



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



PATRICIA SERPA

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, MORFOLÓGICA E BIOLÓGICA DE
MANGUEIRAS DE POLI(CLORETO DE VINILA) UTILIZADAS EM PRODUTOS
PARA SAÚDE**

**Campina Grande
2014**

PATRICIA SERPA

**AVALIAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA, MORFOLÓGICA E BIOLÓGICA DE
MANGUEIRAS DE POLI(CLORETO DE VINILA) UTILIZADAS EM PRODUTOS
PARA SAÚDE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração: Polímeros, como exigência final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Vinícius Lia Fook

Campina Grande

2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S486a Serpa, Patrícia.
Avaliação físico-química, morfológica e biológica de mangueiras de poli (cloreto de vinila) utilizadas em produtos para saúde / Patrícia Serpa. – Campina Grande, 2014.
74 f. : color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

"Orientação: Prof. Dr. Marcus Vinicius Lia Fook".
Referências.

1. Mangueiras – Engenharia de Materiais. 2. Poli (cloreto de vinila).
3. Caracterização. I. Fook, Marcus Vinicius Lia. II. Título.

CDU 620.1:634.441(043)

**AVALIAÇÃO FÍSICA – QUÍMICA, MORFOLÓGICA E BIOLÓGICA
DE MANGUEIRAS DE PVC UTILIZADAS EM PRODUTOS PARA
SAÚDE**

PATRÍCIA SERPA

Dissertação Aprovada em 29/10/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Marcus Vinicius Lia Fook

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

Maria Roberta de Oliveira Pinto

Dr.^a Maria Roberta de Oliveira Pinto
Examinadora Externa
UEPB

Sayonara Maria Lia Fook

Dr.^a Sayonara Maria Lia Fook
Examinadora Externa
UEPB

Ao meu marido Renato que sempre me apoiou e à minha filha Isabela que, com seus sorrisos, me incentivou a seguir em frente. Dedico.

AGRADECIMENTOS

A Deus por estar sempre presente em minha vida me abençoando e protegendo e caminhando junto comigo nos momentos difíceis e felizes.

A minha mãe Ingelora por todos os sacrifícios para me garantir uma boa educação e pelos conselhos e ajuda nos momentos mais difíceis.

A minha irmã Gisele por sempre estar presente para apoiar e por me incentivar e ajudar na elaboração deste trabalho.

Ao meu marido Renato por sempre me apoiar incondicionalmente em meus projetos pessoais e de crescimento profissional.

A minha filha Isabela, que tornou a minha vida mais feliz.

Ao meu orientador Prof. Doutor Marcus Vinícius Lia Fook pela paciência, incentivo e confiança depositada em mim para realização deste trabalho.

Ao professor Doutor Rossemberg Barbosa pela disponibilidade e contribuição com este trabalho.

A equipe do Certbio pela ajuda na realização dos ensaios e orientação na aplicação das metodologias.

Aos professores pelo conhecimento adquirido nas disciplinas.

A minha turma de mestrado, pelo companheirismo, incentivo e apoio.

A todos que contribuíram e fizeram parte deste sonho para que ele se tornasse realidade.

RESUMO

O poli(cloreto de vinila) é muito utilizado em produtos para saúde para fabricação de bolsas de sangue, tubos, cateteres, entre outros. Ele é obtido a partir da polimerização do cloreto de vinila e pode ser processado por várias técnicas, como extrusão, injeção, sopro, calandragem, etc. O poli(cloreto de vinila) é um material rígido e instável termicamente e requer a adição de plastificantes, estabilizantes térmicos e outros aditivos para fabricação de materiais flexíveis e resistentes. Neste trabalho, foram caracterizadas mangueiras de PVC utilizadas como componentes em produtos para saúde de cinco fabricantes diferentes, denominadas A, B, C, D e E, com o intuito de avaliar suas características físico-químicas, morfológicas e biológicas. As amostras foram caracterizadas por Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com mapeamento por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDS), Análise Termogravimétrica (TGA), ensaios mecânicos e de citotoxicidade. As análises foram realizadas no Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais (Certbio). De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que todos os ensaios realizados foram relevantes na caracterização das mangueiras, sendo que os resultados de Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier mostraram que todas as mangueiras são compostas por poli(cloreto de vinila) e por plastificantes que possuem em sua estrutura anel aromático e grupamento éster. As amostras A e B possuem características semelhantes entre si, entretanto, mostraram-se bastante diferentes das amostras C, D e E. As amostras A e B, apesar de serem mais espessas, apresentaram-se menos resistentes, mais viscoelásticas, com menor cristalinidade e com maior estabilidade térmica, quando comparadas com as amostras C, D e E. Contudo, não foi observada citotoxicidade nas mangueiras, o que sugere que, dependendo da aplicação, todas as mangueiras estudadas poderiam ser utilizadas em produtos para saúde.

Palavras-chave: Poli(cloreto de vinila), caracterização, mangueiras para uso em saúde.

ABSTRACT

Polyvinyl chloride is widely used in medical devices for the manufacture of blood bags, tubes, and catheters, among others. It is obtained from the polymerization of vinyl chloride and can be processed by various techniques such as extrusion, injection molding, blow molding, calendaring, etc. Polyvinyl chloride is a rigid and thermally instable material that requires the addition of plasticizers, heat stabilizers and other additives for making it a flexible and resistant material. In this work, flexible PVC hoses used as components in medical devices from five different manufacturers, named A, B, C, D and E, were characterized in order to evaluate their physicochemical, morphological and biological characteristics. The samples were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) with mapping by Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS), Thermogravimetric Analysis (TGA), mechanical and cytotoxicity assays. The tests were performed at the Laboratory for Development and Evaluation of Biomaterials (CERTBIO). According to the present results, it can be concluded that all tests were relevant to the characterization of the flexible polyvinyl chloride hoses, also the Fourier Transform Infrared Spectroscopy results showed that all hoses are made of PVC and a plasticizer having aromatic ring and ester groups in its structure. Samples A and B have similar characteristics however, they were quite different from samples C, D and E. Samples A and B, although thicker, were less resistant, more viscoelastic, have lower crystallinity and greater thermal stability when compared with samples C, D and E. However, no cytotoxicity was observed in the hoses tested, suggesting that depending on the application, all hoses studied could be used in medical devices.

Keywords: Polyvinyl chloride, characterization, hoses used in medical devices.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Formação do polipropileno.....	17
Figura 2 – Representação esquemática das estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede de polímeros.....	19
Figura 3: Tensão x Deformação para um material viscoelástico para diferentes tempos	22
Figura 4 – Formação do poli(cloreto de vinila) a partir do cloreto de vinila	24
Figura 5– Esquema de remoção do HCl na degradação do PVC.....	27
Figura 6 – Mecanismo de degradação do PVC.....	28
Figura 7 – Esquema da atração dipolo-dipolo entre duas cadeias de PVC.....	31
Figura 8 – Ação do plastificante nas cadeias de PVC	32
Figura 9 – Estrutura dos plastificantes DEHP, DEHA e DEA.	33
Figura 10 – Estrutura dos plastificantes DINP e TOTM.....	34
Figura 11 – componentes de uma extrusora.....	36
Figura 12 – Fotos das amostras de mangueiras de PVC.	40
Figura 13 – Etapas de desenvolvimento da pesquisa	41
Figura 14 –Esquema para obtenção das dimensões das mangueiras de poli(cloreto de vinila) obtidas do mercado brasileiro em 2014.	41
Figura 15 – Difratogramas das amostras A, B, C, D e E de mangueiras de poli(cloreto de vinila) obtidas do mercado brasileiro em 2014.	46
Figura 17 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra A – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	50
Figura 18 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra A – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	51
Figura 19 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	52
Figura 20 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	52
Figura 21 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra C – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	53
Figura 22 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra C – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	53
Figura 23 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra D – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	54
Figura 24 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra D – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	54
Figura 25 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra E – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	55

Figura 26 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra E – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	55
Figura 27 – Análise dos pontos brancos presentes em mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.	56
Figura 28 – Resultados da avaliação por EDS (% do átomo presente) das amostras A, B, C, D e E de mangueiras de poli(cloreto de vinila), colhidas do mercado brasileiro em 2014. ...	58
Figura 29 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra A, colhida do mercado brasileiro em 2014.	59
Figura 30 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B, colhida do mercado brasileiro em 2014.	60
Figura 31 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra C, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	60
Figura 32 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra D, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	61
Figura 33 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra E, colhida do mercado brasileiro em 2014.....	62
Figura 34 – Comparação dos resultados do ensaio de tração no eixo longitudinal entre mangueiras de poli(cloreto de vinila), amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.	65
Figura 35 – Comparação dos resultados do ensaio de tração no eixo transversal entre mangueiras de poli(cloreto de vinila), amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.	66
Figura 36 – Redução metabólica do (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromídeo) - MTT em Formazan	68
Figura 37 – Resultados de viabilidade celular de mangueiras de poli(cloreto de vinila), amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1– Energias de ligação no PVC e temperaturas em que elas começam a ser quebradas.....	27
Tabela 2 –Principais aditivos utilizados e seus efeitos na formulação do PVC.....	29
Tabela 3 – Diferenças entre os lubrificantes internos e externos utilizados no PVC.	35
Tabela 4 – Dimensões de cinco amostras de mangueiras utilizadas como componentes de produtos para saúde obtidas do mercado brasileiro em 2014.	45
Tabela 5 – Composição dos pontos avaliados em mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.	57
Tabela 6 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueiras de poli(cloreto de vinila), Amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CERTBIO - Laboratório de Desenvolvimento e Avaliação de Biomateriais

DOU - Diário Oficial da União

DRX - Difração de Raios-X

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR -Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier

ISO – International Organization for Standardization

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PVC - Poli(cloreto de vinila)

RDC - Resolução da Diretoria Colegiada

T_g - Temperatura de transição vítrea

T_m - Temperatura de fusão cristalina

UFMG - Universidade Federal de Campina Grande

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 Objetivos	16
2.1 OBJETIVO GERAL	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 POLÍMEROS	17
3.1.1 Classificação dos Polímeros	17
3.1.1.1 CLASSIFICAÇÃO QUANTO À ORIGEM.....	17
3.1.1.2 CLASSIFICAÇÃO QUANTO À ESTRUTURA MOLECULAR	18
3.1.1.2.1 <i>Tipo de arranjo</i>	18
3.1.1.2.2 <i>Ordem Estrutural</i>	19
3.1.1.2.3 <i>Tipo de unidade de repetição</i>	20
3.1.1.3 CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO TÉRMICO.....	20
3.1.2 Comportamento viscoelástico dos polímeros	21
3.2 POLI(CLORETO DE VINILA).....	23
3.2.1 Histórico	23
3.2.2 Polimerização	23
3.2.3 Características físico-química e mecânicas	25
3.2.4 Aplicações do PVC	26
3.2.5 Mecanismo de degradação	26
3.2.6 Aditivos utilizados no PVC	28
3.3 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS.....	35
3.4 BIOMATERIAIS	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS	40
4.1 MATERIAIS	40
4.2 MÉTODOS	41
4.2.1 Ensaios de Caracterização	42
4.2.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX.....	42
4.2.1.2 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR	42
4.2.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - (MEV) COM MAPEAMENTO POR EDS.....	42
4.2.1.4 TERMOGRAVIMETRIA	43

4.2.1.5 ENSAIOS MECÂNICOS	43
4.2.1.6 ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE	44
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	45
5.1 DIMENSÕES DAS MANGUEIRAS	45
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	46
5.3 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR	47
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - (MEV) COM MAPEAMENTO POR EDS.....	50
5.4.1 Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5.4.2 Resultados das análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS).....	57
5.5 TERMOGRAVIMETRIA	58
5.6 ENSAIOS MECÂNICOS	64
5.6.1 Ensaio de Tração com as amostras no eixo longitudinal	65
5.6.2 Ensaio de Tração com as amostras no eixo transversal	66
5.7 ENSAIO DE CITOTOXICIDADE.....	67
6 CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos possuem grande importância na fabricação de produtos para a saúde devido as suas características especiais como flexibilidade, facilidade de processamento e bom custo/benefício (LATINI et al., 2010). Dentre os diferentes polímeros existentes, o poli(cloreto de vinila) (PVC) é bastante utilizado na indústria de produtos para a saúde.

O PVC é utilizado em produtos como cateteres, bolsas de sangue, tubos nasogástricos, bolsas de nutrição enteral, entre outros. Trata-se de um polímero termoplástico obtido a partir da polimerização do cloreto de vinila, sendo um dos materiais poliméricos mais importantes existentes atualmente, já que possui baixo custo e pode ser processado por diversas técnicas, como por exemplo extrusão e injeção. Entretanto, a sua fotossensibilidade e estabilidade térmica limitada requerem a adição de estabilizantes para prevenir a saída do cloro e a descoloração durante o processamento e uso (LATINI et al., 2010).

As características de um produto de PVC podem variar consideravelmente, dependendo do processo de polimerização utilizado para obtenção do PVC, do processamento para obtenção do produto final e dos aditivos utilizados.

O processo de polimerização pode afetar características do PVC, como tamanho e formato de partícula, porosidade, distribuição, granulometria, etc., influenciando posteriormente no processamento do produto final. Além disto, variações no peso molecular afetam a resistência mecânica do PVC. Portanto, o controle sobre o fornecedor da matéria-prima é um requisito essencial para garantia da qualidade do produto acabado, além de, no caso de produtos para a saúde, ser exigido pela Resolução RDC Anvisa nº 16, de 28 de março de 2013, que trata das Boas Práticas de Fabricação de Produtos para Médicos e Produtos para Diagnóstico de Uso *In Vitro*.

Já o processo de extrusão das mangueiras, se não realizado de forma controlada, com parâmetros determinados, afetará consideravelmente a qualidade do produto final, levando a retrabalhos e aumento de custo de produção. Os controles necessários sobre o processo produtivo incluem desde a devida calibração, manutenção e qualificação do equipamento utilizado, além da determinação dos parâmetros ideais de processamento e posterior validação destes

parâmetros. Este controle e validação do processo produtivo também é exigência da Resolução RDC Anvisa nº 16/2013 para fabricação de produtos para a saúde.

Neste contexto, observou-se que as mangueiras para uso em produtos para a saúde possuem uma grande variação no preço de mercado, o que pode ser atribuído a diferenças na qualidade, uso de aditivos mais baratos, ou diferenças na tecnologia de produção que, quando mais eficiente, poderia ter menor custo.

Além da questão comercial, existe a preocupação de que o uso de mangueiras de baixa qualidade poderia trazer riscos à população, dependendo da sua aplicação final. Além disto, os aditivos utilizados podem ser tóxicos e inadequados para uso em produtos para a saúde (TICKNER, 2001; CHIELLINI, 2013).

Diante destes fatos, a avaliação de mangueiras de fabricantes diferentes pode fornecer informações importantes sobre a sua composição, toxicidade e resistência mecânica que poderão ser utilizadas pelos fabricantes na melhoria dos seus processos produtivos e da qualidade do produto.

Além disto, pode auxiliar no processo regulatório e de certificação para revisão e criação de normas que determinem requisitos mínimos de qualidade para estes produtos.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características físico-químicas, morfológicas e biológicas de mangueiras de poli(cloreto de vinila) utilizadas em produtos para saúde.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar as propriedades físico-químicas das mangueiras de poli(cloreto de vinila).
- Avaliar morfológicamente e biologicamente as mangueiras de poli(cloreto de vinila).
- Avaliar as propriedades mecânicas das mangueiras de poli(cloreto de vinila).
- Comparar as propriedades das mangueiras de poli(cloreto de vinila) estudadas neste trabalho.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 POLÍMEROS

Polímeros são moléculas de alto peso molecular resultantes de reações químicas de polimerização. Eles são formados por repetições de estruturas pequenas, chamadas de monômeros (LUCAS, et al., 2001).

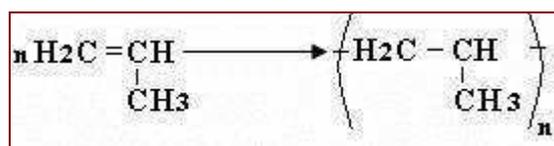
De modo genérico, a conversão de um monômero (M) em um polímero, pode ser representada pela seguinte equação:



Como a maioria dos polímeros tem peso molecular muito elevado, a descrição das moléculas de polímero se dá da seguinte forma: $-[M]_n-$ (LUCAS, et al., 2001).

Na Figura 1 está exemplificada a formação do polipropileno a partir de moléculas de propileno.

Figura 1 – Formação do polipropileno



Fonte: Própria.

3.1.1 Classificação dos Polímeros

3.1.1.1 CLASSIFICAÇÃO QUANTO À ORIGEM

Os polímeros podem ser classificados, quanto à origem, em naturais e sintéticos. Os polímeros naturais são obtidos na natureza e possuem estrutura mais complexa que os sintéticos. As proteínas, os polinucleotídeos e o látex são exemplos de polímeros naturais. Os polímeros sintéticos são aqueles obtidos industrialmente em geral a partir de moléculas de baixo peso molecular (LUCAS, et al., 2001).

3.1.1.2 CLASSIFICAÇÃO QUANTO À ESTRUTURA MOLECULAR

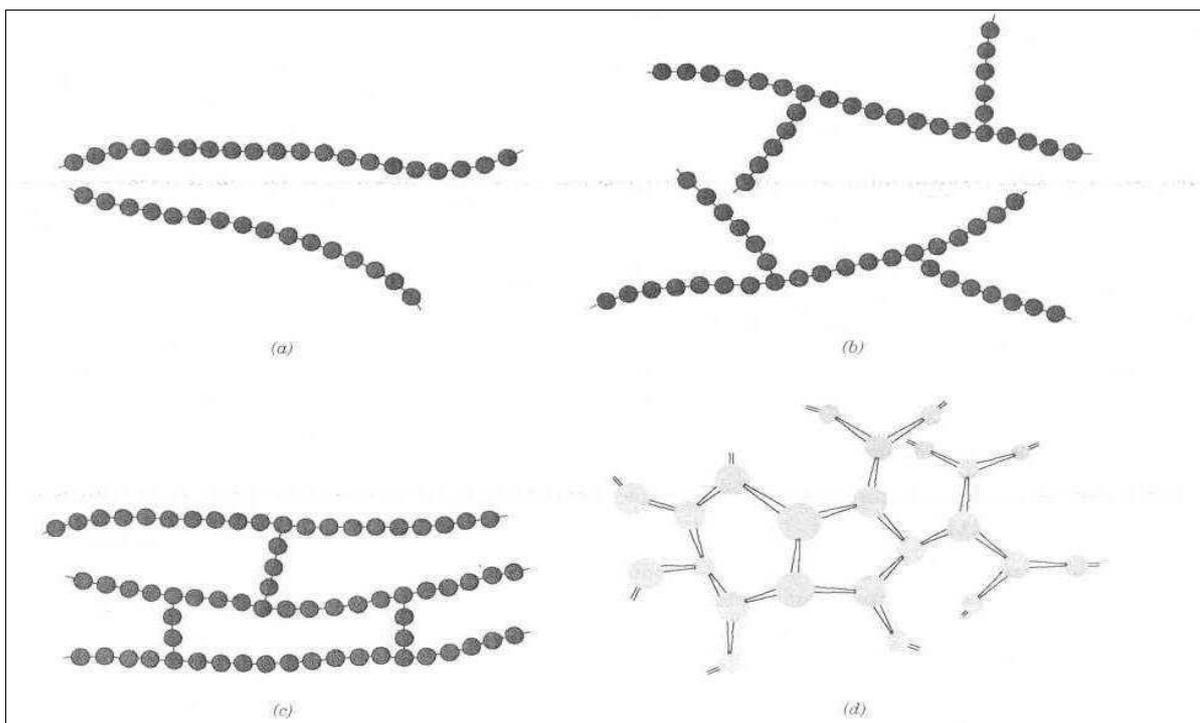
3.1.1.2.1 *Tipo de arranjo*

Segundo Callister (2002), a estrutura das cadeias moleculares dos polímeros influenciam nas suas características físicas. As técnicas de síntese de polímeros atuais permitem um controle considerável sobre estas propriedades estruturais. Exemplos destas diferentes estruturas são polímeros lineares, ramificados, com ligações cruzadas e em rede, conforme pode ser verificado na Figura 2.

