 53, n. 1, p. 89-96, 2003.

ÁLVAREZ, J. M. N. Alergia al látex. Archivos de Alergia e inmunología Clínica, v. 34, n. 2, p. 28-35, 2003.

BALSYS, V. G.; GUERLOFF, L.; PALUDETTI, B. L.; RAMPIM, B. I.; de ALMEIDA, N.; PIRES, D. F. & GOVATTO, A. C. M. Qual é a sua atitude?, 2003.

BÓ, M.C. Degradação de preservativos masculinos de borracha natural – Análise de dados modelagem do processo e previsão do tempo de validade. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – IMA. Rio de Janeiro, 2007.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 6.360, de 23 de setembro de 1976. Dispõe sobre a Vigilância Sanitária a que ficam sujeitos os Medicamentos, as Drogas, os Insumos Farmacêuticos e Correlatos, Cosméticos, Saneantes e Outros Produtos, e dá outras Providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 24 de setembro de 1976.

BRASIL. Congresso Nacional. Lei nº 9.782, de 26 de janeiro de 1999. Define o Sistema Nacional de Vigilância Sanitária, cria a Agência Nacional de Vigilância Sanitária, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, DF, 27 de janeiro de 1999.

BRASIL. Resolução RDC nº 185 de 22 de outubro de 2001. Estabelece Regulamento Técnico para registro, alteração, revalidação e cancelamento do registro de produtos médicos na Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2001.

BRASIL, Ministério da Saúde. Secretaria de Políticas de Saúde. Área Técnica de Saúde da Mulher. Assistência em Planejamento Familiar: Manual Técnico/Secretaria de Políticas de Saúde, Área Técnica de Saúde da Mulher – 4ª edição – Brasília: Ministério da Saúde, 2002.

BRASIL, Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Manual de registro e cadastramento de materiais de uso em saúde / ABDI. Brasília: ABDI, 2011.

BRASIL. Resolução RDC nº 62 de 3 de setembro de 2008. Estabelece os Requisitos Mínimos que devem obedecer os Preservativos Masculinos de Látex de Borracha Natural, 2008.

CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais, uma introdução. 5ª Edição, 2000.

CANUTO D.B.; COSTA D.U.; SILVA L.D. Trabalhador de enfermagem alérgico a luva de látex: um estudo sobre outras opções. Rev Enferm UERJ,15(1):125-9, 2007.

CARRENO, I.; COSTA, J. S. D. D. Uso de preservativos nas relações sexuais: estudo de base populacional. Rev saúde pública, v. 40, n. 4, p. 720-6, 2006.

CARTER E. J.; FINGER W. R. New Tests for Product Development. In: MCNEILL, E.T., GILMORE, C.E., FINGER, W.R., LEWIS, J.H., SCHELLSTEDE, W.P. The latex condom recent advances, future directions. North Caroline: Family Health International, 1998.

CDC (CENTER FOR DISEASE CONTROL). Perspectives in Disease Prevention and Health Promotion Update: Universal Precautions for Prevention of Transmission of Human Immunodeficiency Virus, Hepatitis B Virus, and Other Bloodborne Pathogens in Health-Care Settings. MMWR 37(24):377-388, 1988.

CHEN, D., SHAO, H., YAO, W., & HUANG, B., Fourier Transform Infrared Spectral Analysis of Polyisoprene of a Different Microstructure, 2013.

DALL'ANTONIA, A. C. MARTINS, A. M., MORENO, R. M. B., MATTOSO, L. H. C., GONÇALVES, P. S., JOB, A. E. Caracterização Mecânica e Térmica da Borracha Natural Formulada e vulcanizada dos Clones: GT 1, IAN 873, PB 235 e RRIM 600, 2009.

DUARTE, J. T. Levantamento das amostras de preservativos masculinos encaminhados ao incqs no período de janeiro de 1999 a junho de 2008./ Janete Teixeira Duarte. Rio de Janeiro: INCQS/Fiocruz, 2009.

FDA – MAUDE - Manufacturer and User Facility Device Experience. <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfMAUDE/search.CFM> - acessado em 2 de abril de 2014.

FESTIN, M. R. Preservativos masculinos sin látex frente a preservativos de látex para la anticoncepción. *La Biblioteca de Salud Reproductiva de la OMS*; Ginebra: Organización Mundial de la Salud, 2013.

FRADE, M.A.C.; CUNHA, F.Q.; COUTINHO-NETTO, J.; FOSS, N.T. Úlcera de perna: caracterização clínica e perfil imunohistopatológico da cicatrização na presença de biomembrana de látex natural da seringueira *Hevea brasiliensis*. In: REUNION ANUAL DE DERMATOLOGUS LATINOAMERICANOS DEL CONO SUR, 23., 2004, Lima. Anais. Lima, 2004.

