

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAS DE MESTRADO

FELIPE HICKEL GAURIENTI

**DEGRADAÇÃO DE FILME POLIMÉRICO EM MULTICAMADAS QUANDO EXPOSTO A
DIFERENTES SOLUÇÕES E MICRO-ONDAS**

Porto Alegre
2023

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul

Ficha Catalográfica

G915d Guarienti, Felipe Hickel

Degradação de Filme Polimérico em Multicamadas Quando Exposto a Diferentes Soluções e Micro-Ondas / Felipe Hickel Guarienti. – 2023.

105.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas.

1. Degradação. 2. Filme polimérico. 3. Micro-ondas. I. Vargas, Rubem Mário Figueiró. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051

DEGRADAÇÃO DE FILME POLIMÉRICO EM MULTICAMADAS QUANDO EXPOSTO A DIFERENTES SOLUÇÕES E MICRO-ONDAS

FELIPE HICKEL GUARIENTI
ENGENHEIRO QUÍMICO

ORIENTADOR: PROF. DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS

Dissertação realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

"Essa publicação é resultado de um Projeto incentivado pela Lei de Informática Brasileira (Lei nº 8.248, de 1991 e suas atualizações posteriores) e foi desenvolvida sob o Convênio 001/2015 entre a Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul e a HP Brasil Indústria e Comércio de Equipamentos Eletrônicos Ltda.

Pesquisa financiada pela HP Brasil Indústria e Comércio de Equipamentos Eletrônicos Ltda. com recursos provenientes da contrapartida da isenção ou redução de IPI conforme a Lei nº 8.248, de 1991"

**Porto Alegre
Março, 2023**



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Degradação de Filme Polimérico em Multicamadas quando Exposto a Diferentes Soluções e Micro-ondas

CANDIDATO: FELIPE HICKEL GUARIENTI

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

Rubem Mário F. Vargas

DR. RUBEM MÁRIO FIGUEIRÓ VARGAS - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA

Aline Machado Lucas

DRA. ALINE MACHADO LUCAS - ESCOLA POLITÉCNICA - PUCRS

Eduardo Cassel

DR. EDUARDO CASSEL - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Itália, 6631 - Prédio 32 - Sala 507 - CEP: 91061-900
Telefone: (51) 3353-4059 - Fax: (51) 3320-3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

*“Eu não sei o que vem pela frente.
Só espero que venha...pela frente!”
(Joelmir Beting)*

DEDICATÓRIA

Para Arhur.

AGRADECIMENTOS

A todas as pessoas, que de uma maneira ou de outra fizeram parte do desenvolvimento desta dissertação.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rubem Mário Figueiró Vargas pelos ensinamentos, paciência, confiança, disponibilidade e empenho em me orientar para a elaboração deste trabalho

A Nara Regina, pela confiança, pelas dicas valiosas e disponibilidade na elaboração deste trabalho.

Ao meu amigo Leonardo pelo companheirismo e pela ajuda em todos os âmbitos do trabalho.

À equipe do LOPE, que ajudaram e forneceram a infraestrutura necessária para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos, Marcos, Thuany, Leandro, Angelo, Wagner, Gustavo, que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Marcos e Anne, que sempre acreditaram na minha capacidade e me deram força e motivação em todos os momentos.

Ao meu irmão, Bruno e cunhada Kauane, que sempre ajudaram e motivaram.

A minha esposa Siderly, por sempre estar ao meu lado, pela paciência, compreensão, incentivo e apoio em todos os momentos.

Ao meu filho Arthur que precisou conviver com minha ausência nos momentos dedicados ao estudo.

À HP Brasil Indústria e Comércio de Equipamentos Eletrônicos Ltda pela bolsa de estudo.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS.....	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	22
2.1. Objetivos Específicos	22
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1. Embalagens	23
3.2. EMBALAGENS PARA SOLUÇÃO PARENTERAL DE GRANDE VOLUME	
(SPGV).....	25
3.2.1. Classificação dos Polímeros	27
3.2.2. Polietileno	28
3.2.3. Polipropileno	29
3.2.4. Poli(tereftalato de etileno)	30
3.2.5. Policloreto de vinila (PVC)	31
3.3. ESTADO DA ARTE - DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS.....	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial	37
4.2. Espectroscopia de Infravermelho de Fourier	38
4.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	38
4.4. Espectroscopia de Raman.....	38
4.5. Microscópica Eletrônica de Varredura	39
4.6. Análise Dinâmico Mecânico	39
4.7. Análise Térmico Dinâmico Mecânico	39
4.8. Ângulo de Contato	39

4.9. Ensaio Mecânico de Tração	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1. Resultados Morfológicos.....	41
5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	41
5.1.2. Ângulo de Contato	45
5.2. Resultados Estruturais	50
5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho de Fourier	50
5.2.2. Espectrometria de Raman	58
5.2.3. RMN.....	61
5.3. Resultados Térmicos	68
5.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial.....	68
5.3.2. Análise Térmica Dinâmico Mecânica	69
5.4. Resultados Mecânicos.....	71
5.4.1. Ensaio Mecânico de Tração.....	71
5.4.2. Análise Dinâmico Mecânica	75
6. CONCLUSÃO	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	78
8. ANEXO I	85
8.1. Figuras MEV.....	85
8.2. Figuras FT-IR	90
8.3. Figuras Raman	99
8.4. Figuras DMTA	103
8.5. Figuras DMA	104

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. TRABALHOS CIENTÍFICOS NA ÁREA DE CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS, RETIRADA A INFORMAÇÃO DO WEB OF SCIENCE EM MARÇO 2023 (WEB OF SCIENCE, 2023).	21
FIGURA 2. TIPOS DE EMBALAGENS PRIMÁRIAS (ANVISA, 2016).....	25
FIGURA 3. CAMADAS DO FILME POLIMÉRICO (O AUTOR, 2022).	36
FIGURA 4. FORMATO DAS AMOSTRAS (O AUTOR, 2022).....	36
FIGURA 5. FRASCO DE CONDICIONAMENTO DAS AMOSTRAS (O AUTOR, 2022).	37
FIGURA 6. FORMATO DO CORPO DE PROVA (O AUTOR, 2022).....	40
FIGURA 7. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO.....	42
FIGURA 8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%.....	43
FIGURA 9. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9% PASSANDO PELO MICRO-ONDAS.....	44
FIGURA 10. ÂNGULO DE CONTATO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA, DO LADO DO POLIÉSTER.	45
FIGURA 11. ÂNGULO DE CONTATO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, DO LADO DO POLIÉSTER.	46
FIGURA 12. ÂNGULO DE CONTATO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM GLICOSE 5%, DO LADO DO POLIÉSTER.	47
FIGURA 13. ÂNGULO DE CONTATO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA, DO LADO DO POLIPROPILENO.....	47
FIGURA 14. ÂNGULO DE CONTATO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, DO LADO DO POLIPROPILENO.	48

FIGURA 15. ÂNGULO DE CONTATO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM GLICOSE 5%, DO LADO DO POLIPROPILENO.....	48
FIGURA 16. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, DO LADO DO POLIÉSTER.	52
FIGURA 17. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, PASSANDO PELO MICRO-ONDAS, DO LADO DO POLIÉSTER.	54
FIGURA 18. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, DO LADO DO POLIPROPILENO.....	56
FIGURA 19. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, PASSANDO PELO MICRO-ONDAS, DO LADO DO POLIPROPILENO.	57
FIGURA 20. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, DO LADO DO POLIÉSTER.	59
FIGURA 21. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, PASSANDO PELO MICRO-ONDAS, DO LADO DO POLIÉSTER.	59
FIGURA 22. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, DO LADO DO POLIPROPILENO.....	60
FIGURA 23. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, PASSANDO PELO MICRO-ONDAS, DO LADO DO POLIPROPILENO.	61
FIGURA 24. RMN DE 1H DO FILME POLIMÉRICO.	62
FIGURA 25. RMN DE 13C DO FILME POLIMÉRICO.	63
FIGURA 26. RMN DE 1H DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, AMOSTRA 3 MESES QUE NÃO PASSOU PELO PROCESSO DE MICRO-ONDAS.....	64
FIGURA 27. RMN DE 13C DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, AMOSTRA 3 MESES QUE NÃO PASSOU PELO PROCESSO DE MICRO-ONDAS.	65
FIGURA 28. RMN DE 1H DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, AMOSTRA 6 MESES QUE PASSOU PELO PROCESSO DE MICRO-ONDAS.....	66

FIGURA 29. RMN DE ¹³C DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%, AMOSTRA 6 MESES QUE PASSOU PELO PROCESSO DE MICRO-ONDAS.	67
FIGURA 30. DMTA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%.....	70
FIGURA 31. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA	72
FIGURA 32. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO.....	73
FIGURA 33. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM GLICOSE.	74
FIGURA 34. DMA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%.....	76
FIGURA 35. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA.	86
FIGURA 36. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA PASSANDO PELO MICRO-ONDAS.	87
FIGURA 37. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM GLICOSE 5%.	88
FIGURA 38. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM GLICOSE 5% PASSANDO PELO MICRO-ONDAS.	89
FIGURA 39. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA, DO LADO DO POLIÉSTER.	91
FIGURA 40. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA, PASSANDO PELO MICRO-ONDAS, DO LADO DO POLIÉSTER.	92
FIGURA 41. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA, DO LADO DO POLIPROPILENO.....	93
FIGURA 42. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA, PASSANDO PELO MICRO-ONDAS, DO LADO DO POLIPROPILENO.	94

FIGURA 43. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, do lado do POLIÉSTER.	95
FIGURA 44. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, passando pelo MICRO-ONDAS, do lado do POLIÉSTER.....	96
FIGURA 45. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, do lado do POLIPROPILENO.....	97
FIGURA 46. FT-IR DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, passando pelo MICRO-ONDAS, do lado do POLIPROPILENO.	98
FIGURA 47. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em água, do lado do POLIÉSTER.	99
FIGURA 48. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em água, passando pelo MICRO-ONDAS, do lado do POLIÉSTER.....	100
FIGURA 49. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em água, do lado do POLIPROPILENO.....	100
FIGURA 50. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em água, passando pelo MICRO-ONDAS, do lado do POLIPROPILENO.	101
FIGURA 51. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, do lado do POLIÉSTER.	101
FIGURA 52. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, passando pelo MICRO-ONDAS, do lado do POLIÉSTER.....	102
FIGURA 53. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, do lado do POLIPROPILENO.....	102
FIGURA 54. RAMAN DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose, passando pelo MICRO-ONDAS, do lado do POLIPROPILENO.	103
FIGURA 55. DMTA DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em água.....	103
FIGURA 56. DMTA DO FILME POLIMÉRICO Mergulhado em glicose 5%.	104

FIGURA 57. DMA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM ÁGUA.....104

FIGURA 58. DMA DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM GLICOSE 5%.105

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. TABELA DAS MEDIDAS MÉDIAS DO ÂNGULO DE CONTATO.....	42
TABELA 2. TEMPERATURA DE FUSÃO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%.....	69
TABELA 3. TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO DO FILME POLIMÉRICO MERGULHADO EM CLORETO DE SÓDIO 0,9%.....	69
TABELA 4. TABELA DAS MEDIDAS MÉDIAS DO ENSAIO DE TRAÇÃO PARA FORÇA(N).....	75
TABELA 5. TABELA DAS MEDIDAS MÉDIAS DO ENSAIO DE TRAÇÃO PARA PERCURSO(MM)...	75

LISTA DE SÍMBOLOS

T_f	Temperatura de fusão	°C
T_c	Temperatura de cristalização	°C
ΔH_f	Entalpia de fusão	kcal/mol

RESUMO

GUARIENTI, Felipe Hickel. **DEGRADAÇÃO DE FILME POLIMÉRICO EM MULTICAMADAS QUANDO EXPOSTO A DIFERENTES SOLUÇÕES E MICRO-ONDAS**. Porto Alegre. 2023. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

As embalagens de medicamentos acondicionam e protegem os fármacos, sendo que alterações nos materiais de embalagem têm impacto crítico no desempenho do produto, pois entram em contato direto com o medicamento. A caracterização do filme polimérico multicamadas antes e após o processo de degradação, usado como embalagem em bolsas de solução parenteral de grande volume (SPGV) é o objetivo deste trabalho, justificado pela condição de ser o filme o principal meio de garantir a adequação ao uso pretendido. Para realizar a investigação, as seguintes técnicas foram empregadas: Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectrometria de Infravermelho de Fourier, Espectrometria Magnética Nuclear, Espectrometria de Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Atômica, Análise Dinâmica Mecânica, Ângulo de Contato e Ensaio Mecânico de Tração. O estudo realizado consiste em avaliar o processo de degradação de amostras do filme polimérico de multicamadas em soluções de cloreto de sódio, glicose e água deionizada tanto quando expostas ao aquecimento por micro-ondas ou não. As metodologias, empregadas no presente trabalho, mostraram-se satisfatórias para sua utilização na rotina do controle da qualidade de materiais de embalagens utilizadas na indústria farmacêutica, contribuindo para a garantia da confiabilidade das embalagens SPGV.

Palavras-Chaves: Degradação, Filme polimérico, Micro-ondas.

ABSTRACT

GUARIENTI, Felipe Hicel. **DEGRADAÇÃO DE FILME POLIMÉRICO EM MULTICAMADAS QUANDO EXPOSTO A DIFERENTES SOLUÇÕES E MICRO-ONDAS**. Porto Alegre. 2023. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Drug packages contain and protect drugs, and changes in packaging materials have a critical impact on product performance, as they come into direct contact with the drug. The characterization of the multilayer polymeric film before and after the degradation process, used as packaging in large volume parenteral solution bags (LVPS) is the objective of this work, justified by the fact that the film is the main means of guaranteeing its suitability for use intended. To carry out the investigation, the following techniques were employed: Differential Scanning Calorimetry, Fourier Infrared Spectrometry, Nuclear Magnetic Spectrometry, Raman Spectrometry, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy, Dynamic Mechanical Analysis, Contact Angle and Mechanical Assay of Traction. The study carried out consists of evaluating the process of degradation of samples of the polymeric multilayer film in solutions of sodium chloride, glucose and deionized water both when exposed to microwave heating or not. The methodologies employed in the present work proved to be satisfactory for use in the routine quality control of packaging materials used in the pharmaceutical industry, contributing to ensuring the reliability of LVPS packaging.

Key-words: Degradation, Polymer film, Microwave.

1. INTRODUÇÃO

As embalagens farmacêuticas têm como objetivo garantir a integralidade das substâncias contidas como líquido, sólido e gás (PILCHIK, 2000). No mundo, a indústria farmacêutica é reconhecida como das maiores e mais importantes características, visto que, defeitos nas embalagens podem causar alterações no medicamento e ocasionar doenças não tratadas (ALHOSSEINI et al., 2015). Ela necessita da confiabilidade, pois interage com a saúde e segurança dos consumidores, dessa forma passando por um controle de qualidade rigoroso (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

Questões ambientais e a globalização do mercado farmacêutico apontam a necessidade de padronização dos materiais utilizados na fabricação das embalagens que atendem diferentes mercados. Dessa forma, necessitando de constantes verificações (ZADBUKE et al., 2013).

A qualidade dos materiais e a composição das embalagens afetam o custo de produção, o desempenho e a função do medicamento. Produtos como aditivos plásticos e produtos de degradação, podem ser perigosos para a saúde dos pacientes. O uso de materiais bem caracterizados para construir sistemas de embalagem é o principal meio de garantir um sistema adequado para o uso pretendido, além de, facilitar a seleção intencional de materiais apropriados. Tais parâmetros podem ocasionar problemas nas máquinas utilizadas na produção das embalagens, diminuindo a qualidade pretendida e os prazos de validade do medicamento ao consumidor (HIGGINS, 2016).

As embalagens se caracterizam como sistema fechado quando são utilizados para administração de soluções parenterais de grande volume (SPGV), não permitindo o contato da solução com o meio externo, além de conter as informações obrigatórias para o consumo correto. A embalagem deve se manter íntegra, desde o processo de produção até sua utilização (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

Os polímeros são materiais versáteis disponíveis para várias aplicações em diferentes áreas. Existem polímeros naturais, naturais modificados e sintéticos. A utilização de polímeros em bolsas de SPGV, na administração de fármacos, apresenta redução na contaminação e na formação de embolias gasosas. As embalagens funcionam fisicamente por forças da gravidade e pressão atmosférica. Particularmente

no caso das bolsas, quando o fluido deixa o recipiente, a bolsa colapsa e impede a entrada de ar do ambiente evitando contaminação (MONTEIRO et al, 2005).

Aditivos plásticos e produtos para degradação, podem se tornar perigosos para a saúde do consumidor. A utilização de materiais padronizados com características bem definidas e comprovadas é o principal meio de garantir que a embalagem assegure a qualidade requerida para o uso. Além disso, podem ocorrer problemas com a qualidade dos aditivos e dos polímeros, ocasionados pelo posicionamento incorreto do material, em se tratando de multicamadas nas embalagens (HIGGINS, 2016).

Vários tipos de polímeros são utilizados na confecção de embalagens de diversos produtos. Os mais comuns são: poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET), polietileno de alta densidade (PEAD). Os modelos de embalagens multicamadas, que estão em ascensão, estão substituindo a utilização de vidros e latas como embalagens (Plásticos, 2015). Dessa forma, os polímeros garantem embalagens confiáveis que demonstram eficiência ao produto farmacêutico. Isto faz com que metodologias sejam criadas para garantir a qualidade das embalagens e para confirmar as especificações, tais como resistência, elasticidade e molhabilidade do material entregue ao fabricante (EURL, 2021).

Os trabalhos científicos na área de caracterização de embalagens ainda se encontram na fase inicial (Figura 1), dados dos últimos 15 anos, apresentando um número pequeno de publicações (PETRUSEVSKI et al., 2016). Além disso, existem limitações quanto aos métodos recomendados, restringindo a utilização de materiais.

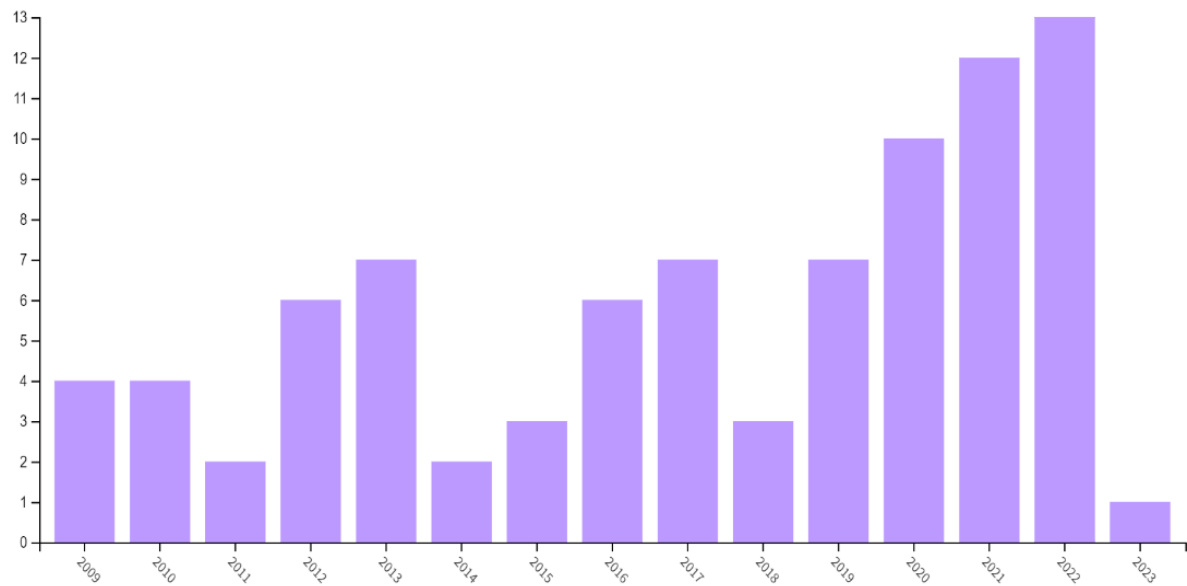


Figura 1. Trabalhos científicos na área de caracterização de embalagens, retirada a informação do Web of Science em março 2023 (WEB OF SCIENCE, 2023).

Neste trabalho, o objetivo é verificar a degradação de um filme polimérico multicamadas constituídas por poli(tereftalato de etileno) PET, polietileno (PE) e polipropileno (PP), frente a diferentes soluções e exposição a micro-ondas. Para isso foi utilizada uma bolsa de solução parenteral de grande volume (SPGV). Esta bolsa foi idealizada para proteger e manter os insumos farmacêuticos ativos o que é garantido a partir do entendimento a determinados critérios de não degradação do material que constitui a bolsa (INSUMOS FARMACÊUTICOS ATIVOS, 2016).

2. OBJETIVOS

Avaliar o processo de degradação do filme polimérico de multicamadas em soluções de cloreto de sódio, glicose e água deionizada quando expostas e não expostas a micro-ondas, realizando sua caracterização para determinar os limites estruturais dos materiais do filme polimérico de multicamadas.

2.1. Objetivos Específicos

A fim de garantir o atendimento ao objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são desenvolvidos:

- Caracterizar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do filme polimérico multicamadas passivo de degradação;
- Promover o processo de envelhecimento do filme multicamadas em água e soluções de cloreto de sódio e de glicose durante diferentes tempos de exposição;
- Promover o processo de envelhecimento do filme multicamadas em água e soluções de cloreto de sódio e de glicose exposto a aquecimento por micro-ondas;
- Caracterizar as propriedades térmicas, mecânicas e morfológicas do filme polimérico multicamadas ao longo do envelhecimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A embalagem do produto farmacêutico deve ter qualidade, sem se preocupar com sua aparência. Princípios, como especificações, características, conformidade, grau de excelência e qualidade da embalagem para garantir a plenitude dos produtos em todas as etapas, desde a produção, armazenamento, transporte, entrega e uso, devem ser levados em consideração. Por esse aspecto, as indústrias farmacêuticas fazem uso de sistema de qualidade durante todo processo produtivo (RDC 301, 2019; ALHOSSEINI et al., 2015).

Novas tecnologias e os avanços na área de tecnologias dos materiais proporcionaram a utilização de vários tipos de materiais plásticos com uma variedade de propriedades desejadas, que viabilizaram a substituição das embalagens de vidro (PETRUSEVSKI et al., 2016). As embalagens constituem um campo de investigação em desenvolvimento contínuo e um aspecto de atenção permanente na indústria farmacêutica (ZADBUKE et al., 2013).

A seleção da embalagem está relacionada à estabilidade do medicamento, que significa o tempo necessário para o medicamento manter suas características inalteradas, como por exemplo a pureza, identidade, potência de ação (EURL, 2021). A percepção de alguma alteração no medicamento nem sempre é percebida pelo consumidor, pois algumas alterações ficam somente perceptíveis por análises químicas, onde ocorre um rigoroso controle de qualidade (Alves et al., 2008).

O mercado de embalagens farmacêuticas tem avançado constantemente nos últimos anos, com um crescimento de aproximadamente 5% ao ano (ZADBUKE et al., 2013). Novas tecnologias ligadas à pesquisa e à fabricação na indústria farmacêutica têm promovido desenvolvimento nos sistemas de embalagens e entregas (ZADBUKE et al., 2013). No quesito custo/benefício, a embalagem deve fornecer um produto com identificação, proteção, apresentação e facilidades para o uso do consumidor (ALHOSSEINI et al., 2015).

3.1. Embalagens

As principais funções das embalagens são contenção, proteção, apresentação e informações, identificação e conveniência, conforme descrito a seguir (ZADBUKE et al., 2013).

- **Contenção:** É uma função fundamental da embalagem, pois assegura que a medicação não irá vazar, nem vai permitir a difusão ou permeação do produto.
- **Proteção:** Deve proteger o produto contra qualquer influência externa que possa alterar a qualidade ou potência, como: umidade, dano mecânico, oxigênio por exemplo.
- **Apresentação e informação:** Fonte essencial de informações sobre o medicamento ao consumidor. Pode ser fornecido por meio da bula, rotulagem.
- **Identificação:** Fornece a identidade e informações necessárias ao consumidor.
- **Conveniência:** Associada ao uso do medicamento ou administração de acordo com sua aplicação.

Para análise dos aspectos técnicos das embalagens, primeiramente é preciso estabelecer o que são as embalagens de medicamentos e como são apresentadas: embalagem primária e embalagem secundária. De acordo com a Farmacopeia Brasileira, embalagem é o invólucro, removível ou não, destinado a proteger os medicamentos. A embalagem primária apresenta um aspecto crítico, pois mantém contato direto com a solução parenteral, sendo responsável por acondicionar e manter a solução em condições de pronto uso: tiras, bisnagas, bolsas, ampolas, frasco, seringas, conforme Figura 2 (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019). E por fim, a embalagem secundária que é responsável por proteger o medicamento nas condições de transporte, armazenagem e distribuição, por exemplo caixas de papelão (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

É importante que não exista qualquer interação entre o material da embalagem primária e o conteúdo da solução parenteral que seja capaz de alterar a qualidade ou pureza da solução parenteral (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).



Figura 2. Tipos de embalagens primárias (ANVISA, 2016).

3.2. EMBALAGENS PARA SOLUÇÃO PARENTERAL DE GRANDE VOLUME (SPGV)

As embalagens sofreram alterações desde o advento da tecnologia da administração de medicamentos por via parenteral. Inicialmente, os medicamentos eram quase que exclusivamente embalados e administrado em vidro, devido sua disponibilidade e propriedades físicas, limpidez, resistência térmica e pelo fato serem quimicamente inertes. Com a necessidade de melhoramento de embalagens e o desenvolvimento tecnológico de polímeros na década de 1950, ocorreu a introdução do uso de plásticos em substituição ao vidro (AVIS; LACKMAN; LEIBERMAN, 1996).

Para uso parenteral, as embalagens devem atender a alguns requisitos, dentre os quais serem fabricadas com material suficientemente transparente para possibilitar a verificação visual do aspecto primário da disposição, ser quimicamente inerte em relação à manipulação a qual está em contato e evitar a introdução de material estranho na elaboração, assim como a difusão de componentes através do recipiente, durante sua vida útil (ANVISA, 2016).

As embalagens plásticas possuem vantagens competitivas comparadas com o vidro, como a possibilidade de combinação de diferentes polímeros para obtenção de propriedades estáveis, que atendam requisitos ambientais, de conservação e comercialização dos produtos. Na fabricação das embalagens plásticas, devem ser considerados alguns requisitos na escolha dos polímeros, sendo eles: aromas e vapor de água, permeabilidade a gases, temperatura de acondicionamento ou

processamento, temperatura de estocagem e uso, custo do material, custo do processo de transformação, processabilidade do polímero, rigidez, resistência química, estabilidade dimensional, propriedades mecânicas, termossoldagem, propriedades óticas, legislação e impacto ambiental (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

As especificações dos materiais de acondicionamento são definidas de acordo com o produto a ser acondicionado, dentre elas existem as diferentes características:

- Mecânicas – dureza e flexibilidade;
- Químicas – atóxicos e compatíveis;
- Físicas – hermeticidade e permeabilidade (PINTO et al, 2003).

Plásticos podem conter resíduos do processo de polimerização, plastificantes, pigmentos, lubrificantes, estabilizadores e antioxidantes. Logo a composição do plástico, processamento e procedimentos de limpeza, meios de contato, corantes, adesivos, absorção e permeabilidade de conservantes e condições do armazenamento, também podem afetar a adequação de um plástico para um uso específico (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

Embalagens plásticas flexíveis são aquelas na qual o formato depende da forma física do produto acondicionado e cuja espessura da parede seja inferior a 250 µm. A integridade da termossoldagem de embalagens flexíveis pode influir na vida útil dos produtos nelas acondicionados, uma vez que as falhas no fechamento se constituem em pontos de entrada de microrganismos, oxigênio ou umidade e ainda misturas gasosas e vapores orgânicos (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Durante o armazenamento a longo prazo, vapor de água pode difundir para fora da embalagem, resultando em alterações na concentração do fármaco. A permeação do gás pode ser minimizada pela vedação do recipiente plástico dentro de embalagens laminadas, o qual funcionam como uma espécie de camada secundária para proteção. Tais materiais são normalmente compostos por várias camadas de polímeros como: poliéster, polipropileno ou polietileno, adesivos, como possivelmente monômeros não reagidos e oligômeros derivados de materiais adesivos. Quando o vapor de água fica em contato direto com recipientes primários, existe a possibilidade deste vapor penetrar o plástico. Além disso, o contato direto entre o produto líquido e o recipiente primário pode levar à extração de produtos químicos (LIU et al., 2011), visto que o polímero pode interagir com a solução.

Em alguns casos, existe um invólucro protetor que também é usado para proteger as embalagens flexíveis durante o processo de esterilização em alta

temperatura para melhorar as propriedades de barreira e prolongar a vida útil do produto (CLARK et al., 2006).

3.2.1. Classificação dos Polímeros

Plástico é um material composto por polímeros orgânicos de alto peso molecular, derivados de compostos orgânicos naturais ou sintéticos, que podem ser moldados repetidamente, em várias formas, pelo auxílio de calor e pressão (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Existem vários tipos de polímeros que podem ser empregados nas embalagens plásticas. Podemos destacar duas categorias: os termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos amolecem quando aquecidos em altas temperaturas e solidificam em função do resfriamento. Já os termorrígidos somente se amolecem no processo de fabricação da peça e solidificam permanentemente. Para embalagens de soluções parenterais são preferidos os termoplásticos em função da disponibilidade, processabilidade e reutilização (BERTAGNOLLI, 2009).

Os polímeros apresentam moléculas longas, tendo sua estrutura formada pela repetição de pequenas unidades, monômeros. Também podem ser classificados em homopolímeros, composto por unidades repetitivas de um único monômero e os heteropolímeros, composto por unidades repetitivas de dois ou mais monômeros diferentes. As unidades que compõem os heteropolímeros são denominadas comonômeros e são conhecidas como copolímeros quando apresentam dois comonômeros (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Estruturalmente, as moléculas poliméricas determinam as propriedades físicas, químicas e mecânica, como a estabilidade térmica e a resistência ao envelhecimento (AVIS; LACKMAN; LEIBERMAN, 1996).

A utilidade e o tempo de vida útil de um polímero como recipiente para acondicionamento de soluções parenterais aquosa podem ser influenciados pela interação do polímero com a solução (HAYWARD et al., 1990).

Existem diferentes tipos de plásticos disponíveis no mercado, onde cada um deles se adequa para determinada aplicação farmacêutica. Dessa forma, é importante conhecer os requisitos da aplicação pretendida e relacionar com o plástico apropriado (AVIS; LACKMAN; LEIBERMAN, 1996).