Nos polímeros lineares as unidades mero são unidas ponta a ponta em cadeias únicas. Estas cadeias longas são flexíveis. A Figura 2(a) representa este tipo de cadeia onde cada círculo representa uma unidade mero. Neste tipo de polímero, podem existir grandes quantidades de ligações de van der Waals entre as cadeias. O poli(cloreto de vinila) – PVC e o poli(etileno) - PE podem ser formados por estruturas lineares. Os polímeros ramificados (Figura 2b) apresentam cadeias laterais ligadas às cadeias principais advindas de reações paralelas durante a síntese do polímero. Estas ramificações reduzem a compactação do polímero, reduzindo assim sua densidade.

Os polímeros que formam estruturas lineares também podem ser ramificados. Já nos polímeros com ligações cruzadas (Figura 2c), também chamados de reticulados, as cadeias lineares adjacentes estão unidas umas às outras em várias posições por meio de ligações covalentes. Este tipo de polímero é obtido ou durante a sua síntese ou por meio de reações químicas não reversíveis com temperatura elevada ou pela radiação ionizante. Os materiais elásticos, com características de borracha possuem reticulações. Os polímeros em rede (Figura 2d) são formados a partir de unidades meros trifuncionais, ou seja, que possuem três ligações covalentes ativas, formando redes tridimensionais. Na verdade, polímeros que possuem muitas reticulações podem ser considerados polímeros em rede. Os materiais epóxi e a base de fenol-formaldeído possuem estrutura em rede (CALLISTER, 2002).

Figura 2 – Representação esquemática das estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede de polímeros



Fonte: Callister, 2002.

3.1.1.2.2 Ordem Estrutural

Os polímeros podem existir em estado cristalino, entretanto como estão envolvidas moléculas ao invés de átomos ou íons, como ocorre em metais e cerâmicas, os arranjos atômicos são mais complexos para os polímeros. Os polímeros são em geral parcialmente cristalinos e estas estruturas são chamadas de semicristalinas, possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas na região amorfa. Quanto mais cristalino o polímero, maior a sua densidade, uma vez que suas cadeias estarão mais densamente compactadas. O grau de cristalinidade do polímero é influenciado pela taxa de resfriamento do mesmo durante a solidificação, sendo que quanto mais lento o resfriamento, as cadeias que estão entrelaçadas, conseguem atingir uma configuração mais ordenada. Outro fator que influencia a cristalinidade do polímero é a química molecular e a configuração da cadeia. Assim, polímeros compostos por meros de estrutura complexa tendem a ser amorfos, já os polímeros de estrutura mais simples como o poli(etileno) são mais cristalinos. Em relação à estrutura das cadeias, os polímeros lineares se cristalizam mais

facilmente, já no caso de polímeros ramificados a cristalização é mais difícil. Os polímeros em rede são quase totalmente amorfos e os polímeros reticulados podem possuir diversos graus de cristalinidade.

As propriedades físicas dos polímeros são influenciadas pelo seu grau de cristalinidade. Os polímeros mais cristalinos são geralmente mais fortes e mais resistentes a dissolução e ao amolecimento pelo calor (CALLISTER, 2002)

3.1.1.2.3 *Tipo de unidade de repetição*

Os polímeros podem ser classificados ainda em copolímeros ou homopolímeros. Os homopolímeros são formados por um tipo de unidade de repetição (mero), já os copolímeros são formados por mais de um tipo de unidade de repetição. Para os copolímeros, quando as unidades mero estão dispersas aleatoriamente na cadeia, o copolímero é aleatório. Já quando as unidades mero se alternam na cadeia, o copolímero é alternado. Outra possibilidade de copolímero é quando meros idênticos ficam aglomerados ao longo da cadeia, sendo que este é chamado copolímero em bloco. Nos casos em que homopolímeros de um determinado tipo recebem ramificações de homopolímeros de tipo diferente, é formado o copolímero enxertado (CALLISTER, 2001; LUCAS et al., 2001).

3.1.1.3 CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO TÉRMICO

Os polímeros podem ser classificados quanto a sua resposta mecânica em temperaturas elevadas em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros termoplásticos amolecem e se liquefazem quando aquecidos e endurecem quando são resfriados, sendo que este processo pode ser repetido. Neste tipo de polímero, a medida que a temperatura é elevada, as forças de ligação secundária são diminuídas de modo que o movimento das cadeias é facilitado quando uma tensão é aplicada. A maioria dos polímeros lineares e aqueles que possuem algumas estruturas ramificadas com cadeias flexíveis são termoplásticos. Exemplos de termoplásticos são o poli(etileno) e o poli(cloreto de vinila). Já os polímeros termofixos se tornam permanentemente duros com a aplicação de calor e não amolecem com aquecimento subsequente. Durante o aquecimento inicial, estes polímeros formam ligações cruzadas covalentes entre as cadeias adjacentes que

resistem aos movimentos vibracionais e rotacionais das cadeias quando aquecidos. Os polímeros termofixos são geralmente mais duros, mais fortes e mais frágeis que os termoplásticos e possuem maior estabilidade dimensional. Exemplos de polímeros termofixos são as resinas epoxídicas e de fenol-formaldeído (CALLISTER, 2001).

3.1.2 Comportamento viscoelástico dos polímeros

Deformações elásticas são deformações reversíveis sofridas por um corpo sob tensão. Ao cessar a tensão o corpo retorna à sua forma e volume originais. A energia de deformação é recuperada quando a tensão aplicada ao material cessa. É o comportamento típico de muitos sólidos. Considerando-se que a deformação seja proporcional à tensão aplicada, a razão entre tensão e deformação é denominado *módulo de elasticidade* ou *módulo de Young* (CANEVAROLO, 2006).

Deformações viscosas são deformações contínuas e irreversíveis sofridas pelo material enquanto submetido a uma tensão de cisalhamento. Esta deformação é também conhecida como escoamento. A propriedade que relaciona a taxa de deformação do corpo ao cisalhamento é a viscosidade. Um material viscoso ideal não é capaz de sustentar uma tensão, dissipando a energia de deformação sob a forma de calor, como é o caso de muitos fluidos (CANEVAROLO, 2006).

Já a viscoelasticidade é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação aparece devido a variações do ângulo e distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica. A fração plástica aparece devido ao atrito e escoamento entre as moléculas poliméricas (CANEVAROLO, 2006).

Para os materiais elásticos, a tensão varia linearmente com a deformação. Para um fluido viscoso, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de deformação. Como os polímeros exibem propriedades que se situam entre estes dois casos, isso os denomina como “materiais de comportamento viscoelástico”. Assim, tempos acabam fazendo parte das equações constitutivas do material e temos então tensão aplicada como uma função da deformação e do tempo, da seguinte forma, válida para o caso de viscoelasticidade não-linear:

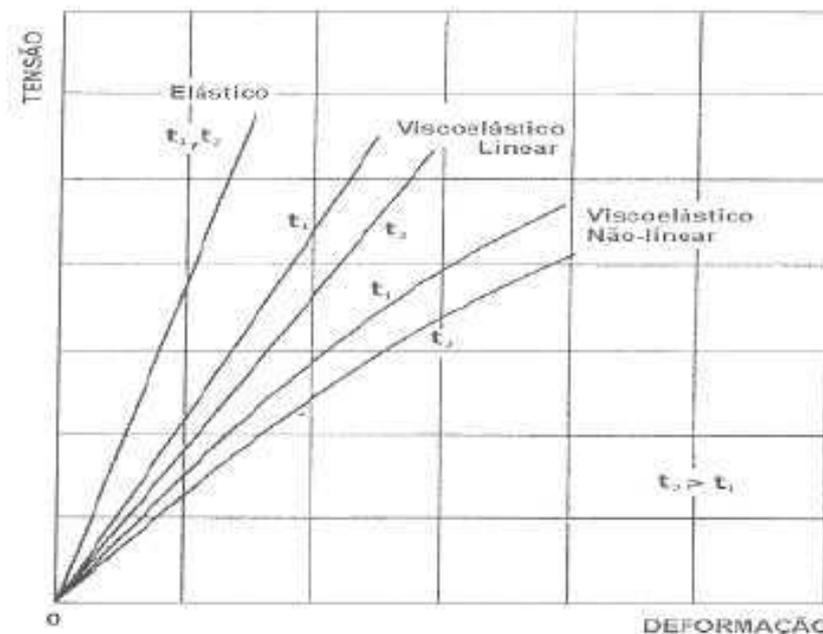
$$\sigma = f(\epsilon, t)$$

Porém, nos casos de aplicação corrente pode-se simplificar a expressão acima de modo que a tensão aplicada seja função então de uma constante de deformação multiplicada por uma função do tempo. Temos então:

$$\sigma = \epsilon \cdot f(t)$$

Os diferentes tipos de respostas são mostrados na Figura 3:

Figura 3: Tensão x Deformação para um material viscoelástico para diferentes tempos



Fonte: Adaptado de FREUT (2005).

No limite, um material viscoso deforma permanentemente não recuperando a sua deformação após a retirada do carregamento, enquanto que um material elástico a recupera integralmente (FREUT, 2005).

3.2 POLI(CLORETO DE VINILA)

3.2.1 Histórico

Antes da Primeira Guerra Mundial, o químico russo Ivan Ostromislensky e Fritz Klatteda empresa química alemã Griesheim-Elektron tentaram usar PVC em produtos comerciais, mas as dificuldades no processamento do polímero rígido, às vezes frágil bloqueou seus esforços. Em 1926, Waldo Semone a empresa BF Goodrich desenvolveram um método para plastificar o PVC, misturando-o com vários aditivos. O resultado foi um material mais flexível e mais facilmente processado que em seguida passou a ser utilizado de forma ampla comercialmente (WILKES et al., 2005).

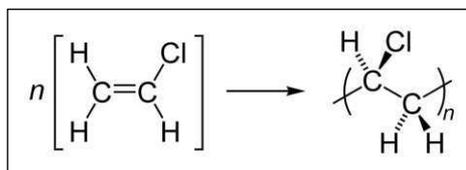
3.2.2 Polimerização

A obtenção de polímeros pode ser feita por três rotas principais de polimerização: em cadeia (aplicável a todos os monômeros vinílicos), em etapas e por abertura de anel. Para a polimerização em cadeia, utilizam-se três mecanismos: via radicais livres, aniônica e catiônica, sendo que estas duas últimas não são utilizadas para o PVC.

No mecanismo de radicais livres, ocorrem três estágios para a formação da cadeia molecular. No estágio de iniciação, ocorre a decomposição do iniciador devido ao aquecimento, gerando espécies energéticas capazes de interagir com a dupla ligação do monômero. Normalmente utiliza-se os peroxidicarbonatos, peróxidos de diacila e os ésteres peróxidos.

No estágio de propagação, o radical monomérico formado transfere o radical para outra molécula do monômero e assim sucessivamente, formando macro-radicais. Já no estágio de terminação, ocorre a estabilização dos macro-radicais por processos de desproporcionamento (dois macro-radicais forma duas macromoléculas) ou combinação (formação de somente uma macromolécula). A Figura 4 demonstra a formação do PVC a partir do monômero cloreto de vinila.

Figura 4 – Formação do poli(cloreto de vinila) a partir do cloreto de vinila



Fonte: Própria.

O método de polimerização do PVC utilizado em aproximadamente 80% dos casos é o de suspensão. Os métodos de micro-suspensão e emulsão são utilizados em torno de 10 a 15% dos casos, aonde se obtém resinas que são empregadas em compostos líquidos. Outras técnicas utilizadas são a polimerização em massa e em solução, entretanto possuem baixa representatividade em relação ao total de PVC produzido.

No processo de polimerização por suspensão o monômero cloreto de vinila é disperso em forma de gotas em meio a uma fase aquosa contínua por agitação vigorosa, utilizando-se um agente de suspensão. Utiliza-se um iniciador solúvel no monômero para que a reação de polimerização ocorra dentro das gotas de suspensão por um mecanismo de reação em cadeia via radicais livres. (RODOLFO et al., 2006; MANO et al., 1999; CHANDA e ROY, 2007).

O peso molecular do PVC é quase que inteiramente determinado pela temperatura de polimerização quando não existem outros agentes reativos. Normalmente as resinas de PVC disponíveis são produzidas entre 45 e 70°C, sendo que quanto maior a temperatura de polimerização, menor o peso molecular da resina obtida. Isso ocorre tendo em vista que com maior temperatura a taxa de decomposição dos iniciadores é maior, aumentando a quantidade de espécies radiculares que disputam o monômero não reagido. Também ocorre maior grau de colisão entre os radicais aumentando a taxa de terminação.

A temperatura de polimerização também afeta a porosidade das partículas obtidas. Quando se utiliza menores temperaturas, são maiores os valores de porosidade das partículas, sendo que, quanto maior a porosidade, melhor a absorção de plastificantes e outros aditivos líquidos.

O sistema dispersante utilizado afeta o tamanho das partículas da resina produzidas e sua estrutura morfológica interna. Deve-se escolher um sistema que otimize as propriedades das resinas obtidas nas condições de agitação e

temperatura utilizadas. Assim, para se obter uma boa densidade aparente e porosidade, é necessária uma distribuição estreita de tamanho de partícula e uniformidade de formato das mesmas. Com o uso de dispersantes combinados é possível obter PVC com estas características.

No processo de polimerização do PVC em suspensão, além sistema dispersante, a agitação é responsável pela estabilidade da suspensão e pelo controle do tamanho de partícula da resina obtida, além de influenciar na porosidade e na densidade aparente.

Outras variáveis que afetam as características do PVC obtido durante a polimerização são: a razão monômero/água, aonde o excesso de monômero causa instabilidade e maior distribuição de tamanho de partícula, afetando também a porosidade e a densidade aparente; a presença de oxigênio causa a redução do tamanho de partícula e da porosidade; a presença de íons metálicos acima de limites determinados na água utilizada causa instabilidade térmica e problemas nas propriedades dielétricas da resina obtida (RODOLFO et al., 2006).

3.2.3 Características físico-química e mecânicas

O PVC possui densidade de 1,39 e cristalinidade de 5 a 15%. Sua temperatura de transição vítrea (T_g) é de 81°C e a temperatura de fusão cristalina (T_m) é de 273°C. É um material termoplástico com rigidez elevada e plastificável em ampla faixa e também possui elevada resistência à chama (MANO et al., 1999).

O PVC de uso comercial é predominantemente amorfo com massa molecular que varia de 45.000-60.000 a 100.000-200.000. Entretanto podem ser encontrados PVCs com massa molecular menor que 40.000 e maior que 480.000. O PVC rígido para uso comercial possui massa molecular menor em comparação com o PVC plastificado em função da sua maior dificuldade de processamento.

Os PVCs comerciais diferem bastante entre si em relação à forma, tamanho, distribuição de tamanho e porosidade. Estas diferenças afetam o processamento do polímero (CHANDA e ROY, 2007).

O módulo de tensão do PVC é relativamente alto em temperatura ambiente (de 2400 a 4140 Mpa), dependendo da formulação, que pode ser diminuída por agentes plastificantes para produzir materiais semi-rígidos ou flexíveis. Além dos

plastificantes, outros aditivos podem ser adicionados ao PVC, como estabilizantes, pigmentos, lubrificantes, antimicrobianos, entre outros (WILKES, et al., 2005).

3.2.4 Aplicações do PVC

Entre as diferentes matrizes poliméricas existentes atualmente, o PVC é, depois das poliolefinas, um dos materiais poliméricos mais importantes. O PVC possui um custo baixo e pode ser processado por diversas técnicas, como por exemplo extrusão e injeção. Juntamente com suas boas propriedades físicas, químicas e de endurecimento, se tornou um polímero universal com diversas aplicações, como por exemplo para tubos, mangueiras, revestimentos de chão, isolamento de cabos, garrafas, roupas, mobília, embalagens e produtos para a saúde (BRAUN, 2002; LATINI et al., 2010).

3.2.5 Mecanismo de degradação

O PVC é um polímero instável quando sob ação do calor, radiação eletromagnética de baixa (luz) e alta (radiação gama) energia (LATINI et al., 2010).

O PVC é decomposto principalmente pela eliminação de HCl a temperaturas relativamente baixas ou sob a influência da luz. A ligação Carbono-Cloro é a primeira a ser quebrada, conforme pode ser verificado na Tabela 1. Esta reação leva a formação de ligações duplas com a retirada de HCl, conforme Figura 5. As sequências de ligações duplas conjugadas faz o polímero tornar-se amarelado, marrom ou eventualmente preto. Em altas temperaturas, depois da saída completa do cloro, o produto passa por uma carbonização parcial com a liberação de carbono livre entre os hidrocarbonetos aromáticos alquílicos formados através de reações de ciclização e de reticulação (BRAUN, 2002; RODOLFO et al., 2006; LATINI et al., 2010).

Segundo Chanda e Roy (2007), o mecanismo de degradação do PVC é baseado na cadeia com radicais livres. O início da degradação térmica se dá provavelmente pela perda de um átomo de cloro adjacente em função de alguma anormalidade estrutural da cadeia, como uma instauração terminal, que reduz a estabilidade da ligação C-Cl. Assim, como pode ser verificado na Figura 6, o radical cloro formado subtrai um hidrogênio formando HCl e a cadeia reativa resultante

reage para formar uma instauração com a geração de um novo radical cloro. Em seguida outro hidrogênio é removido, formando HCl e cadeias poliênicas (sequências de ligações carbono-carbono duplas e simples) são formadas.

A degradação do PVC também podem ser iniciada por luz ultravioleta. Na presença de oxigênio, estas reações de degradação são aceleradas e são formadas estruturas cetônicas na cadeia.

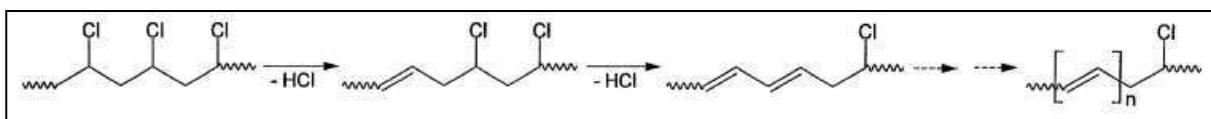
A estabilidade térmica limitada e fotossensibilidade do PVC requerem a adição de estabilizantes para prevenir a saída do cloro e a descoloração durante o processamento e uso. Os estabilizantes mais adequados para o PVC são aqueles que adsorvem ou neutralizam o HCL, que reagem com radicais livres e com duplas ligações ou neutralizam outros átomos que podem acelerar a degradação. Compostos de chumbo e sabões metálicos de bário, cádmio, chumbo, zinco e cálcio são usados como estabilizantes e reagem como o HCl (CHANDA e ROY,2007).