FUZARI, G. C. J. Obtenção e Caracterização de filmes de PHB e Blendas de PHB com Borracha Natural. 2008.

GALLO, M. F., GRIMES, D. A., LOPEZ, L. M., & SCHULZ, K. F. Nonlatex versus latex male condoms for contraception. *Cochrane Database of Systematic Reviews*, 2006.

GASPAR, Â.; FARIA, E. Alergia ao látex. *Revista Portuguesa de Imunoalergologia*, v. 20, n. 3, p. 173-192, 2012.

GEROFI, J. *Latex Condom Manufacture*. Londres, 2000.

GILMORE, C.E. The development of non-latex condoms. In: MCNEILL, E.T., GILMORE, C.E., FINGER, W.R., LEWIS, J.H., SCHELLSTEDTE, W.P. *The latex condom recent advances, future directions*. North Caroline: Family Health International, 1998.

GONÇALVES, P. de S.; BATAGLIA, O. C.; ORTOLANI A. A.; FONSECA F. da S. *Manual de heveicultura para o Estado de São Paulo*. Campinas: Instituto Agrônômico (Instituto Agrônômico. Boletim Técnico, 189), 2001.

HENCH, Larry L. *Biomaterials: a forecast for the future*. *Biomaterials*, v. 19, n. 16, p. 1419-1423, 1998.

HERCULANO, R. D. *Desenvolvimento de membranas de látex natural para aplicações médicas*. Ribeirão Preto, 2009.

IRSG, International Rubber Study Group – *Natural Rubber Statistical Bulletin*, 58, p.9, 2004.

ISO 23409:2011: *Male condoms – Requirements and test methods for condoms made from synthetic materials*.

KESTELMAN, P. International quality standards: unfinished evolution. In: MINDEL, A. Condoms. London: BMJ Books, 2000. 230p. p. 33-45.

KISH, L. S., MCMAHON J.T., BERGFELD W.F., PELACHYK J.M. An ancient method and a modern scourge: the condoms as a barrier against herpes. Journal of American Academy Dermatology, v.9, p. 769-770, 1984.

KOWALSKI, E. L. Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos. Tese. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

KRATON PERFORMANCE POLYMERS, INC. Preparation of synthetic polyisoprene latex and its use in coagulant dipping, 2014.
KUO, A. C. M. Polymer Data Handbook. Copyright by Oxford University Press, Inc, 1999.

LUCAS D. M.; VIRREIRA J. V.; CACIOLI P. Polyisoprene Condom. US Pat. US2003/0161975A1, 28 ago. 2003.

MANOEL, A.F. Desenvolvimento de nanocompósitos de borracha natural, montmorilonita e quitosana. Tese. Universidade Federal do ABC. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados. Santo André, 2011.

MCGLOTHLIN, M. W.; SCHMID, E. V. Dip-Molded Medical Devices From Cis-1,4-polyisoprene. US Pat. 6329444B1, 11 dez. 2001.

NETO, A. B., ARAÚJO, A. C. D., DOHER, M. P., & HADDAD, M. D. A. Revisão sobre a eficácia do preservativo em relação à proteção contra doenças sexualmente transmissíveis e gestação. Diagn. Tratamento, 123-5, 2009.

RIPPEL, M.M. Caracterização Microestrutural de Filmes e Partículas de Látex de Borracha Natural. Tese. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. Campinas, 2005.

SCHIAFFINO, M. I. Interacción de productos médicos con la piel normal. Universidad Nacional de La Plata. Carrera de Especialización en Prótesis, Ortesis y Dispositivos Biomédicos, La Plata, 2010.

SIMÕES, M. G. P. Avaliação da conformidade de preservativos masculinos no Brasil e a implantação de sistema da qualidade em laboratório: O caso do Instituto Nacional de Tecnologia, 2011.

SILVA, J. D. C. D.; DELPECH, M. C. Perfil de degradação térmica oxidativa de preservativos masculinos à base de borracha natural provenientes de diferentes países. 2010.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G. C., MORRIL, T.C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan,1994.

SPINARDI, W. J. Síntese de dispersões aquosas de poliuretano como proposta de substituição ao látex natural, 2001.

STROPA J. M. Síntese e caracterização de um nanocompósito formado pelo sistema Ag/TiO₂ suportado em filmes de borracha natural para aplicação fotocatalítica e biocida. (Dissertação de Mestrado) UFMS – Campo Grande, 2013.

VANDERBILT CO. INC, The Vanderbilt Rubber Handbook, 1990.

ZIMMERMANN, M. Teste de biocompatibilidade e resistência de membranas de látex em cães. Ciência Rural, v.37, n.6, p.1719-1723, 2007.