Os materiais mais utilizados como embalagem de SPGV são: polietileno na forma de frasco ampola, o polipropileno, o poli (tereftalato de etileno) e o poli (tereftalato de etilenoglicol) na forma de filmes laminados (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

3.2.2. Polietileno

Os polietilenos de cadeia longa (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019), podem ser ramificados ou lineares, homopolímero, tendo estrutura básica formada por $(-CH_2-)_n$, como cadeias laterais ou ramificações em menor e maior quantidade. Analisando as propriedades, como cristalinidade e densidade do polietileno, observa-se que elas são influenciadas pelo grau de ramificação e comprimento das cadeias laterais, sendo um obstáculo na formação de cristais (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

O resfriamento do polímero, acontece com a cristalização incompleta do polietileno, resultando na formação de cristais rodeados por polietileno amorfo. A fração cristalina apresenta maior densidade, sendo responsável pela resistência, já a parte amorfa contribui para a elasticidade, flexibilidade e maciez (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

O polietileno está disponível na forma de esferas, grânulos, pó ou pré-processados no formato de lâminas translúcidas de espessuras variáveis. A massa específica fica compreendida entre $0,850 \text{ g/cm}^3$ e $0,965 \text{ g/cm}^3$ (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é obtido pelo processo de polimerização catalítica, sob alta pressão e temperaturas inferiores a 300°C , dessa forma evitando a degradação do polímero (SARANTÓPOULOS et al., 2017), tendo no mínimo, 85% de etileno e um total de 95% de olefinas (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

O PEBD é parcialmente cristalino, entre 50% a 60%, amolecendo em torno de 100°C (SARANTÓPOULOS et al., 2017) e fundindo-se entre 110°C a 115°C (COUTINHO et al., 2003). Tem uma combinação única de propriedades: alta flexibilidade, alta resistência ao impacto, boa processabilidade, estabilidade, propriedades elétricas e tenacidade. A permeabilidade ao vapor de água é baixa quando comparada a outros polímeros. A permeabilidade a compostos orgânicos

polares como álcool ou éster é menor, quando comparado a compostos orgânicos apolares como éter dietílico ou heptano (CONTINHO et al., 2003).

O polietileno pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção (CONTINHO et al., 2003). É utilizado na obtenção de filmes poliméricos, tanto de mono como de multicamadas, devido à barreira que oferece ao vapor de água, ao baixo custo, ao equilíbrio em propriedades mecânicas em função da flexibilidade e às propriedades de selagem (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Visando determinar o prazo de validade, deve ser realizado um estudo de estabilidade, com a forma farmacêutica embalada no recipiente de polietileno. Qualquer alteração na composição, da embalagem ou ambos, exige um novo estudo de estabilidade, para garantir que a identidade, a pureza e a qualidade da forma farmacêutica sejam mantidas durante o período de validade do fármaco (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

3.2.3. Polipropileno

O polipropileno é um homopolímero cujo monômero é o propeno. O polímero usado para as embalagens pode ser homopolímero ou copolímero ou blenda (EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 2019).

Propriedades como: grau de cristalinidade após moldagem, índice de fluidez, módulo de elasticidade, permeabilidade ao oxigênio e à umidade e resistência à quebra sob tensão ambiental, podem afetar a adequação do polipropileno na obtenção das embalagens dos medicamentos (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

Algumas características que determinam a utilização do polipropileno nas embalagens flexíveis são: baixa permeabilidade ao vapor de água, resistência a óleos e gorduras, rigidez e transparência (SARANTÓPOULOS et al., 2017). Características como essas podem ser otimizadas com a utilização de aditivos específicos, visando a adequação ao uso (EUROPEAN PHARMACOPOEIA, 2019).

O polipropileno exibe uma alta resistência à tração, reduzindo e evitando a deformação da embalagem. Sua alta resistência à tração, associada ao ponto de fusão de 165°C, possibilita a esterilização em autoclave, propriedades desejáveis para embalagens de medicamentos (AVIS; LACKMAN; LEIBERMAN, 1996).

Copolímeros de etileno e propileno em diferentes proporções possibilitam a adequação da embalagem, pois a adição de etileno reduz a rigidez do polipropileno,

melhorando a processabilidade e reduzindo ponto de fusão, ficando em torno de 145°C e 150°C (AVIS; LACKMAN; LEIBERMAN, 1996).

3.2.4. Poli(tereftalato de etileno)

Resinas de Poli(tereftalato de etileno) (PET) são polímeros cristalinos de cadeia longa (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019), muito popular como material de embalagens no segmento rígido (garrafas e frascos) e flexíveis (filmes biorientados). Com potencial de embalagem, o PET biorientado, tornou-se disponível nos anos 60, com sua aplicação no acondicionamento de alimentos (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Os filmes de PET apresentam brilho e transparência, estabilidade térmica, resistência química, resistência à tração e rigidez. Sua barreira de vapor de água é média, mas pode se tornar melhor com a metalização, isto acaba resultando em uma maior resistência ao polímero (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

O PET e suas resinas de copolímeros apresentam um grau elevado na ordem de sua estrutura molecular, seu comportamento térmico depende da sua composição, com uma temperatura de fusão de 250°C, uma densidade entre 1,3 g/cm³ e 1,4 g/cm³ (FARMACOPEIA BRASILEIRA, 2019).

Na área de embalagens, o PET pode ser aplicado como: filmes biorientados para embalagens flexíveis laminadas, por injeção/sopro para obtenção de garrafas para bebidas carbonatadas e não carbonatadas por exemplo, e para frascos de produtos farmacêuticos e bandejas com alta estabilidade térmica para uso em fornos convencionais e micro-ondas (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

Os recipientes de Poli(tereftalato de etileno) apresentam alta transparência, barreira a gases e boas propriedades mecânicas, baixo peso e sendo reciclável com maior facilidade, se comparado com o vidro e outros polímeros de aplicações alimentícias (OPHIR et al., 2004).

Existe o PET biorientado que pode ser utilizado para embalar alimentos com queijo ou carne, se laminado com algum outro polímero pode embalar *snacks*, se revestido com papel cartão torna-se apropriado para uso de produto a serem aquecidos em fornos micro-ondas, sendo um saco para cozimento de comida congelada e para esterilização de medicamentos (SELKE et al., 2015).

3.2.5. Policloreto de vinila (PVC)

O PVC tem em sua polimerização, o posicionamento do átomo do cloro normalmente aleatório, formando um polímero amorfo, atáctico e linear, devido à ligação carbono-cloro, apresentando elevada atração molecular, tornando-se um polímero duro e rígido em estado natural à temperatura ambiente, sendo mais permeável a vapor de água que as poliolefinas e quando plastificado, apresenta alta permeabilidade a gases (SARANTÓPOULOS et al., 2017).

A rigidez do PVC puro, limita-se na utilização de embalagens. No entanto, o elevado teor de cloro e estrutura molecular de alta polaridade, facilita a adição de vários aditivos, antes de sua transformação no produto, dessa forma ampliando seu uso. Mas a aditivação tem desvantagens, pois aumenta a possibilidade de lixiviação destes componentes para o produto, dessa forma aumentando a permeabilidade do polímero (RIBEIRO et al., 2009).

Os principais aditivos são os plastificantes, apresentados na forma de líquidos orgânicos de baixa volatilidade e que facilitam os movimentos moleculares das cadeias (SARANTÓPOULOS et al., 2017). Combinado com plastificantes o PVC torna-se flexível, permitindo ajustar as características físicas e mecânicas exigidas pelo formato e tipo de embalagem (RIBEIRO et al., 2009).

3.3. ESTADO DA ARTE - DEGRADAÇÃO DE POLIMEROS

A degradação de polímeros e suas combinações na forma de filme poliméricos têm sido investigadas frente a diversas soluções. A escolha do filme e das soluções é determinada pelo contexto de aplicação. Resultados de investigações realizadas são apresentados de forma resumida no decorrer desta seção.

O estudo de Devilliers e demais autores (DEVILLIERS et al., 2011) investiga o impacto do cloro na cinética de degradação de um polietileno de alta densidade (HPDE). Foram realizados experimentos do envelhecimento do polímero com três concentrações de cloro (70, 400, 4000mg), em duas abordagens. A primeira consiste em aumentar a temperatura da água e a segunda é aumentar a concentração

do cloro até 4000 mg. Para os ensaios foi construído um modelo cinético de degradação. Utilizaram-se dois tipos de polietileno, um estabilizado e um não estabilizado. Os experimentos foram realizados na espectrometria de infravermelho de Fourier e para acompanhar quaisquer mudanças em uma escala molecular, foi utilizado a cromatografia de exclusão de tamanho (SEC), método que se mostrou apropriado. Um aspecto importante é que a influência de estabilizadores e a espessura da amostra influenciam nos resultados das concentrações do cloro. Os testes realizados mostraram que o mecanismo de degradação envolvido não está bem definido. Dessa forma, foram indicadas as seguintes conclusões: um aumento na concentração de cloro eleva o nível de oxidação em condições de envelhecimento acelerado, a taxa de oxidação / cisão da cadeia está fortemente correlacionada com a concentração de cloro e foi observado uma degradação homogênea em toda espessura da amostra.

Já o estudo de Tapia (TAPIA et al., 2019) desenvolveu dispositivos médicos que atendem às diretrizes da norma ISO 10993. O polímero é um poliéster biodegradável preparado a partir de ácido tiomálico, 1,8-octanodiol, ácido maleico e óxido nítrico, degradado ao longo de um período de 10 semanas, para obter as formas de degradação e buscando fornecer dados estruturais de cada componente encontrado. Utilizou-se a cromatografia líquida, onde forneceu dados estruturais de cada componente encontrado durante a degradação, que auxiliou na dedução dos mecanismos e na elucidação de problemas com a toxicidade. Dessa forma, os autores conseguiram destacar o uso de cromatografia líquida para análise de degradação para separar, elucidar e quantificar os produtos de degradação de polímeros biodegradáveis relevantes.

Parcheta e colaboradores (2018) tiveram como objetivo verificar a estabilidade térmica e as temperaturas de degradação do poli(succinato de propileno). O equipamento de análise das propriedades da decomposição térmica foi: DSC-TG/QMS. Um aspecto importante é que a cinética de degradação térmica pode ser afetada pela quantidade de catalisador usado durante a síntese. A degradação térmica da amostra é acompanhada pela energia de ativação que aumentou em toda extensão reativa da degradação. Dessa forma, foram indicadas as seguintes conclusões: as medições permitiram explorar o impacto do catalisador durante a síntese e o mecanismo de degradação térmica foi confirmado pela análise dos gases liberados.

O estudo de Zafar (ZAFAR, 2021) investigou o umedecimento, absorção e degradação de um tanque de armazenamento feito a partir de Kenaf e HDPE (Polietileno de alta densidade), para armazenamento de líquidos, assistido por microondas de 30 watts com soluções de água deionizada, água do mar, NaOH 5%, óleo vegetal e óleo diesel. Todas as soluções foram colocadas em contato com o tanque de armazenamento. Para análise foi utilizado MEV, para investigar a superfície de tanque, também foi realizado teste de molhabilidade, propriedades físicas e estruturais com a espectrometria de Raman. O mecanismo de absorção da água deionizada é diferente da água do mar, impurezas como Na, Ca, K, Cl, obstruem o tanque de compósito. Além disso, o ângulo de contato é menor devido às impurezas, portanto a degradação do composto em água deionizada foi maior. O trabalho teve como foco explorar a utilização do tanque de armazenamento resultando nas seguintes conclusões: impurezas e fissuras podem ser observadas pelo MEV, a absorção foi maior na água deionizada, a incongruência no ângulo de contato e absorção do líquido foi observado devido à viscosidade e às partículas presentes no líquido.

Segundo Bertin e colaboradores (BERTIN et al., 2010), a degradação do polipropileno depende da quantidade de oxigênio, temperatura e concentração. Foram feitos estudos de degradação em atmosfera de nitrogênio, atmosfera de oxigênio e sob borbulhamento de oxigênio. A análise dos experimentos ocorreu com a espectroscopia magnética nuclear (RMN). A degradação do polipropileno na presença de peróxidos na atmosfera de nitrogênio não levou a diminuição da massa ponderal média como esperado, mas para um aumento. Já quando a degradação do polipropileno é realizada sob borbulhamento de oxigênio, não houve diminuição de massa ponderal média, isso provavelmente ocorre devido à seletividade do oxigênio. Além disso, a deficiência do oxigênio é provavelmente aumentada pela geração de espécies secundárias reativas. Então dependendo das condições de temperatura, tempo de aquecimento, concentração de reagente, a degradação do polímero ocorrerá em várias extensões.

Sato (SATO et al., 2002), analisou as propriedades do Polietileno de alta densidade (HDPE), Polietileno de baixa densidade (LDPE) e Polietileno de linear de baixa densidade (LLDPE), utilizando espectroscopia de Raman para propor modelos de calibração que prevejam a densidade, cristalinidade e o ponto de fusão do polietileno, dessa forma aumentando a compreensão dos espectros. Os testes iniciaram com medições no DSC obtendo a cristalinidade e o ponto de fusão. Após

isso foi realizada a espectroscopia de Raman equipado com um detector CCD de refrigeração líquida. Após a realização dos testes pode-se observar que a cristalinidade está ligada diretamente à densidade da amostra. Os gráficos da variação residual de regressão de mínimos quadrados, mostrou que dois fatores foram suficientes para a previsão da densidade e cristalinidade, já o ponto de fusão são necessários quatro fatores. É previsto que o ponto de fusão produza resultados inferiores quando comparados a outros parâmetros. Dessa forma, os autores concluíram que este ensaio é rápido, não destrutivo, mostrando que o sistema é confiável para os diferentes tipos de polietileno.

Os estudos apresentados descrevem formas de analisar o filme polímero e multicamadas. Desta maneira podemos verificar os mais utilizados em cada grupo de análise morfológica, estrutural, térmica e mecânica, visando identificar toda e qualquer contribuição na degradação do filme polimérico.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O material do estudo é um filme polimérico de multicamadas composto por: Poli(tereftalato de etileno) como camada externa, ficando em contato com o ambiente, Polietileno, a camada intermediária e o Propileno como camada interna, ficando em contato com a solução da embalagem SPGV. Este filme multicamadas é usado para a produção de bolsas de solução parenteral de grande volume, sendo resistente, elástico e maleável. Devendo proteger e manter os insumos farmacêuticos ativos e a rotulagem do material (ANVISA, 2016).

As amostras se constituem de tiras de filme de espessura 2 mm e dimensões de 115 mm de comprimento e 19 mm de largura. As amostras do filme multicamadas foram mergulhadas dentro de frascos de vidro âmbar e plástico preto contendo as soluções de: água deionizada, cloreto de sódio 0,9% e glicose 5%, que estavam armazenadas dentro das embalagens SPGV. Todos as embalagens foram deixadas sob temperatura ambiente.

As amostras foram feitas em triplicatas e removidas conforme os tempos de degradação pré-definidos: 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 dias. A amostra do filme polimérico multicamada foi preparada da seguinte forma: a embalagem de SPGV (Figura 3), foi cortada em dois formatos diferentes (Figura 4), e as amostras acondicionadas dentro de frascos, contendo as soluções para retirada posterior (Figura 5). Na Figura 4, a coloração preta apresenta o formato das amostras utilizadas nos ensaios.

As amostras dos frascos foram separadas, a primeira parte das amostras é direcionada diretamente para as técnicas de caracterização sem passar pelo micro-ondas, já a segunda parte é preparada para passar no micro-ondas sob temperatura controlada de 36°C. O micro-ondas tem um tempo aquecimento de 5 min e manteve-se a temperatura durante 2 min em 36°C, com potência utilizada de 900 Watts, sendo posteriormente as amostras levadas para a realização das caracterizações. Foi utilizado a temperatura de 36°C, pois é a temperatura do corpo humano. O micro-ondas utilizado foi o Microwave Digestion System – LAB-KITS, que está localizado no Laboratório de Operações Unitárias da PUCRS. Uma amostra do filme sem estar em contato com as soluções passou pelas mesmas técnicas de caracterização.

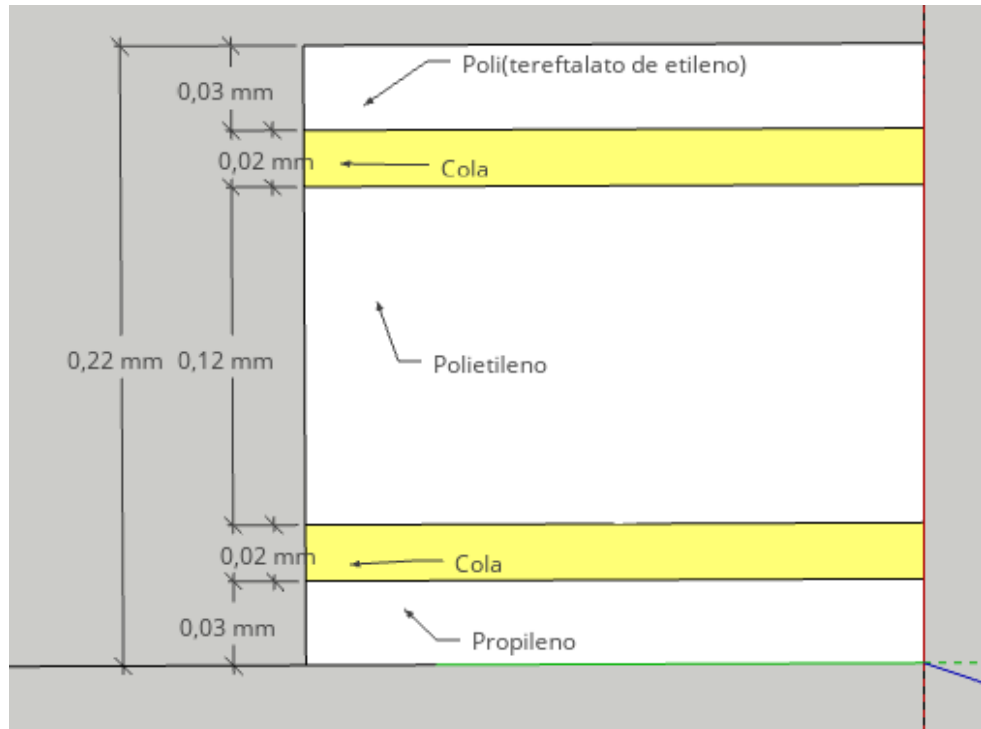


Figura 3. Camadas do filme polimérico (O Autor, 2022).

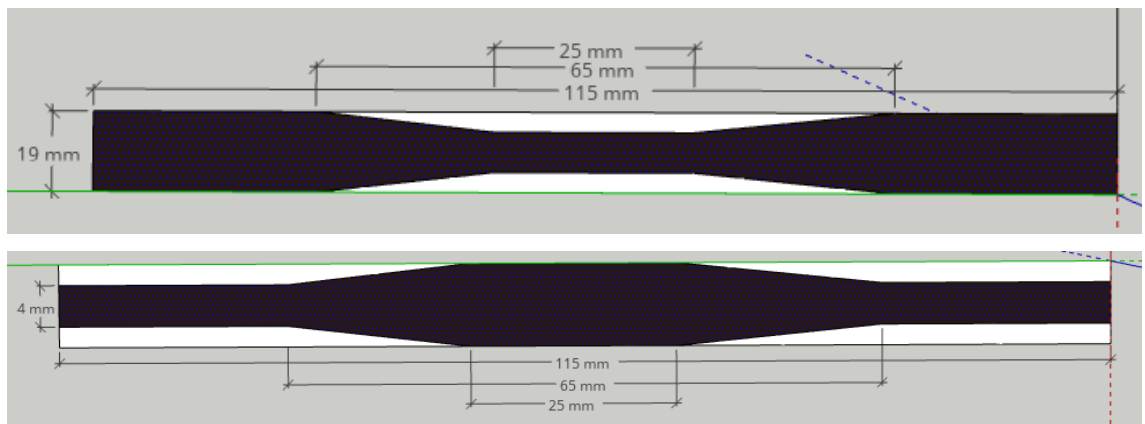


Figura 4. Formato das amostras (O Autor, 2022).



Figura 5. Frasco de condicionamento das amostras (O Autor, 2022).

Para especificar a composição do filme polimérico são necessárias técnicas que permitam a identificação e caracterização destes polímeros, dessa forma, garantindo a sua utilização como embalagem de medicamentos (HIGGINS, 2016). As próximas seções descrevem as técnicas utilizadas para a caracterização do filme polimérico, recomendado por diretrizes descritas na literatura, as quais foram empregadas nos estudos desenvolvidos nesta dissertação: Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectrometria de Infravermelho de Fourier, Espectrometria Magnética Nuclear, Espectrometria de Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Térmico Dinâmico Mecânica, Análise Dinâmico Mecânica, Ângulo de Contato e Ensaio Mecânico de Tração.

4.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

As temperaturas de fusão (T_f) e de cristalização (T_c), bem como, a entalpia de fusão (ΔH_f) do filme multicamadas foi determinada usando um equipamento de DSC (modelo DSC Q2000, TA Instruments), que está localizado na Escola Politécnica/PUCRS. A faixa de temperatura utilizada foi de -90°C a 250°C com taxa de aquecimento e resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio. Um primeiro aquecimento foi realizado para retirar a história térmica do polímero. Os resultados foram obtidos pelas curvas de resfriamento e do segundo aquecimento, visando analisar a degradação por exposição a alta temperatura. Este ensaio foi realizado em uma única via.

4.2. Espectroscopia de Infravermelho de Fourier

Para monitorar a estrutura química ao longo do tempo das análises do filme polimérico foram obtidos os espectros de absorção no infravermelho com espectrômetro da Perkin-Elmer Instruments (modelo Spectrum 3 FT-IR Spectrometer), que está localizado na Escola Politécnica/PUCRS, utilizando uma faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 12 varreduras por amostra. O resultado é um espectro que serve como uma característica molecular sendo usada para identificar as superfícies das amostras. Este ensaio foi realizado em triplicatas.

4.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Diferentemente das técnicas que utilizam de infravermelho, em que os elétrons estão envolvidos na absorção da energia, no RMN são os núcleos dos átomos que interagem com a radiação. As análises foram realizadas no equipamento para ressonância magnética nuclear de alta resolução Ascend 400 (Bruker), que está localizado na Escola Politécnica/PUCRS. Utilizando a técnica PROBE: PH MASVTN 400SB BL4 15N-31P/1H, durante o tempo de 24 h, tensão de 5000 hertz, amostra na forma líquida. Visando complementar os resultados estruturais e descobrir a cola do filme polimérico. Este ensaio foi realizado em uma única via para 3 amostras.

4.4. Espectroscopia de Raman

As medidas de espalhamento Raman foram feitas a temperatura ambiente, usando um espectrômetro BRUKER modelo RFS 100, equipado com detector CCD de Ge refrigerado por N_2 , laser de Nd+3/YAG com potência de 350 mW, localizado no Centro Interdisciplinar de Nanociência e Micro Nanociência/PUCRS. As fendas do espectrômetro foram configuradas para se obter uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . O resultado é um espectro que identifica a estrutura química da amostras, complementando a espectroscopia infravermelho, na análise ao longo do tempo. Este ensaio foi realizado em triplicatas.

4.5. Microscópica Eletrônica de Varredura

A morfologia da secção transversal foi analisada pelo MEV-FE no Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS em um microscópio modelo Inspect F50 (FEI Company). As imagens foram registradas no modo de elétrons secundários usando uma onda elétrica de 20 keV (tensão de aceleração) em variados aumentos de magnificação, onde o contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo da amostra, dessa forma obtendo a caracterização estrutural em alta resolução. Este ensaio foi realizado em triplicatas.

4.6. Análise Dinâmico Mecânico

O equipamento utilizado foi um DMTA Q800 da empresa TA Instruments, que está localizado na Escola Politécnica/PUCRS, onde o primeiro ensaio foi conduzido à temperatura ambiente utilizando o modo Tension Film. Para verificação da tensão máxima de ruptura, utilizou-se o método "Stress/Strain" a 25°C, aplicando-se uma tensão de 1N/min. Os corpos de provas utilizados foram de dimensões médias de 10,0 x 6,24 x 0,14 mm.

4.7. Análise Térmico Dinâmico Mecânico

O equipamento utilizado foi um DMTA Q800 da empresa TA Instruments, que está localizado na Escola Politécnica/PUCRS, onde o segundo ensaio foi conduzido o $\tan\Delta$, sendo resfriado por nitrogênio líquido mantendo uma isoterma em -20°C por 2 minutos e uma rampa de aquecimento de 5°C /min até 130°C, utilizando frequência de 1Hz e amplitude de 100 μm em dois pontos de suporte. Este ensaio foi realizado em uma única via.

4.8. Ângulo de Contato

As medidas do ângulo de contato estático da água foram realizadas usando um goniômetro (Phoenix 300, SEO - Surface Electro Optics Co., Ltd.) que está localizado na Escola Politécnica/PUCRS. Todas as imagens foram capturadas 5 s após as gotículas de água tocarem a superfície da amostra, a fim de obter medições a partir

de gotículas de água inalteradas. Três gotas de água deionizada foram aplicadas em diferentes pontos de cada filme para calcular o valor médio dos ângulos. Esta medida indica a atividade de superfície do filme polimérico com a água. Este ensaio foi realizado em triplicatas.

4.9. Ensaio Mecânico de Tração

Para realizar o ensaio, foi utilizado um corpo de prova de espessura 2 mm e dimensões de 115 mm de comprimento e 19 mm de largura. Geralmente, a parte central do corpo de prova possui uma secção transversal menor que as extremidades, de modo a provocar a ruptura (ASTM D638), conforme a Figura 6.

Este ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios da marca SHIMADZU, modelo AG-300kNX, localizado na Escola Politécnica/PUCRS com capacidade máxima de 300 kN, sendo utilizada a célula de 20 kN, com velocidade de 50mm/min. A amostra segue a norma ASTM D638, o que implica o resultado deste ensaio ser o valor médio de 5 amostras.

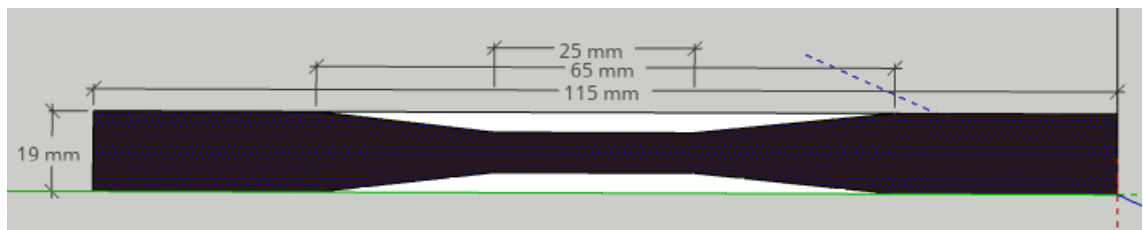


Figura 6. Formato do corpo de prova (O Autor, 2022).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos utilizando-se as técnicas: Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectrometria de Infravermelho de Fourier, Espectrometria Magnética Nuclear, Espectrometria de Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Dinâmico Mecânica, Análise Térmico Dinâmico Mecânica, Ângulo de Contato e Ensaio Mecânico de Tração para caracterização do filme multicamadas utilizadas nas embalagens de SPGV.

5.1. Resultados Morfológicos

5.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 7 apresenta o filme polimérico sem passar pelos tempos de degradação pré-definidos no estudo, onde podemos perceber as três camadas do filme, que são: Poli(tereftalato de etileno), Polietileno e Propileno e as camadas de cola para unir os filmes poliméricos. A absorção de umidade é caracterizada pela migração de substâncias de baixo peso molecular através da difusão. Os poros do filme polimérico facilitam a permeação e a subsequente retenção de água na matriz polimérica. A instabilidade nessas condições pode ser entendida como consequência do intumescimento no filme, que gera um “inchaço” na matriz afastando entre si os núcleos depositados, reduzindo, por conseguinte as interações intermoleculares. Foi observado o caráter hidrofílico do filme polimérico, onde independente da concentração a taxa de absorção de água é elevada (Assis, et al., 2003).

A Figura 8 apresenta o filme polimérico que ficou em contato com a solução de cloreto de sódio 0,9% pelos tempos de degradação pré-definidos no estudo. Observamos que o filme polimérico sofre uma diminuição na espessura das amostras nos 3 e 6 meses e no 9 mês ele aumenta. Mas isso não pode ser considerado um fator determinante, pois isso pode ser considerado uma tendência de estabilidade.

As amostras de cloreto de sódio 0,9%, que passaram pelo micro-ondas (Figura 9), seguiram o mesmo comportamento apresentado pelo filme polimérico que ficou em contato com o cloreto de sódio 0,9%, observando que o filme não sofre uma

degradação significativa. As oscilações suaves nos valores das espessuras indicam, em termos de comportamento, uma tendência de estabilidade, conforme tabela 1.

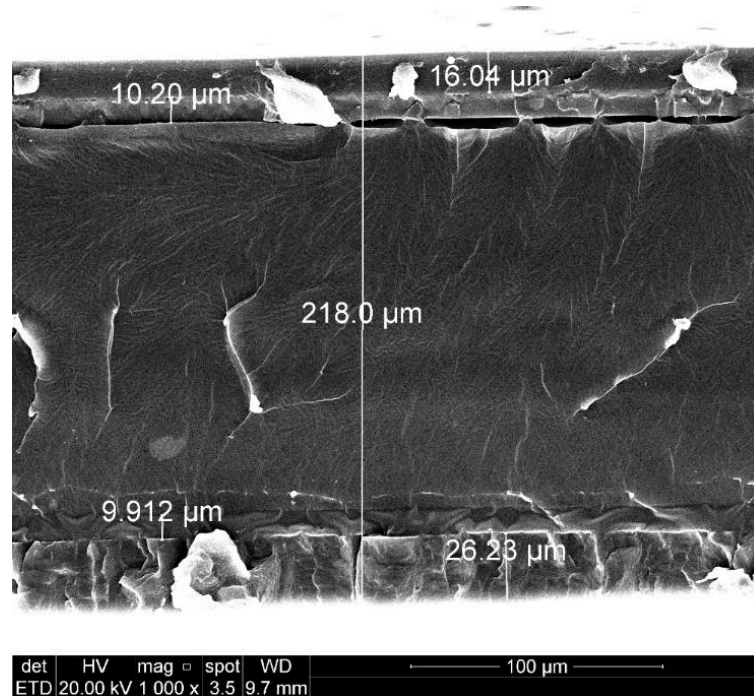
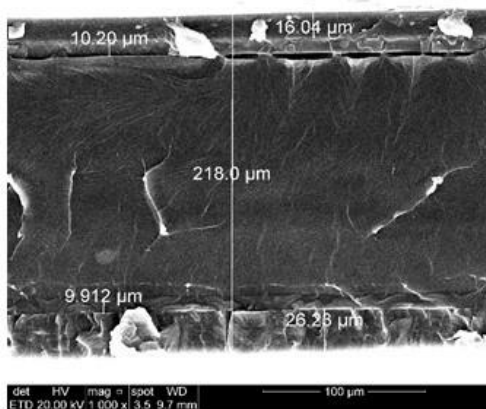


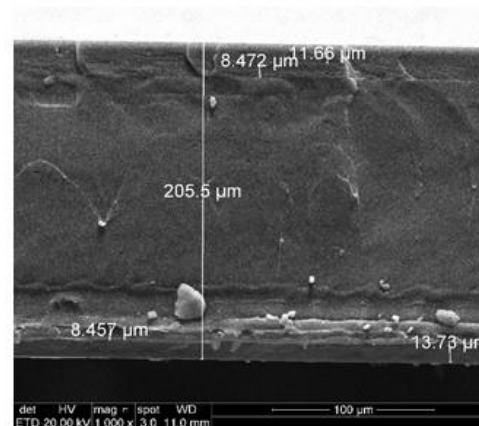
Figura 7. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico.