Tabela 1– Energias de ligação no PVC e temperaturas em que elas começam a ser quebradas

Tipo de ligação	Energia de ligação (KJ/mol)	Temperatura inicial de quebra de ligação (°C)
C _{alifático} -Cl	339-352	370-380
C _{alifático} -C _{alifático}	330-370	400
C _{alifático} -H	390-436	>500

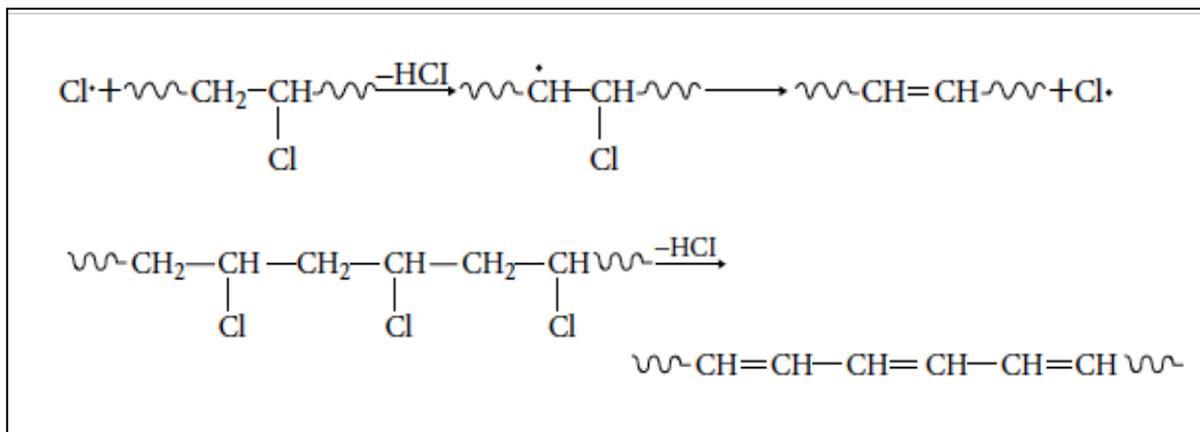
Fonte: Adaptado de LATINI et al., 2010.

Figura 5– Esquema de remoção do HCl na degradação do PVC



Fonte: BRAUN, 2002.

Figura 6 – Mecanismo de degradação do PVC



Fonte: Adaptado de Chanda e Roy (2007).

3.2.6 Aditivos utilizados no PVC

Na escolha de aditivos para um determinado polímero, deve-se considerar diversos fatores como estado físico (sólido/líquido, ponto de fusão), estabilidade térmica, possível interação com outros aditivos e cargas que podem eventualmente levar a descoloração do substrato, volatilidade, toxicidade e sobretudo compatibilidade com o polímero em questão. Um aditivo pode ser considerado compatível se, durante um longo período de tempo, não ocorre turvação ou depósito de aditivos na superfície do polímero.

O PVC é um material rígido e sem cor com estabilidade térmica limitada e tendência a aderir a superfícies metálicas. Portanto, por esta e outras razões, é necessária a mistura de outros ingredientes para torná-lo útil. De modo geral, um composto de PVC pode conter, além do polímero, estabilizantes, plastificantes, extensores, lubrificantes, cargas, pigmentos e outros auxiliares de processamento. Além destes ocasionalmente são utilizados modificadores de impacto, retardadores de chama, agentes de branqueamento e agentes de expansão (CHANDA e ROY, 2007). A Tabela 2 descreve os principais aditivos usados no PVC e seus efeitos na formulação.

Tabela 2 – Principais aditivos utilizados e seus efeitos na formulação do PVC

Aditivo	Usado em resinas de micro suspensão ou emulsão	Usado em resinas de suspensão	Efeito na formulação
Agentes de expansão			Formação de estrutura celular com conseqüente redução de densidade
Antibloqueios			Redução da aderência entre camadas de filmes de PVC
Antiestáticos			Redução da tendência de formação de cargas estáticas superficiais
Tensoativos			Redução da tendência de embaçamento em filmes de PVC decorrente da condensação de umidade e vapor
Biocidas			Redução da tendência de formação de colônias de fungos e bactérias em aplicações flexíveis
Cargas			Redução de custos e alterações de propriedades mecânicas, térmicas e dielétricas
Deslizantes			Redução do coeficiente de atrito entre camadas de filmes de PVC
Desmoldantes			Redução da tendência de adesão às paredes dos moldes
Espessantes			Aumento da viscosidade do plastisol
Estabilizantes			Inibição das reações de degradação pelo calor, luz e agentes oxidantes
Lubrificantes			Lubrificação interna e/ou externa com conseqüente redução da fricção durante o processamento
Modificadores de fluxo			Alteração do comportamento do fluxo durante o processamento
Modificadores de impacto			Aumento da resistência ao impacto
Pigmentos			Modificação da aparência
Plastificantes			Modificação da dureza e da flexibilidade
Redutores de viscosidade			Redução da viscosidade de pastas
Retardantes de chama			Modificação das características de inflamabilidade
Solventes			Formação de soluções com o PVC

Fonte: Adaptado de Rodolfo et al. (2006).

O PVC está sujeito a perda de propriedades durante seu processamento e uso final pela exposição ao calor, agentes oxidantes e radiação ultravioleta e infravermelho. Ainda, considerando que o PVC é processado em temperaturas em torno de 150 a 200°C em presença de oxigênio, o mesmo se torna instável sendo necessário o uso de estabilizantes térmicos, antioxidantes e estabilizantes ao ultravioleta (RODOLFO, et al., 2006).

Os estabilizantes mais importantes utilizados no PVC são os compostos de chumbo que formam cloreto de chumbo na reação com o HCl envolvido na decomposição do PVC. O ftalato de chumbo dibásico é um excelente estabilizante térmico, usado por exemplo em revestimento para o aço, e cabos. Entretanto, o uso de estabilizantes contendo chumbo tem sido limitado em função da sua toxicidade.

Outros compostos contendo cádmio, bário, cálcio e zinco também são bastante utilizados como estabilizantes. Além destes, os compostos organoestânicos também são utilizados como estabilizantes e possuem a vantagem da obtenção de produtos transparentes, requerido na produção de garrafas, frascos, filmes plásticos, etc.

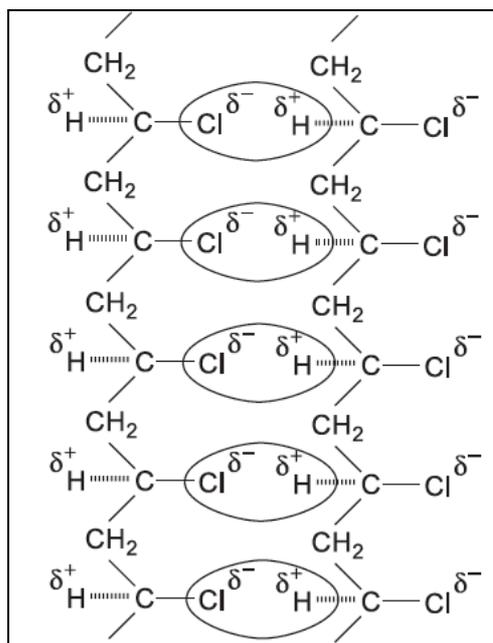
Estabilizantes térmicos usados no PVC também conferem certo grau de estabilidade à luz, como por exemplo os sais de Bário e Cádmio e carboxilatos orgânicos. Entretanto, para PVCs transparentes e translúcidos que requeiram alto grau de estabilidade à radiação ultravioleta, a estabilidade a luz conferida pelo estabilizante térmico não é suficiente, sendo necessária a adição de estabilizantes de luz, como absorvedores de UV (CHANDA; ROY, 2007).

Entretanto, os estabilizantes utilizados no PVC são parcialmente consumidos durante o seu ciclo de vida. Braun (2002), submeteu um quadro de janela constituído de PVC recentemente fabricado e um quadro de janela com 20 anos de idade a 180°C em atmosfera de nitrogênio e verificou que o quadro com 20 anos de idade degradou muito mais rapidamente. A autora atribui este resultado ao consumo, ao longo do tempo, do sistema de estabilizantes adicionados ao PVC, fazendo com que o quadro de janela com 20 anos de idade tenha menor quantidade de estabilizante e assim se degrade mais rapidamente.

O PVC pode ser classificado em rígido ou flexível. A resina de PVC é naturalmente rígida. Para gerar compostos flexíveis é necessária a adição de plastificantes. Esta rigidez natural do PVC é causada pela alta eletronegatividade do átomo de cloro ligado ao átomo de carbono, sendo que ao mesmo átomo de

carbono está ligado um átomo de hidrogênio cuja ligação química é positiva. Portanto são formadas ligações tipo dipolo-dipolo na molécula, causando forte atração eletrostática entre as moléculas, provocando a rigidez do PVC, conforme pode ser verificado na Figura 7 (RODOLFO, et al., 2006).

Figura 7 – Esquema da atração dipolo-dipolo entre duas cadeias de PVC



Fonte: Rodolfo et al., 2006.

Segundo Chanda e Roy (2007), plastificantes são substâncias orgânicas pouco voláteis que são adicionados aos polímeros para melhorar sua flexibilidade, extensibilidade e processabilidade. Eles aumentam o fluxo e a termoplaticidade dos polímeros por meio da diminuição da viscosidade, da temperatura de transição vítrea (T_g), da temperatura de fusão cristalina (T_m) e do módulo de elasticidade.

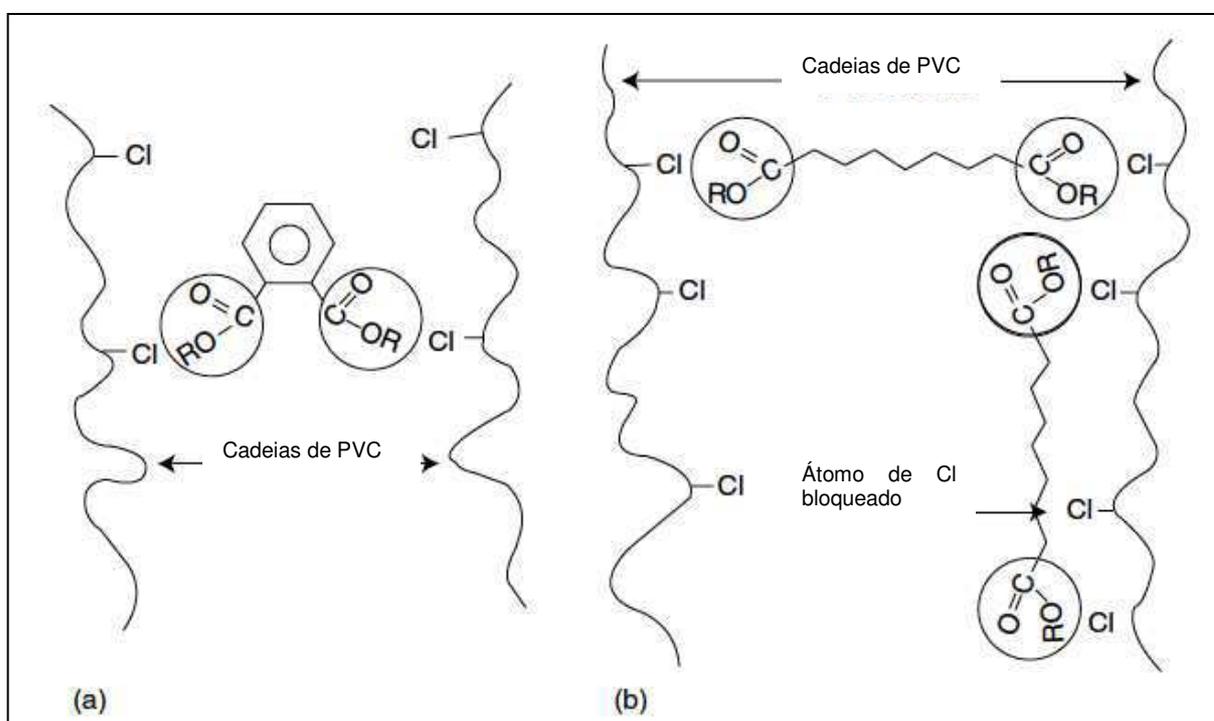
Eles são particularmente utilizados em polímeros que se encontram em estado vítreo (abaixo da T_g) a temperatura ambiente, como é o caso do PVC.

Os plastificantes usados no PVC podem ser divididos em dois grupos principais, de acordo com a sua parte não polar. O primeiro grupo consiste em plastificantes contendo grupos polares ligados a anéis aromáticos, chamados grupos aromáticos polares. Estão incluídos neste grupo ésteres de ácido ftálico e fosfato de tricresilo. Sugere-se que estas substâncias formam uma ligação entre átomos de cloro pertencentes a duas cadeias poliméricas ou dois cloros da mesma cadeia, conforme pode ser verificado na Figura 8a. Este tipo de plastificante é introduzido

facilmente na matriz polimérica e produz gelatinização rápida, podendo ser utilizado em temperaturas relativamente baixas.

O segundo grupo consiste em plastificantes com grupo polar ligado a cadeias alifáticas e são chamados de grupo alifático polar. Os álcoois alifáticos e ésteres ácidos ou alquilo do ácido fosfórico (como o fosfato de trioctilo) são partes deste grupo. O grupo polar interage com os sítios polares do polímero e, como a sua parte alifática é bastante volumosa, acaba reduzindo a interação molecular entre as cadeias do PVC, como pode ser verificado na Figura 8b (CHANDA; ROY, 2007).

Figura 8 – Ação do plastificante nas cadeias de PVC



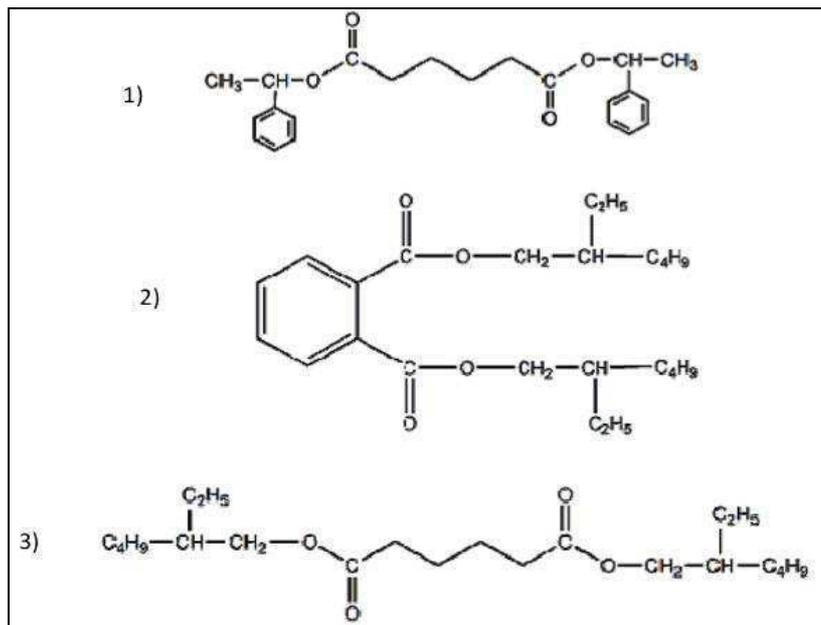
Fonte: Adaptado de Chanda e Roy(2007).

Legenda: (a) ação de um plastificante aromático polar; (b) ação de um plastificante alifático polar.

Ainda de acordo com Chanda e Roy (2007), os plastificantes também podem ser divididos em grupos de acordo com sua estrutura química, como ésteres de ácido ftálico, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácidos graxos, plastificantes poliméricos, entre outros. Dentre estes, os ftalatos são os mais importantes e utilizados em 70% dos casos.

A Figura 9 mostra as estruturas químicas do adipato de di-estirarila (DEA), do Ftalato de di(2-etil hexila) (DEHP) e do adipato de di(2 etilhexila) (DEHA), que são plastificantes bastante utilizados no PVC.

Figura 9 – Estrutura dos plastificantes DEHP, DEHA e DEA.

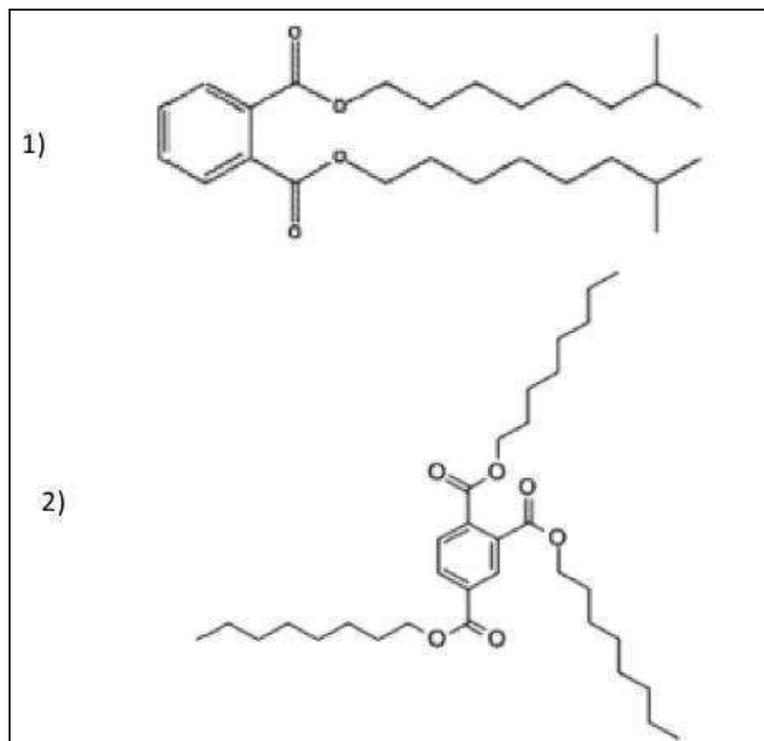


Fonte: Banegas (2011).

Legenda: 1) Estrutura do adipato de di-estirarila (DEA); 2) Estrutura do Ftalato de di(2-etil hexila) (DEHP); 3) Estrutura do adipato de di(2 etilhexila) (DEHA).

Outros plastificantes bastante utilizados em produtos para saúde de PVC são o Di-isononilftalato (DINP) e o Triocitiltrimelitato (TOTM). A Figura 10 mostra a estrutura destas duas substâncias, aonde pode-se verificar que as mesmas possuem anel aromático e grupamento éster, da mesma forma que o adipato de di-estirarila (DEA) e o Ftalato de di(2-etil hexila) (DEHP) (BERNARD et al., 2014).

Figura 10 – Estrutura dos plastificantes DINP e TOTM.



Fonte: Bernard et al. (2014).

Legenda: 1) Di-isononilftalato (DINP); 2) Trioctiltrimelitato (TOTM).

Além dos plastificantes, os lubrificantes são comumente utilizados no PVC e têm a função de prevenir a adesão do composto no equipamento durante o processamento. Os lubrificantes podem ser classificados em externos e internos.

Nos lubrificantes externos, o material utilizado possui pouca compatibilidade com o PVC e acaba sendo removido da massa polimérica, formando um filme entre o polímero e a superfície de metal do equipamento de processamento. Exemplos deste tipo de lubrificante são o estearato de chumbo e ácido esteárico.

Já os lubrificantes internos são usados em formulações de PVC não plastificado para melhorar o fluxo do material fundido reduzindo a viscosidade aparente. Este tipo de material é relativamente compatível com o polímero. Exemplos de lubrificantes internos são o monoestearato de gliceril e ésteres de cadeia longa como o palmitato de cetilo (CHANDA; ROY, 2007).

Os efeitos dos lubrificantes internos e externos sobre o processo de gelificação e fusão são inversos, sendo necessário um balanço adequado de suas quantidades na formulação (RODOLFO et al., 2006). A Tabela 3 mostra as principais diferenças entre os lubrificantes internos e externos utilizados no PVC.

Tabela 3 – Diferenças entre os lubrificantes internos e externos utilizados no PVC.

Efeito em	Interno	Externo
Redução da adesão PVC metal	Baixo	Alto
Fricção interna	Alto	Baixo
Plastificação	Acelera	Retarda
Potência necessária no processamento	Reduz	Reduz
Transparência	Sem influência negativa	Influi negativamente
Brilho superficial	Melhora	Não favorável quando em excesso

Fonte: Adaptado de Rodolfo et al.(2006).

Outros aditivos usados no PVC são as cargas e os reforços. Estes são geralmente aplicados aos compostos de PVC para redução de custos, para melhorar as propriedades de isolamento elétrico, a resistência a deformação ao calor de cabos, para aumentar a dureza de um produto utilizado em pisos e para reduzir a aderência de compostos plastificados. Exemplos de materiais utilizados para este fim são o carbonato de cálcio, sílicas e silicatos, talco, carbonato de magnésio e sulfato de bário.

Além dos aditivos já citados, muitos pigmentos estão disponíveis comercialmente para uso no PVC. A seleção dos mesmos é baseada na habilidade de suportar as condições de processamento e seu efeito no estabilizante e no lubrificante e o efeito nas propriedades de uso do produto final.

O PVC também pode receber auxiliares de processamento que tem como finalidade alterar o comportamento do composto durante o processo de gelificação e fusão, além das características do fluxo do material fundido. Exemplos destes produtos são o copolímero acrilato-metacrilato e o polietileno clorinado(RODOLFO, et al., 2006; CHANDA; ROY, 2007).

3.3 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

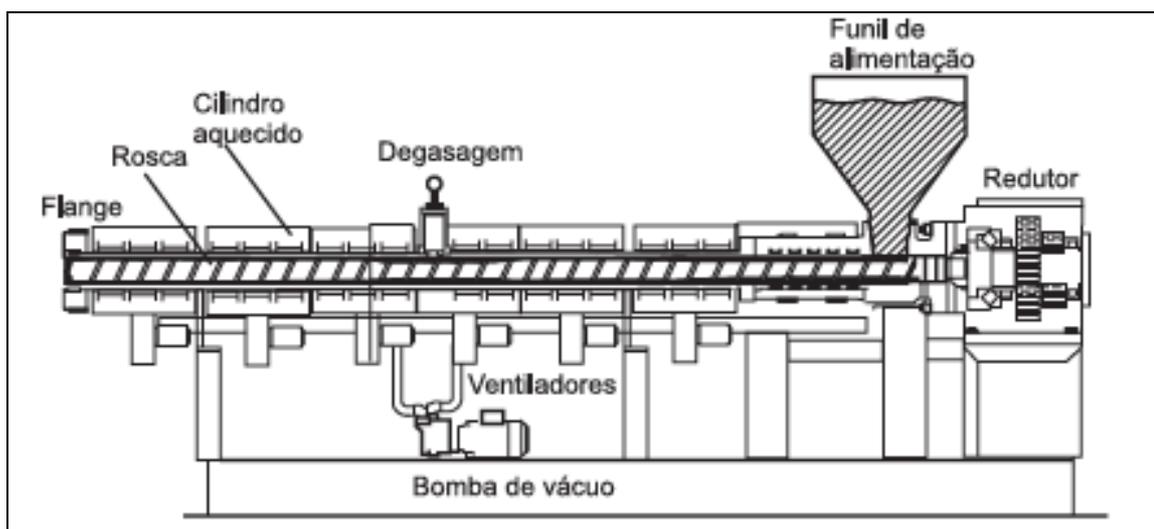
Existem diversos métodos de processamento utilizados para o PVC, como moldagem por extrusão, moldagem por injeção, sopro, calandragem, espalmagem, entre outros, que permitem a fabricação dos mais variados tipos de produtos de PVC.

O processo de moldagem por extrusão é uma das técnicas de processamento mais úteis e das mais utilizadas para converter compostos de PVC em produtos comerciais, sendo que em torno de 45 a 50% de todos os produtos de PVC são obtidos por meio deste processo.

Este processo consiste basicamente em forçar a passagem do material por dentro de um cilindro aquecido de maneira controlada, por meio da ação bombadora de uma ou duas roscas sem fim, que promovem o cisalhamento e homogeneização do material, bem como sua plastificação. Na saída do cilindro o material é comprimido contra uma matriz de perfil desejado, a qual dá formato ao produto, podendo o mesmo em seguida ser calibrado, resfriado, cortado ou enrolado.

Os principais componentes de uma extrusora são: motor elétrico (responsável pelo acionamento da rosca), conjunto de engrenagens redutoras (responsável pela capacidade de transferência de energia por meio de torque do motor para a rosca), cilindro, rosca, matriz, carcaça, painel de comando, resistências de aquecimento, ventiladores de resfriamento e bomba de vácuo. A Figura 11 mostra, esquematicamente, os principais componentes de uma extrusora.

Figura 11 – componentes de uma extrusora



Fonte: Rodolfo (2006).

As mangueiras flexíveis são produzidas pelo processo de extrusão. Neste processamento, o PVC é alimentado em extrusoras normalmente de rosca simples na forma de granulado, é fundido e extrudado através da matriz. O material é então

resfriado por meio da passagem por um banho de água e cortado em dimensões predefinidas, ou ainda embobinado (RODOLFO, 2006).

Na moldagem por injeção, o polímero granulado é fundido em um cilindro e forçado através de uma rosca-pistão a entrar na cavidade de um molde. Após o resfriamento da peça, a mesma é extraída e um novo ciclo de moldagem ocorre. Produtos típicos de PVC obtidos por meio de moldagem por injeção são conexões, alguns acabamentos de perfis, solados de calçados e peças técnicas diversas (CHANDA e ROY, 2006).

Já o processo de sopro pode ser derivado do processo de extrusão ou injeção. Na moldagem por extrusão-sopro o PVC fundido é extrudado verticalmente na forma de tubo ou mangueira e expande-se no interior de um molde oco por meio da injeção de ar comprimido e forçado a assumir o formato do interior do molde. No processo de moldagem por injeção-sopro, uma pré-forma é moldada por injeção e posteriormente soprada (RAM, 1997).

No processo de calandragem, o PVC previamente fundido é alimentado no equipamento e passa diversos cilindros que o comprimem para a formação de um filme ou chapa na espessura desejada.

O processo de espalmagem é utilizado para deposição de pasta de PVC diretamente sobre um substrato, normalmente tecido ou papel. Em seguida, o material é fundido em um forno, formando uma camada resistente sobre o substrato. Alguns exemplos de produtos de PVC obtidos com esta técnica são lonas, papéis de parede, pisos, etc (RODOLFO, 2006).

3.4 BIOMATERIAIS

Um biomaterial foi inicialmente definido como sendo "um material não vivo, usado como dispositivo médico, projetado para interagir com sistemas biológicos". Como esta definição apresentava alguma controvérsia, pois a sua amplitude restringia-se apenas a materiais não vivos, na segunda Conferência sobre Consenso nas Definições em Biomateriais, realizados em Chester no ano de 1991, o termo biomaterial foi redefinido como sendo: "um material destinado a entrar em contato com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do organismo" (WILLIAMS, 1999).

De acordo com Williams (2009), a função de um biomaterial deve ser direcionar o curso de um tratamento médico, seja ele de diagnóstico ou terapêutico e isto deve ocorrer de forma que as interações com os componentes biológicos do paciente sendo tratado sejam controladas.

A escolha de um material para ser usado como biomaterial deve ser feita a partir da análise de um conjunto de requisitos como o efeito do ambiente orgânico no material (corrosão, degradação) e o efeito do material no organismo e, desta forma, avaliando a biocompatibilidade do material. A interação dos tecidos vivos com o biomaterial, associada com o tipo de resposta do organismo à presença do material, é o ponto mais desafiador no desenvolvimento de biomateriais (PEREIRA et al., 1999).

Williams (1999) define como biocompatibilidade a habilidade de um material desempenhar sua função com a resposta apropriada do hospedeiro em uma aplicação específica.

A ISO 10993-1 (2003) descreve como deve ser realizada a avaliação da biocompatibilidade de um produto para a saúde. De acordo com esta ISO, durante o desenvolvimento de um produto para a saúde, devem ser consideradas algumas características deste para a avaliação biológica como o material de fabricação; aditivos, contaminantes e resíduos do processo; substâncias lixiviáveis; produtos de degradação; outros componentes e sua interação no produto final; e as propriedades e características do produto final. As potenciais causas de dano biológico de um produto podem ser de curto prazo (toxicidade aguda; irritação da pele, olhos e superfícies das mucosas; sensibilização; hemólise; e trombogenicidade) e de longo prazo (efeitos tóxicos crônicos e sub-crônicos; sensibilização; genotoxicidade; carcinogenicidade; e efeitos na reprodução incluindo teratogenicidade).

A ISO 10993-1 (2003) recomenda que, sempre que possível, deve ser dada preferência aos testes *in vitro* e os produtos para a saúde devem ser reavaliados quanto a biocompatibilidade caso ocorram mudanças como a fonte ou a especificação da matéria-prima, mudanças na formulação, processamento, embalagem primária ou esterilização do produto, entre outras mudanças.

De acordo com a ISO 10993-1 (2003), os produtos para a saúde são classificados quanto a natureza de contato com o corpo e o tempo de contato. A partir desta classificação são recomendados os ensaios de avaliação biológica necessários para cada produto, que podem ser de citotoxicidade, sensibilização,

irritação, reatividade intracutânea, toxicidade sistêmica, toxicidade subaguda e subcrônica, genotoxicidade, implantação, hemocompatibilidade, toxicidade crônica, carcinogenicidade, toxicidade reprodutiva e de desenvolvimento e biodegradação. Considerando a grande diversidade dos produtos para a saúde, a realização de todos os ensaios recomendados pela ISO nem sempre é necessária, sendo que deve ser elaborado um racional para escolha dos ensaios para cada produto.

Em relação ao aspecto regulatório dos biomateriais no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabeleceu os requisitos mínimos para comprovar a segurança e eficácia dos produtos para a saúde por meio da Resolução RDC nº 56, de 6 de abril de 2001. De acordo com os requisitos gerais desta resolução, os produtos para saúde devem ser projetados e fabricados de forma que seu uso não comprometa o estado clínico e a segurança dos pacientes e a segurança e saúde dos operadores dos produtos. A resolução estabelece ainda que os possíveis riscos existentes devem ser aceitáveis em relação ao benefício proporcionado ao paciente e devem ser reduzidos a um grau compatível com a proteção à saúde e a segurança das pessoas. Os fabricantes devem fornecer à ANVISA informações de biocompatibilidade do produto e, de acordo com o item 7.1 do Anexo da Resolução RDC nº 56/2001, deve ser dada especial atenção a avaliação da toxicidade e compatibilidade entre os materiais utilizados e entre os materiais e os tecidos biológicos, células e fluidos corporais, considerando a finalidade prevista do produto.

A Resolução RDC nº 185, de 22 de outubro de 2001, que trata do registro, alteração, revalidação e cancelamento do registro de produtos para a saúde na ANVISA, estabelece que devem ser fornecidas no relatório técnico dos produtos de maior risco, informações sobre eficácia e segurança, com base na Resolução RDC nº 56/2001. Caso as informações não possam ser obtidas a partir da compilação da literatura científica e relatório de avaliação crítica desta literatura, são exigidos estudos clínicos e de biocompatibilidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas amostras de mangueiras de PVC de produtos para a saúde, obtidas de cinco diferentes fabricantes. As amostras podem ser visualizadas na Figura 12 em diferentes ângulos. As mesmas foram nomeadas como amostras A, B, C, D e E. Foram medidos os diâmetros interno e externo e suas espessuras. As mangueiras foram produzidas por processo de extrusão e foram avaliadas quanto as suas características físico-químicas, morfológicas, biológicas e propriedades mecânicas.

Figura 12 – Fotos das amostras de mangueiras de PVC.

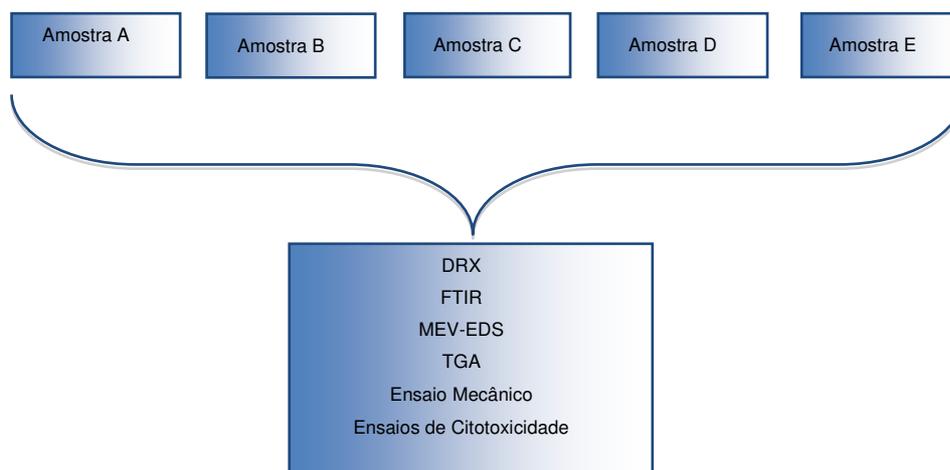


Fonte: Própria

4.2 MÉTODOS

As amostras foram caracterizadas conforme fluxograma apresentado na Figura 13.

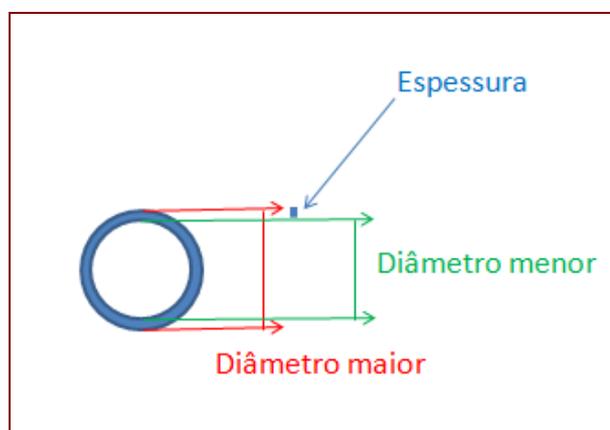
Figura 13 – Etapas de desenvolvimento da pesquisa



Todos os ensaios foram realizados em triplicata para melhor confiabilidade dos resultados. As amostras foram cortadas no comprimento de 2 cm e largura de 2 cm para os ensaios de caracterização.

Para avaliação da diferença de espessura entre as mangueiras, foi feita a medição dos diâmetros interno e externo das mesmas. A Figura 14 detalha um esquema de como as medidas foram obtidas.

Figura 14 –Esquema para obtenção das dimensões das mangueiras de poli(cloreto de vinila) obtidas do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

4.2.1 Ensaios de Caracterização

4.2.1.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X - DRX

O perfil cristalino das amostras foi determinado a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raio X SHIMADZU (modelo XRD 7000, radiação Cu-K α). Foi utilizado o ângulo de varredura de 5° a 70° na faixa de 2 θ , na velocidade de 2° por minuto.

4.2.1.2 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

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 foi 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 grupos funcionais presente na estrutura de uma molécula.

4.2.1.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - (MEV) COM MAPEAMENTO POR 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), Phenon TM Pro X, sendo que as imagens foram obtidas nos aumentos de 200x e 1000x.

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.

4.2.1.4 TERMOGRAVIMETRIA

A análise térmica utilizada neste trabalho foi a análise termogravimétrica (TGA). A termogravimetria é baseada na variação de massa da amostra em função da temperatura e do tempo. Desta forma, é possível obter informações sobre a estabilidade térmica dos compostos e as perdas em massa da amostra com a decorrência da ação da temperatura.

As análises termogravimétricas (TGA) das amostras foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer modelo Pyris 1 TGA, em atmosfera de nitrogênio cujo fluxo foi $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizou-se cadinho de alumina, e razão de aquecimento $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, numa faixa de temperatura que variou da ambiente até 600°C , buscando identificar a temperatura de degradação das amostras.

4.2.1.5 ENSAIOS MECÂNICOS

Muitas propriedades mecânicas dos polímeros possuem dependência de temperatura e do tempo. A dependência de temperatura se deve ao fato de que uma pequena mudança de temperatura pode acarretar em um rearranjo molecular que mudará o comportamento macroscópico do polímero. Já a dependência de tempo é causada por uma relaxação molecular, em que ocorre uma redistribuição de tensões ao longo do comportamento polimérico.

As propriedades de curta duração são avaliadas através de ensaios, como o de tração.

O ensaio de Tração é amplamente utilizado para o levantamento de informações básicas sobre a resistência dos materiais. O ensaio consiste na aplicação de uma carga uniaxial crescente a um corpo de prova especificado, ao mesmo tempo em que são medidas as variações no comprimento.

As propriedades mecânicas das mangueiras de PVC foram avaliadas utilizando-se o Aparelho Universal de Testes de Materiais INSTRON (Série 3366).

Os corpos de prova foram preparados cortando-se as mangueiras nos tamanhos de 5 mm de largura por 2 cm de comprimento. Os ensaios de tração foram realizados para as 5 amostras nas direções transversal e longitudinal da mangueira.

4.2.1.6 ENSAIOS DE CITOTOXICIDADE

Buscando avaliar o efeito sobre a biocompatibilidade de amostras de diferentes fabricantes, foi averiguada a citotoxicidade das mesmas. Com o objetivo de atender a norma ISO 10993 que recomenda ensaios *in vitro* de citotoxicidade como testes iniciais para materiais que ficarão em contato com a pele, escolheu-se o teste de avaliação da viabilidade celular dos macrófagos por MTT [brometo de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difenil-tetrazólio]. Foram utilizados 5 fragmentos de cada amostra para cada animal. A técnica utilizada foi a descrita por Mosmann, 1983.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DIMENSÕES DAS MANGUEIRAS

A Tabela 4 dispõe os resultados das medições dos diâmetros e espessura das mangueiras.

Tabela 4 – Dimensões de cinco amostras de mangueiras utilizadas como componentes de produtos para saúde obtidas do mercado brasileiro em 2014.

Amostras		<i>Diâmetro maior</i>	<i>Espesura</i>	<i>Diâmetro menor</i>
		<i>(mm)</i>	<i>(mm)</i>	<i>(mm)</i>
A	Media	9,723	2,097	5,440
	desvio	±0,06	±0,14	±0,08
B	Media	11,87	3,243	5,633
	desvio	±0,11	±0,03	±0,09
C	Media	6,913	1,367	4,233
	desvio	±0,15	±0,06	±0,07
D	Media	9,940	1,360	7,457
	desvio	±0,14	±0,03	±0,25
E	Media	10,30	1,457	7,710
	desvio	±0,44	±0,08	±0,06

Fonte: Própria.

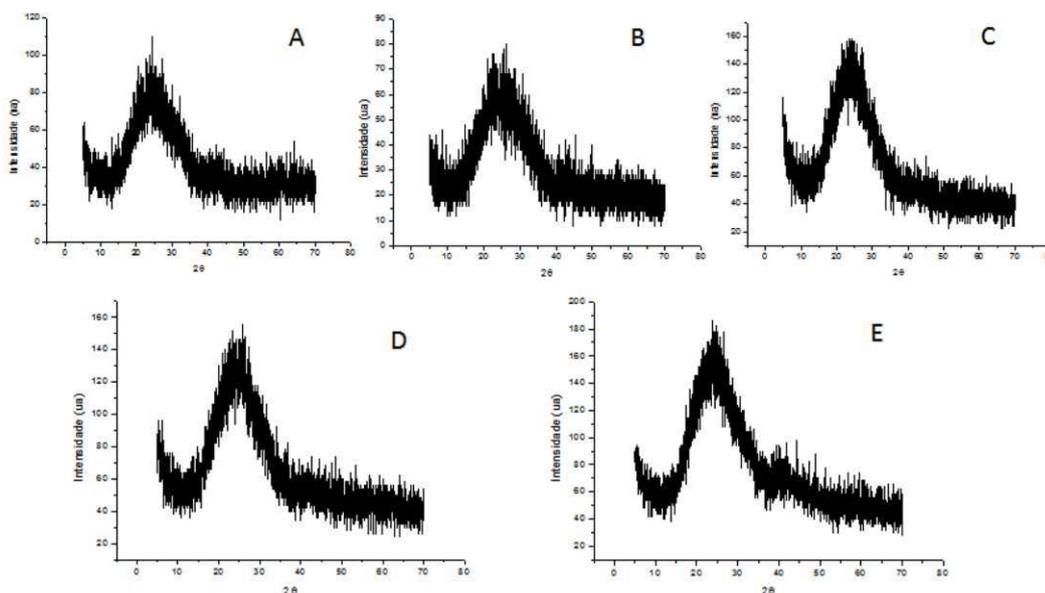
Nota: mm – milímetro.