Médias da Microscopia Eletrônica de Varredura						
Meses	Água	Água Micro-ondas	Cloreto	Cloreto Micro-ondas	Glicose	Glicose Micro-ondas
Banco	218,00	218,00	218,00	218,00	218,00	218,00
1	210,60	211,60	209,80	212,40	215,60	214,90
2	200,40	206,90	207,60	208,30	204,70	208,40
3	195,00	202,20	205,50	199,60	199,30	198,20
4	193,50	200,60	212,50	198,50	198,50	195,10
5	199,60	198,20	208,40	197,90	204,80	192,30
6	194,70	192,30	204,90	213,60	206,30	203,70
7	197,30	193,80	206,90	210,60	192,80	200,40
8	201,60	199,50	210,60	207,50	200,90	204,70
9	202,20	198,40	213,30	200,50	193,50	205,70
Média	200,00	200,05	209,10	207,90	202,80	204,20

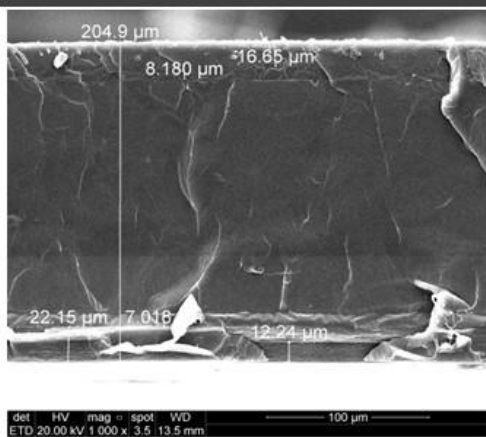
Tabela 1. Tabela das medidas médias da Microscopia Eletrônica de Varredura.



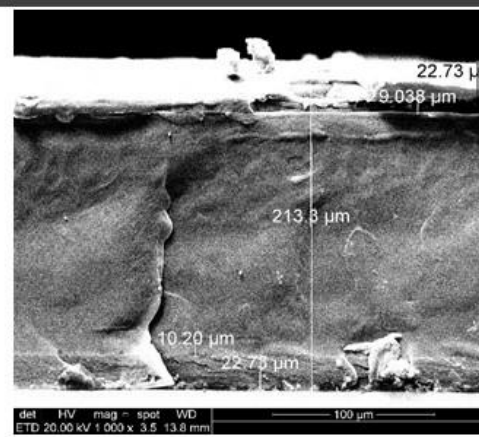
Branco



3 meses

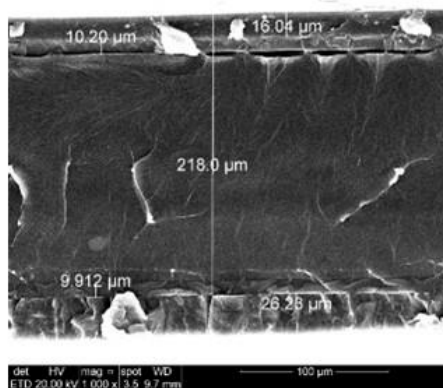


6 meses

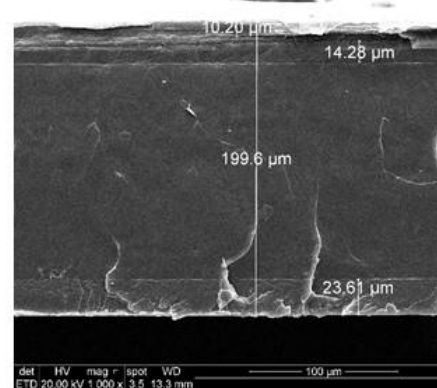


9 meses

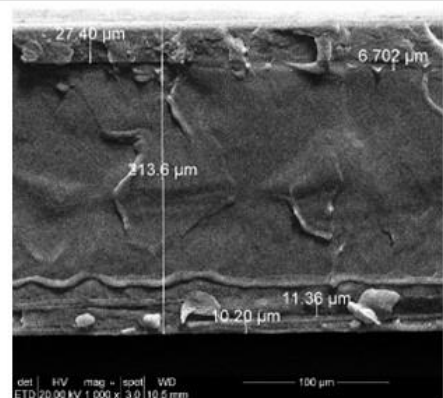
Figura 8. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%.



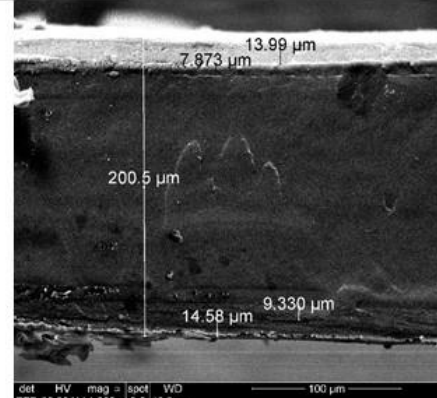
Branco



3 meses



6 meses



9 meses

Figura 9. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9% passando pelo micro-ondas.

Comparando o resultado com as outras soluções de glicose 5% e água, o filme polimérico manteve as características apresentadas na solução de cloreto de sódio 0,9%.

A figuras das outras soluções encontram-se no Anexo I.

5.1.2. Ângulo de Contato

O grau de hidrofobicidade dos filmes poliméricos foi avaliado por meio da determinação do ângulo do contato. Dependendo das medidas obtidas pelo ângulo de contato, as propriedades da superfície podem ser determinadas como hidrofílicas ($\theta < 90^\circ$) e hidrofóbicas ($\theta > 90^\circ$) (Sant'Ana et al., 2018). Os resultados serão apresentados para os dois lados do filme polimérico, pelo lado externo do poliéster e interno do polipropileno.

Quanto ao lado do poliéster nas amostras, observamos que tais superfícies têm características hidrofílicas, mostrando que esse lado do filme absorve mais a água. O filme polimérico que ficou em contato com a água obteve um ângulo médio de 58° na formação da gota, o filme que passou pelo micro-ondas obteve um ângulo médio de 54° (Figura 10).

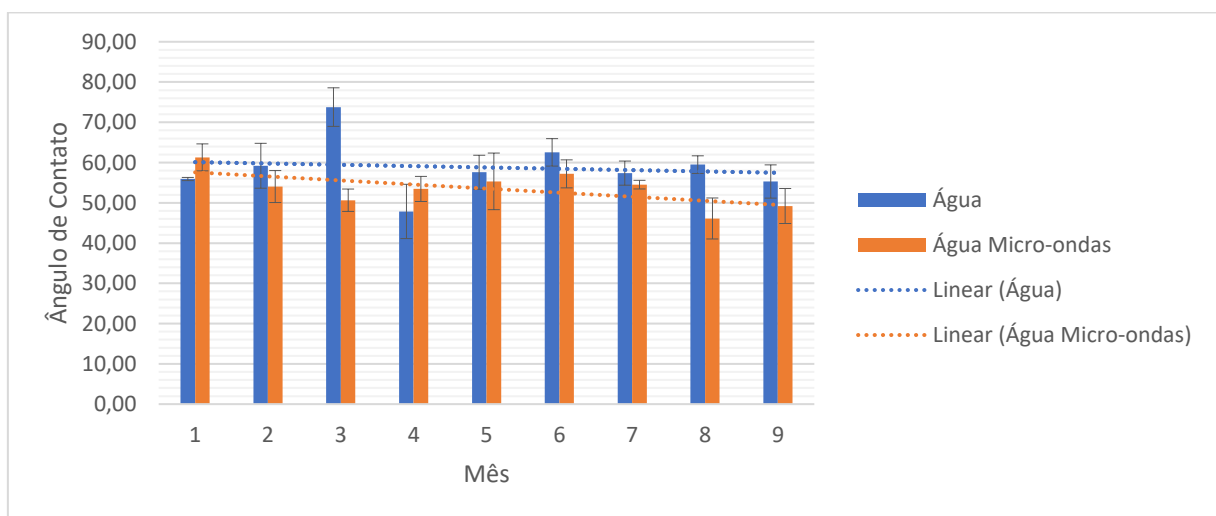


Figura 10. Ângulo de contato do filme polimérico mergulhado em água, do lado do poliéster.

A superfície do filme que ficou em contato com a solução cloreto de sódio 0,9% (Figura 11) se mostrou mais hidrofílica em comparação com a do filme que ficou em contato com a água. Para o filme polimérico em solução de cloreto de sódio 0,9%, as médias do ângulo foi de 52° e para o filme que passou pelo micro-ondas apresentou a média do ângulo em 58° , o que indica que o micro-ondas diminui o caráter hidrofílico para a superfície do poliéster.

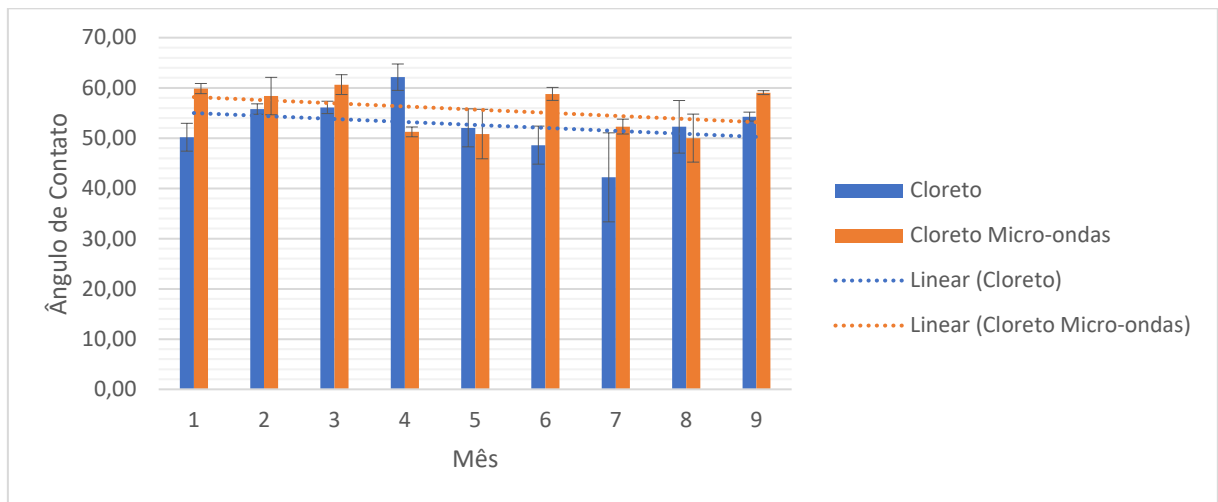


Figura 11. Ângulo de contato do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, do lado do poliéster.

As amostras que ficaram em contato com a glicose 5%, mantiveram a característica hidrofílica observada (Figura 12). Mas observamos um aspecto interessante, para o filme polimérico em solução de glicose 5% o ângulo foi de 50° , o menor encontrado. Já para filme que passou pelo micro-ondas apresentou a média do ângulo em 55° , o que indica que o micro-ondas aumentou o caráter hidrofóbico para a superfícies do poliéster.

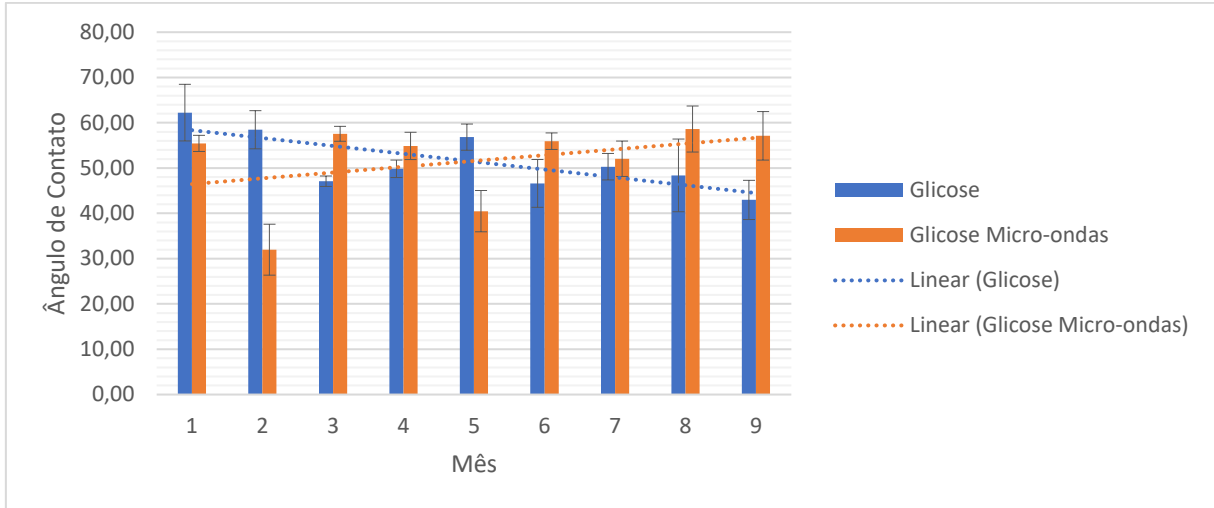


Figura 12. Ângulo de contato do filme polimérico mergulhado em glicose 5%, do lado do poliéster.

Quanto ao do lado do polipropileno, embora ele tenha uma característica hidrofóbica os resultados obtidos com o filme estudado mostram, características hidrofílicas, mostrando que esse lado do filme absorve mais a água. O filme polimérico que ficou em contato com a água obteve um ângulo médio de 51° na formação da gota, o filme que passou pelo micro-ondas obteve um ângulo médio de 57° (Figura 13). Esse resultado observarmos a análise do filme que ficou em contato com a água, repetindo o efeito que ocorre no lado do poliéster.

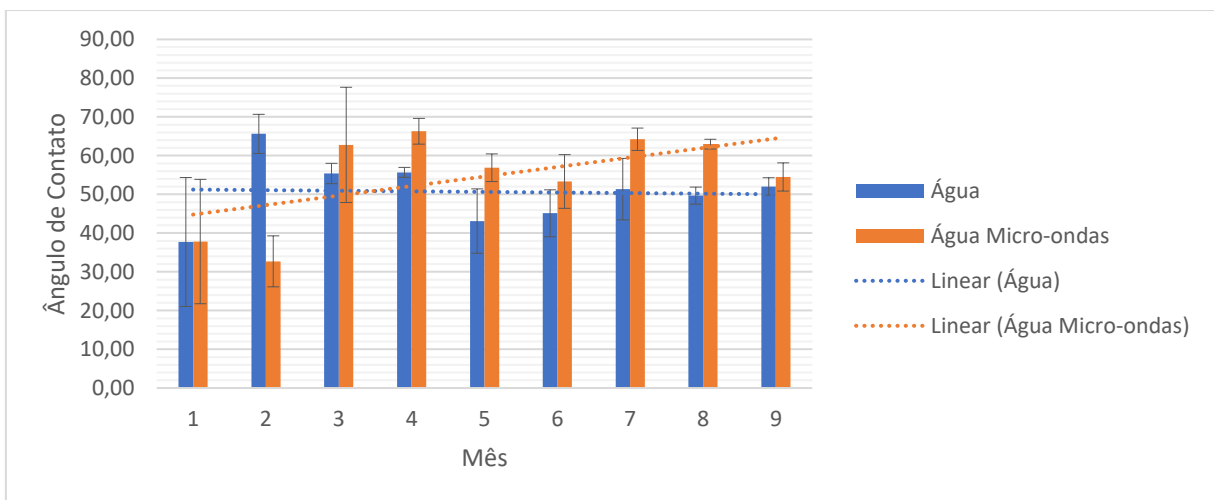


Figura 13. Ângulo de contato do filme polimérico mergulhado em água, do lado do polipropileno.

Já a figura 14, apresenta o resultado do filme polimérico mergulhado na solução de cloreto de sódio 0,9%, se mostrou mais hidrofílica em comparação com a do filme que ficou em contato com a água. Para o filme polimérico em solução de

cloreto de sódio 0,9%, as médias do ângulo foi de 59° e para o filme que passou pelo micro-ondas apresentou a média do ângulo em 66° , indicando uma diminuição do caráter hidrofílico para a superfície do polipropileno.

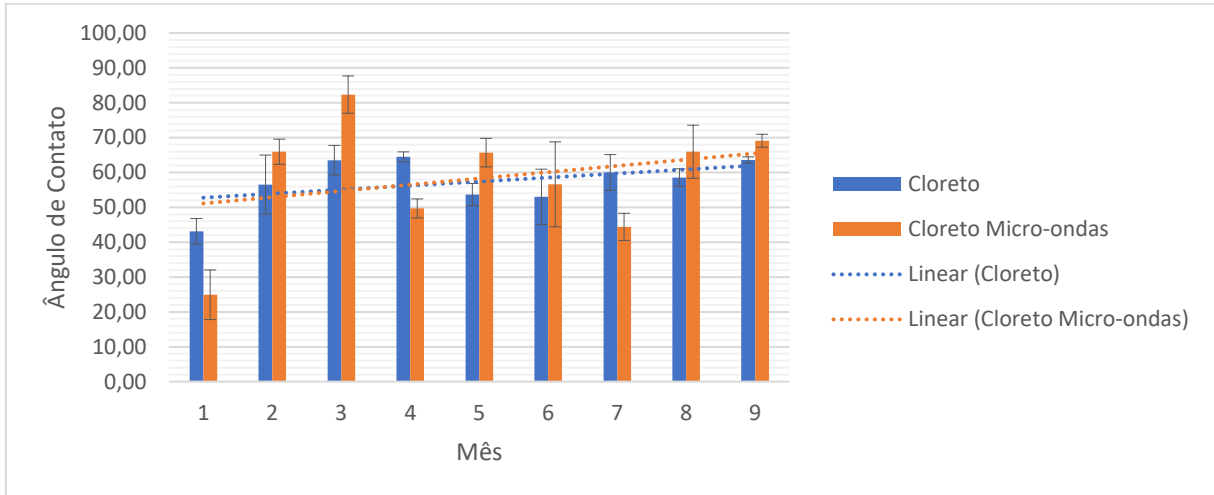


Figura 14. Ângulo de contato do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, do lado do polipropileno.

As amostras que ficaram em contato com a solução de glicose 5% apresentaram tendência hidrofílica durante o tempo de testes. O filme polimérico que ficou em contato com a glicose obteve um ângulo médio de 54° na formação da gota e o filme que passou pelo micro-ondas obteve um ângulo médio de 61° (Figura 15).

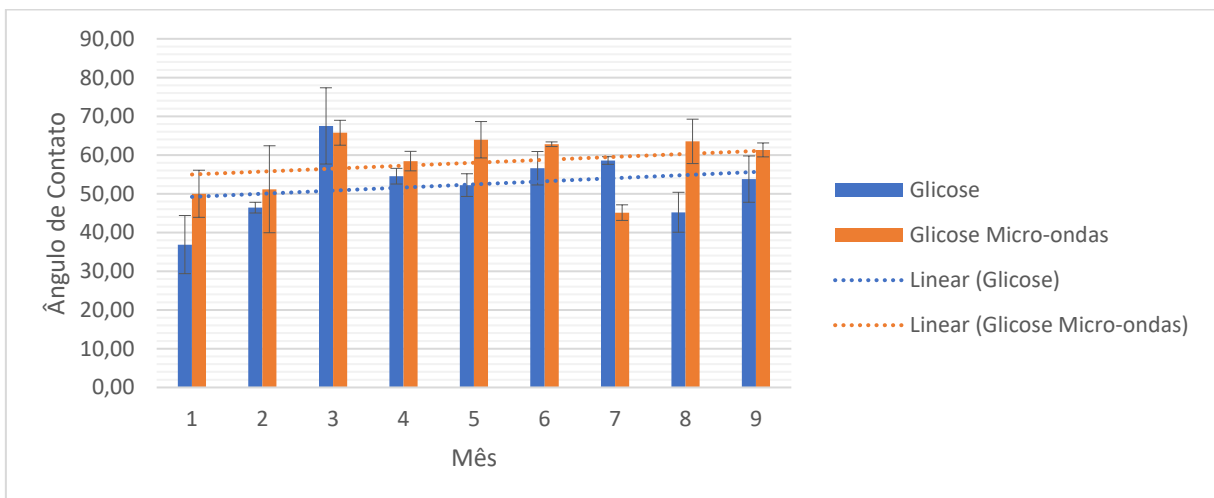


Figura 15. Ângulo de contato do filme polimérico mergulhado em glicose 5%, do lado do polipropileno.

Todas medidas para o ângulo de contato médio encontra-se na tabela 2. Onde podemos verificar o caráter hidrofílico da superfície e nas amostras que passaram pelo processo de micro-ondas, demonstraram uma tendência de aumento do ângulo ou seja, aumenta o caráter hidrofóbico. Os resultados médios dos ângulos do filme polimérico, antes do processo de degradação, foram: poliéster 61 e o polipropileno 50.

Médias do Ângulo de Contato.						
Poliéster						
Meses	Água	Água Micro-ondas	Cloreto	Cloreto Micro-ondas	Glicose	Glicose Micro-ondas
1	55,92	61,30	50,18	59,87	62,24	55,45
2	59,21	54,05	55,79	58,38	58,46	31,98
3	73,78	50,64	56,12	60,65	47,10	57,57
4	47,86	53,45	62,13	51,25	49,84	54,89
5	57,59	55,33	52,05	50,81	56,83	40,49
6	62,53	57,20	48,61	58,81	46,62	55,94
7	57,38	54,52	42,20	52,30	50,31	52,06
8	59,49	46,12	52,25	50,01	48,38	58,62
9	55,30	49,21	54,28	59,05	42,97	57,12
Média	58	54	52	58	50	55
Desvio Padrão	6,92	4,47	5,55	4,44	6,35	9,14
Polipropileno						
Meses	Água	Água Micro-ondas	Cloreto	Cloreto Micro-ondas	Glicose	Glicose Micro-ondas
1	37,70	37,81	43,13	24,92	36,89	50,00
2	65,61	32,70	56,54	65,95	46,42	51,17
3	55,39	62,77	63,52	82,34	67,52	65,76
4	55,68	66,29	64,48	49,69	54,54	58,43
5	43,10	56,88	53,68	65,69	52,24	63,95
6	45,11	53,33	53,00	56,60	56,60	62,79
7	51,35	64,23	60,00	44,40	58,59	45,13
8	49,67	62,96	58,53	65,95	45,23	63,53
9	52,05	54,49	63,62	69,11	53,79	61,33
Média	51	57	59	66	54	61
Desvio Padrão	8,14	11,91	6,82	16,77	8,80	7,39

Tabela 2. Tabela das medidas médias do ângulo de contato.

Os ensaios para determinação do ângulo de contato para o lado do poliéster, em todas as soluções, indicaram que o ângulo diminuiu com o aumento do tempo de exposição à solução. A diminuição do ângulo indica que a superfície revelou mais afinidade com a água. A exceção é o caso da solução com água, sem passar pelo processo de micro-ondas, que mostrou uma característica praticamente inalterada, oposta as outras amostras do ensaio.

Para o lado do filme associado à camada de polipropileno, foi observado o aumento do ângulo de contato, conforme evoluiu o tempo de permanência na solução. Neste lado do polímero, todas as amostras mantiveram a mesma característica. Mesmo tendo este lado demonstrado, uma tendência a diminuição da interação com as soluções, os valores dos ângulos conferem a característica hidrofílica.

A partir da Tabela 2, é possível observar que o ângulo médio de contato para qualquer lado do filme teve um aumento com a exposição ao micro-ondas. A única exceção deste comportamento ocorre para o filme em contato com a água, que para o lado do poliéster, o valor médio diminuiu.

Os resultados da análise morfológica, mostram que o filme polímero tem característica hidrofílica, isto é, possuem afinidade com a água, no poliéster e no polipropileno. No lado do poliéster foi levemente superior que o lado do polipropileno. Já no caso do MEV, notamos alteração da espessura do filme polímero, sendo comprovado pelos outros ensaios.

5.2. Resultados Estruturais

5.2.1. Espectroscopia de Infravermelho de Fourier

Espectroscopia de infravermelho Fourier é muitas vezes referida como impressão química de um material, sendo uma técnica rápida e de fácil implementação. Os espectros são identificados por comparação com um banco de dados de espectros ou outros espectros padrão (PERKINELMER, 2011). Para o filme

polimérico, foram realizadas medições nos dois lados, poliéster e polipropileno, utilizando as amostras tratadas e não tratadas pelo micro-ondas.

Primeiramente, analisando o lado do poliéster, os espectros são comparados de acordo com o tempo de exposição a diferentes soluções. O branco é tratado como a amostra referente ao filme sem nenhuma exposição, onde observamos algumas características recorrentes nas análises. Observa-se uma banda de intensidade forte na região 1730 cm^{-1} referente a uma deformação axial do C=O, conforme Breves (BREVES et al., 2014), que é característica do grupo éster. Para o filme polimérico em contato com a solução de cloreto de sódio, também pode-se observar a absorção de água pelo material, que pode ser confirmado pela banda larga em 3300 cm^{-1} de estiramento, que é associada ao OH, que aparece a partir do 3 mês. As bandas na faixa de 1160 cm^{-1} , correspondem C-O de éteres alifáticos.

Macedo (MACEDO et al., 2013), observa a banda característica de grupos C=O na região de 1735 cm^{-1} , que caracteriza o grupo éster e está relacionada aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação CH com C=O. As bandas nas regiões de 1735 a 1505 cm^{-1} , estão relacionadas aos estiramentos C=O e NH, característico do grupo éster.

Analisando especificamente a amostra do filme polimérico que ficou em contato com a solução de cloreto de sódio 0,9%, observamos que a solução interagiu com a superfície do filme com absorção de molécula de água, formando a banda de 3300 cm^{-1} , associada a água. A intensidade da banda depende da concentração, confirmando a formação da banda de OH, com a concentração que aumentam com o aumento do tempo de exposição às soluções aquosas. A Figura 16, mostra a evolução ao longo tempo do filme polimérico, onde observamos as alterações nas bandas, bem como a formação delas. A alteração mais significativa está na banda de 3300 cm^{-1} , que a partir do 3º mês começa a aparecer. No sexto mês, a amostra mantém a característica observada anteriormente. No 9º mês, a banda fica bem pronunciada, onde podemos observar a absorção de água pelo filme polimérico.

A análise ao longo dos 9 meses mostra a preservação das bandas que caracterizam a estrutura molecular ao poliéster (1735 a 1505 cm^{-1}) o que indica a não influencia da solução em sua estrutura. O efeito de ingresso de água na camada do filme polimérico devido ao aumento da banda 3300 cm^{-1} associada ao OH de forma contundente se mostra na amostra de 9 mês, onde verificamos a afinidade com a água observado no ensaio do ângulo de contato.

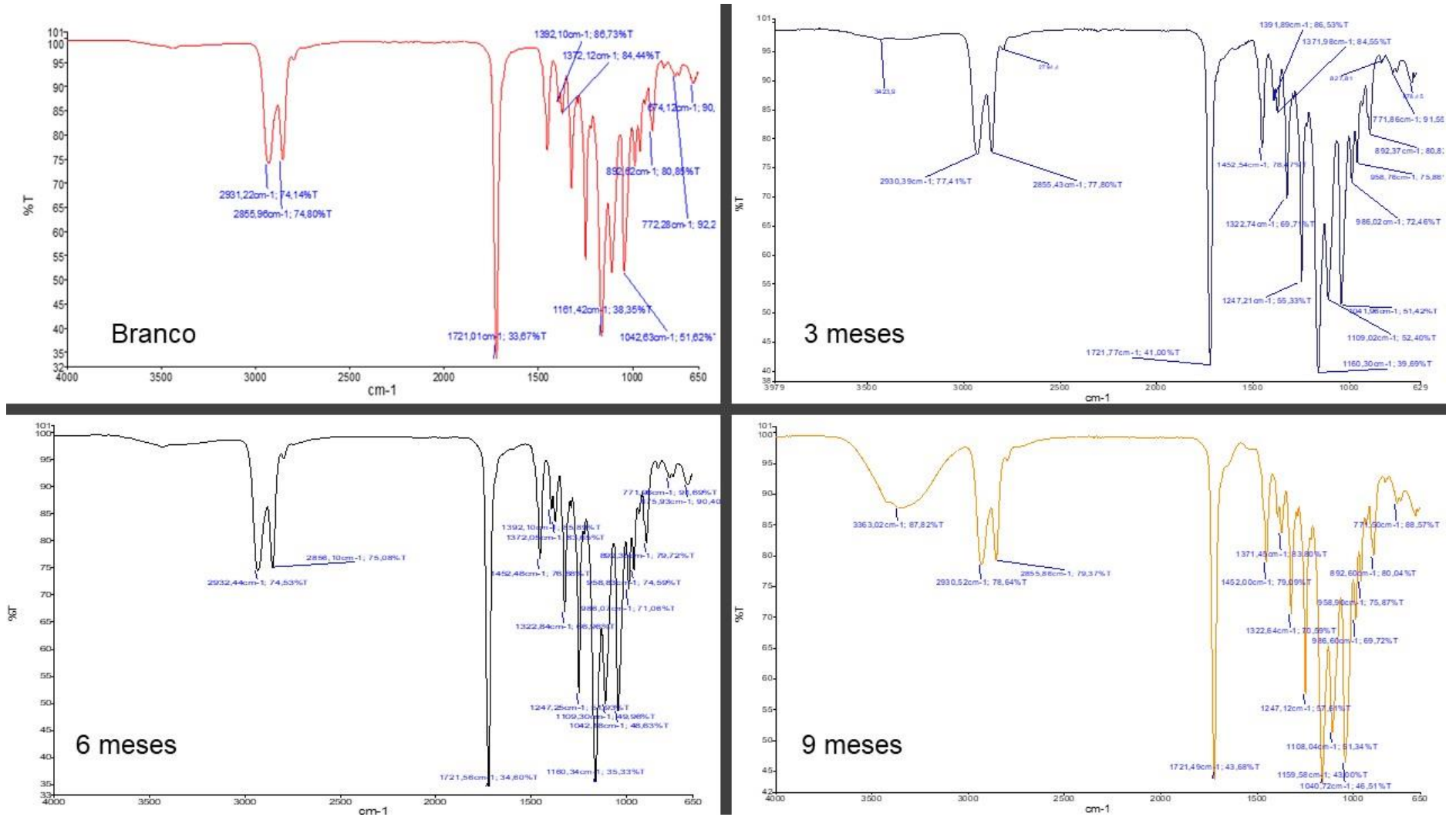


Figura 16. FT-IR do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, do lado do poliéster.