Os resultados demonstram que as amostras A e B possuem espessuras consideravelmente maiores em relação às amostras C, D e E. Além disto, conforme pode ser verificado na Figura 12, as amostras possuem características visuais bastante diferentes entre si. As amostra A e B são mais opacas e mais espessas, além de possuírem aspecto mais borrachoso quando comparadas com as amostras C, D e E. Estas diferenças das amostras A e B em comparação com as amostras C, D e E estão refletidas nos ensaios físico-químicos, morfológicos e mecânicos.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Na Figura 15 encontram-se os difratogramas para as cinco amostras.

Figura 15 – Difratogramas das amostras A, B, C, D e E de mangueiras de poli(cloreto de vinila) obtidas do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Com base na Figura 15, verifica-se que todas as amostras apresentam perfil semicristalino. Entretanto, as amostras A e B possuem um perfil mais parecido entre si em comparação com as amostras C, D e E. Além disto, os picos das amostras C, D e E são mais intensos chegando a valores máximo de intensidade de 150 a 180, enquanto que as amostras A e B possuem picos de intensidade de 80 a 100. Portanto, considerando a maior intensidade dos picos, os resultados demonstram que as amostras C, D e E são mais cristalinas em comparação com as amostras A e B. Estes resultados podem também, estar influenciando nos ensaios de tração que demonstraram que as amostras C, D e E são mais resistentes à tração que as amostras A e B e que esta resistência pode está relacionada, além de outros fatores, com a cristalinidade das mesmas.

Observa-se, também, que todas as amostras apresentaram o pico de $2\theta = 24,23^\circ$, que corresponde ao plano (120). Os demais picos encontrados na literatura não puderam ser detectados nos ensaios, quais sejam $2\theta = 17,03^\circ$, correspondente

ao plano (020); $2\theta = 18,83^\circ$, correspondente ao plano (110); $2\theta = 30,25^\circ$, correspondente ao plano (211) e $2\theta = 39,38^\circ$, correspondente aos planos (002) e (041) (OLIVEIRA, 2013; FERREIRA, 2014). Estes resultados indicam que os aditivos utilizados reduzem significativamente a cristalinidade da amostra.

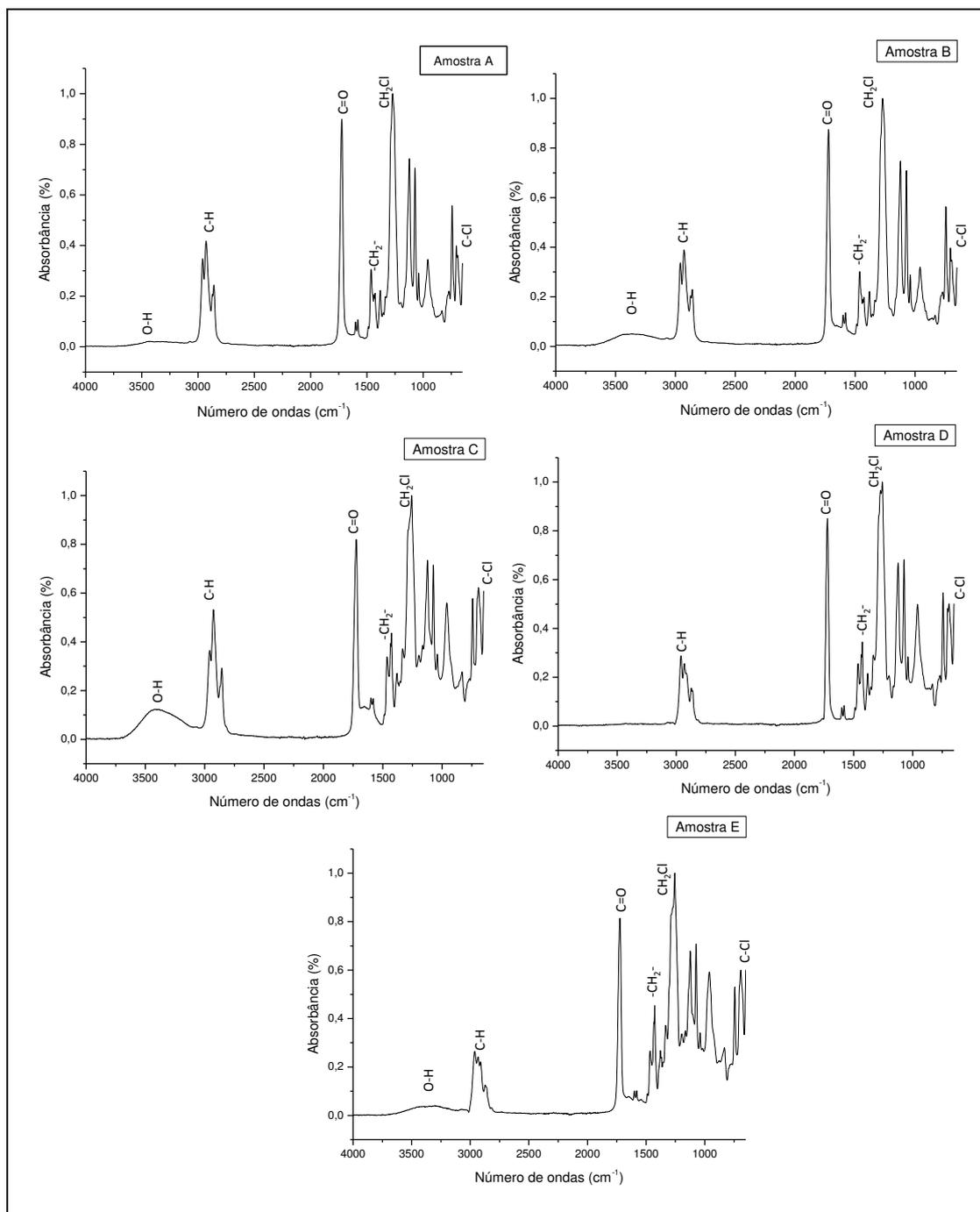
Sabe-se que o PVC possui uma estrutura semicristalina, sendo que seu grau de cristalinidade é baixo, não ultrapassando cerca de 10% (KIM; GILBERT, 2004). Entretanto, a região cristalina tem um papel importante nas propriedades do PVC. Como a cristalinidade presente no PVC não é totalmente descaracterizada durante seu processamento, acredita-se que a cristalinidade remanescente atua como ligações cruzadas virtuais entre as moléculas, aumentando significativamente a resistência mecânica do material, principalmente nas aplicações flexíveis (RODOLFO et al., 2006).

5.3 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR

Na Figura 16 encontram-se os resultados das análises realizadas. Todos os espectros apresentaram bandas correspondentes aos grupos funcionais presentes no PVC. Foi possível evidenciar a banda em torno de 700 cm^{-1} característica da deformação axial da ligação C-Cl. Também foi observada a banda referente à deformação axial de C-H alifático em 2900 cm^{-1} e outra banda próximo de 1428 cm^{-1} , referente à deformação angular de CH_2 em cadeia. Além disto, em 1250 cm^{-1} pode ser observada banda referente à deformação angular simétrica fora do plano de cloro ligado à metila ($\text{CH}_2\text{-Cl}$). As bandas encontradas para o PVC são semelhantes às encontradas por Carpio (2009), que avaliou o efeito da exposição do PVC a diversos fluidos sobre suas propriedades térmicas e sobre sua estrutura macromolecular.

Todos os espectros de FTIR das amostras também apresentaram em comum uma banda característica próxima a 1725 cm^{-1} . Esta banda está associada ao estiramento da carbonila (C=O) de grupamento éster e, portanto, a presença de plastificantes nas amostras, o que corrobora com Beltran et al. (1997) quando avaliaram o comportamento do PVC puro e do PVC plastificado durante tratamento térmico, utilizando a técnica de FTIR. Eles associaram esta banda ao grupo carbonila presente nos plastificantes ftalatos.

Figura 16 – Resultados dos ensaios de FTIR para as amostras A, B, C, D e E de mangueiras de poli(cloreto de vinila) obtidas do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Os resultados também estão de acordo com o encontrado por Banegas (2011), ao avaliar filmes de PVC com diferentes agentes plastificantes e em diferentes proporções, visando encontrar um substituto para plastificantes como os ftalatos. Banegas utilizou os plastificantes Ftalato de di(2 etil-hexila) (DEHP), Adipato

de di(2 etil-hexila) (DEHA), Adipato de di-estiralila (DEA) e um óleo vegetal com nome comercial de OLVEX 51.

As bandas correspondentes ao PVC encontradas por Banegas (2011) foram as mesmas encontradas no presente trabalho. O autor avaliou ainda o espectro dos plastificantes, aonde foram encontradas as bandas de carbonila (C=O) em 1750 cm^{-1} relativo ao grupamento éster presente. O espectro de FTIR dos plastificantes analisados por Banegas apresentou bandas de baixa intensidade iniciando em 3088 cm^{-1} e terminando próximo de 2870 cm^{-1} . O autor concluiu que nesta faixa as bandas com menor frequência são características do estiramento de C-H de aromático, enquanto que bandas observadas com maior frequência representam as ligações C-H de carbono alifático. Estas bandas, também puderam ser visualizadas no presente trabalho e se somam ao estiramento C-H de carbono alifático presente no PVC.

Da mesma forma que Beltran et al. (1997) e Banegas (2011), foi possível observar duas bandas de baixa intensidade (dubletes) características da presença de ligações C=C dos aromáticos presentes nos ftalatos em torno de 1580 e 1600 cm^{-1} .

Alguns ftalatos, como o ftalato de di(2-etil hexila), são conhecidos por serem carcinogênicos, mutagênicos e tóxicos para a reprodução. Sendo assim tem-se estudado o uso de substâncias menos tóxicas na aplicação em produtos para a saúde, como é o caso do di-isononilftalato(DINP) e do triociltrimelitato (TOTM). Estes dois compostos são utilizados na fabricação de equipos de infusão e transfusão, em tubos de alimentação, entre outros (BERNARD, et al., 2014).

Sendo assim, os resultados obtidos sugerem que os plastificantes utilizados nas mangueiras são compostos ftálicos ou outros plastificantes com ésteres e anéis aromáticos em sua estrutura como os adipatos e trimelitados.

Outro aspecto importante a ser observado nos resultados de FTIR é a presença de uma banda larga entre 3200 e 3600 cm^{-1} que está relacionada a grupamentos OH associados ao polímero. A amostra C apresenta a maior banda de grupamento OH, seguida pelas amostras E, B e A. Na amostra D não foi visualizada a banda referente ao grupamento OH.

A quantidade de grupamentos OH pode estar associada ao maior número de finais de cadeia que pode ocorrer em função de um maior número de ramificações

ou cadeias menores. Segundo Rodolfo et al. (2006), quanto maior o peso molecular, menor o número de finais de cadeia, que são pontos de maior volume livre e, portanto, vulneráveis a entrada de oxigênio. A presença de oxigênio pode provocar a reação de oxidação com formação de grupos hidroperóxidos, peróxidos, carbonilas e carboxilas, que são grupos ativadores da reação de iniciação para a desidrocloração.

Oliveira (2013), ao estudar a modificação de compostos poliméricos com adsorventes de sulfeto de hidrogênio, também encontrou uma banda com frequência de vibração em torno de 3438 cm^{-1} e atribuiu este fato à água adsorvida pelo PVC.

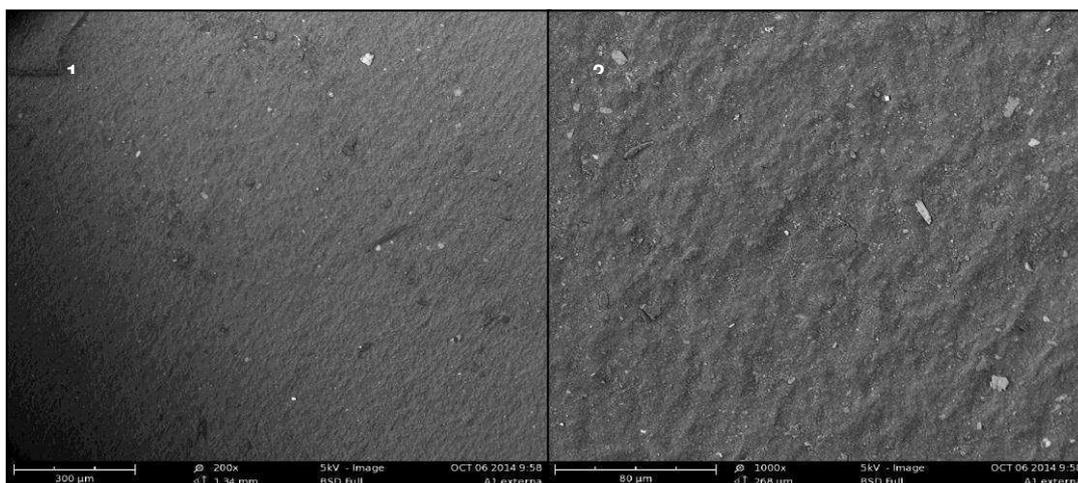
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA - (MEV) COM MAPEAMENTO POR EDS

Este ensaio foi realizado com a finalidade de observar a morfologia de todas as amostras ensaiadas nesta pesquisa e compará-las entre si.

5.4.1 Resultados da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 17 pode-se observar a microscopia eletrônica de varredura realizada na superfície externa da amostra A, nos aumentos de 200 e 1000 vezes.

Figura 17 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra A – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.

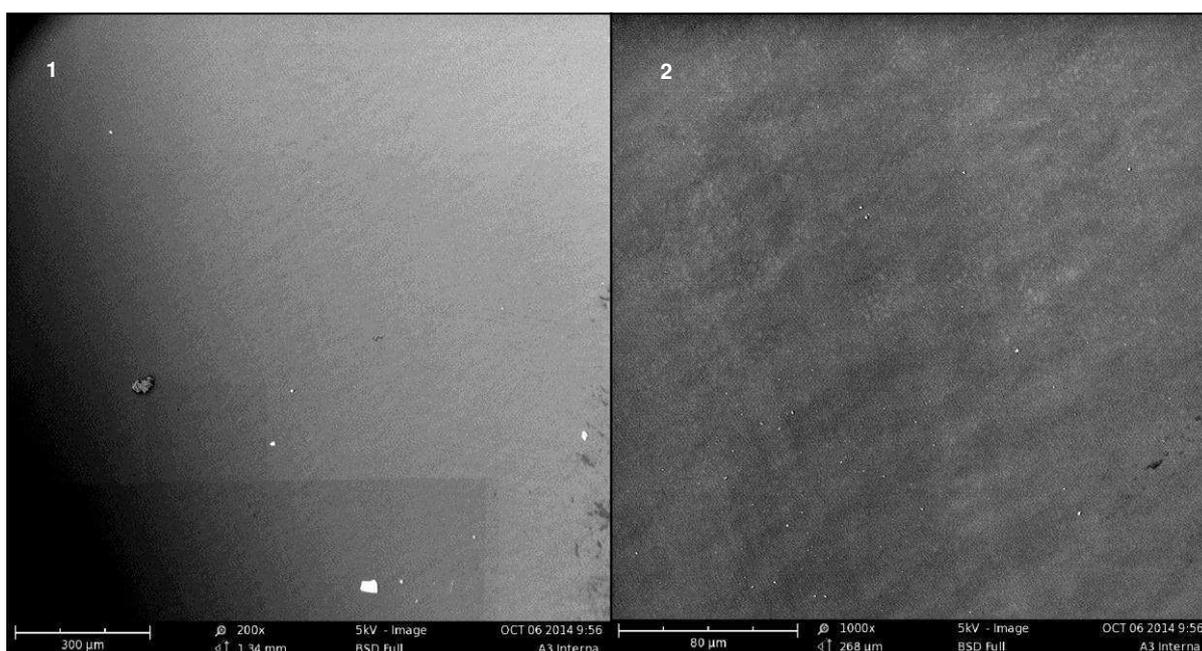


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

A Figura 17 demonstra que a superfície externa da amostra apresenta-se relativamente rugosa, sendo que esta rugosidade pode ser atribuída ao processo de extrusão, aonde a parte externa da matriz do equipamento pode se apresentar mais irregular, aumentando a rugosidade da mangueira. Quando comparada com a superfície interna da mesma amostra (Figura 18), observa-se que esta última é bastante lisa e homogênea.

Figura 18 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra A – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.



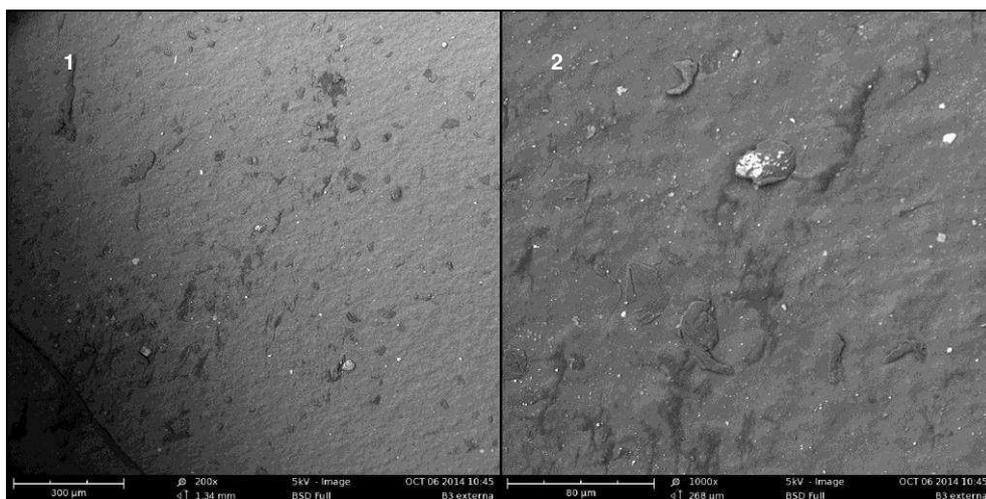
Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

A característica lisa da parte interna da mangueira é importante para facilitar o fluxo dos fluídos que por ela passam e evitando encrustações, levando a um produto mais eficiente.

A superfície externa da amostra B é mostrada na Figura 19, também nos aumentos de 200 e 1000 vezes. No aumento de 1000 vezes é possível observar aglomerados do polímero que podem ter se formado no processo de resfriamento da mangueira durante a extrusão. A superfície externa da amostra B também apresenta-se rugosa, da mesma forma que na amostra A.

Figura 19 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.