Analisando o filme polimérico que passou pelo micro-ondas podemos observar que as bandas ocorrem nas regiões do espectro, do filme que não passou pelo micro-ondas, mas com intensidades mais evidenciadas. Um ponto interessante a destacar é a banda de 3300 cm^{-1} , correspondendo ao OH, apresenta uma maior intensidade para as amostras que não passaram pelo processo do micro-ondas (Figura 17). Já a banda, que caracteriza o grupo éster em 1730 cm^{-1} , sofreu uma retração no ensaio de 9 meses e a banda em 1160 cm^{-1} , que se refere a ligação C=C de aromáticos, sofreu um crescimento, mostrando a degradação do filme polimérico, especificamente para a camada do poliéster. Também foi observado a afinidade com a água vista no ensaio do ângulo de contato, onde a amostra que passou pelo micro-ondas tem uma maior afinidade em relação a amostra que não passou pelo micro-ondas.

Comparando o resultado com as outras soluções de glicose 5% e água, o filme do lado do poliéster mantêm as características apresentadas na solução de cloreto de sódio 0,9%.

Seguindo a análise, agora do lado do polipropileno, observamos algumas características recorrentes segundo Silverstein (SILVERSTEIN et al., 2005). As bandas de absorção características ocorrem em 2900 cm^{-1} relacionada à deformação axial CH, 1465 cm^{-1} para deformação angular CH_2 , 1450 cm^{-1} para deformação angular assimétrica CH_3 , 1375 cm^{-1} com deformação angular simétrica do CH_3 , 1167 cm^{-1} com deformação angular do CH_3 e 890 cm^{-1} com estiramento dos grupos C-H. As bandas entre 1375 cm^{-1} a 1457 cm^{-1} correspondem à deformação angular do grupo CH_3 . O estiramento das ligações carbono pode ser observado em 1165 cm^{-1} e as deformações observadas em 990 cm^{-1} a 860 cm^{-1} correspondem ao estiramento das duplas ligações do anel aromático, que estão presentes no polipropileno.

Para a amostra do filme polimérico, que ficou em contato com a solução de cloreto de sódio 0,9%, observamos que a água da solução foi absorvida pelo filme polimérico formando a banda de 3300 cm^{-1} , que a partir do 3º mês começa a aparecer. No sexto mês, a amostra mantém a característica observada anteriormente. No 9º mês, a banda fica bem pronunciada, onde podemos observar a absorção de água pelo filme polimérico. Também obtivemos a banda característica do polipropileno que ocorre em 2900 cm^{-1} , estando relacionadas ao C-H alifáticos, com o passar do tempo na solução sofreu uma retração. As bandas entre 1460 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} , que são associadas à deformação angular do grupo CH_3 .

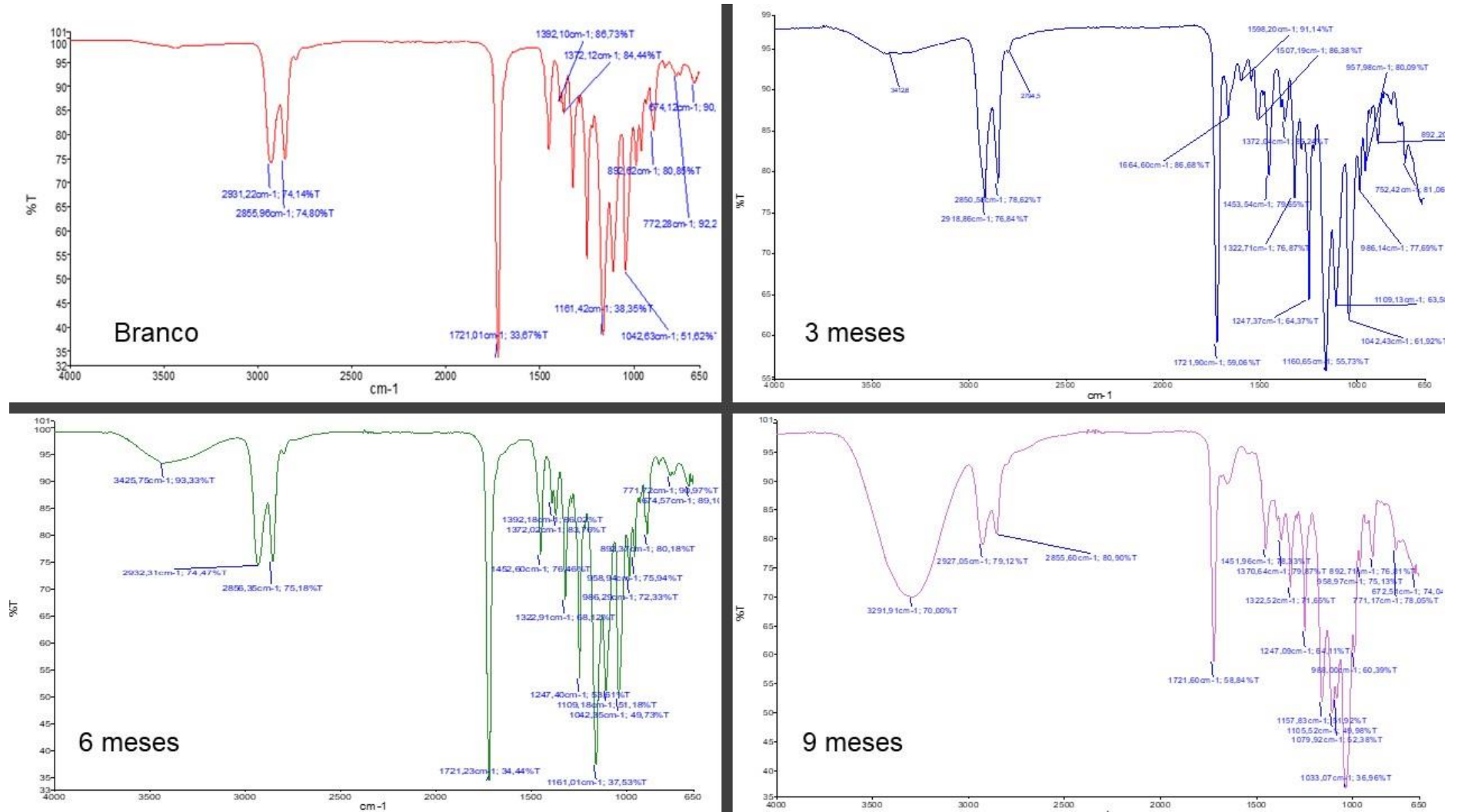


Figura 17. FT-IR do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, passando pelo micro-ondas, do lado do poliéster.

Também observamos a deformação na região de 980 cm^{-1} a 840 cm^{-1} que correspondem às ligações do anel aromático, devido à deformação angular fora do plano. A Figura 18, mostra a evolução das características superficiais do filme polimérico ao longo tempo, onde observamos as alterações nas bandas, bem como a formação delas e observamos a afinidade com a água, também observada no ensaio do ângulo de contato.

Examinando o filme polimérico que passou pelo micro-ondas podemos indicar que as bandas ocorrem nas mesmas regiões, mas com intensidades mais significativas em relação ao filme que não passou pelo micro-ondas. A banda de 3300 cm^{-1} apresenta uma maior intensidade quando comparada com as amostras que não passaram pelo processo do micro-ondas (Figura 19). Esta banda é associada à água, portanto a exposição ao micro-ondas aumenta a interação com a água. Pode-se observar uma tendência de afinidade com água para as amostras que passaram pelo micro-ondas, fato também verificado no ensaio do ângulo de contato.

Comparando o resultado com as soluções de glicose 5% e água, o filme do lado do polipropileno manteve as características apresentadas na solução de cloreto de sódio 0,9%.

Nos resultados dos espectros, podemos observar que não obtivemos bandas originadas a partir do cloreto de sódio ou da glicose. Isso nos mostra que, somente a água presente na solução influenciou nas bandas existentes do espectro. As figuras das outras soluções encontram-se no Anexo I.

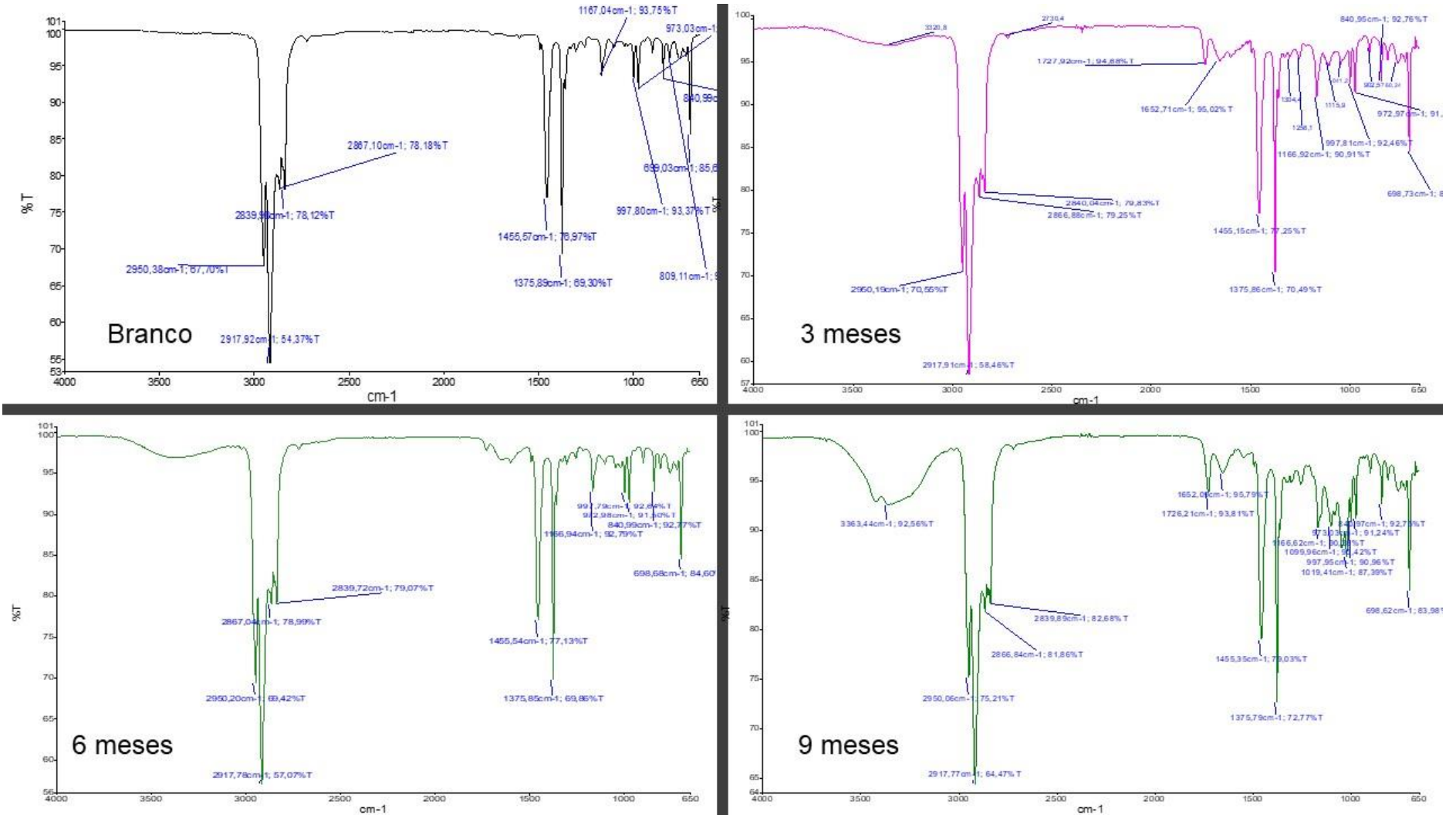


Figura 18. FT-IR do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, do lado do polipropileno.

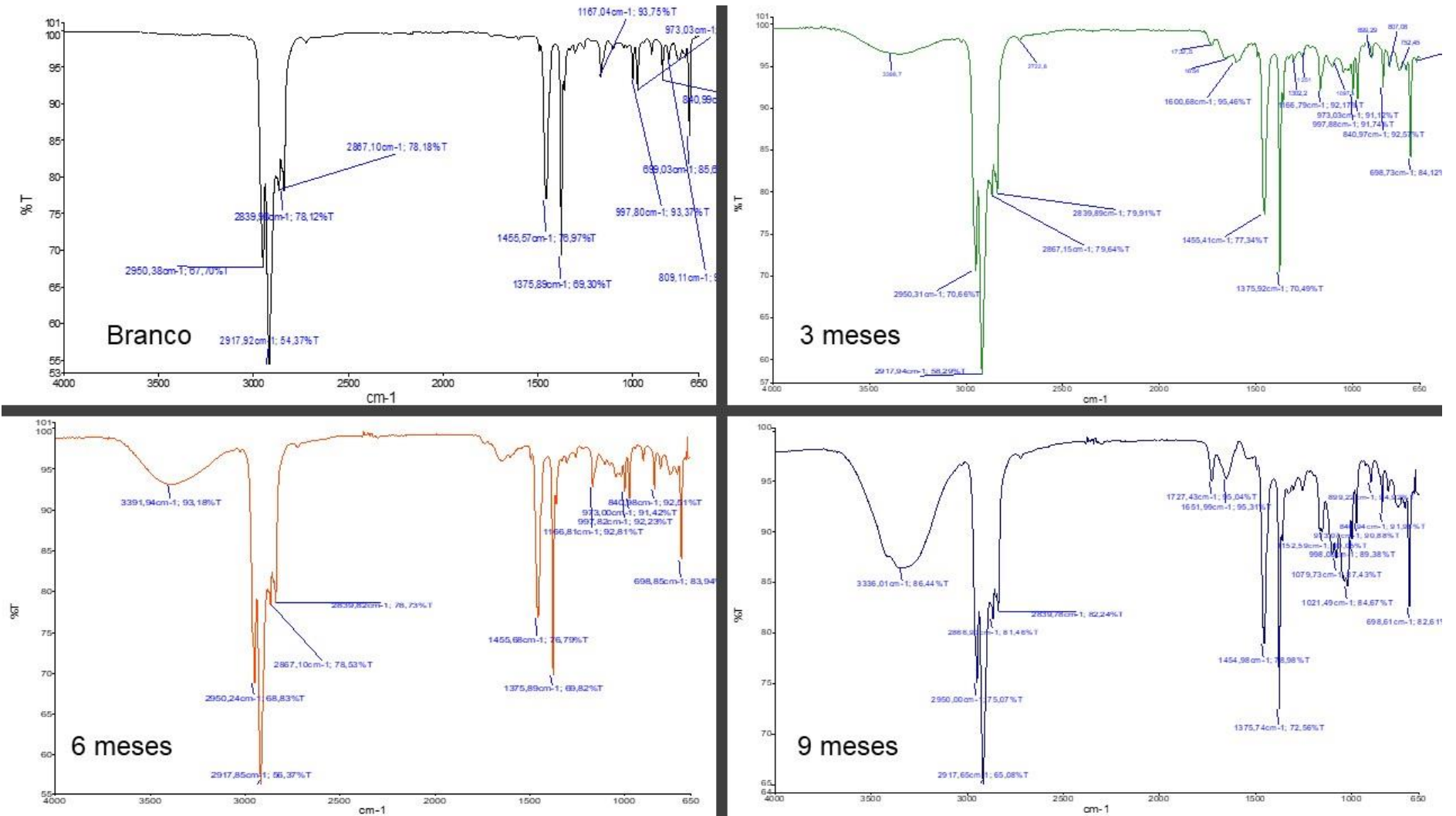


Figura 19. FT-IR do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, passando pelo micro-ondas, do lado do polipropileno.

5.2.2. Espectrometria de Raman

Com a espectroscopia Raman se buscou identificar alguma alteração significativa das amostras tratadas com relação à amostra sem tratamento do micro-ondas, complementando a espectrometria de infravermelho Fourier. Com esta técnica é possível obter a informação química e estrutural de materiais, e permite identificar composto orgânico ou inorgânico. A Espectroscopia RAMAN usa laser de luz visível para obter informações sobre as vibrações da molécula.

Ao contrário da Espectroscopia FT-IR, que investiga mudanças nos momentos dipolares, a Raman investiga as mudanças na polarizabilidade das ligações moleculares. Como exemplo, as moléculas que contêm ligações entre átomos homo nucleares, como as ligações carbono-carbono, enxofre-enxofre e nitrogênio-nitrogênio, sofrem uma mudança na polarizabilidade quando fótons interagem com elas. Esses são exemplos de ligações que dão origem às bandas espectrais ativas em Raman, mas que seriam difíceis de enxergar ou não seriam visíveis na FT-IR.

Analisando as amostras que não passaram pelo processo de micro-ondas, observamos os picos característicos do poliéster em 3000 cm^{-1} , que demonstra os estiramentos antissimétricos em CH_3 e CH_2 , ocorrendo em todas as amostras. Nas regiões entre 1500 e 1300 cm^{-1} , bandas de deformação dos grupos CH_3 e CH são observadas.

Outro ponto importante é a intensidade do pico destas bandas, que altera com o tempo, o que significa a diferença energética entre a luz incidente e espalhada. Em um espectro, o eixo vertical corresponde à intensidade de luz espalhada e o horizontal, o número de onda do deslocamento Raman (cm^{-1}) (HÖFELMANN, 2013).

No mês zero, em que a amostra não teve contato com a solução observamos a maior intensidade. Agora no 3 mês, temos pico com intensidades baixas. Em 6 meses notamos picos muito próximos do mês zero, mas com menor intensidade, mas no início observamos uma maior luminescência. No 9 mês temos um pico com menor intensidade em comparação aos outros meses (Figura 20).

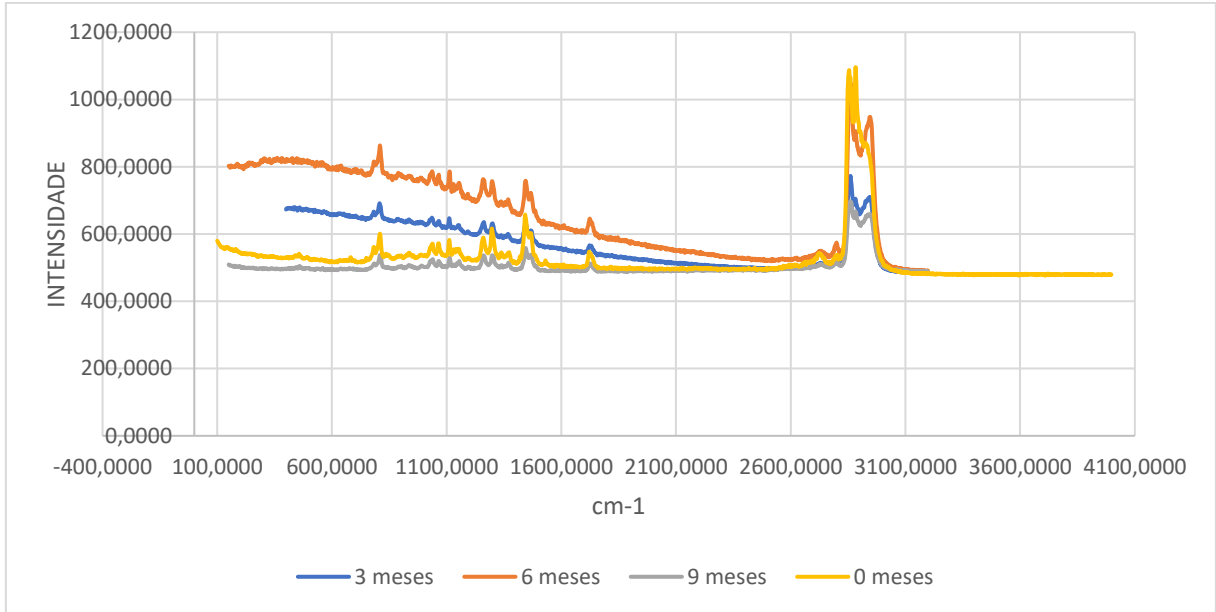


Figura 20. Raman do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, do lado do poliéster.

Analisando espectros, que passaram pelo processo de micro-ondas, observamos os picos característicos do poliéster em 3000 cm^{-1} , em todas as amostras do estudo. Outro ponto importante de observar é que a intensidade do pico altera com o tempo, isto é, o quanto de luz foi incidida na amostra. No mês em que a amostra não teve contato com a solução observamos a maior intensidade. Já no 3 e 9 meses notamos picos muito próximos do mês 0, mas com menor intensidade. No 6 mês temos um pico com maior intensidade em comparação aos outros meses (Figura 21).

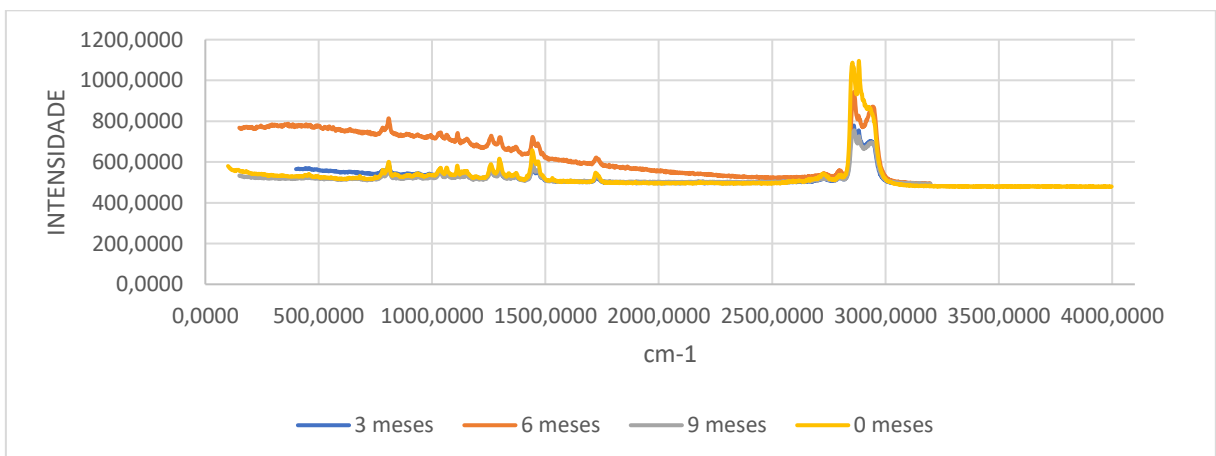


Figura 21. Raman do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, passando pelo micro-ondas, do lado do poliéster.

Observamos os picos característicos do polipropileno em 3000 cm^{-1} , isso ocorreu em todas as amostras do estudo. Mas comparando com o pico do poliéster notamos que ele é único, mostrando o estiramento do CH_3 . Já o pico em 1500 cm^{-1} mostra a deformação angular do CH_3 . Outro ponto importante de observar, os picos das amostras que não passaram pelo micro-ondas têm a menor intensidade em todo teste. No 3 mês notamos picos muito próximos do mês 0, mas com maior intensidade. No 6 mês temos o pico com maior intensidade em comparação aos outros meses. Já nos 9 meses notamos picos muito próximos do mês zero, mas com maior intensidade (Figura 22).

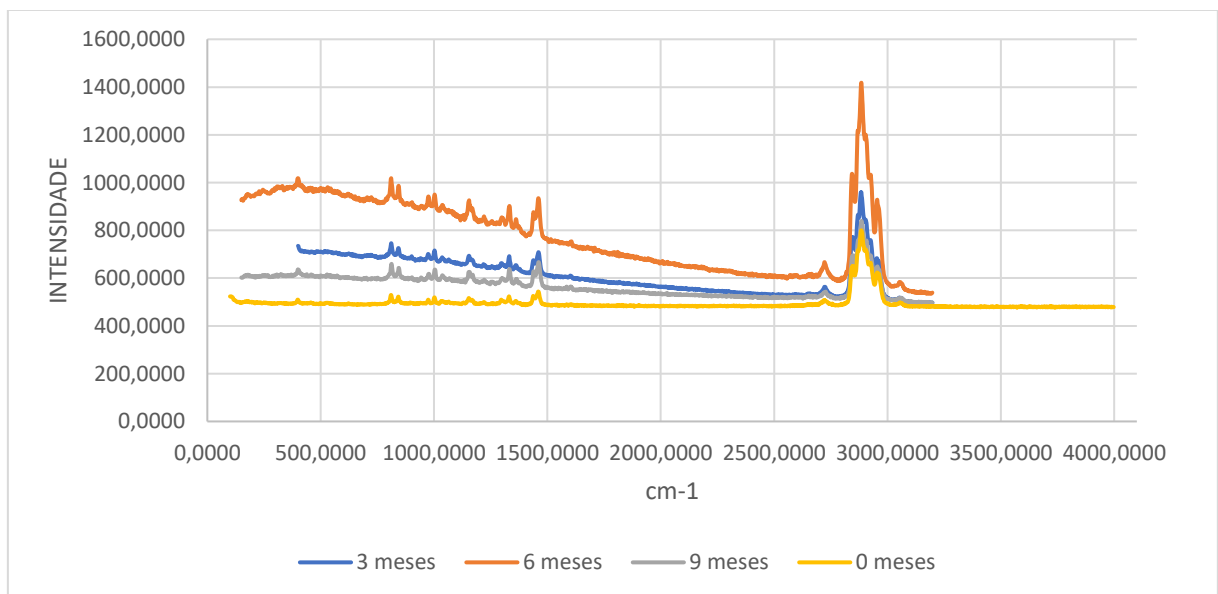


Figura 22. Raman do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, do lado do polipropileno.

Segundo Höfelmann (HÖFELMANN, 2013), uso de vários comprimentos de onda para excitação Raman, permite detectar tanto a desordem estrutural quanto a topológica. A desordem estrutural decorre da deformação do ângulo de ligação e determina a densidade e propriedades mecânicas dos filmes.

Analisando as amostras, que passaram pelo processo de micro-ondas observamos os picos característicos do polipropileno em 3000 cm^{-1} e picos com maior intensidade em comparação às amostras que não passaram. Observamos que a intensidade do pico sofre uma alteração com o tempo, comparando com as amostras que não passaram pelo micro-ondas (Figura 23). Para a obtenção de espectros de melhor qualidade, sugere-se fazer um pré-tratamento da amostra para deixá-la o mais

limpa possível, mudar as configurações, como a potência do laser, número e duração das acumulações e repetições, a fim de se alcançar um melhor sinal, já que com a variedade de polímeros existentes, podem ser necessárias configurações diferentes para cada amostra ou partícula. É importante se atentar ao cuidado de não expor a partícula a energias de laser muito altas e nem por muito tempo, porque isso pode destruí-la (LENZ et al., 2015).

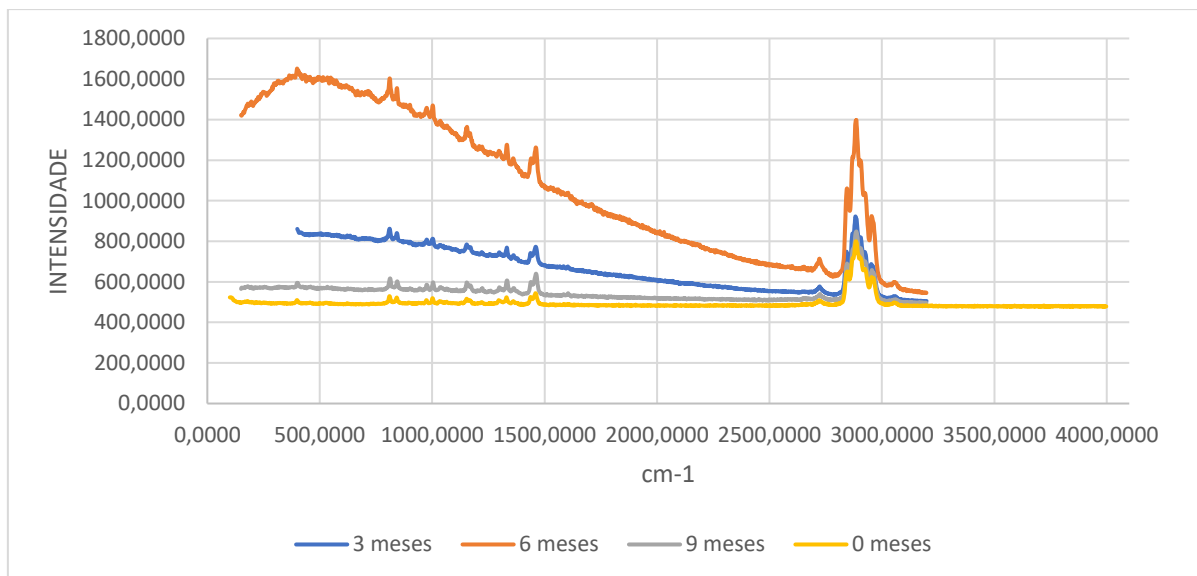


Figura 23. Raman do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, passando pelo micro-ondas, do lado do polipropileno.

A figuras das outras soluções analisadas, se encontram no Anexo I.

5.2.3. RMN

A partir dos espectros de RMN, foi possível observar as principais correlações que comprovam a estrutura do filme polimérico multicamadas. O espectro de RMN ^1H apresenta os sinais e as integrais características dos grupos $-\text{CH}_2-$ do etilenoglicol que são responsáveis pelo aparecimento dos picos situados no intervalo de 2,6 a 4,3 ppm, enquanto o pico proeminente ao redor de 3,65 ppm está relacionado aos grupos metilênicos e a formação das ligações tipo éster, que são as responsáveis pela constituição da estrutura polimérica.

As amostras tiveram um peso médio padrão, para realização do ensaio por amostra líquida, para obtenção dos picos dos polímeros do filme multicamadas e

realizar a identificação da cola que une os polímeros. O solvente deuterado padrão, com aquecimento foi 1,1,2,2-TETRACHLOROETHANE-02 (D, 99,6%) e realizamos as análises para as amostras que tiveram contato com o cloreto de sódio 0,9%, amostra 3 meses que não passou pelo processo de micro-ondas e amostra 6 meses que passou pelo processo de micro-ondas. Também realizamos o ensaio da amostra que não sofreu qualquer tratamento prévio espectros RMN 1H (Figura 24) e de RMN 13C (Figura 25)

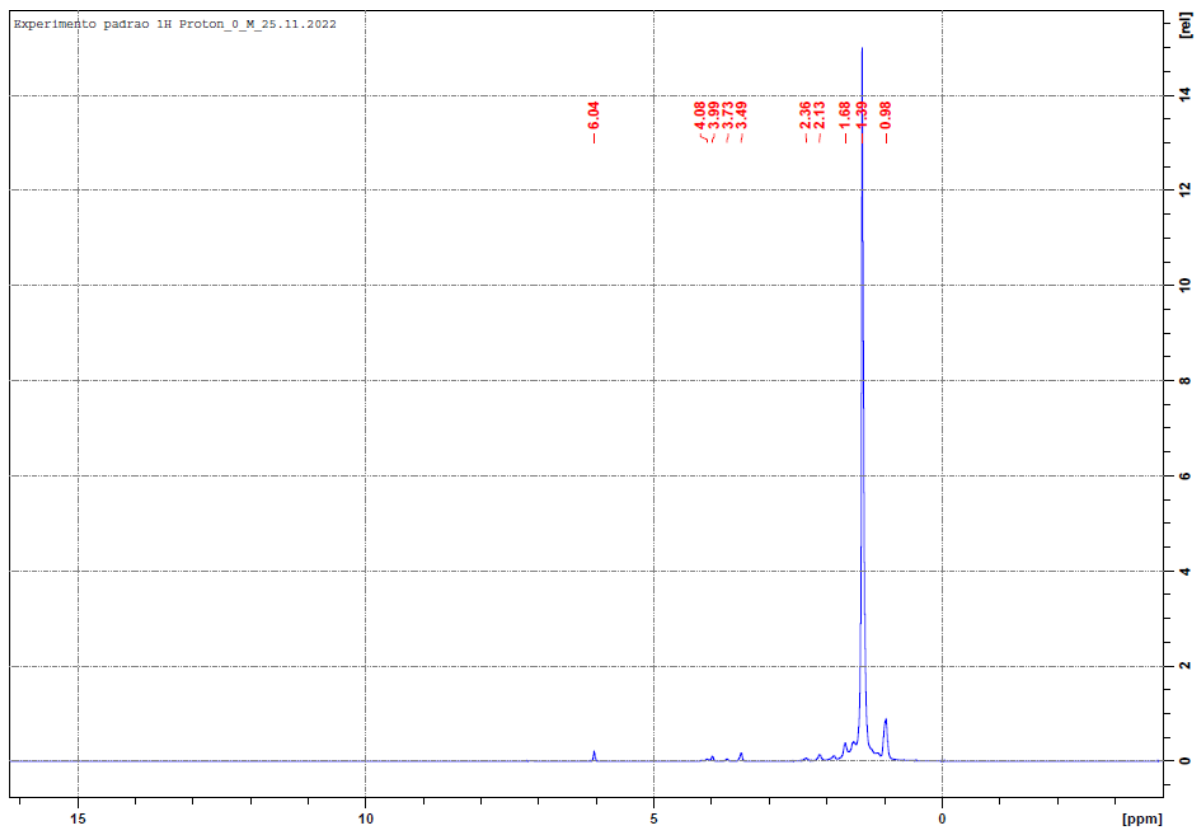


Figura 24. RMN de 1H do filme polimérico.

Já o espectro de RMN 13C possui uma frequência de ressonância diferente do hidrogênio, o sinal do solvente deuterado não aparece no espectro de RMN 1H, aparece somente um sinal residual. Mas, no espectro de carbono, como o átomo de 13C presente no solvente pode ser detectado, o sinal aparece. O deutério acopla com o carbono da estrutura para dar um multipeto na região de 35 ppm.

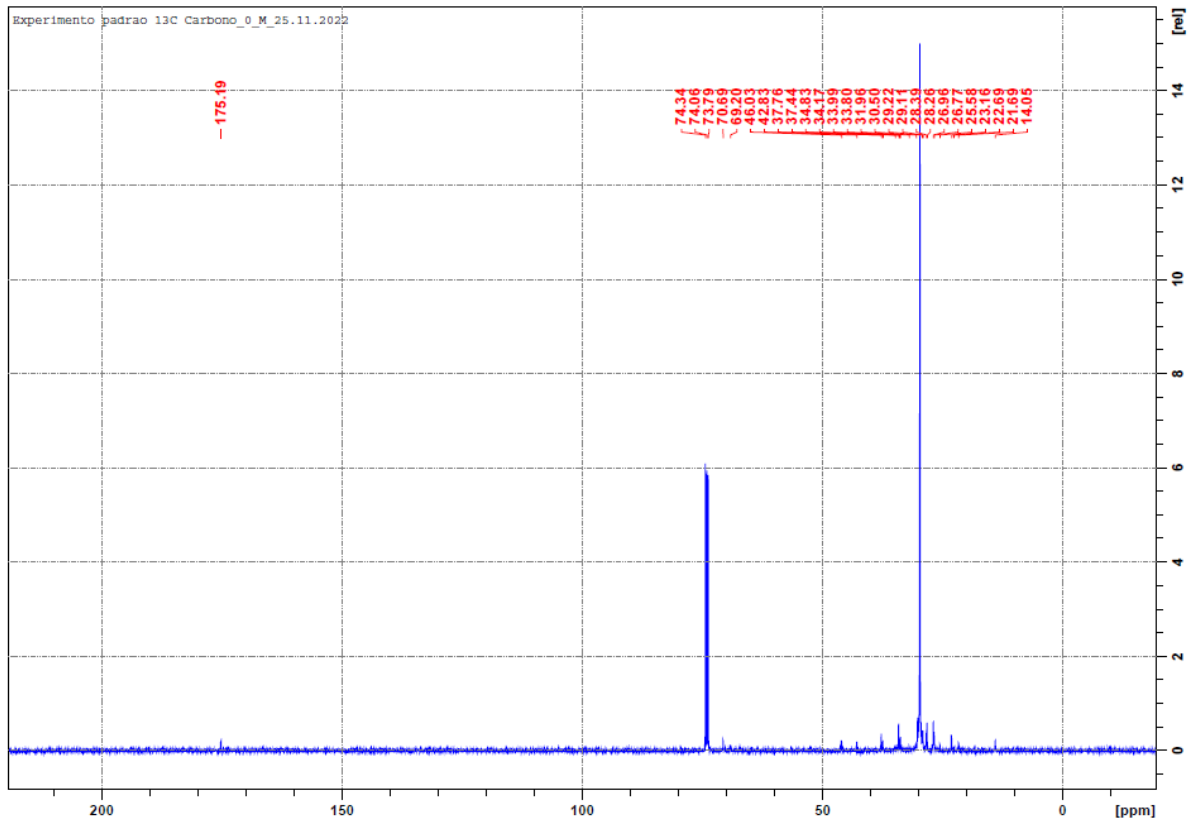


Figura 25. RMN de ^{13}C do filme polimérico.

Os resultados obtidos conseguimos identificar um tipo de acrilato que é usado para unir o filme polimérico multicamada. Segundo Puskas (PUSKAS et al, 2011), o acrilato de tetraetileno glicol, pois os picos encontrados na figura 26, mostra os picos 3,5; 4,3 e 7,0 ppm. Já a amostra de ^{13}C (Figura 27) apresenta os seguintes picos 70 e 170 ppm.

Agora, os polímeros apresentam as faixas características do polipropileno no RMN ^{13}C que aparece em 35 ppm (SPADETTI et al, 2017); e do poliéster em RMN ^1H de 1,3 ppm, segundo Vinhas (VINHAS et al, 2007) e o polietileno de 3 a 4 ppm.

Observamos na Figura 26 da amostra de cloreto de sódio 0,9%, amostra 3 meses que não passou pelo processo de micro-ondas, a ocorrência das características obtidas na amostra que não sofreu qualquer tipo de tratamento. As mesmas características aparecem no ensaio ^{13}C (Figura 27). Vemos que os picos não sofreram alteração significativa.

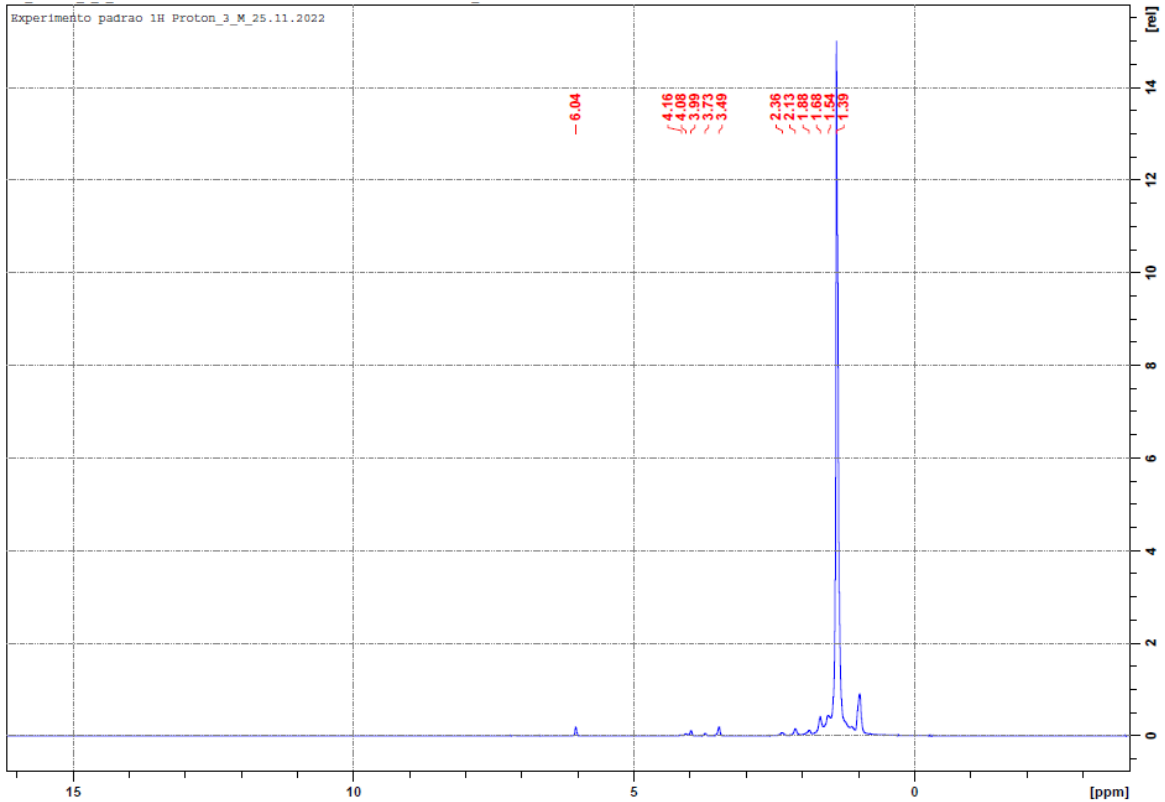


Figura 26. RMN de 1H do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, amostra 3 meses que não passou pelo processo de micro-ondas.

A amostra de 6 meses que passou pelo processo de micro-ondas, indica que as amostras não sofreram alteração dos picos, conforme as figuras 28 e 29. Podemos dizer que as amostras não sofreram degradação significativa, pois os resultados encontrados não alteram.

Um aspecto importante a destacar é o acrilato de tetraetileno glicol, que foi confirmado e que não sofreu qualquer tipo de alteração, mostrando que a cola para união do filme polimérico se mostra robusta.

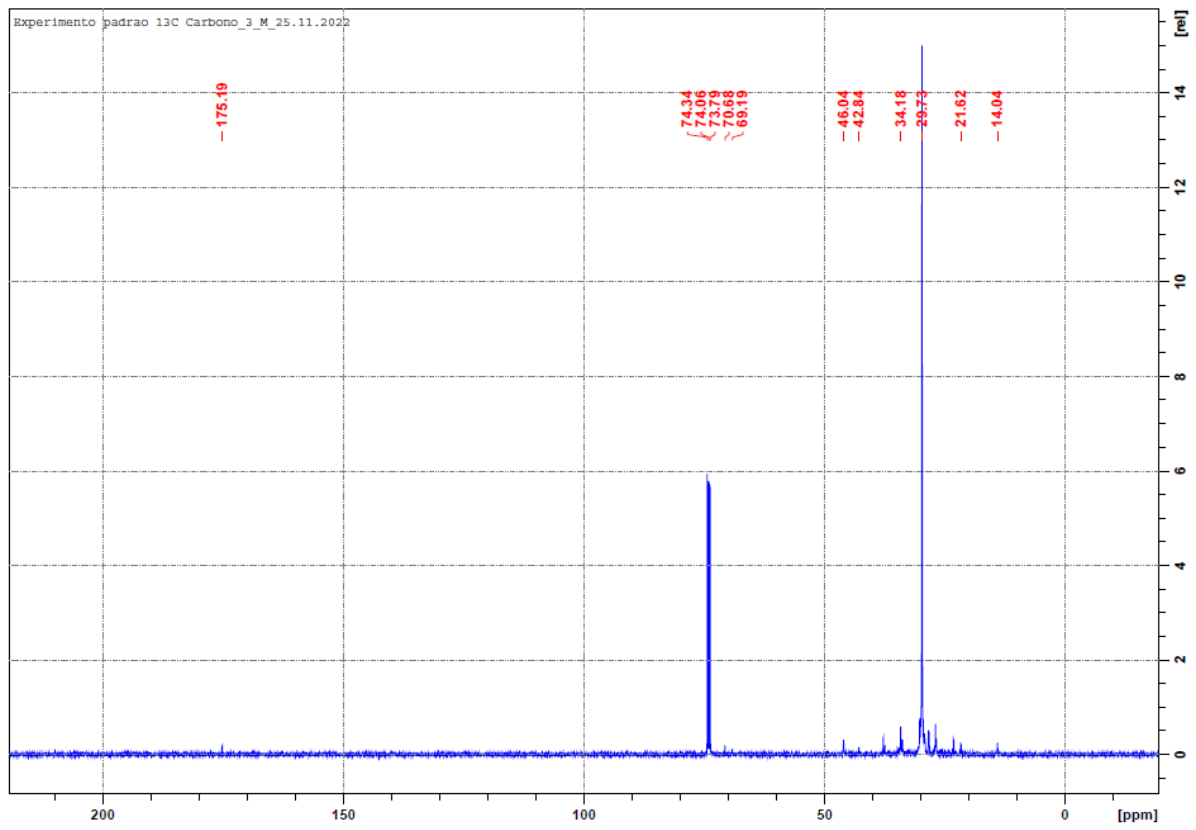


Figura 27. RMN de ^{13}C do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, amostra 3 meses que não passou pelo processo de micro-ondas.

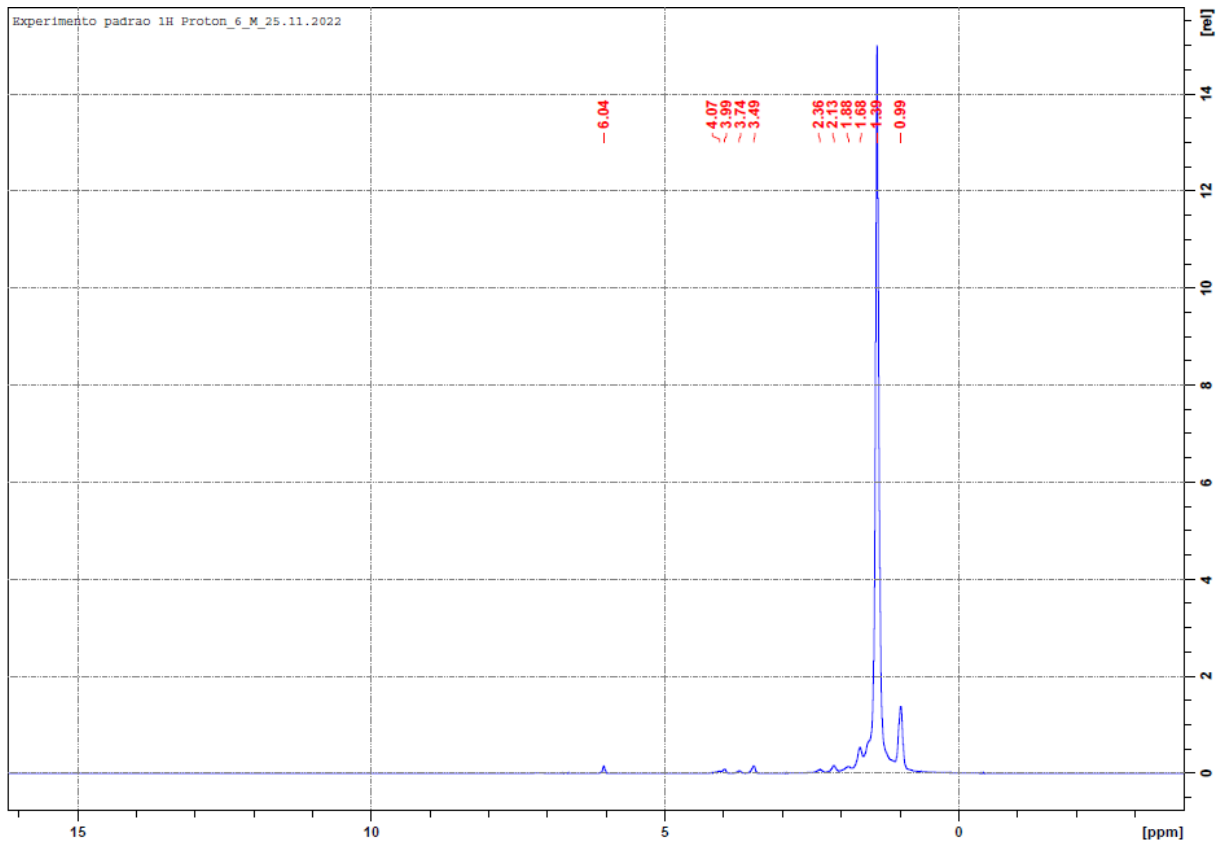


Figura 28. RMN de 1H do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, amostra 6 meses que passou pelo processo de micro-ondas.

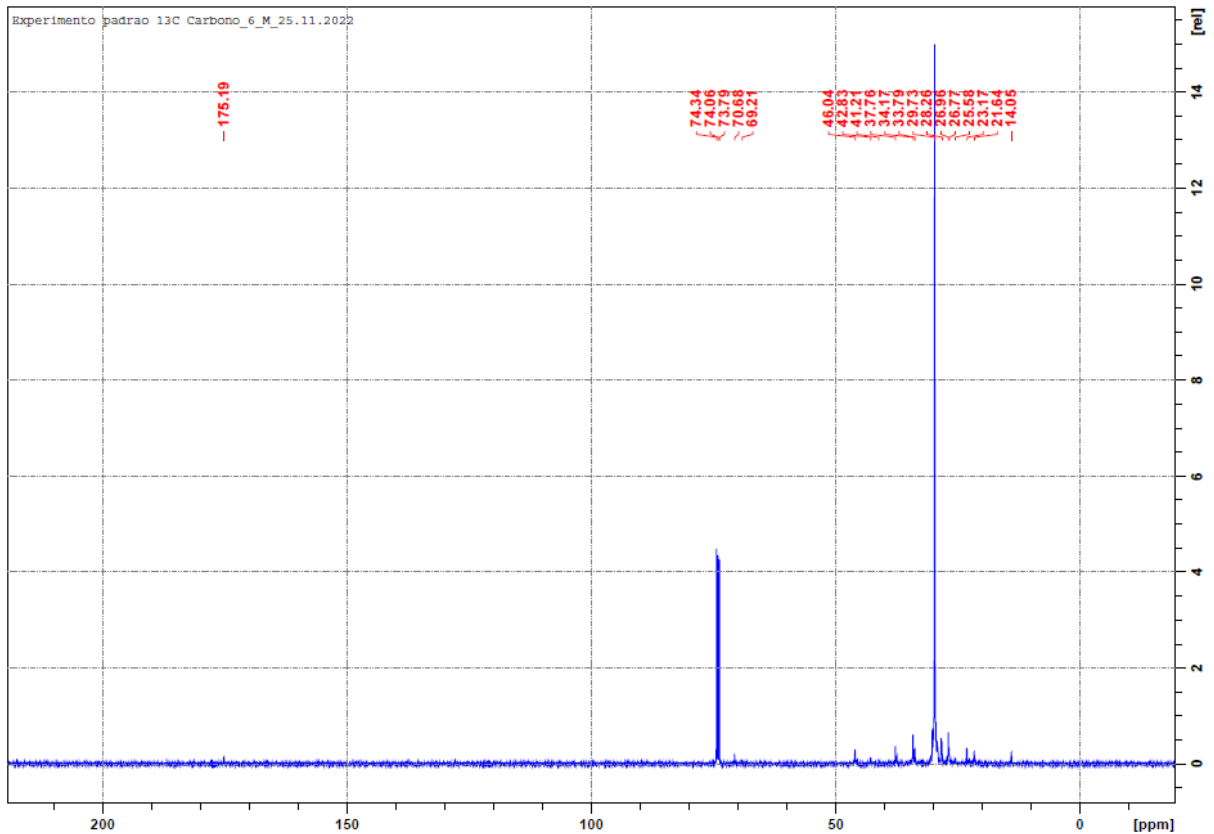


Figura 29. RMN de ^{13}C do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%, amostra 6 meses que passou pelo processo de micro-ondas.

Estruturalmente o filme polimérico apresenta as bandas características do poliéster e do polipropileno que se preservaram com a exposição às soluções. No ensaio de FT-IR podemos observar a afinidade com a água vista no ensaio do ângulo de contato. Também podemos verificar a retração das bandas características apresentando uma degradação. Tais observações são relativas às superfícies do filme polimérico multicamada. No ensaio de Raman foram observadas as mesmas propriedades do FT-IR, onde os picos sofreram alterações nas intensidades. E para concluir a parte estrutural foi realizado o ensaio de RMN, onde podemos visualizar todos os polímeros do filme polimérico multicamadas e foi identificado o pico de acrilato que está associado a cola utilizada para união das camadas.

5.3. Resultados Térmicos

5.3.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é aquela que acompanha as mudanças nas propriedades da amostra, durante o aquecimento ou resfriamento, em relação a um material de referência inerte (BRENAL et al, 2002).

As curvas serviram de base para os cálculos das temperaturas de fusão (T_m), e cristalização (T_c), bem como do grau de cristalinidade (ΔH_m). Os gráficos apresentam também os sentidos de aquecimento e resfriamento aos quais as amostras foram submetidas. Em relação ao grau de cristalinidade não temos como obter, pois necessitamos do polímero puro e no caso temos um polímero multicamadas. Lucas e colaboradores (LUCAS et al., 2001) indicam a possibilidade de calcular o grau de cristalinidade para estruturas compostas, mas seus valores seriam empíricos e exaustivos em termos de cálculos. A cristalinidade do polímero está diretamente associada a vários fatores dentre eles temos a massa molecular e o tamanho das moléculas, portanto quanto menor o tamanho da cadeia e menor a massa molecular temos um aumento da cristalinidade do polímero.

O processo de degradação do polímero não influenciou na mudança do valor da temperatura de fusão (T_m) (Tabela 2) e na temperatura de cristalização (T_c) (Tabela 2), respectivamente 106 °C e 98 °C. Importante observar que para todas as amostras, os valores das temperaturas se mantiveram constantes.

A não alteração da T_c com a exposição do filme às diversas soluções indicam uma não alteração na capacidade estrutural do polímero, ou seja, não ocorreu degradação de partículas nucleadora, por exemplo.

O conceito de T_m é descrito pelo valor mensurável da agitação das moléculas, em polímeros semicristalinos onde o ponto médio é obtido no aquecimento. Devendo ser tratada como uma faixa de valores, uma vez que os polímeros semicristalinos são constituídos de cristais de diferentes tamanhos, ou seja, com o aumento da temperatura, esses cristais vão se fundindo gradativamente.

Amostras	Branco	1 Mês	2 Mês	3 Mês	4 Mês	5 Mês	6 Mês	7 Mês	8 Mês	9 Mês	Média
	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm	Tm
Branco	105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	105
Água	-	105	106	106	105	106	106	106	106	106	106
Água Micro-ondas	-	105	106	105	106	106	106	106	106	106	106
Cloreto	-	105	105	106	105	106	106	106	106	106	106
Cloreto Micro-ondas	-	105	105	106	105	106	106	106	105	106	106
Glicose	-	106	106	106	106	106	107	106	106	106	106
Glicose Micro-ondas	-	106	105	106	106	106	106	106	106	106	106

Tabela 2. Temperatura de fusão do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%.

Amostras	Branco	1 Mês	2 Mês	3 Mês	4 Mês	5 Mês	6 Mês	7 Mês	8 Mês	9 Mês	Média
	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc	Tc
Branco	98	-	-	-	-	-	-	-	-	-	98
Água	-	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
Água Micro-ondas	-	98	98	98	98	97	98	98	98	98	98
Cloreto	-	98	99	98	98	98	98	98	98	98	98
Cloreto Micro-ondas	-	98	99	98	99	98	98	98	98	98	98
Glicose	-	99	99	99	99	95	98	99	99	98	99
Glicose Micro-ondas	-	98	99	99	99	99	99	99	99	98	99

Tabela 3. Temperatura de cristalização do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%.

5.3.2. Análise Térmica Dinâmico Mecânica

Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMTA é na determinação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) e permite ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica (METTLER TOLEDO, 2021).

A transição vítrea é acompanhada por uma variação de capacidade calorífica de poucos décimos de J/g e por uma variação acentuada do módulo de armazenamento. Estas características da transição vítrea tornam a técnica de DMTA especialmente sensível para a sua detecção em comparação a técnicas

calorimétricas, por exemplo. Em alguns casos, como em blendas ou compósitos, nos quais um dos componentes está presente em baixa concentração, a sua transição vítrea, muitas vezes, só pode ser detectada por análise dinâmico-mecânica.

Conforme a Figura 30, observamos que as amostras de cloreto de sódio 0,9% que não passaram pelo micro-ondas mostram um aumento na temperatura vítrea superior, enquanto as amostras que passaram pelo micro-ondas demonstraram uma diminuição da T_g , visto que essas amostras tendem a perder a eficiência térmica, pois as cadeias poliméricas irão absorver energia em faixas de frequências características. A absorção de energia só ocorrerá quando a escala de tempo do experimento, ditada pela frequência, for igual ao tempo necessário para que o material sofra uma determinada relaxação, denominado tempo de relaxação. Os tempos de relaxação são dependentes da temperatura, dos filmes poliméricos pelo tempo de exposição a solução. A figuras das outras soluções analisadas, se encontram no Anexo I.

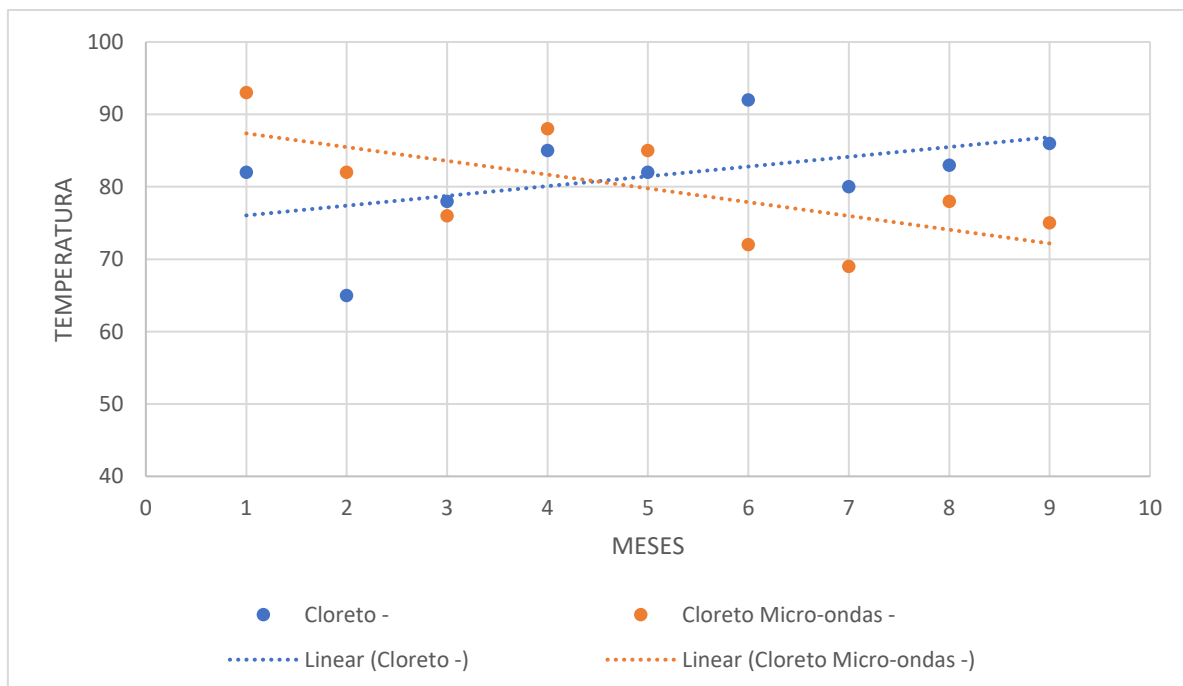


Figura 30. DMTA do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%.

Analisando termicamente as amostras observamos que elas não sofreram alterações, os ensaios térmicos se mantiveram estáveis em todos os meses estudados. No caso do ensaio de DSC, não ocorreu variações dos polímeros nas

soluções utilizadas. Já no DMTA, conseguimos observar a temperatura vítrea do filme polimérico onde verificam-se valores constantes das amostras.

5.4. Resultados Mecânicos

5.4.1. Ensaio Mecânico de Tração

Com relação aos resultados de alongamento na ruptura, inicialmente é importante assinalar que esta propriedade limite é proporcional à energia necessária para deformar elasticamente o material, alterando a sua microestrutura morfológica, passando para um regime de escoamento plástico até o limite de ruptura. Durante a exposição de um material polimérico a um processo de degradação, a estrutura original pode sofrer transformações em função do tipo e da intensidade do envelhecimento. Particularmente, como exemplo a água, dependendo do grau de hidrofobicidade da matriz polimérica, tanto pode atuar como um agente plastificante como um agente antiplastificante (LUNA et al, 2015).