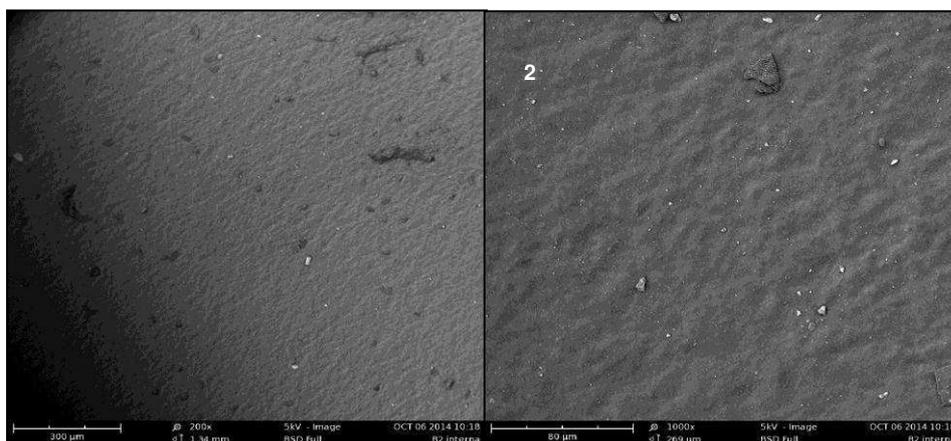


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

A superfície interna da amostra B, conforme pode ser verificada na Figura 20 apresenta-se rugosa, diferentemente da superfície interna das demais amostras. Esta característica pode ser prejudicial a qualidade do produto final, dependendo da aplicação da mangueira, tendo em vista a maior dificuldade de escoamento dos líquidos, podendo ainda levar a incrustações e conseqüente contaminação da mangueira, se o uso for prolongado.

Figura 20 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.

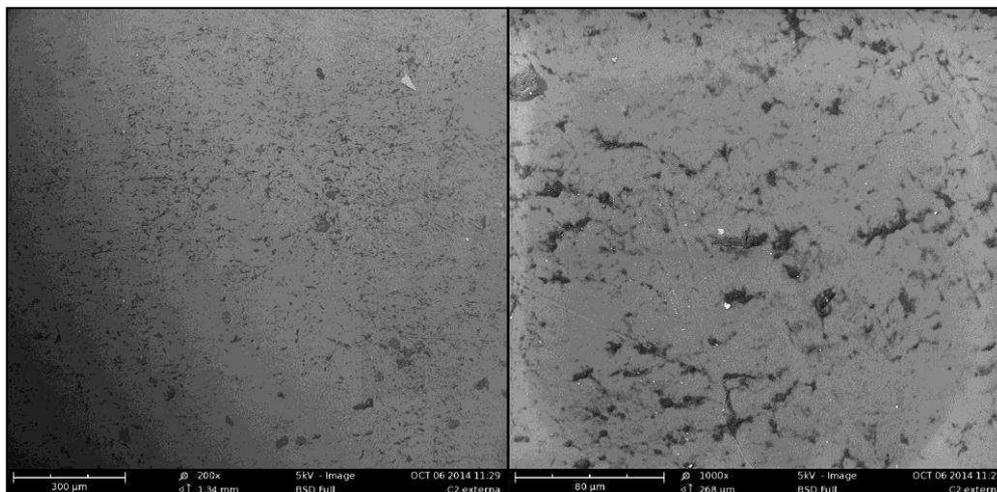


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

A análise da Figura 21 permite evidenciar que a superfície externa da amostra C é bastante lisa em comparação com as amostras A e B.

Figura 21 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra C – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.

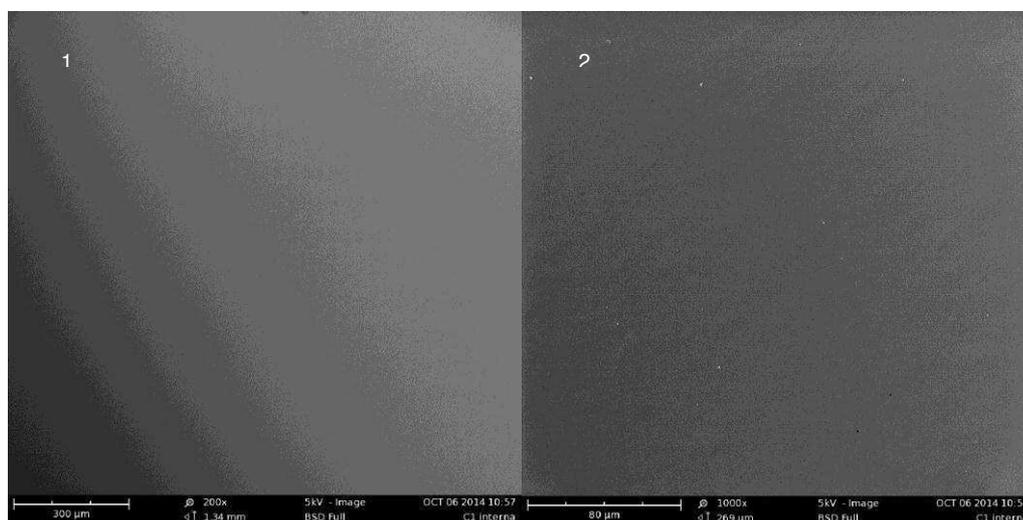


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

Da mesma forma, a superfície interna da amostra C é lisa e praticamente não são observados contaminantes na superfície (Figura 22).

Figura 22 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra C – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.

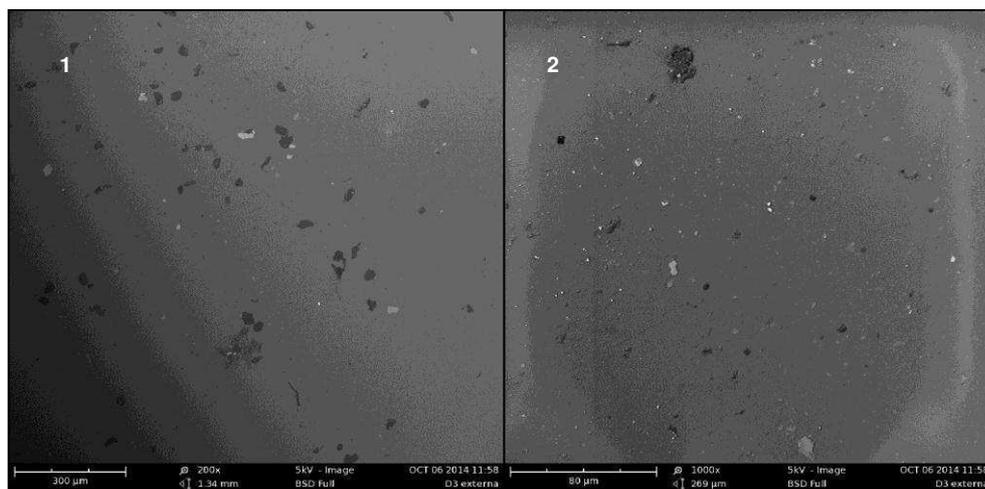


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

Na Figura 23, pode-se observar a superfície externa da amostra D. A amostra apresenta-se lisa com algumas partículas em sua superfície que podem ser atribuídas a aditivos presentes na mangueira ou a contaminantes da amostra.

Figura 23 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra D – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.

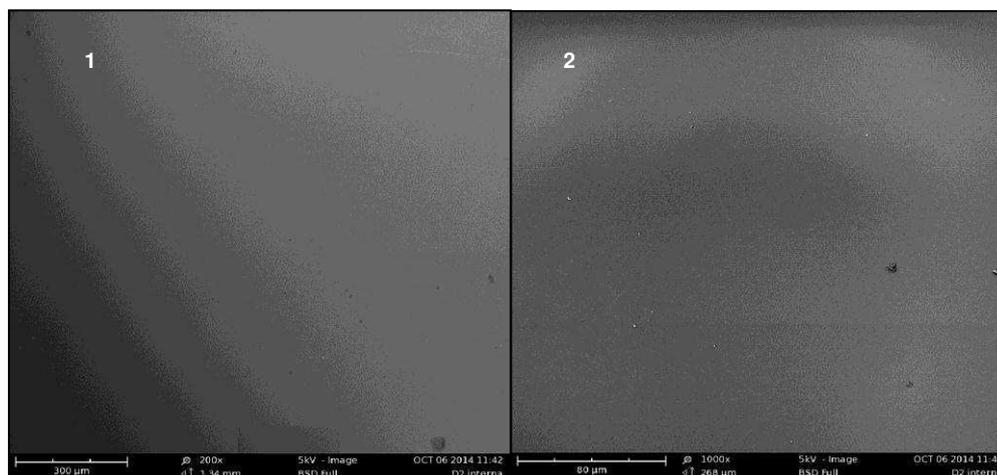


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

A superfície interna da amostra D (Figura 24) apresenta-se bastante lisa, livre de partículas, da mesma forma que as amostras A, C e E.

Figura 24 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra D – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.

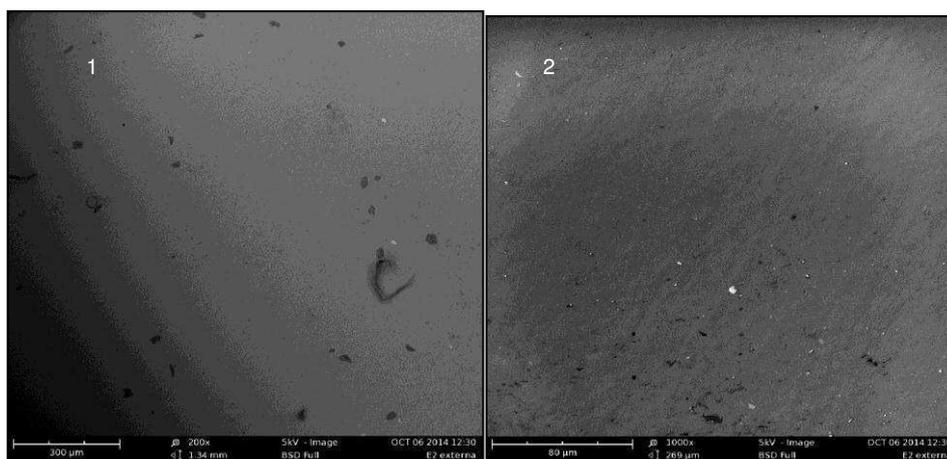


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

A superfície externa da amostra E (Figura 25) apresenta-se mais rugosa em relação às amostras C e D, entretanto é mais lisa que as amostra A e B. Podem ser verificadas também algumas partículas em sua superfície, da mesma forma que a amostra D.

Figura 25 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra E – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.

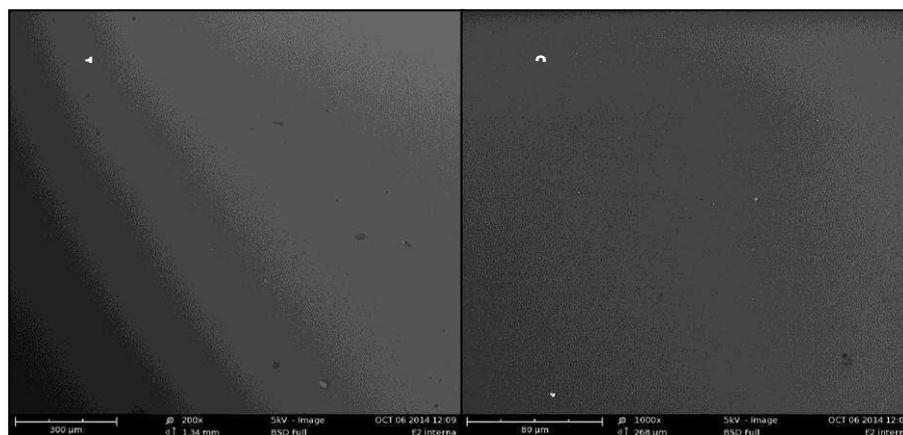


Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

Já a superfície interna desta mesma amostra (Figura 26) apresenta-se bastante lisa e sem partículas.

Figura 26 – Microscopia de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra E – superfície interna, colhida do mercado brasileiro em 2014.



Legenda: 1) aumento de 200x; 2) aumento de 1000x.

Fonte: Própria.

De modo geral, pode-se concluir que as amostras A e B são mais rugosas e as amostras C, D e E são mais lisas na superfície externa. Este resultado corrobora com os demais resultados desta pesquisa ao evidenciar que existe grande diferença nas características entre as amostras A e B em comparação com as amostras C, D e E.

As micrografias de todas as amostras são semelhantes às micrografias apresentadas por Banegas (2011) e às micrografias de PVC contendo os plastificantes DEHP e DEHA apresentadas por Madaleno et al. (2009), quando realizou uma análise comparativa de formulações flexíveis de PVC, baseada em dois plastificantes de origem renovável (óleo vegetal modificado – OVM e óleo vegetal modificado e epoxidado – OVME) e também dois plastificantes petroquímicos convencionais, di(2-etilhexil) ftalato–(DEHP) e di(2-etilhexil) adipato–(DEHA).

Com base no estudo de Madaleno et al. (2009), também é possível concluir que os plastificantes utilizados na fabricação das mangueiras são compatíveis com o PVC, já que não é possível visualizar sinais de migração do plastificante para a superfície.

Em todas amostras também foi verificada a presença de pequenas partículas brancas. Como exemplo, foram avaliadas as partículas brancas presentes na amostra B.

Figura 27 – Análise dos pontos brancos presentes em mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Sendo assim, quatro pontos da amostra B foram selecionados para análise de sua composição por EDS, sendo que o ponto 1 foi direcionado exatamente sobre um partícula branca, conforme pode ser verificado na Figura 27.

Na Tabela 5 pode ser verificado que a partícula branca, correspondente ao ponto 1, apresenta elementos químicos como oxigênio, cloro, magnésio, cálcio, nitrogênio e sódio, sendo que os demais pontos apresentam somente os átomos correspondentes ao PVC (cloro e carbono) e ao plastificante (carbono e oxigênio).

Tabela 5 – Composição dos pontos avaliados em mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B – superfície externa, colhida do mercado brasileiro em 2014.

	1	2	3	4
C	-	34%	32,9%	30,3%
O	59,3%	49%	48,3%	46,2%
Cl	1,8%	17,1%	18,9%	23,5%
Mg	18%	-	-	-
Ca	13,8%	-	-	-
N	4,8%	-	-	-
Na	2,4%	-	-	-

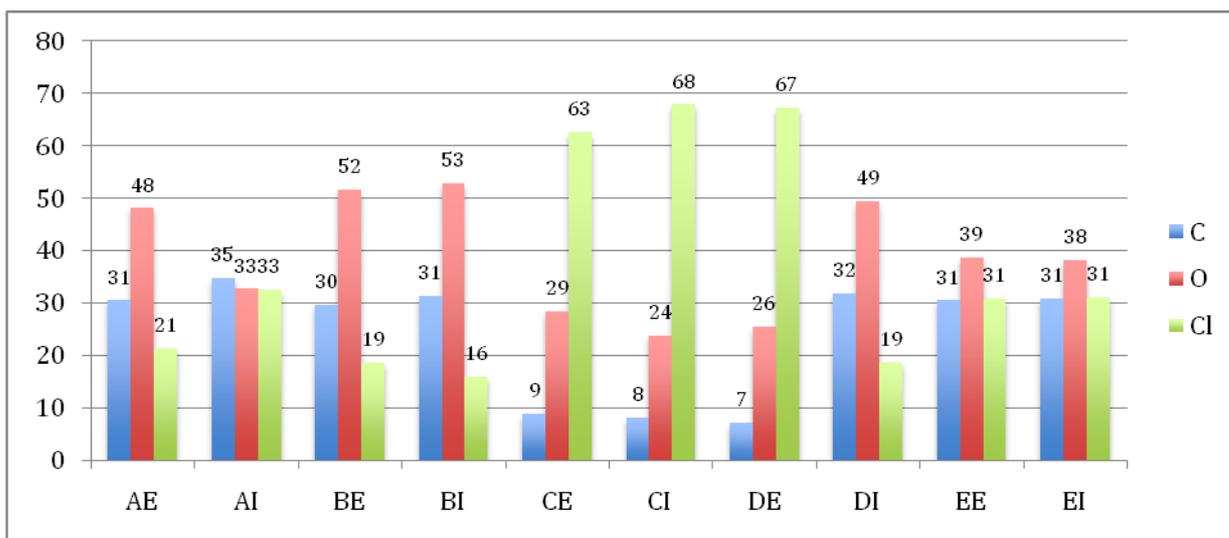
Fonte: Própria.

Sendo assim, fica evidenciado que, mesmo em concentrações bem menores, outros aditivos são utilizados na formulação para a fabricação das mangueiras e a presença destes pode ser verificada em todas as amostras.

5.4.2 Resultados das análises por Espectroscopia por Energia Dispersiva de raios X (EDS)

Objetivando avaliar a composição das mangueiras, três pontos de cada amostra de mangueira foram analisados por EDS acoplado ao MEV. Destes três pontos, foi selecionado o ponto mais representativo para análise e comparação com as demais amostras. Os resultados obtidos podem ser verificados na Figura 28.

Figura 28 – Resultados da avaliação por EDS (% do átomo presente) das amostras A, B, C, D e E de mangueiras de poli(cloreto de vinila), colhidas do mercado brasileiro em 2014.



Legenda: AE = superfície externa da amostra A; AI = superfície interna da amostra A; BE = superfície externa da amostra B; BI = superfície interna da amostra B; CE = superfície externa da amostra C; CI = superfície interna da amostra C; DE = superfície externa da amostra D; DI = superfície interna da amostra D; EE = superfície externa da amostra E; EI = superfície interna da amostra E.

As amostras apresentaram em sua composição os átomos de carbono, cloro e oxigênio, sendo que os átomos correspondentes ao PVC são o carbono e o cloro e o átomo de oxigênio pode ser atribuído ao plastificante utilizado. A grande quantidade de oxigênio presente pode ser explicada pela alta concentração de plastificantes geralmente adicionadas ao PVC.

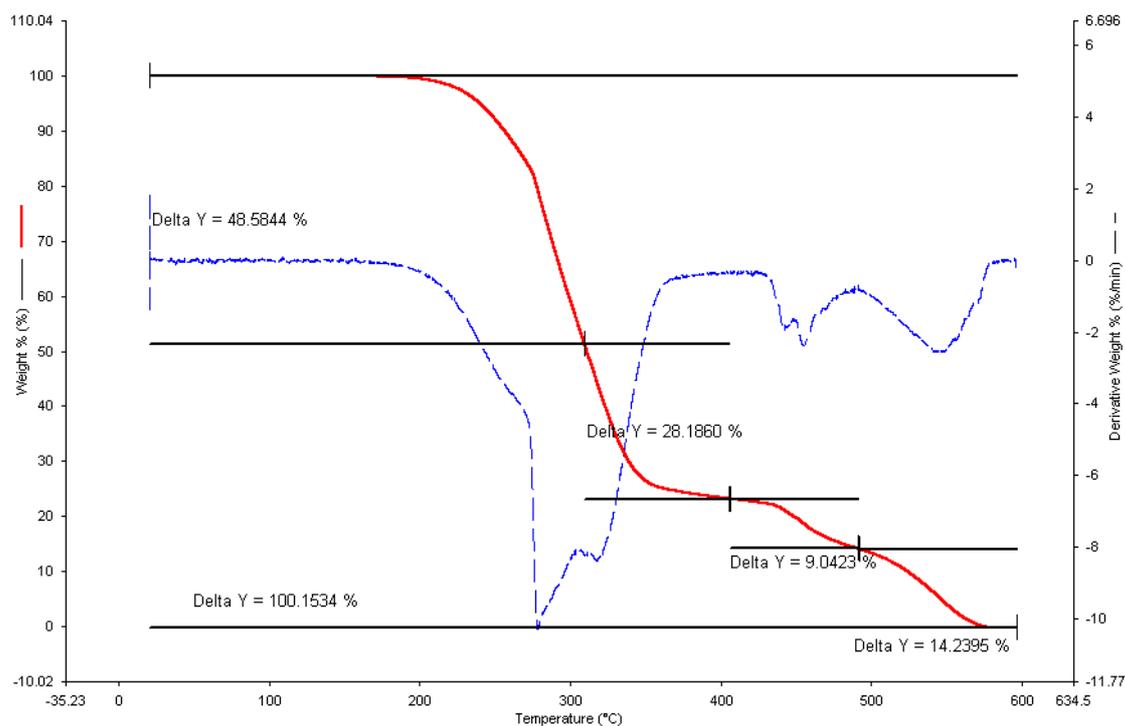
5.5 TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria é uma das principais técnicas utilizadas para avaliação da degradação térmica do PVC. A sua grande importância está no fato de que a sua primeira perda de massa é devida a praticamente a perda do HCl (GUARDA, 2001).