Segundo Souza (SOUZA, 2007), o poli (tereftalato de etileno), é um polímero resistente, isso pode significar uma demora para romper o filme polimérico. O polietileno também tem essa resistência elástica, conforme Filho (FILHO et al, 2017). O polipropileno, segundo Pimentel (PIMENTEL et al, 2016), apresenta propriedades elásticas, com maior resistência em comparação ao polietileno.

Conforme a Figura 31, observamos que o filme polimérico em contato com a água, sem terem passado pelo processo de micro-ondas, mostrou uma resistência menor para romper, quando comparado ao filme polimérico em contato com a água que passou pelo micro-ondas.

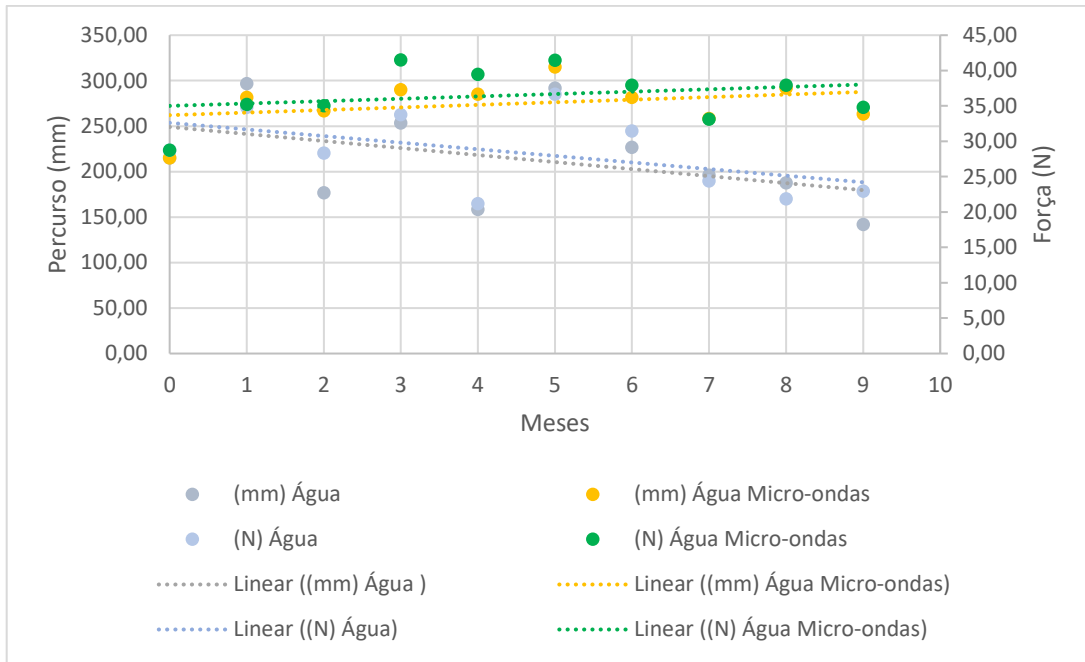


Figura 31. Ensaio mecânico de tração do filme polimérico mergulhado em água

As amostras, que passaram pelo micro-ondas, necessitam de mais força e percurso para romper o filme polimérico. Observando que a força chega a ser praticamente 50% superior em comparação às amostras que não passaram pelo micro-ondas, comprovando o ensaio realizado no FT-IR, a pois ligação C=C de aromáticos, sofreu um crescimento, mostrando a degradação do filme polimérico, especificamente para a camada do poliéster.

Quanto ao filme polimérico que ficou em contato com a solução de cloreto de sódio, percebemos que amostras que passaram pelo micro-ondas, precisaram de mais força e percurso para romper e observamos uma constância das amostras. Repetindo também a mesma característica de que as amostras que passaram pelo micro-ondas, necessitam de mais força e percurso, conforme a Figura 32. Os filmes poliméricos apresentam comportamento viscoelástico, fato que torna o seu comportamento mecânico complexo. As propriedades em tensão são influenciadas pela forma como são preparados os corpos de prova, velocidade de tração empregada e pelas condições ambientais nas quais os corpos de prova foram condicionados e ensaiados (WINTER, 2014). Todas as curvas apresentaram perfil semelhante. É possível observar que o processo de micro-ondas causou um aumento na resistência à tração dos filmes se comparados às amostras que não passaram pelo micro-ondas.

A utilização do micro-ondas no filme pode ter aumentado a cristalinidade, fazendo com que as amostras suportem uma tensão maior que as demais, antes de sofrer uma deformação.

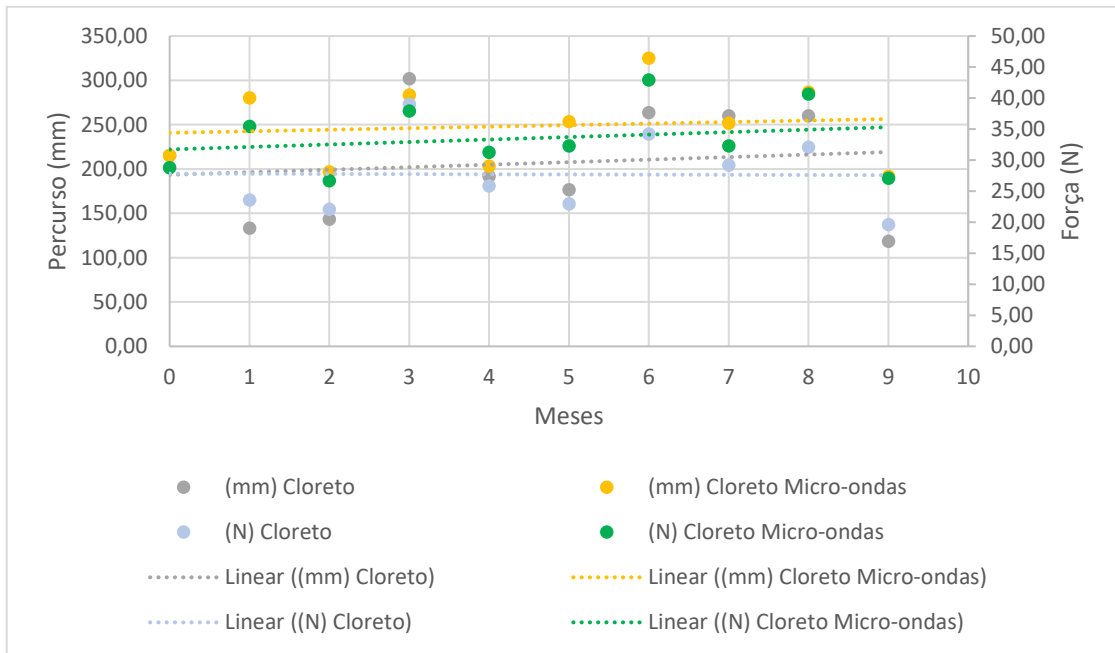


Figura 32. Ensaio mecânico de tração do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio.

Analisando as amostras expostas à solução de glicose, percebemos as mesmas características que ocorrem na amostra de cloreto de sódio. A diferença fica na questão da força e percurso, sendo necessário maiores forças, para conseguir realizar o rompimento das amostras que passaram pelo micro-ondas. Com destaque para amostra do 9 mês de ensaio (Figura 33).

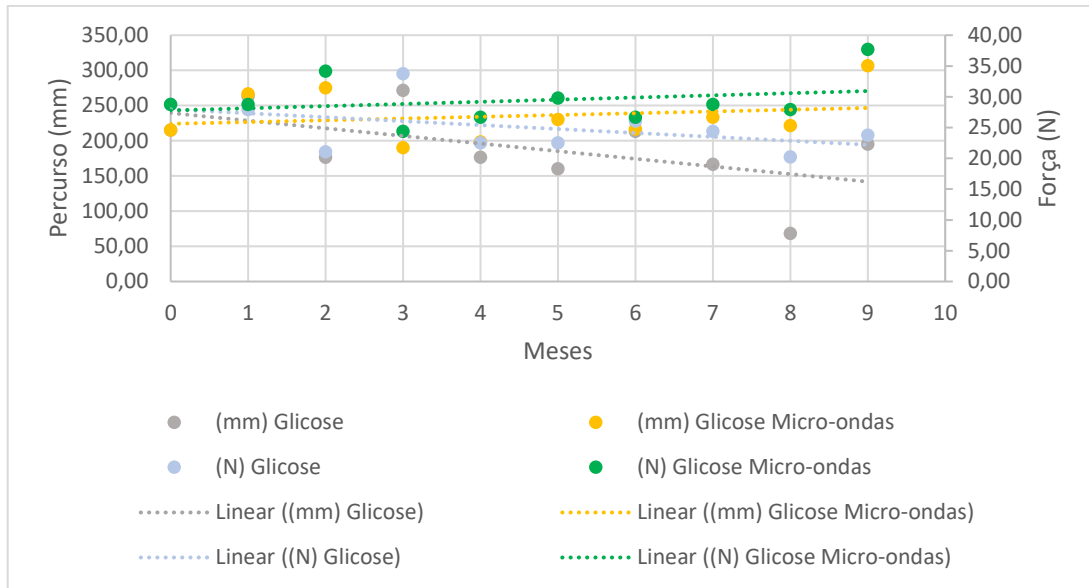


Figura 33. Ensaio mecânico de tração do filme polimérico mergulhado em glicose.

De modo geral, as amostras que passaram pelo micro-ondas necessitam de mais força aplicada para romper o filme polimérico. Conseqüentemente o alongamento da amostra também aumenta, essa informação quando analisada junto com o ensaio de FT-IR, que aponta que as amostras que passaram pelo micro-ondas apresentam uma alteração significativa na banda de OH. Nas tabelas abaixo temos todos os resultados médios de força (Tabela 4) e percurso (Tabela 5) dos ensaios. Um aspecto interessante é que todos os ensaios, que passaram pelo processo de micro-ondas, necessitaram de uma força e percurso maiores.

A figuras das outras soluções analisadas, se encontram no Anexo I.

Meses	(N)					
	Água	Água Micro-ondas	Cloreto	Cloreto Micro-ondas	Glicose	Glicose Micro-ondas
0	28,75	28,75	28,75	28,75	28,75	28,75
1	34,79	35,21	23,54	35,42	27,92	28,75
2	28,33	35,00	22,08	26,67	21,04	34,17
3	33,75	41,50	38,96	37,92	33,75	24,38
4	21,17	39,46	25,83	31,25	22,50	26,67
5	36,67	41,46	22,92	32,29	22,50	29,79
6	31,46	37,92	34,17	42,92	26,04	26,67
7	24,38	33,13	29,17	32,29	24,38	28,75
8	21,88	37,92	32,08	40,63	20,21	27,92
9	22,92	34,79	19,58	27,08	23,75	37,71
Média	29	37	27	32	24	29
Desvio Padrão	4,7	3,1	4,9	4,6	3,2	2,7

Tabela 4. Tabela das medidas médias do ensaio de tração para força(N).

Meses	(mm)					
	Água	Água Micro-ondas	Cloreto	Cloreto Micro-ondas	Glicose	Glicose Micro-ondas
0	215,00	215,00	215,00	215,00	215,00	215,00
1	296,67	281,67	133,33	280,00	263,33	266,67
2	176,67	266,67	143,33	196,67	176,67	275,00
3	253,33	290,00	301,67	283,33	271,67	190,00
4	158,33	285,00	191,67	203,33	176,67	198,33
5	291,67	315,00	176,67	253,33	160,00	230,00
6	226,67	281,67	263,33	325,00	213,33	216,67
7	196,00	258,33	260,00	251,50	166,67	233,33
8	187,67	291,67	260,00	286,67	68,00	221,67
9	141,67	263,33	118,33	191,67	195,00	306,67
Média	206	282	203	252	186	226
Desvio Padrão	53,0	26,6	63,5	45,5	57,7	36,6

Tabela 5. Tabela das medidas médias do ensaio de tração para percurso(mm).

5.4.2. Análise Dinâmico Mecânica

Esta técnica determina as propriedades dinâmico-mecânicas de materiais submetidos às deformações oscilatórias, em solicitações de tração. Obtém-se os módulos elástico e de perda em uma função da temperatura, frequência ou tempo,

representando graficamente as componentes elástica e viscosa. Nas temperaturas onde ocorrem alterações significativas, o módulo elástico diminui rapidamente com o aumento de temperatura, ou aumenta com a frequência a uma temperatura constante (METTLER TOLEDO, 2021).

O comportamento dinâmico-mecânico permite ainda a avaliação de mudanças morfológicas e estruturais causadas pelo processamento e pela adição de aditivos, desde que se conheçam os componentes desses sistemas. Este ensaio mostra a análise micro do ensaio de tração.

Conforme a Figura 34, observamos que a tendência da amostra que passaram pelo micro-ondas tendem a ser mais elásticas com o passar do tempo, já as amostras que não passaram pelo micro-ondas tendem a ficar constante, não alterando sua elasticidade.

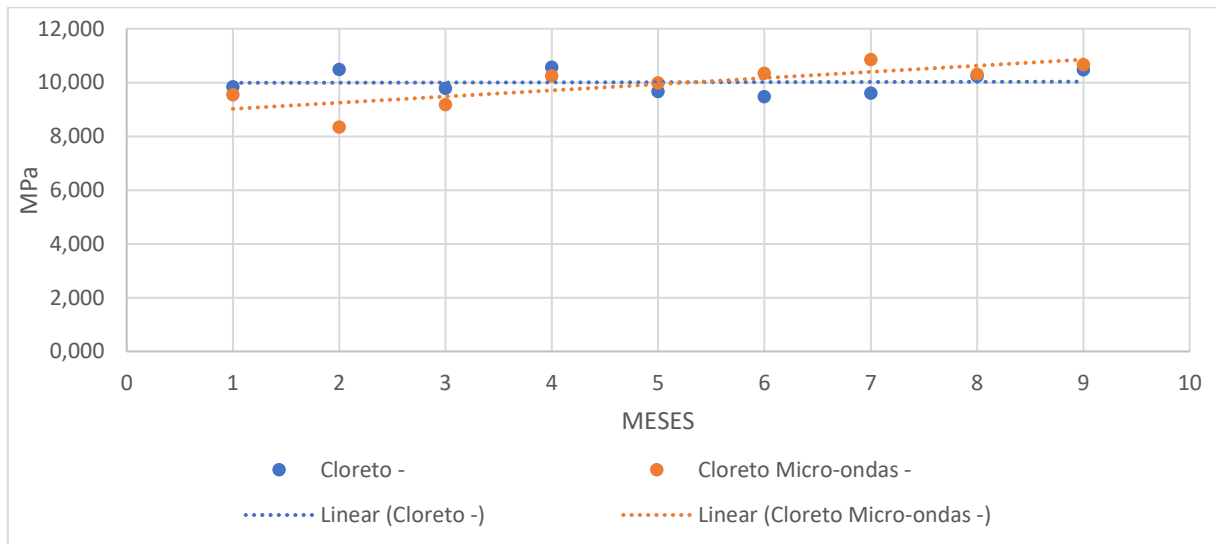


Figura 34. DMA do filme polimérico mergulhado em cloreto de sódio 0,9%.

A figuras das outras soluções analisadas, se encontram no Anexo I.

Agora na análise mecânica, observamos a alteração mais significativa. Ela mostrou a fragilidade do filme polimérico as passar dos meses. Mas ao examinar o ensaio nas amostras que passaram pelo micro-ondas, visualizamos um efeito de elasticidade do filme polimérico multicamadas, mais pronunciado. As amostras necessitaram de uma força e um percurso superior com relação as amostras que não passaram pelo micro-ondas.

6. CONCLUSÃO

No presente trabalho realizou-se a caracterização do filme polimérico multicamada de SPGV por meio Calorimetria Exploratória Diferencial, Espectrometria de Infravermelho de Fourier, Espectrometria Magnética Nuclear, Espectrometria de Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura, Análise Térmico Dinâmico Mecânica, Análise Dinâmico Mecânica, Ângulo de Contato e Ensaio Mecânico de Tração.

Com os ensaios realizados, conseguimos observar uma degradação suave do filme polimérico multicamada. O ensaio com o melhor resultado para essa verificação foi o ensaio mecânico que mostrou a fragilidade do filme polimérico as passar dos meses, já os ensaios térmicos não foram observados degradação, pois todos os ensaios se mantiveram constantes. Os ensaios morfológicos e estruturais mostraram resultado de leve degradação, esses ensaios especificamente precisam de um intervalo superior ao período usado neste trabalho para uma análise que apresenta mais efeitos de envelhecimento no filme.

As metodologias empregadas no presente trabalho mostraram-se satisfatórias para sua utilização na rotina do controle da qualidade de materiais de embalagens utilizadas na indústria farmacêutica, contribuindo para a garantia da confiabilidade das embalagens SPGV. O presente estudo, no entanto, destaca a necessidade da adequação nos métodos e desenvolvimento dos materiais de referência, particularmente para os filmes multicamadas de embalagens como realizar uma análise térmica por termogravimétrica (TGA), para verificar como está ocorrendo a degradação térmica do material. Verificar com RMN se ocorre alteração na camada do polietileno alterando o solvente utilizado e realizar AFM das superfícies observando a degradação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA).

Farmacopeia Brasileira. 6ª edição. Brasília: 2019 c. 874p.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). SUS:

Manual de Embalagens de Medicamentos, 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). SUS:

Consolidado de normas e orientações sobre registro de insumos farmacêuticos ativos, 2016.

ALHOSSEINI, S. S. N.; DANAI, H.; KAMRANI, M. N. **Impacto f Innovation**

Variables on Quality of Pharmaceutical Products Packaging. Journal of

Applied Packaging Research, v.7, nº3, 2015.

ALVES, R. M. V.; JAIME, S. B. M.; GONÇALVES, M. P.; **Embalagens plásticas**

e de vidro para produtos farmacêuticos: avaliação das propriedades de barreira

à luz. Ver. Ciênc. Farm. Básica Apl., v.29, nº2, p 169-180, 2008.

Assis, O. B. G.; Silva, V. L. da; **Caracterização Estrutural e da Capacidade de**

Absorção de Água em Filmes Finos de Quitosana Processados em Diversas

Concentrações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol.13, n4, p.223-228, 2003.

AVIS, K. E., LIEBERMAN, H. A., LACHMAN, L. **Pharmaceutical Dosage Forms:**

Parenteral Medications. New York: M. DEKKER, 1992. 536 p.

BERTAGNOLLI, D. C. **Migração de metais por interação das embalagens com**

soluções parenterais. Santa Maria. 2008. 258p. Tese (Pós-graduação em Química).

Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil.

BERTIN, D.; LEBLANC, M.; MARQUE, S. R.A.; SIRI, D.. Polypropylene degradation:

Theoretical and experimental investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v.

95, p. 782-791, 2010.

BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T. G.. **Influência De Alguns Parâmetros Experimentais Nos Resultados De Análises Calorimétricas Diferenciais - DSC**. Química. Nova, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

BREVES, R. A.; SILVA, J. S.; COELHO, P. V. M.; BRIOUDE, M. M.; GHESTI, G. F.; SALES, M. J. A.; LOPES, R. V. V.. **Obtenção De Poliéster A Partir Da Glicerina Para Síntese De Poliuretanas**. Cuiabá. 2014. 21º CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.

BRASIL. Resolução n. 301, de 21 de agosto de 2019. Dispõe sobre as Diretrizes Gerais de Boas Práticas de Fabricação de Medicamentos. Lex: Diário Oficial da União, Brasília, ISSN 1677-7042, p. 64, ago. 2019.

CLARK, R. W.; LIERMAN, J. C.; LANDER, D.; DUNN, J. E.. Sterilization of packages and their contents using light. United States Patent, 2006.

COUTINHO, F. M.B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C.; **Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.

DEVILLIERS, C.; FAYOLLE, B.; LAIARINANDRASANA, L.; OBERTI, S.; GAUDICHET-MAURIN, E.. Kinetics of chlorine-induced polyethylene degradation in water pipes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, i. 7, p 1361-1368, 2011.

EURL. EUROPEAN COMMISSION'S SCIENCE AND KNOWLEDGE SERVICE. Desenvolvido por Joint Research Center, 2019. Apresenta About us. Disponível em:< <https://ec.europa.eu/jrc/en/about/organisation>> Acesso em: 12 mar. 21.

EURL. EUROPEAN. Desenvolvido por Joint Research Center, 2019. Apresenta About us. Disponível em:<<https://www.edqm.eu/en/web/edqm/european-pharmacopoeia-ph-ur-10th-edition>> Acesso em: 12 mar. 21.

HIGGIN, F.. Pharmaceutical Packaging Materials Quality Control and USP 661.1 Compliance: Agilent Cary 630 FTIR. Agilent Technologies, Inc., 2016, 8p.

Relatório Técnico.

HÖFELMANN, K. C. G. **Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier e análise de molhabilidade nos filmes finos de carbono amorfo hidrogenado.**

2013. Dissertação (Mestrado em Física) - Escola Politécnica, Universidade do Estado de Santa Catarina, Santa Catarina. 2013. Acesso em: 2023-01-19.

LENZ, R.; ENDERS, K.; STEDMON, C. A.; MACKENZIE, D. M. A.; NIELSEN, T. G.. **A critical assessment of visual identification of marine microplastic using Raman spectroscopy for analysis improvement.** Marine Pollution Bulletin, v. 100, n. 1, p. 82–91, 2015.

LIU, Z. W.; WANG, Z. B.; HELANDER, M. G.; QIU, J.; PUZZO, D. P.; GREINER, M. T.; HUDSON, Z. M.; WANG, S.; LU, Z. H.. **Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic.** Nature Photonics, v. 5, n. 23, p. 753–757, 2011.

LUCAS, R. W.; KUZNETSOV, Y. G.; MALKIN, A. J.; PLOMP, M.; MCPHERSON; A.. **Imaging Of Viruses By Atomic Force Microscopy.** Journal of General Virology, v. 82, p. 2025–2034, 2001.

LUNA, C.B.B.; SILVA, D.F.; ARAÚJO, E.M.. **Estudo do Comportamento Mecânico, Termomecânico e Morfológico de Misturas de Poliestireno/Composto de Borracha Reciclada (SBR).** Revista Matéria, v. 20, n. 2, p. 322–334, 2015.

MACEDO, B. S.; PROTZEK, G. R.. **Análise Da Degradação Térmica Por Ft-Ir Do Poliuretano Derivado Do Óleo De Mamona Utilizado Como Isolante Térmico.** Curitiba. 2013. 56p. Trabalho de Conclusão de Curso. Departamento Acadêmico de Construção Civil, Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

METTLER

TOLEDO

Disponível <https://www.mt.com/br/pt/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/T_A_Family_Browse/DMA.html#overviewpl> Acesso em: 08 março 2022.

MONTEIRO, M; GOTARDO, M. A.. Ftalato De Di-(2-Etilexila) (Dehp) Em Bolsas De Pvc Para Soluções Parenterais De Grandes Volumes. **Revista De Ciências Farmacêuticas Básica E Aplicada**, V. 26, N. 1, P. 9-18, 2005.

OPHIR. A.; KENIG, S.; SHAI, A.; BARKA'AI, Y.; MILTY, J.. Hot-Fillable Containers Containing Pet/Pen Copolymers And Blends. **Polymer Engineering And Science**, V. 44, N. 9, P. 1670-1675, 2004.

PARCHETA, P.; KOLTSOV, I.; DATTA, J.. Fully bio-based poly(propylene succinate) synthesis and investigation of thermal degradation kinetics with released gases analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 151, p. 90-99, 2018.

PERKINELMER, INC. Application Infrared Spectroscopy, Polymer Identification Using Mid Infrared Specstrocopy, 2011.

PETRUSEVKI, V.; JOLEVSKA, S.T.; RIBARSKA, J. T.; CHANCHOROVSKA, M.; PETROVSKA, A.; UGARKOIV, S. **Development of complementary HPLCDAD/APCI MS methods for chemical characterization of pharmaceutical packaging materials**. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 124 (2016) 228-235.

PHILCHIK, R. Pharmaceutical Blister Packaging, Part I, Rationale and Materials. Pharmaceutical Technology, 2000.

PIMENTEL, L. S.; JUNIOR, A. L. S. A.. **Análise Experimental Do Comportamento Mecânico Do Polipropileno Em Ensaio De Tração Uniaxial**. Niterói. 2016. 39p. Projeto de Graduação II. Escola De Engenharia. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense.

PINTO, T. de J. A. **Controle biológico de qualidade de produtos farmacêuticos, correlatos e cosméticos**. São Paulo: Atheneu, 2003. 325 p.

PLÁSTICOS, 2015. Disponível <<https://www.plastico.com.br/embalagens->

[multicamadas-conquistam-alimentos-com-vantagem-estetica-e-alta-protecao/](#)>

Acesso em: 08 março 2022.

PUSKAS, J. E.; SEO, K. S.; S, M. F.. Green polymer chemistry: Precision synthesis of novel multifunctional poly(ethylene glycol)s using enzymatic catalysis. **European Polymer Journal**, v. 47, 524-534, 2011.

RDC 301/2019 AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA).

Disponível <http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/5389382/%286%29RDC_301_2019_COMP.pdf/7d991c04-e7a1-4957-aed5-3689c62913b2> Acesso em: 10 abril 2022.

RIBIERO, A. F.; OLIVEIRA, A. A. Considerações sobre a estabilidade de soluções parenterais de grande volume acondicionadas em bolsas de PVC. **Revista Fármacos e Medicamentos**. v. 10, n. 56, p. 60-62, Jan-fev 2009.

SANT'ANA, P. L.; PRESTES, S. M. D.; MANCINI, S. D.; RANGEL, R. C. C.; BORTOLETO, J. R. R.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C.; DURRANT, S. F.. Análise comparativa entre o grau de molhabilidade dos polímeros reciclados PVC e PET tratados por imersão ou deposição de filmes orgânicos em plasmas fluorados. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**. v. 37, n. 3, p. 120-128, Set-Dez 2018.

SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; TEIXEIRA, F. G.; OLIVEIRA, L. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. São Paulo: ITAL, 2017. 432 p.

SATO, H.; SHIMOYAMA, M.; KAMIYA, T.; AMARI, T.; SASIC, S.; NINOMIYA, T.; SIESLER, H. W.; OZAKI, Y.. **Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis**. <<https://www.researchgate.net/journal/Journal-of-Applied-Polymer-Science-1097-4628>>, v. 86, p. 443-448, 2002.

SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. **Plastics Packaging. Properties, Processing, Applications, & Regulations**. Carl Hanser Verlag, Munich 2015. 467 p.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed., São Paulo: 2005.

SPADETTI, C.; SILVA FILHO, E. A.; SENA, G. L.; MELO, C. V. P.; **Propriedades térmicas e mecânicas dos compósitos de Polipropileno pós-consumo reforçados com fibra de celulose**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 27, nSuppl, p. 84–90, 2017.

SOUZA, M. R. de. **Blenda de poli (tereftalato de etileno) com polietileno de baixa densidade**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. doi:10.11606/D.3.2007.tde-03062008-173546. Acesso em: 2023-01-19

TAPIA, J. B.; HAINES, J.; YAPOR, J. P.; REYNOLDS, M. M.. Identification of the degradation products of a crosslinked polyester using LC-MS. **Polymer Degradation and Stability**, v. 168, 108948, 2019.

VINHAS, G. M.; ALMEIDA, M. B. Y.; LIMA, M. A. G. A.; Estudo das propriedades e biodegradabilidade de blendas de poliéster/amido submetidas ao ataque microbiano. *Química Nova*, v. 30, n. 7, p. 1584–1588, 2007.

Web of Science: Trabalhos científicos na área de caracterização de embalagens. Disponível <<https://www-webofscience.ez94.periodicos.capes.gov.br/wos/woscc/analyze-results/d42543f8-8a13-422b-9ed2-d18690a5865b-787c64d6>> Acesso em: 10 março 2023.

WINTER, C. **Caracterização de filmes poliméricos utilizados em acabamento de couros**. Porto Alegre. 2014. 151p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

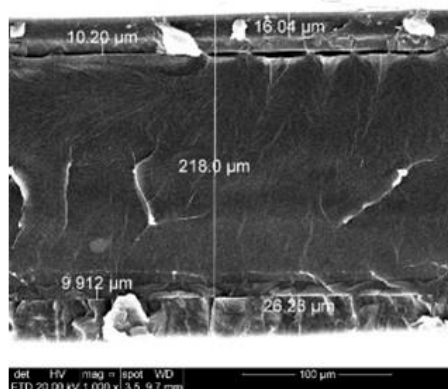
ZADBUKE, N.; SHAHI, S.; GULECHA, B.; PADALKAR, A. THUBE, M.

Recent trends and future of pharmaceutical packaging technology. Journal of Pharmacy BioAllied Sciences, 5(2) 98-110, Apr-Jun. 2013.

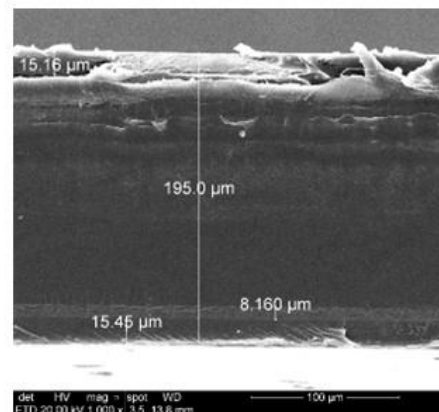
ZAFAR, S.; SINGH, M. K.. Wettability, absorption and degradation behavior of microwave-assisted compression molded kenaf/HDPE composite tank under various environments. **Polymer Degradation and Stability**, v. 185, 109500, 2021.