Na Figura 29 pode ser verificado o resultado da análise termogravimétrica para a amostra A. As curvas de TG (em vermelho) e DTG (em azul) para esta amostra demonstram que a mangueira é termicamente estável até

aproximadamente 200°C, apresentando 4 etapas de perda de massa a partir desta temperatura.

Figura 29 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra A, colhida do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

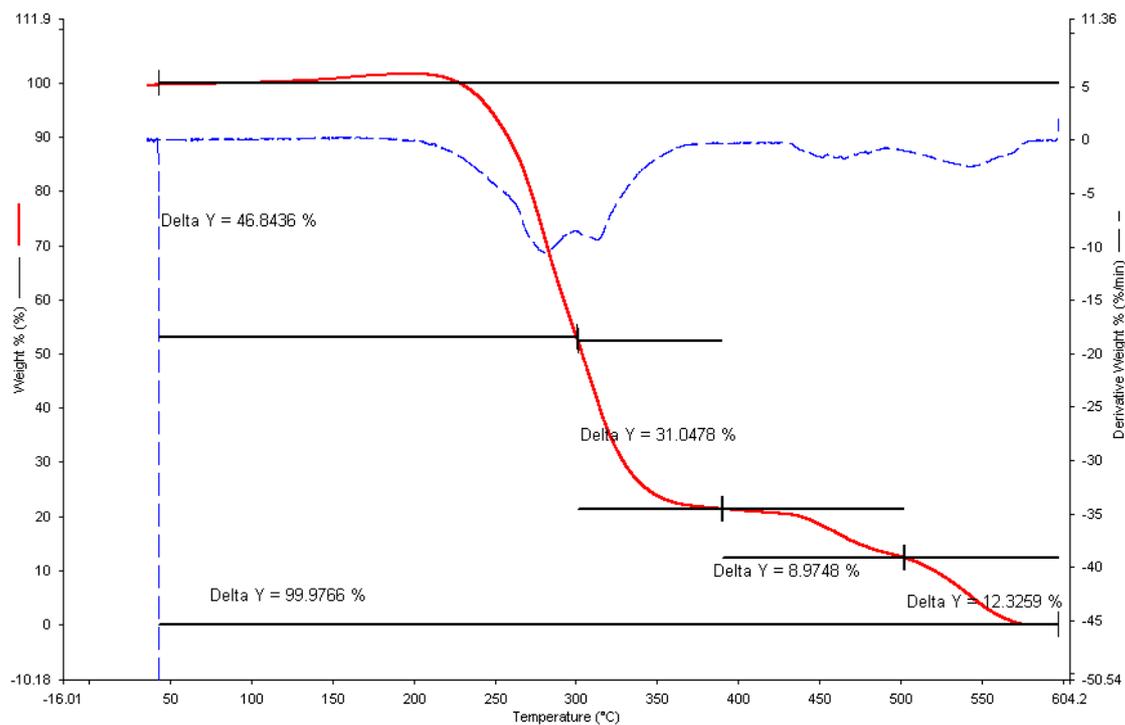
Na primeira etapa, são perdidas 48,58% de massa nas faixas de temperatura de 200 e 310°C, seguido por 28,19% na faixa de 310 a 405°C, 9,04% na faixa de 405 a 495°C e 14,24% na faixa de 495 a 600°C.

Já a amostra B (Figura 30) apresentou-se termicamente estável até a temperatura de 230°C, quando iniciou-se a perda de massa que, da mesma forma que a amostra A, foi dividida em 4 etapas.

Na primeira etapa a amostra perdeu 46,84% de massa na faixa de 230°C a 300°C, em seguida perdeu 31,04% de massa na faixa de 300°C a 390°C, 8,97% na faixa de 390 a 500°C e 12,33% entre 500 e 600°C.

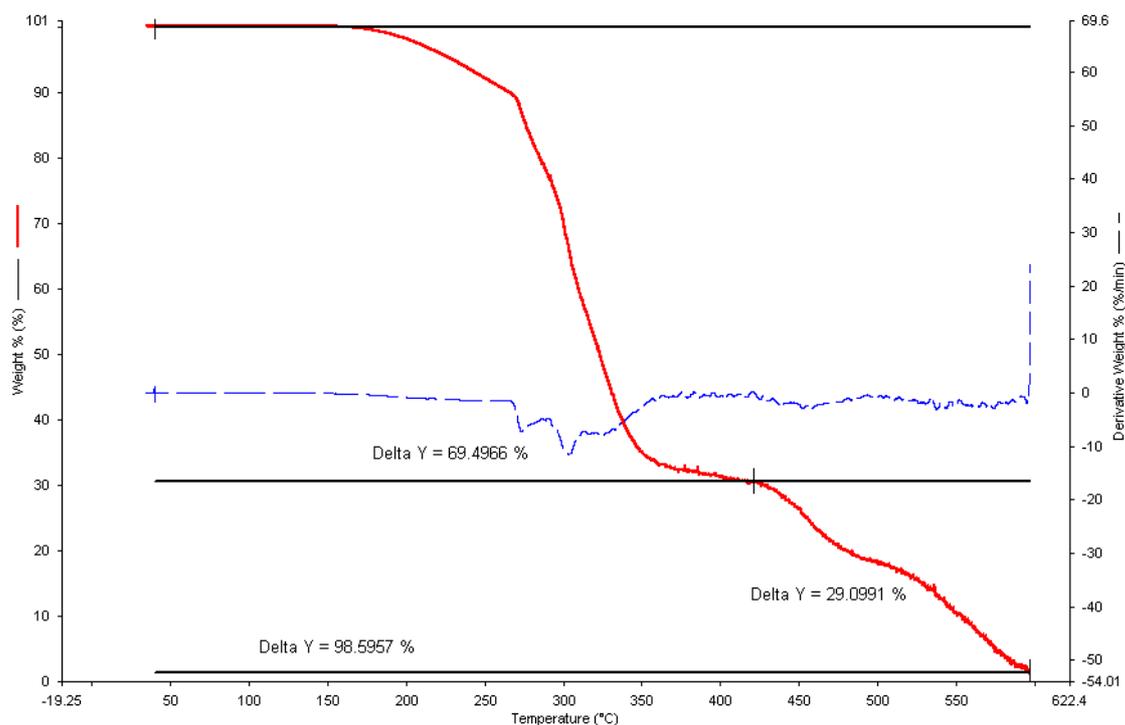
Para a amostra C (Figura 31), a decomposição térmica teve início na temperatura de 180°C e sua perda de massa foi dividida em duas etapas somente.

Figura 30 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra B, colhida do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Figura 31 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra C, colhida do mercado brasileiro em 2014.

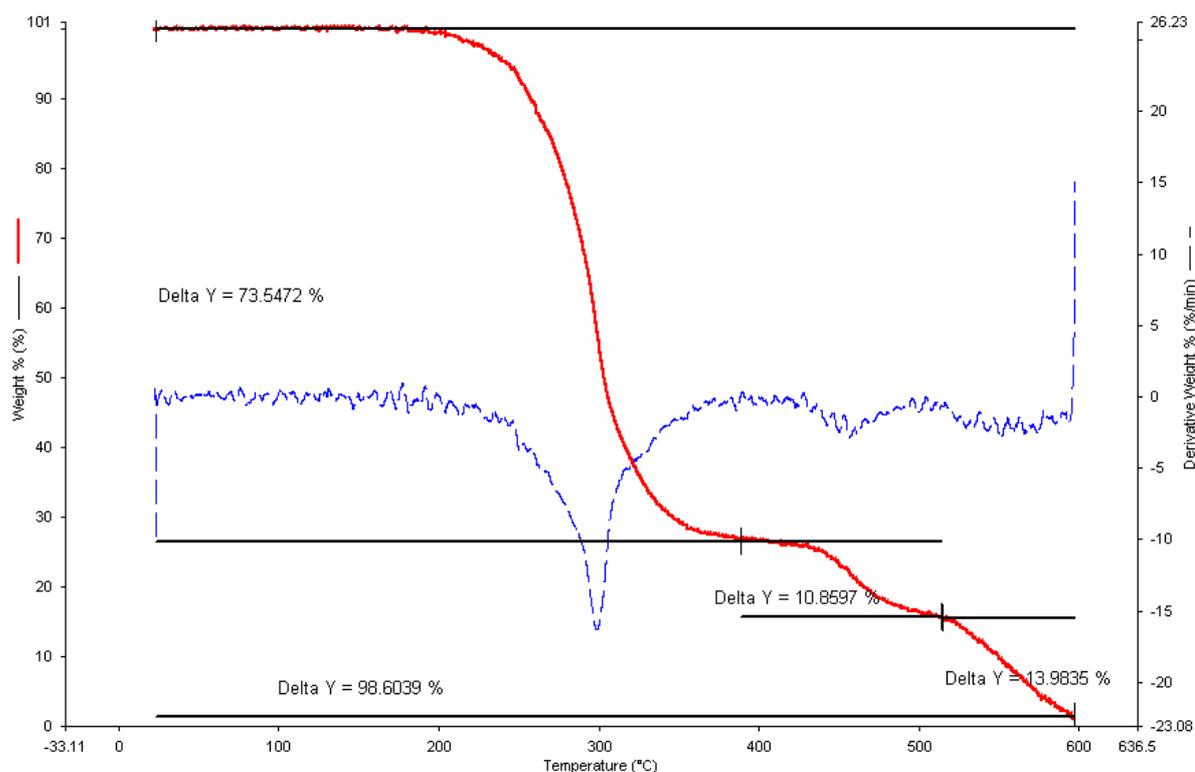


Fonte: Própria.

A primeira etapa de perda de massa ocorreu entre 180 e 420°C aonde a amostra perdeu 69,50% de sua massa. Na etapa seguinte a amostra perdeu 29,10% de sua massa entre 420 e 600°C.

A Figura 32 apresenta os resultados para a amostra D. A amostra apresentou-se estável termicamente até aproximadamente 200°C, quando iniciou sua perda de massa, que foi dividida em 3 etapas.

Figura 32 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra D, colhida do mercado brasileiro em 2014.

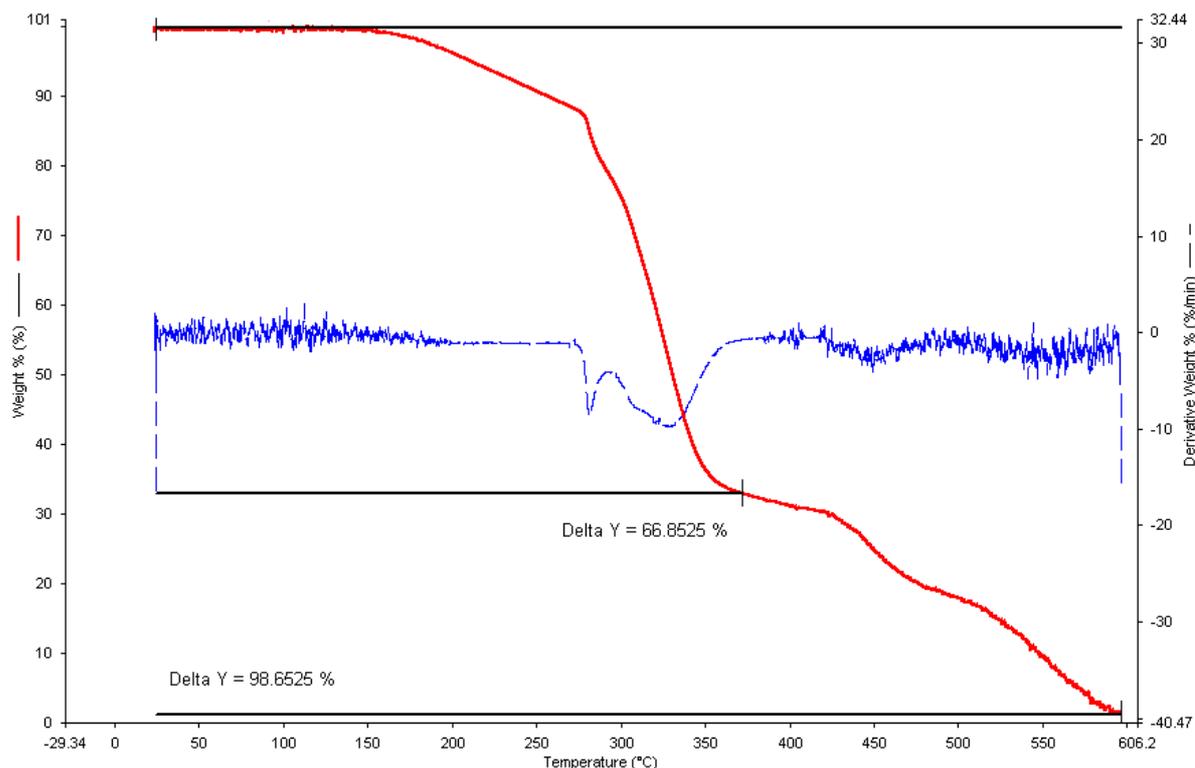


Fonte: Própria.

A primeira etapa de perda de massa ocorreu entre 200 e 395°C com a perda de 73,55% de sua massa. Em seguida, entre 395 e 520°C a amostra perdeu 10,86% de massa e, posteriormente, entre 520 e 600°C, perdeu 13,98% de massa.

Na Figura 33 estão apresentados os resultados para a amostra E, que exibiu-se estável termicamente até 155°, apresentando duas etapas de perda de massa somente.

Figura 33 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueira de poli(cloreto de vinila), Amostra E, colhida do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Na primeira etapa, a amostra perdeu 66,85% de massa entre 155 e 370°C, seguida por uma perda de 31,30% na faixa de 370 a 600°C.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de todas as amostras, aonde podem ser comparadas as etapas de perda de massa com a temperatura final do evento e a porcentagem total perdida ao final de cada etapa.

Normalmente o PVC possui dois eventos principais de degradação, sendo o primeiro pela perda do HCl, conforme pode ser verificado nas Figuras 5 e 6. O segundo evento está relacionado à degradação do esqueleto polimérico (GUARDA, 2001).

Os resultados da avaliação termogravimétrica compilados na Tabela 6 demonstram que as amostras A e B possuem perfil de degradação bastante similar, tanto no número de eventos quanto nas temperaturas de cada evento.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de termogravimetria de mangueiras de poli(cloreto de vinila), Amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.

Amostra	Início da decomp. térmica	Eventos de decomposição térmica							
		1º		2º		3º		4º	
		T °C	%	T °C	%	T °C	%	T °C	%
A	200°C	310	48,58	405	76,77	495	85,81	600	100,05
B	230°C	300	46,84	390	77,88	500	86,85	600	99,18
C	180°C	-	-	420	69,50	-	-	600	98,6
D	200°C	-	-	395	73,55	520	84,41	600	98,39
E	155°C	-	-	370	66,85	-	-	600	98,15

Legenda: T°C = temperatura final do evento; % = porcentagem total perdida ao final do evento.

Fonte: Própria.

As amostras C, D e E também são semelhantes entre si, com a diferença de que a amostra D apresenta um evento adicional na faixa de temperatura de 395 a 520°C.

De acordo com estes resultados, pode-se concluir que os eventos 1 e 2 somados correspondem a perda de massa em virtude da formação de HCl e os eventos 3 e 4 somados correspondem a perda de massa relacionado a degradação do esqueleto polimérico. A detecção de mais de dois eventos em algumas amostras pode estar relacionada com eventos de degradação do plastificante ou de outros aditivos que façam parte da composição das mangueiras.

A existência destes dois eventos principais corrobora com o que foi encontrado por Guarda (2001), quando avaliou o potencial de utilização de estabilizantes livres de chumbo.

Já Pita e Monteiro (1996), quando estudaram misturas com diferentes concentrações de poli(cloreto de vinila)/ftalato de diisodecila (PVC/DIDP) e poli(cloreto de vinila)/ftalato de di-2-etil hexila (PVC/DEHP) encontraram três eventos para a decomposição do PVC. Entretanto, o primeiro evento é pequeno e estaria relacionado a perda de solvente residual.

Guarda (2001) encontrou temperaturas iniciais de perda de massa relacionado ao HCl que variaram de 182 a 262°C. Já Pita e Monteiro (1996)

encontraram temperaturas entre 230 e 290°C. Neste trabalho as temperaturas iniciais de perda de massa variaram entre 155 a 230°C.

Já o evento de eliminação do HCl finalizou entre 375 e 394°C (com perda de massa de 50,89 a 63,03%) para Guarda, dependendo da composição da amostra, e para Pita e Monteiro entre 444 e 456°C (com perda de massa entre 59 e 79%). Neste trabalho o evento de perda de HCl finalizou entre 370 e 420°C (com perda de massa de 66,85 a 77,88%).

Estas diferenças entre os estudos ocorrem em virtude das diferentes composições das amostras em cada estudo. Neste trabalho, como a composição das amostras não é conhecida, não é possível correlacioná-las mais precisamente com os estudos citados.

Em relação a temperatura de início da degradação da amostra, pode-se afirmar que a amostra mais estável termicamente é a B, com início da degradação a 230°C, e a menos estável é a amostra E que iniciou sua degradação a 155°C.

Pita e Monteiro (1996) correlacionaram a temperatura de início da degradação com a concentração de plastificante na amostra. Portanto, para estes autores, quanto maior a concentração de plastificante nas amostras, menor a temperatura de início da degradação das mesmas.

Quando correlaciona-se esta observação de Pita e Monteiro com os resultados obtidos no presente estudo, observa-se que de fato, a amostra E, que apresentou menor temperatura de início da degradação, portanto, a que teria maior concentração de plastificante, foi a amostra que apresentou maior porcentagem de alongamento no ensaio de tração, chegando a 400% no eixo longitudinal, corroborando, portanto, com a observação de Pita e Monteiro.

5.6 ENSAIOS MECÂNICOS

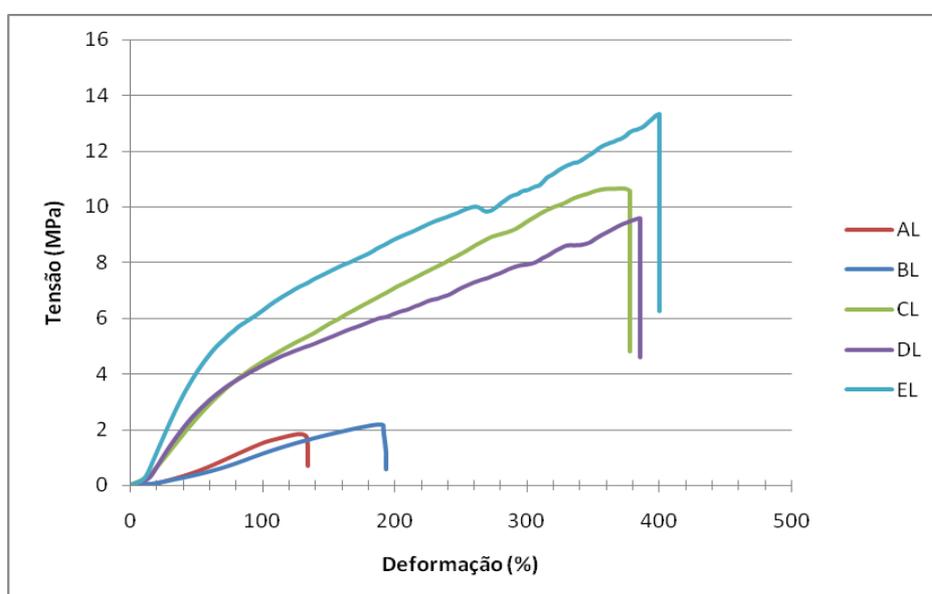
O ensaio mecânico realizado nas amostras foi o de tração. As amostras foram tracionadas tanto em seu eixo longitudinal quanto transversal em triplicata. Os resultados das triplicatas foram semelhantes entre si e, portanto, foi escolhida o resultado com valor médio para exibição neste trabalho.

5.6.1 Ensaio de Tração com as amostras no eixo longitudinal

A Figura 34 apresenta os resultados para o ensaio de tração nas cinco amostras em seu eixo longitudinal.

É possível observar que as amostras A e B possuem comportamento semelhante entre si, assim como as amostras C, D e E também possuem comportamento semelhante entre si.

Figura 34 – Comparação dos resultados do ensaio de tração no eixo longitudinal entre mangueiras de poli(cloreto de vinila), amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Nota: AL – amostra A com corte longitudinal.

Apesar de serem mais espessas que as demais, as amostras A e B apresentam tensão de ruptura e deformação muito menores do que as apresentadas pelas amostras C, D e E. Portanto, as amostras A e B são menos resistentes e apresentam-se com características mais viscoelásticas, sendo possível notar uma zona elástica linear até em torno de 60% de deformação, seguida de uma zona plástica.

Já as amostras C, D e E apresentaram-se com características mais plásticas devido a grande deformação plástica que as mesmas sofreram.

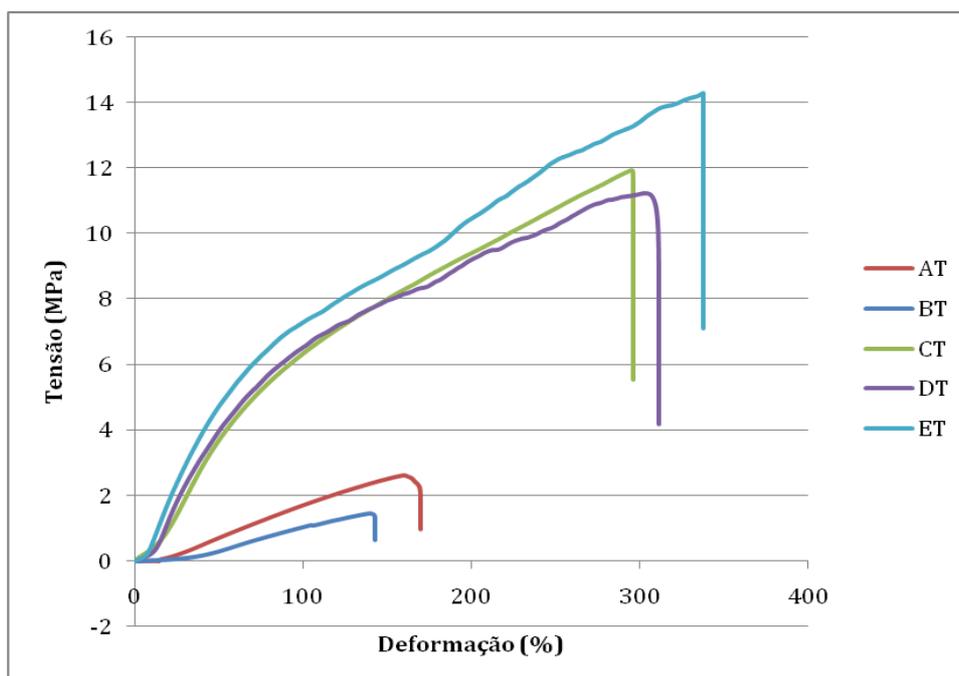
Os resultados obtidos concordam com o que foi avaliado no ensaio de DRX que demonstrou que as amostras C, D e E são mais cristalinas do que as amostras A e B. Portanto, a maior cristalinidade contribui para a maior resistência das amostras C, D e E.

Além disto, a grande deformação das amostras C, D e E podem estar relacionadas com a quantidade de plastificante presente. Assim, o resultado obtido na análise termogravimétrica de que a amostra E inicia a sua degradação na menor temperatura, quando comparada com as demais amostras e, portanto, teria a maior quantidade de plastificante, corrobora com o resultado do ensaio de tração, já que esta amostra apresentou a maior deformação, chegando a 400%.

5.6.2 Ensaio de Tração com as amostras no eixo transversal

Os resultados do ensaio de tração para as amostras no eixo transversal apresentam um perfil semelhante quando comparados com os do eixo longitudinal, conforme pode ser verificado na Figura 35.

Figura 35 – Comparação dos resultados do ensaio de tração no eixo transversal entre mangueiras de poli(cloreto de vinila), amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Entretanto, quando se compara as Figuras 34 e 35 é possível observar que a amostra A apresentou maior deformação e tensão máxima do que a amostra B no eixo transversal, sendo que no eixo longitudinal o resultado foi contrário, porém não significativo.

Além disto, é possível notar que as deformações máximas são menores nos ensaios de tração para as amostras na direção transversal.

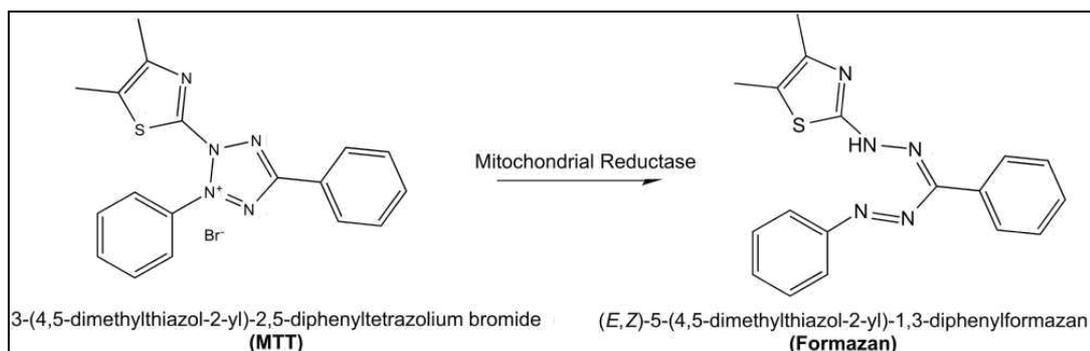
De acordo com Canevarolo (2002), as cadeias poliméricas podem estar em estado orientado independentemente da existência ou não de cristalinidade. Isso é comum para produtos acabados que são submetidos a processamento com fluxo da massa polimérica. Este fluxo gera cisalhamento, que induz a orientação das cadeias na direção do fluxo, como é o caso do processo de extrusão ao qual as mangueiras são submetidas. A orientação aumenta a resistência à tração no sentido longitudinal, entretanto também aumenta a tendência ao rasgo no sentido transversal, já que é mais fácil propagar uma trinca ao longo da orientação, separando as cadeias poliméricas.

Portanto, este fenômeno pode explicar a menor deformação máxima apresentada pelas amostras transversais.

5.7 ENSAIO DE CITOTOXICIDADE

Neste trabalho, para avaliação da citotoxicidade das amostras, foi verificada a viabilidade da cultura celular quando em contato com a amostra, conforme preconiza o Anexo C da ISO 10993-5:2009. A viabilidade é medida pela atividade metabólica das células. A substância MTT - (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromídeo) de cor amarela é reduzida metabolicamente pela enzima succinato desidrogenase, uma enzima mitocondrial, nas células viáveis formando o formazan, uma substância azul-violeta, conforme reação descrita na Figura 36 (NICHOLSON, 2002).

Figura 36 – Redução metabólica do (3-(4,5-dimetiltiazol-2-il)-2,5-difeniltetrazolium bromídeo) - MTT em Formazan

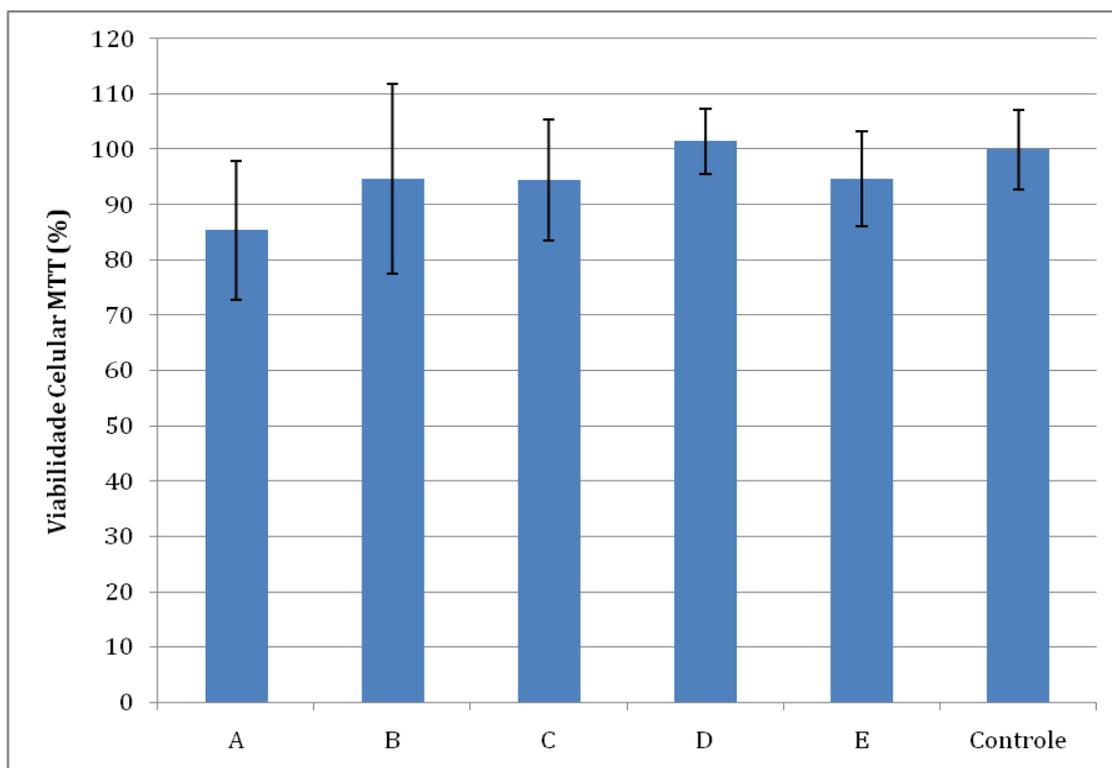


Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/MTT_assay.

O número de células viáveis foi correlacionado com a intensidade da cor formada, determinada pela absorvância medida no comprimento de onda entre 500 e 600nm usando um espectrofotômetro.

Na Figura 37 podem ser verificados os resultados do ensaio para as cinco amostras.

Figura 37 – Resultados de viabilidade celular de mangueiras de poli(cloreto de vinila), amostras A, B, C, D e E, colhidas do mercado brasileiro em 2014.



Fonte: Própria.

Os resultados mostram que, apesar das diferenças encontradas nos demais ensaios realizados, todas as amostras possuem viabilidade celular acima de 80% estando acima do limite estabelecido pela ISO 10993-5:2009, que é de 70%. Sendo assim, todas as mangueiras estudadas não são citotóxicas, não representando risco a saúde.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que todos os ensaios realizados foram relevantes na caracterização das mangueiras.

Em relação às características físico-químicas, o ensaio de FTIR mostrou que os espectros de todas as amostras apresentaram bandas correspondentes aos grupos funcionais do PVC. Estes resultados concordam com o que foi obtido no ensaio de EDS, aonde foi confirmada a presença, em todas as amostras, dos átomos constantes na estrutura química do PVC e do plastificante, quais sejam, carbono, cloro e oxigênio.

Em relação a cristalinidade das amostras, os resultados de DRX apontam que todas as amostras apresentam perfil semicristalino, sendo que as amostras C, D e E apresentam-se mais cristalinas do que as amostras A e B, o que corrobora com os resultados do ensaio de tração, já que uma maior cristalinidade aumenta a resistência a tração do material. Outro resultado importante obtido no ensaio de DRX foi que as amostras não apresentaram todos os planos cristalinos característicos do PVC, o que provavelmente ocorreu pela redução da cristalinidade causada pelos aditivos, principalmente os plastificantes.

O perfil de degradação das amostras, avaliado pelo ensaio de termogravimetria, sugere que as amostras A e B possuem um perfil de degradação similar tanto no número de eventos quanto nas temperaturas de cada evento. Além disto, para todas as amostras, foi possível detectar dois eventos principais da degradação do PVC relacionados a perda de cloro com formação de HCl e a degradação do esqueleto polimérico. As faixas de temperatura dos eventos encontrados neste estudo diferem um pouco das encontradas em outros estudos em função das diferenças de formulação. Em relação a estabilidade térmica, os resultados indicam que a amostra B é a mais estável e a amostra E é a menos estável. Esta menor estabilidade da amostra E pode estar relacionada a maior quantidade de plastificante, o que está de acordo com o encontrado no ensaio de tração, já que a amostra E apresentou o maior percentual de deformação.

Os resultados dos ensaios de tração demonstram que as amostras A e B apresentam tensão de ruptura e deformação menores que as demais, sendo que a maior espessura das mangueiras A e B não contribuíram para aumentar sua

resistência. Também foi possível concluir que as amostras A e B apresentaram-se com características mais viscoelásticas enquanto que as amostras C, D e E tiveram características mais plásticas devido a grande deformação apresentada, sendo que a maior porcentagem de deformação das amostras C, D e E pode estar relacionada a quantidade de plastificantes. Além disto, as diferenças de deformação máxima obtidas entre os ensaios de tração com as amostras no sentido longitudinal e transversal sugerem que as cadeias poliméricas estão orientadas no sentido longitudinal devido ao processamento por extrusão.

Em relação as características morfológicas das amostras, verifica-se que as amostras A e B são mais rugosas em relação às demais amostras. Além disto, sugere-se que os plastificantes utilizados em todas as mangueiras são compatíveis com o PVC, pela ausência de sinais de migração do plastificante para a superfície. Além disto, as partículas brancas presentes em pequenas quantidades nas amostras são provenientes de aditivos utilizados na fabricação das mangueiras.

A partir da avaliação da viabilidade das células em contato com as mangueiras, foi possível concluir que as mangueiras não são citotóxicas e, portanto, em relação ao ensaio de citotoxicidade, não representam risco a saúde.

Sendo assim, com base nestes resultados, podemos concluir que as amostras A e B possuem características semelhantes entre si, assim como as amostras C, D e E são semelhantes entre si. As amostras A e B, apesar de serem mais espessas, apresentaram-se menos resistentes, mais viscoelásticas, com menor cristalinidade e com maior estabilidade térmica, quando comparadas as amostras C, D e E. Entretanto, não foi observada citotoxicidade nas mangueiras, o que sugere que, dependendo da aplicação, todas as mangueiras estudadas poderiam ser utilizadas em produtos para saúde. Entretanto, na escolha da mangueira a ser utilizada em um produto para saúde, deve-se optar pela mangueira que possua características que atendam aos requisitos de uso da mesma no produto final, de forma a garantir a eficácia e segurança.

REFERÊNCIAS

- BANEGAS, R. S. **Estudos em filmes formados por PVC e agentes plastificantes: estabilidade, morfologia, propriedades térmicas e mecânicas**. Florianópolis: UFSC, 2011. 89 p.
- BELTRÁN, M.; GARCÍA, J. C.; MARCILLA, A. Infrared spectral changes in PVC and plasticized PVC during gelation and fusion. **Eur. Polym. J.**, v.33, n.4, p.453-462. 1997.
- BERNARD, L.; DÉCAUDIN, B.; LECOEUR, M.; RICHARD, D.; BOURDEAUX, D.; CUEFF, R.; SAUTOU, V. Analytical methods for the determination of DEHP plasticizer alternatives present in medical devices: A review. **Talanta**, n. 129, p.39-54. 2014.
- BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada nº 16, de 28 de março de 2013. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 01 abr. 2013. Seção 1, p. 75.
- BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada nº 56, de 6 de abril de 2001. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 10 abr. 2001. Seção 1, p. 28.
- BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada nº 185, de 22 de outubro de 2001. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 06 nov. 2001. Seção 1, p. 25.
- BRAUN, D. Recycling of PVC. **Progress in Polymer Science**, v.27, n.10, p.2171-2195. 2002.
- CALLISTER, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- CANEVAROLO Jr., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
- CARPIO, D.C.F.D. **Degradação físico-química do PVC causada por derivados de petróleo**. Rio de Janeiro: PUC-Rio, 2009. 112 p.
- CHANDA, Manas; ROY, Salil K. **Plastics Technology Handbook**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- CHIELLINI, F.; FERRI M.; MORELLI, A.; DIPAOLO, L.; LATINI, G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. **Progress in Polymer Science**. n. 38, p. 1067–1088. 2013.
- FERREIRA, L. A. A. de P. **Avaliação de bolsas plásticas utilizadas para acondicionamento de sangue e hemocomponentes**. Campina Grande: UFCG, 2014. 90 p.

FREUT, G. **Dissipação de Energia em Estruturas com Utilização de Polímeros Termoplásticos**. Porto Alegre: UFRGS, 2005. p. 95.

GUARDA, E. A. **Avaliação do Poli(cloreto de vinila) livre de estabilizantes térmicos à base de chumbo**. Porto Alegre: UFRGS, 2001. 70 p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-1: Biological Evaluation of Medical Devices – Part 1: Evaluation and Testing**. Genebra, 2003.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 10993-5: Biological Evaluation of Medical Devices – Part 5: Tests for *in vitro* cytotoxicity**. Genebra, 2009.

KIM, H.C.; GILBERT, M. Characterisation and properties of oriented PVC fibres. **Polymer**, n. 45, p.7293–7301. 2004.

LATINI, G.; FERRI, M.; CHIELLINI, F. Materials Degradation in PVC Medical Devices, DEHP Leaching and Neonatal Outcomes. **Current Medicinal Chemistry**, v.16, n.26, p.2979-2989. 2010.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. 1. ed. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MADALENO, E.; ROSA, D dos S.; ZAWADZKI, S. F.; PEDROZO, T. H.; RAMOS, L. P. Estudo do uso de plastificantes de fontes renováveis em composições de PVC. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 4, p.263-270. 2009.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Blücher, 1999.

MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of Immunological Methods**, v.65, p.55-63, 1983.

NICHOLSON, J. W. **The Chemistry of Medical and Dental Materials**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2002.

OLIVEIRA, M. S. F. de. **Matrizes poliméricas puras e modificadas para adsorção do gás sulfeto de hidrogênio**. Natal: UFRN, 2013. p. 137.

PEREIRA, A.P.V.; VASCONCELOS, W.L.; ORÉFICE, R.L. Novos biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.104-109. 1999.

PITA, V. J. R. R.; MONTEIRO, E. E. C. Estudos térmicos de misturas PVC/plastificantes: Caracterização por DSC e TG. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.50-56. 1996.

RAM, A. **Fundamentals of Polymer Engineering**. Nova Iorque: Plenum Press, 1997.

RODOLFO, A. Jr.; NUNES, L. R.; ORMANJI, W. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: Pró-Editores / Braskem, 2006.

TICKNER, J. A.; SCHETTLER, T.; GUIDOTTI, T.; MCCALLY, M.; ROSSI, M. Health Risks Posed by Use of Di-2-Ethylhexyl Phthalate (DEHP) in PVC Medical Devices: **A Critical Review**. **American Journal of Industrial Medicine**. n. 39, p. 100-111. 2001.

WILKES, C. E.; SUMMERS, J. W.; DANIELS, C. A.; BERARD, M. T. **PVC Handbook**. Cincinnati: Hanser, 2005. 723p.

WILLIAMS, D. F. **The Williams Dictionary of Biomaterials**. Liverpool: Liverpool University Press, 1999.

WILLIAMS, D. F. On the nature of biomaterials. **Biomaterials**, v.30, p.5897-5909. 2009.