8. ANEXO I

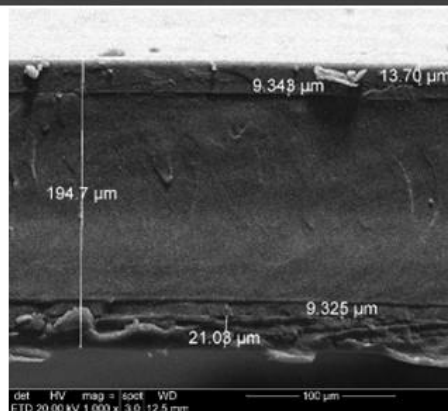
8.1. Figuras MEV



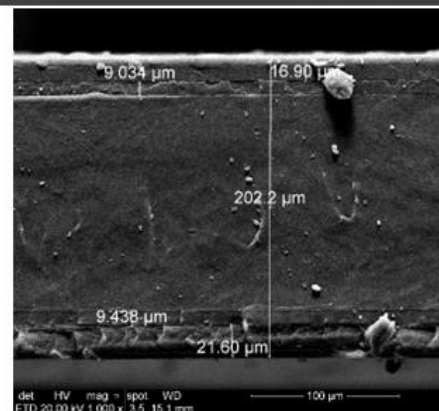
Branco



3 meses

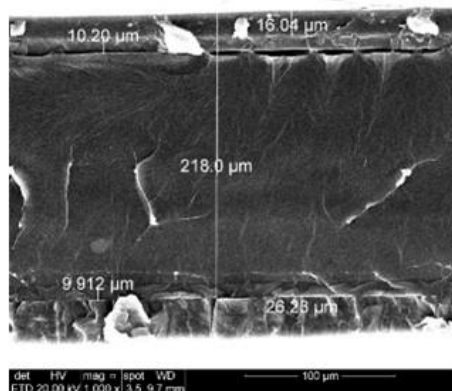


6 meses

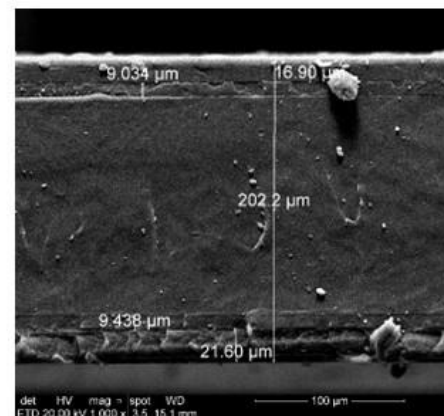


9 meses

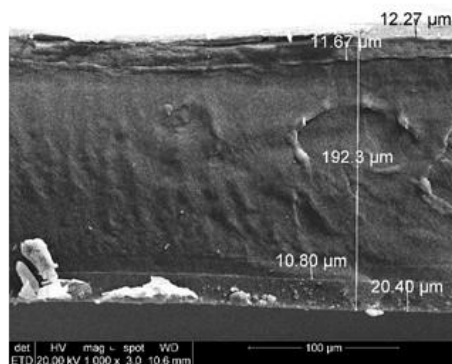
Figura 35. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico mergulhado em água.



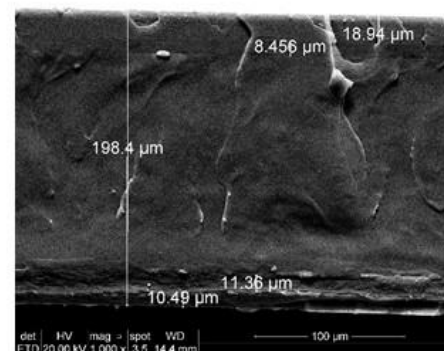
Branco



3 meses

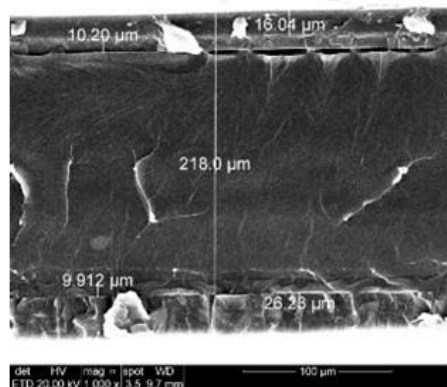


6 meses

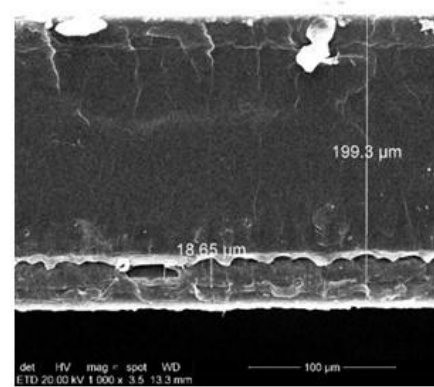


9 meses

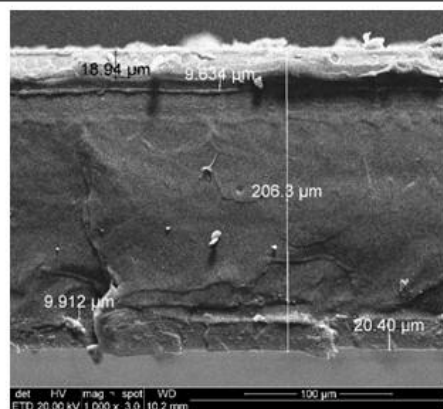
Figura 36. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico mergulhado em água passando pelo micro-ondas.



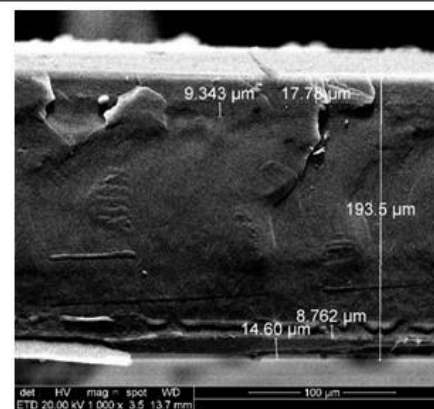
Branco



3 meses

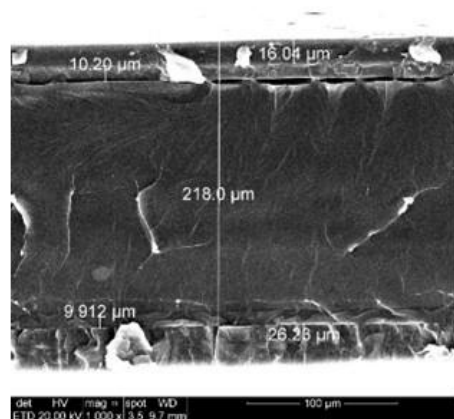


6 meses

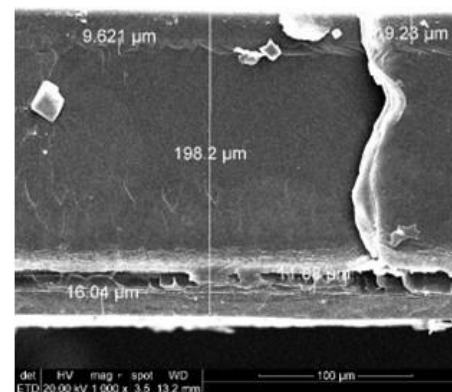


9 meses

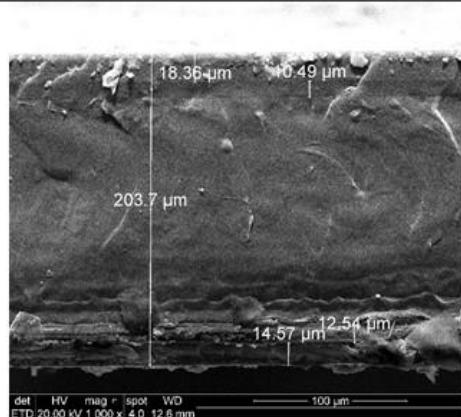
Figura 37. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico mergulhado em glicose 5%.



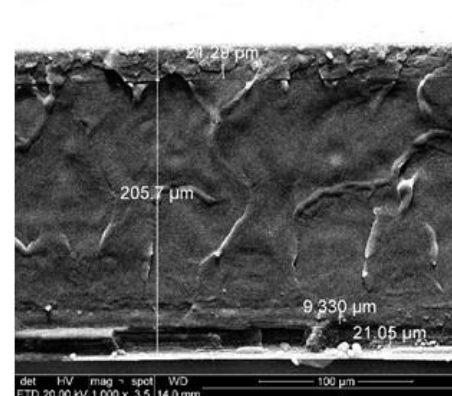
Branco



3 meses



6 meses



9 meses

Figura 38. Microscopia Eletrônica de Varredura do filme polimérico mergulhado em glicose 5% passando pelo micro-ondas.

8.2. Figuras FT-IR

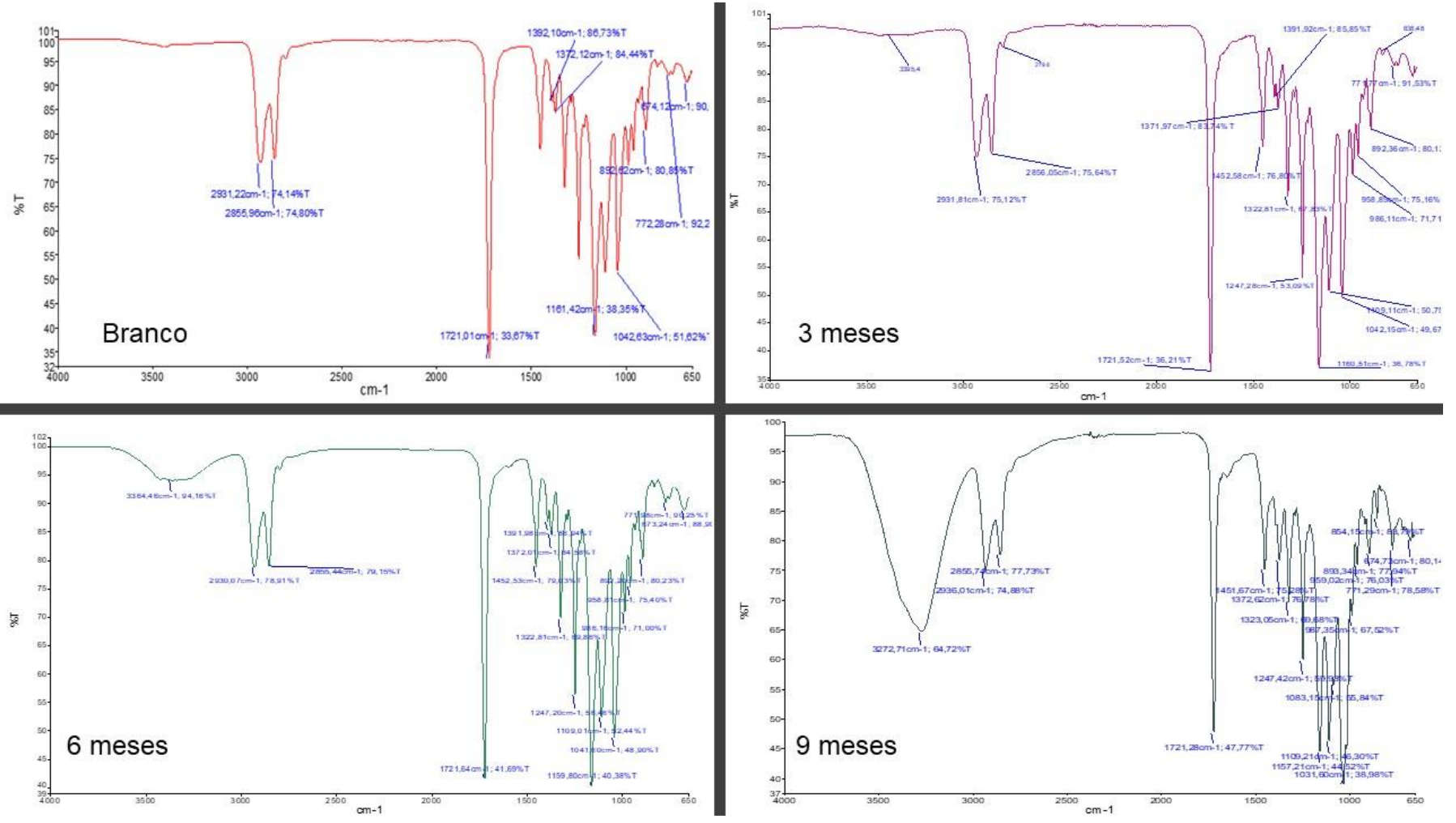


Figura 39. FT-IR do filme polimérico mergulhado em água, do lado do poliéster.

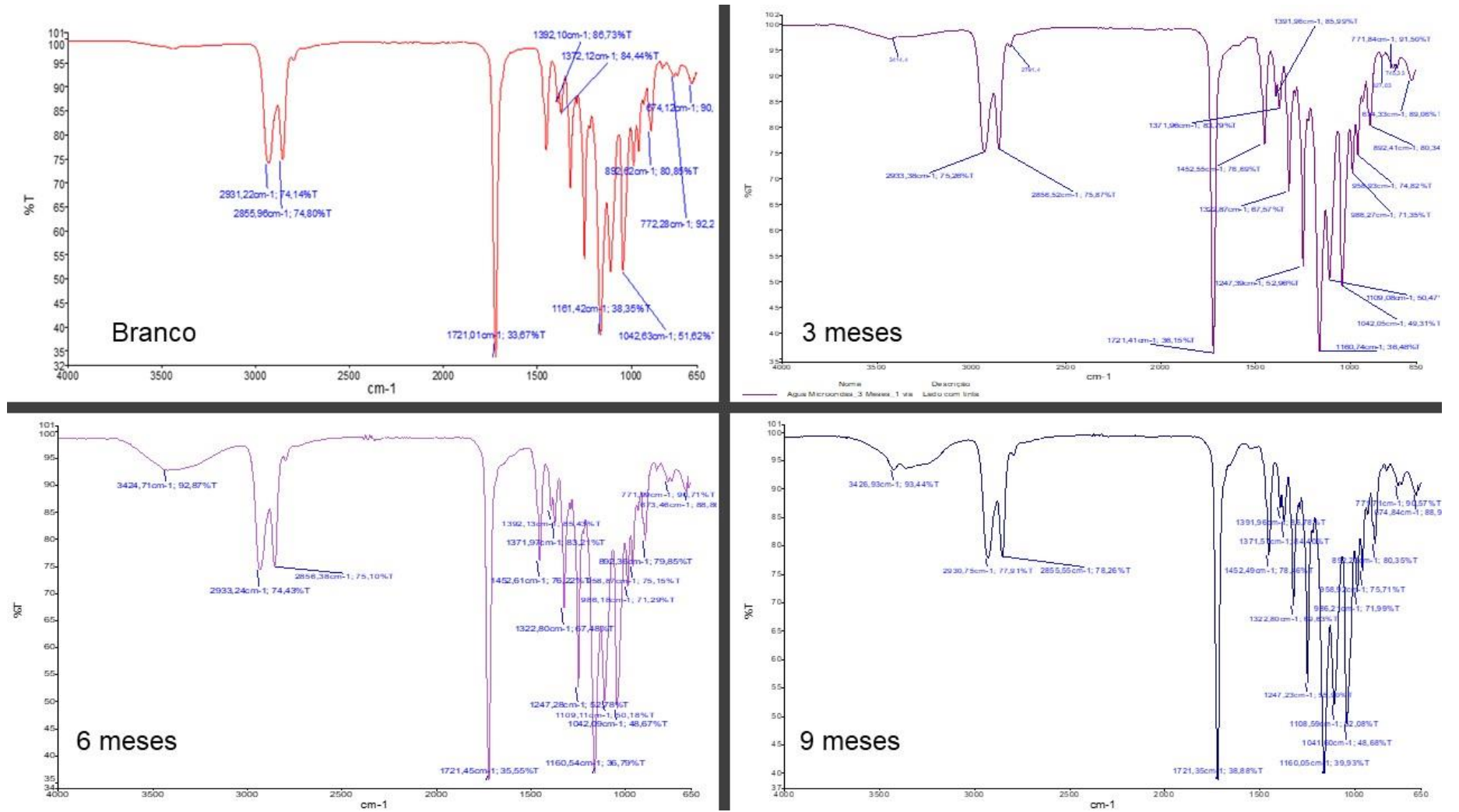


Figura 40. FT-IR do filme polimérico mergulhado em água, passando pelo micro-ondas, do lado do poliéster.

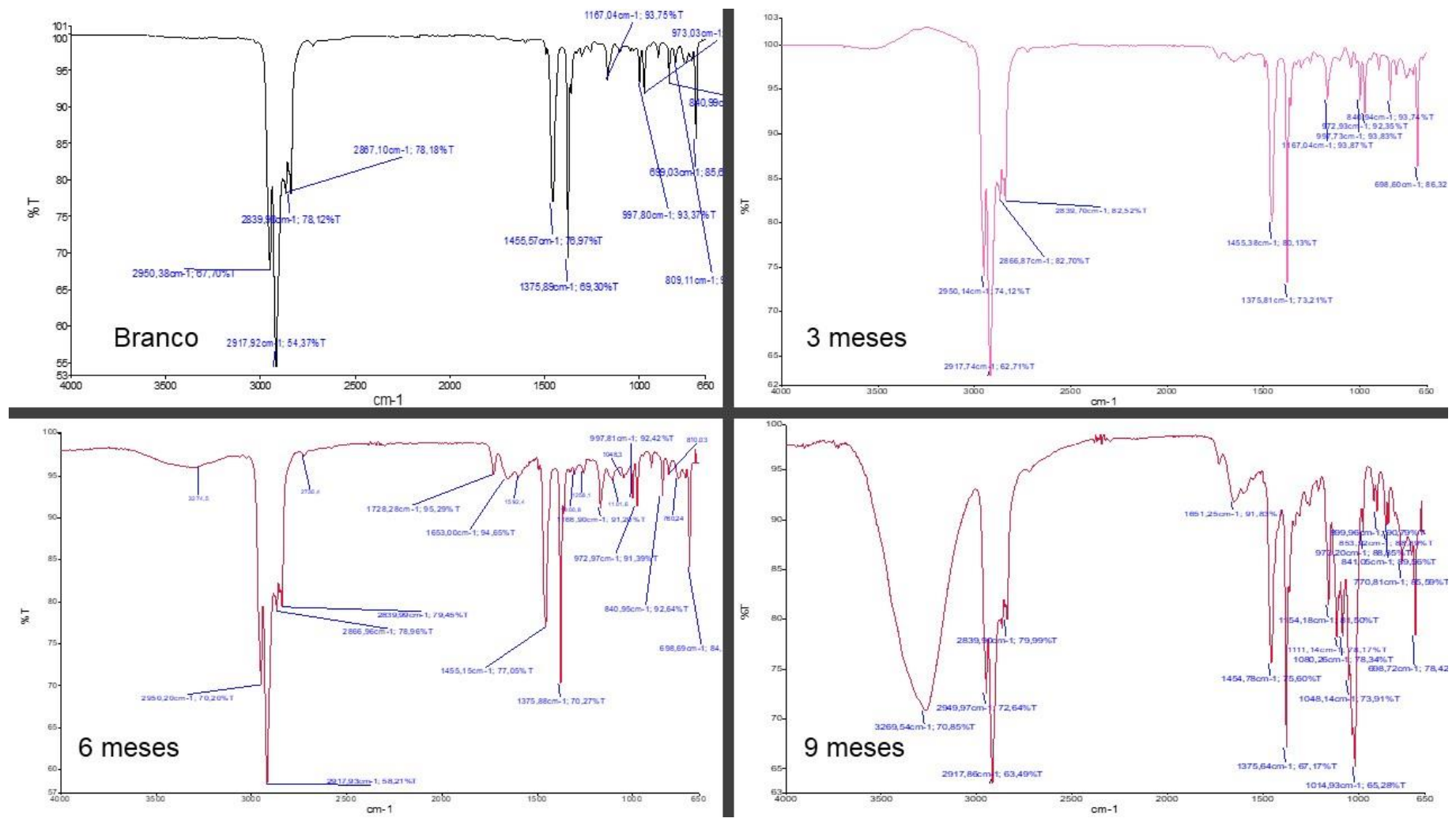


Figura 41. FT-IR do filme polimérico mergulhado em água, do lado do polipropileno.

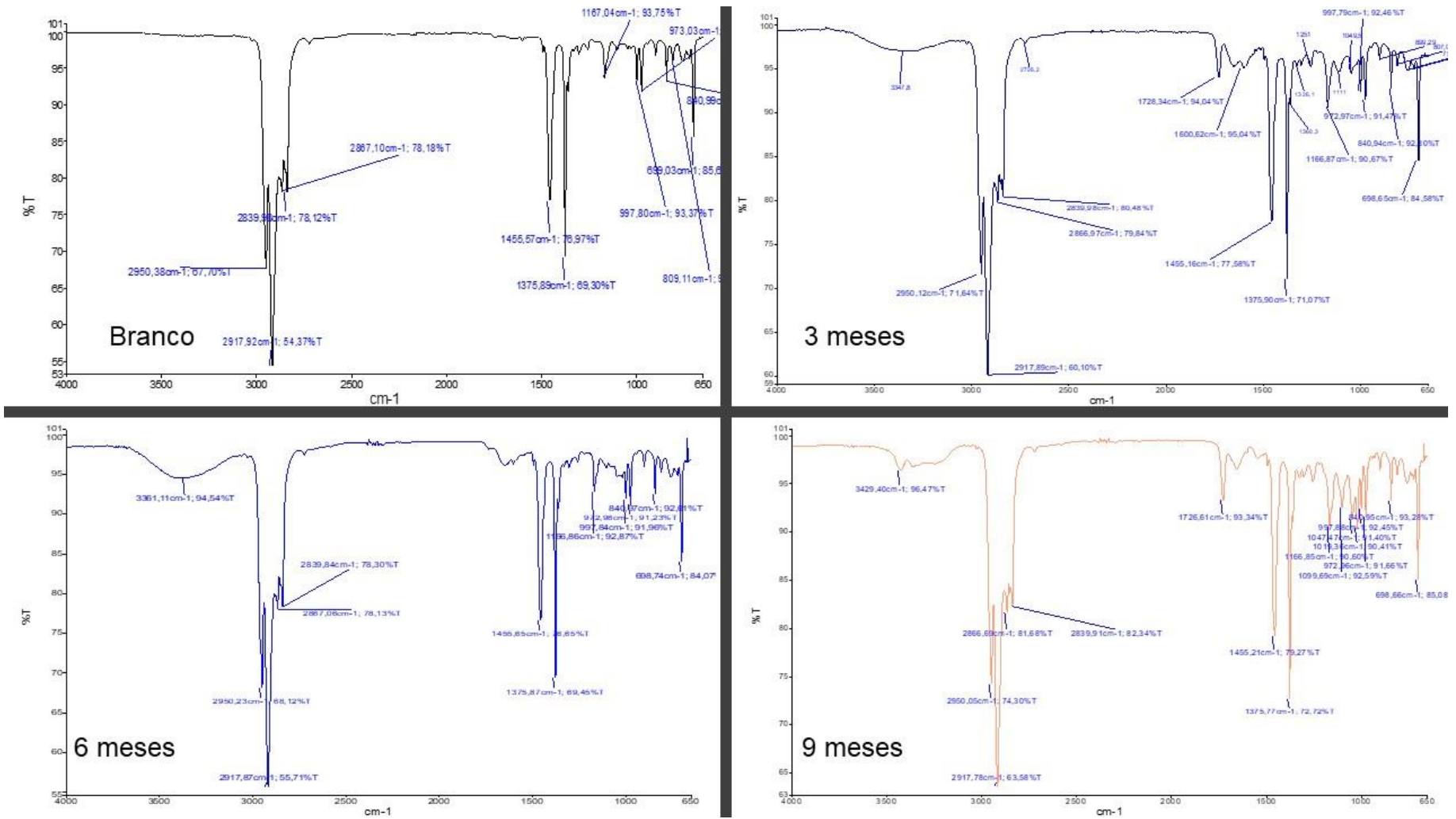


Figura 42. FT-IR do filme polimérico mergulhado em água, passando pelo micro-ondas, do lado do polipropileno.

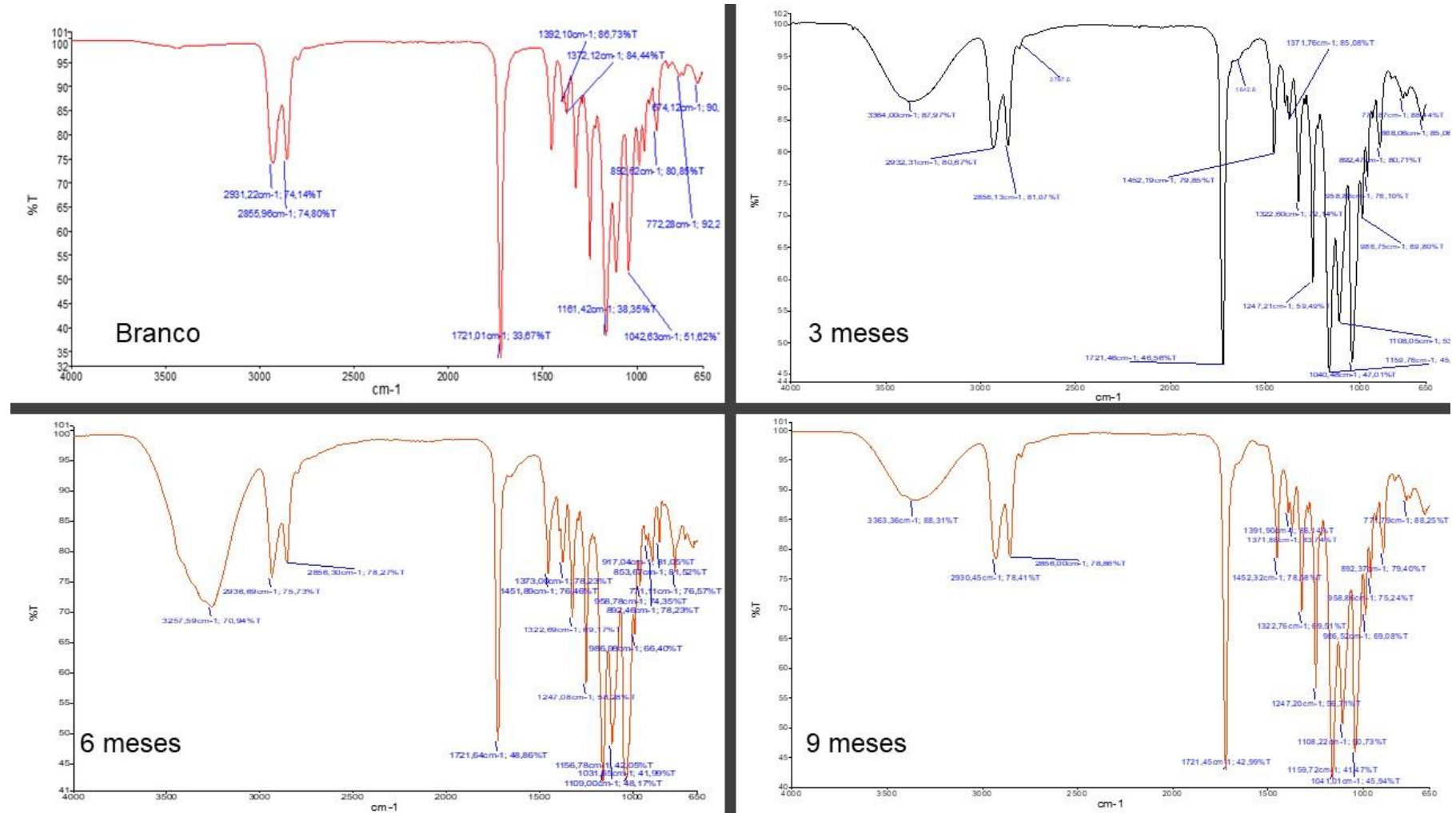


Figura 43. FT-IR do filme polimérico mergulhado em glicose, do lado do poliéster.

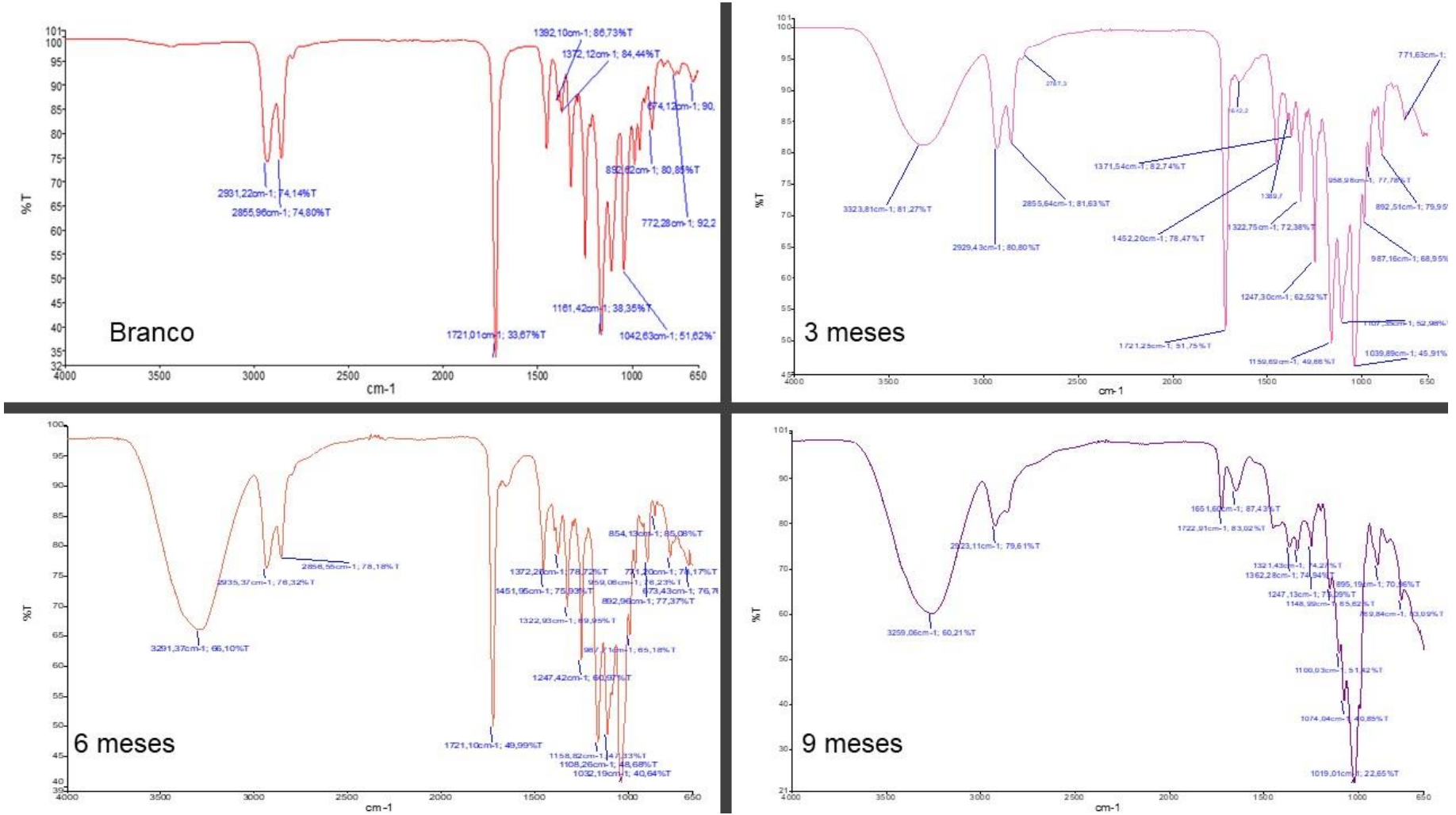


Figura 44. FT-IR do filme polimérico mergulhado em glicose, passando pelo micro-ondas, do lado do poliéster.

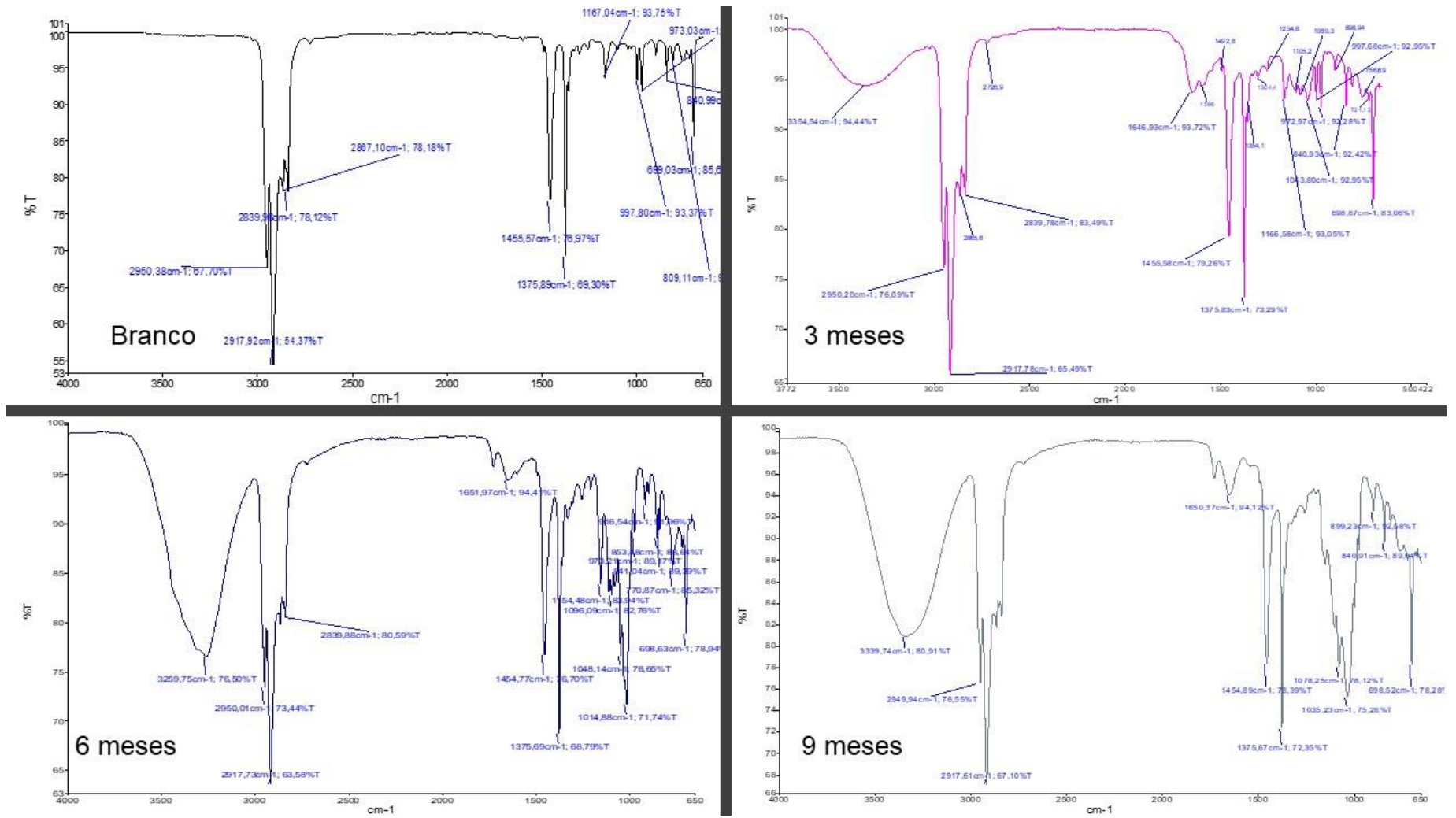


Figura 45. FT-IR do filme polimérico mergulhado em glicose, do lado do polipropileno.

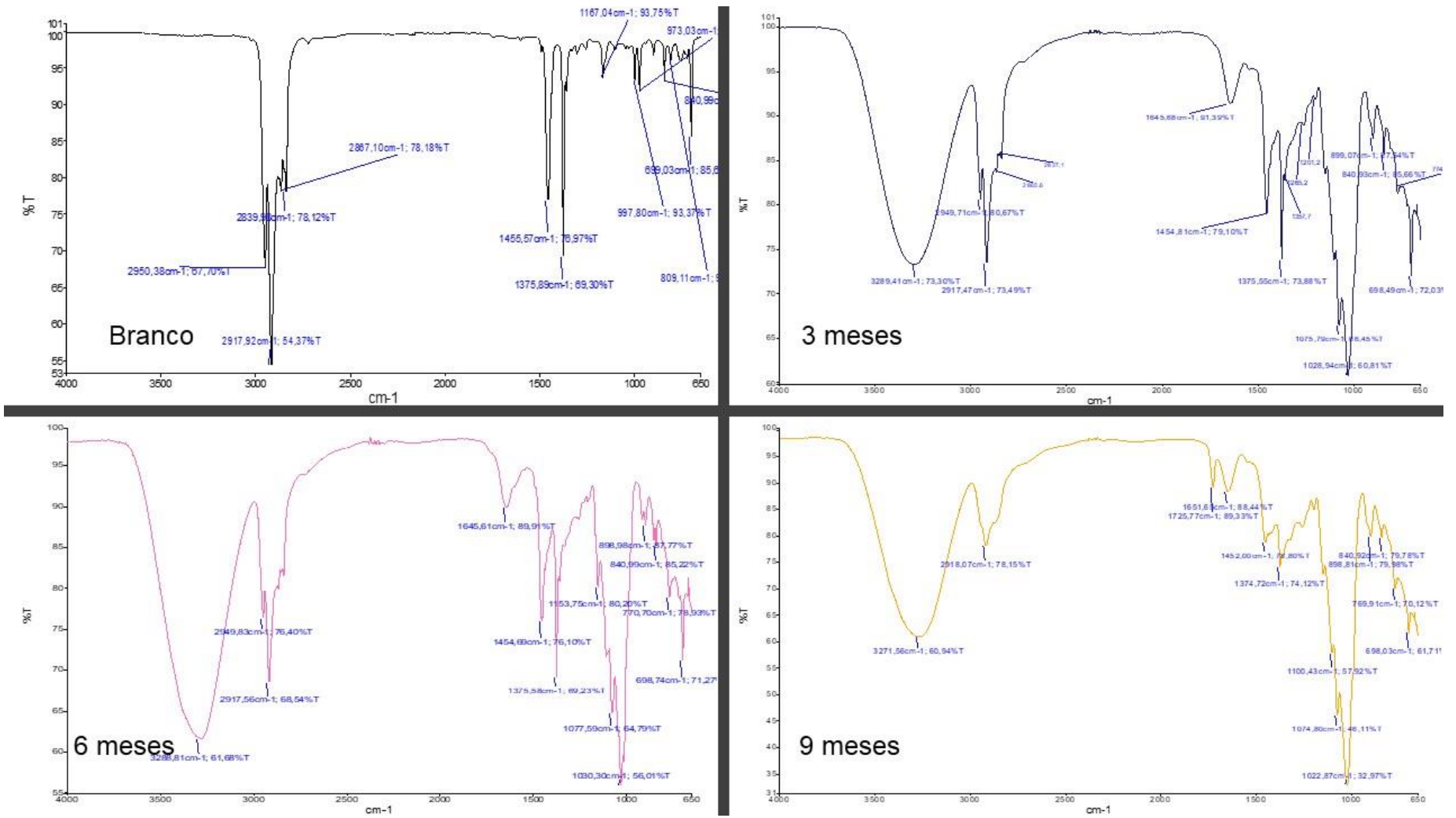


Figura 46. FT-IR do filme polimérico mergulhado em glicose, passando pelo micro-ondas, do lado do polipropileno.

8.3. Figuras Raman

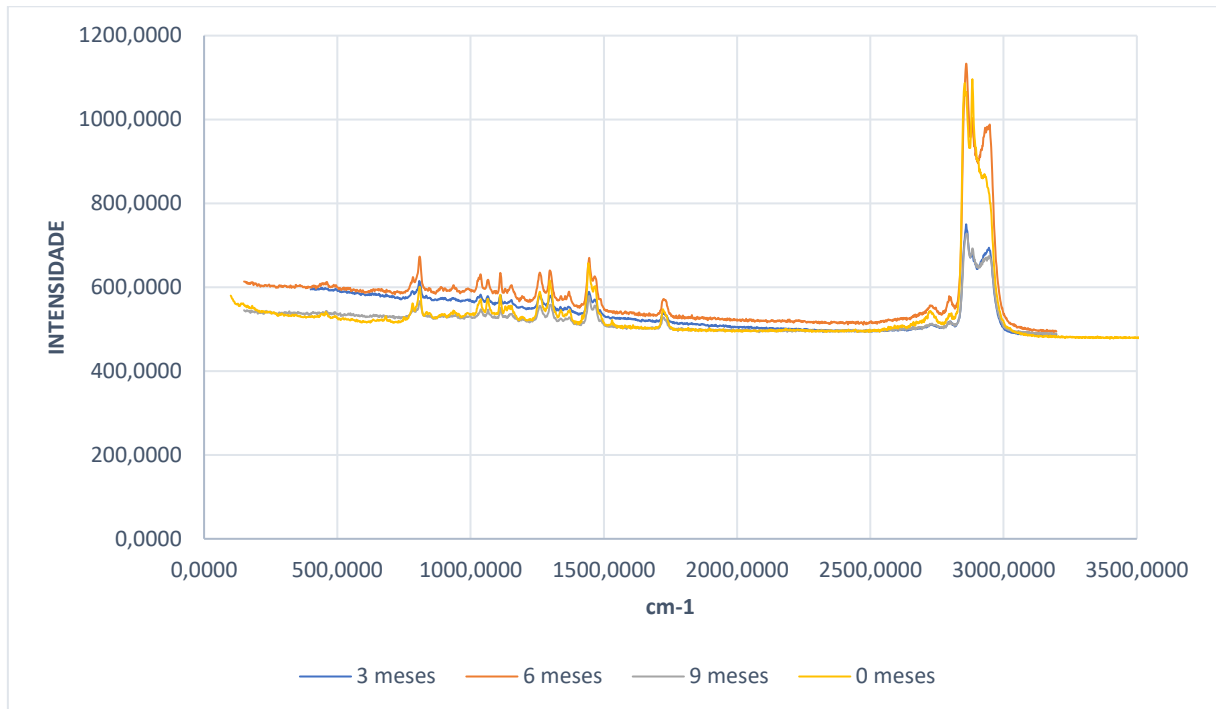


Figura 47. Raman do filme polimérico mergulhado em água, do lado do poliéster.



Figura 48. Raman do filme polimérico mergulhado em água, passando pelo micro-ondas, do lado do poliéster.



Figura 49. Raman do filme polimérico mergulhado em água, do lado do polipropileno.

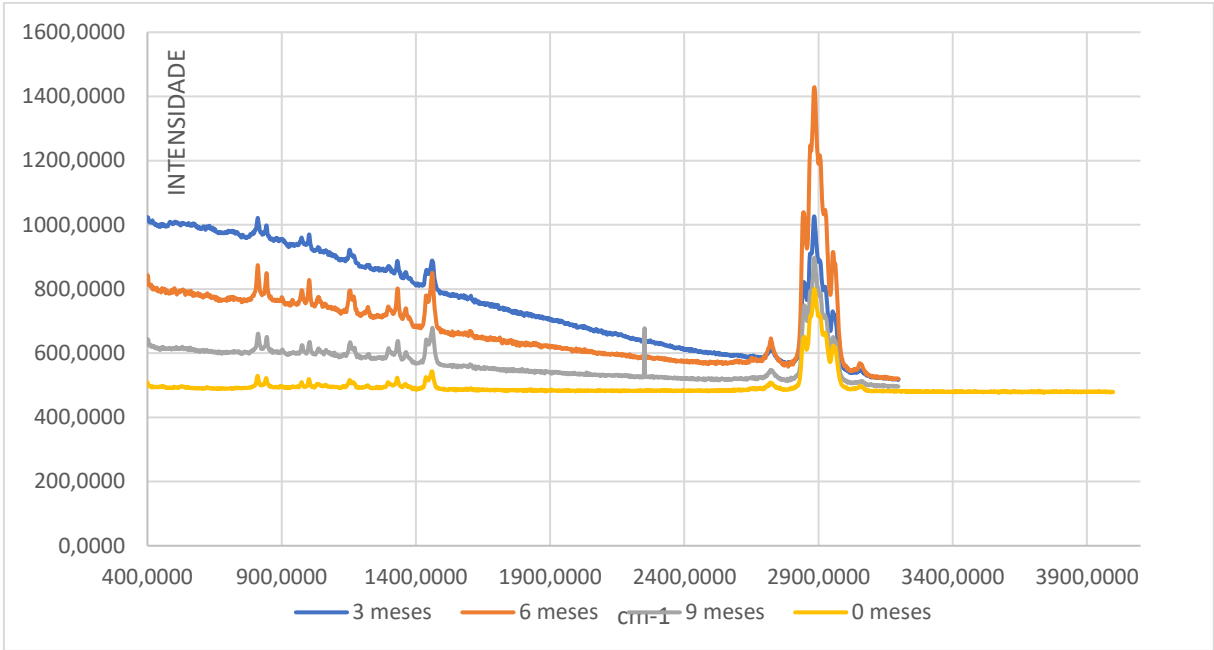


Figura 50. Raman do filme polimérico mergulhado em água, passando pelo micro-ondas, do lado do polipropileno.

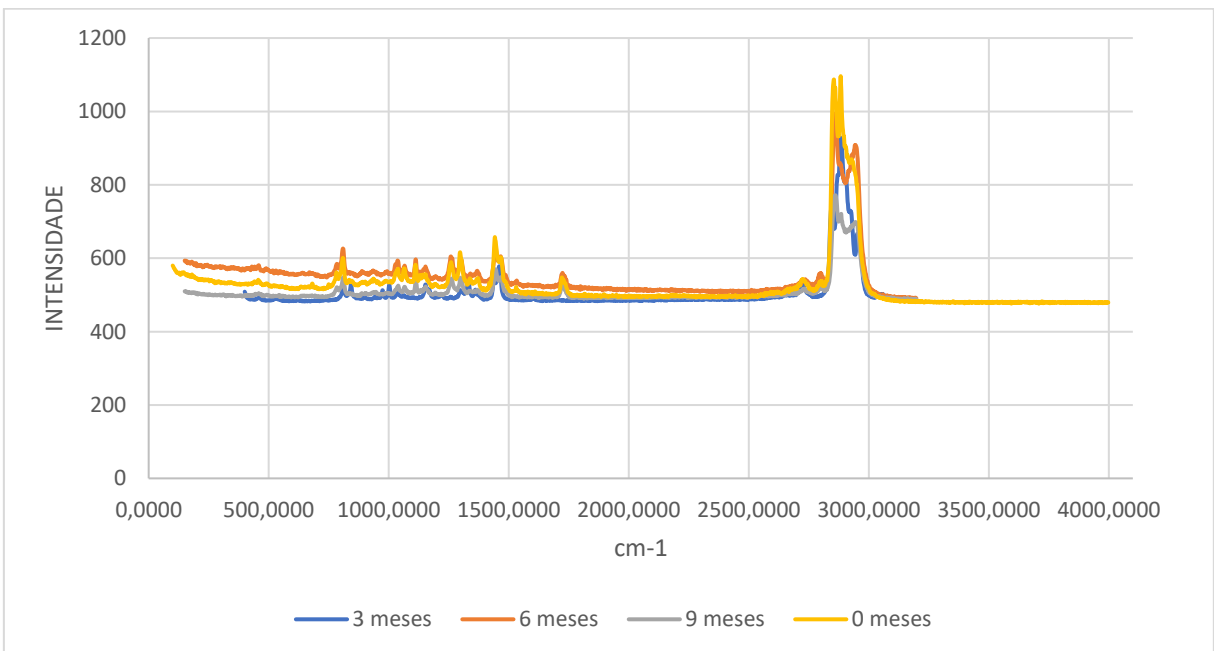


Figura 51. Raman do filme polimérico mergulhado em glicose, do lado do poliéster.

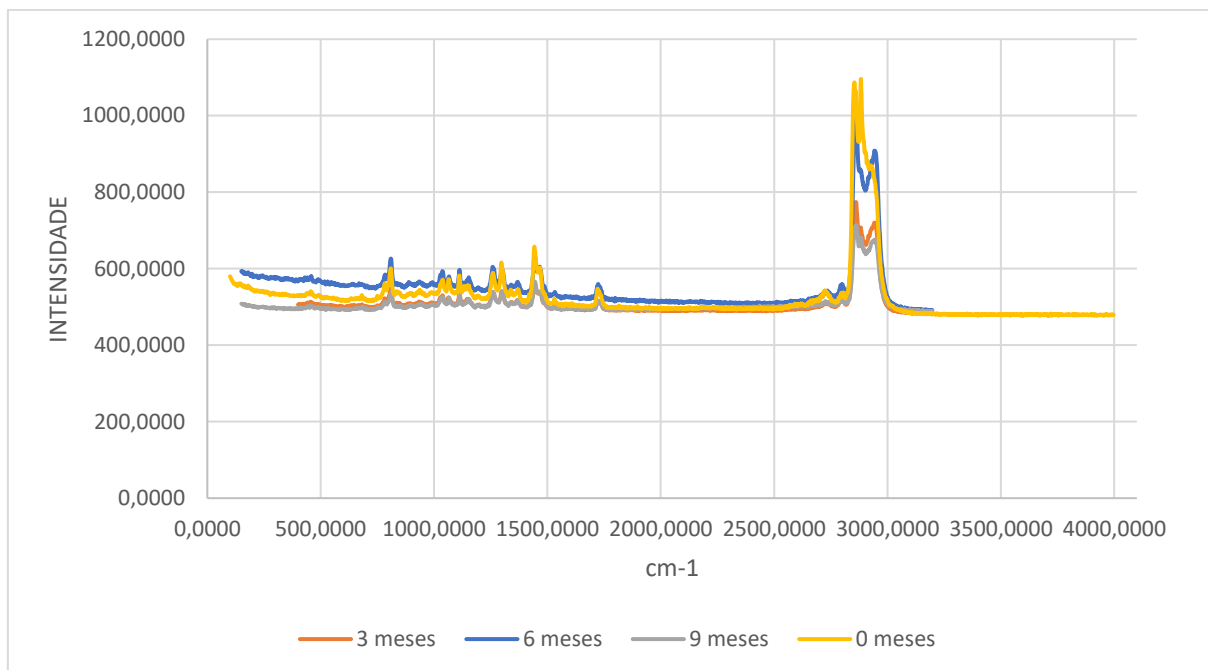


Figura 52. Raman do filme polimérico mergulhado em glicose, passando pelo micro-ondas, do lado do poliéster.

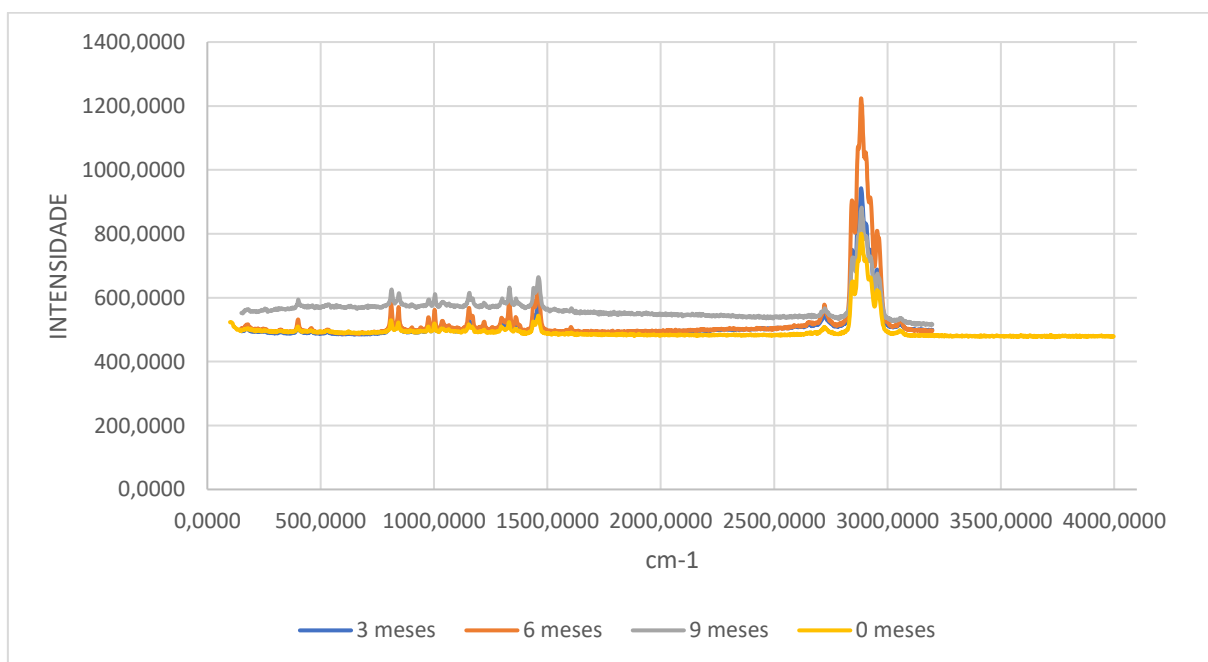


Figura 53. Raman do filme polimérico mergulhado em glicose, do lado do polipropileno.

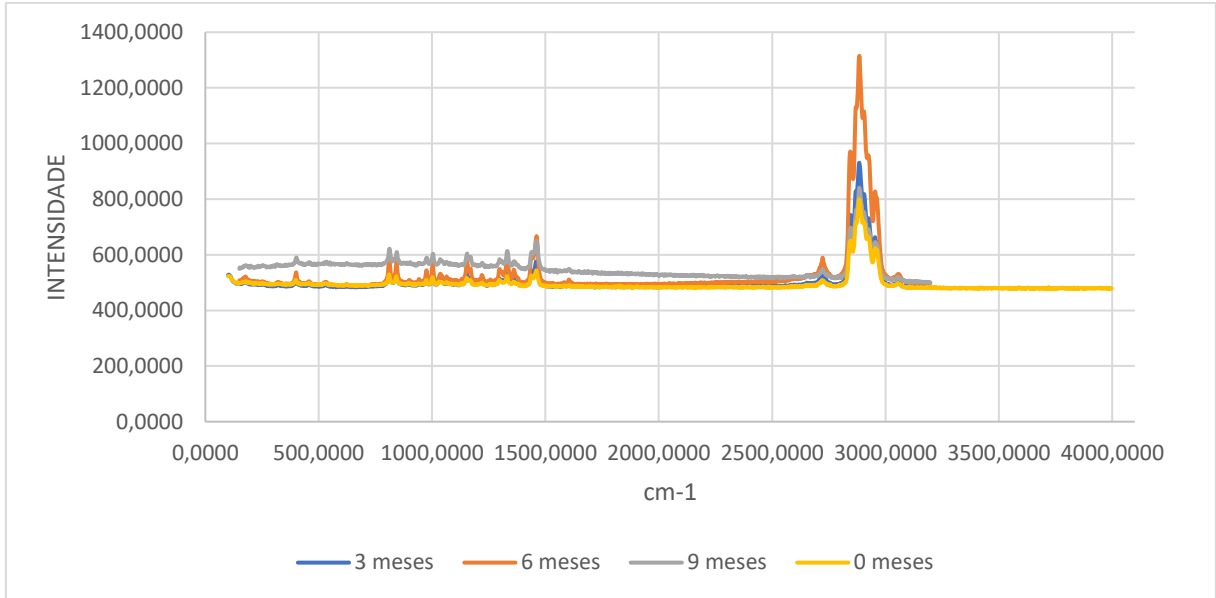


Figura 54. Raman do filme polimérico mergulhado em glicose, passando pelo micro-ondas, do lado do polipropileno.

8.4. Figuras DMTA

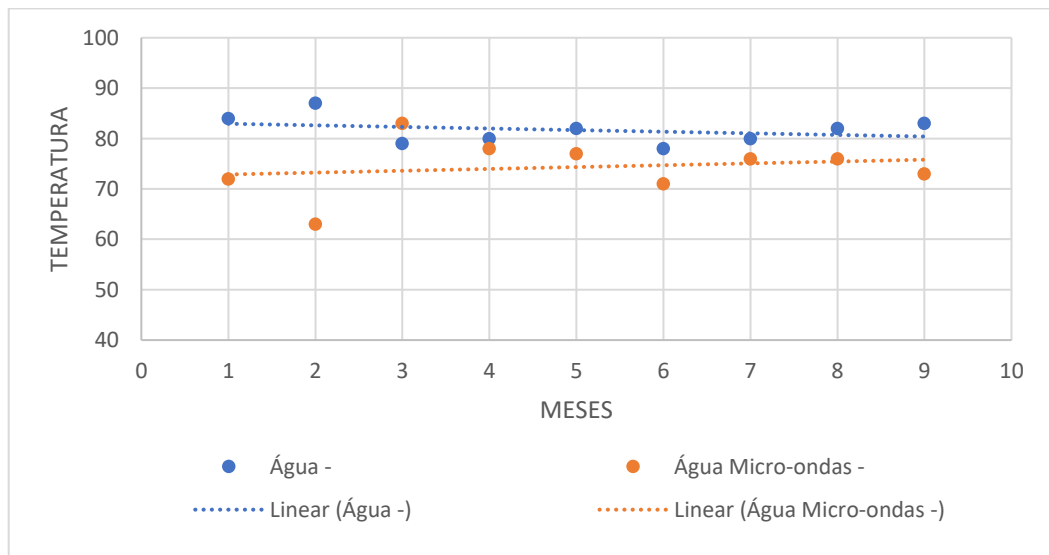


Figura 55. DMTA do filme polimérico mergulhado em água.

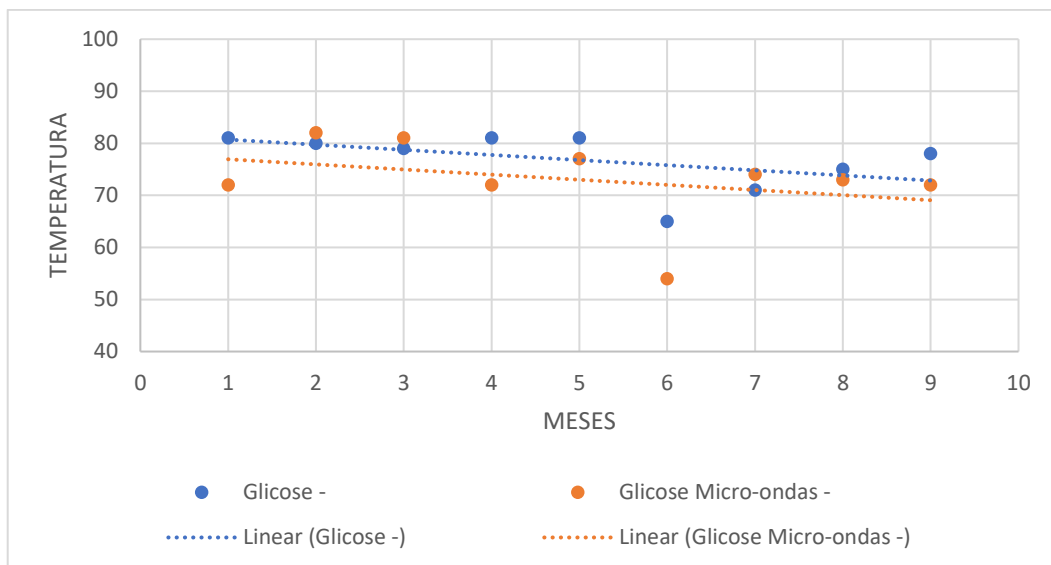


Figura 56. DMTA do filme polimérico mergulhado em glicose 5%.

8.5. Figuras DMA

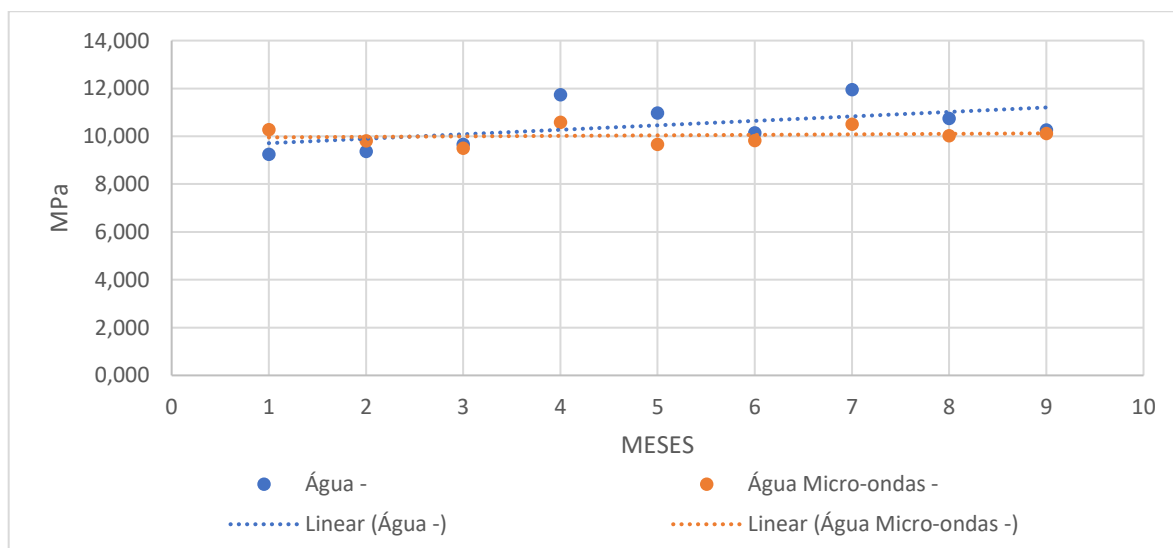


Figura 57. DMA do filme polimérico mergulhado em água.

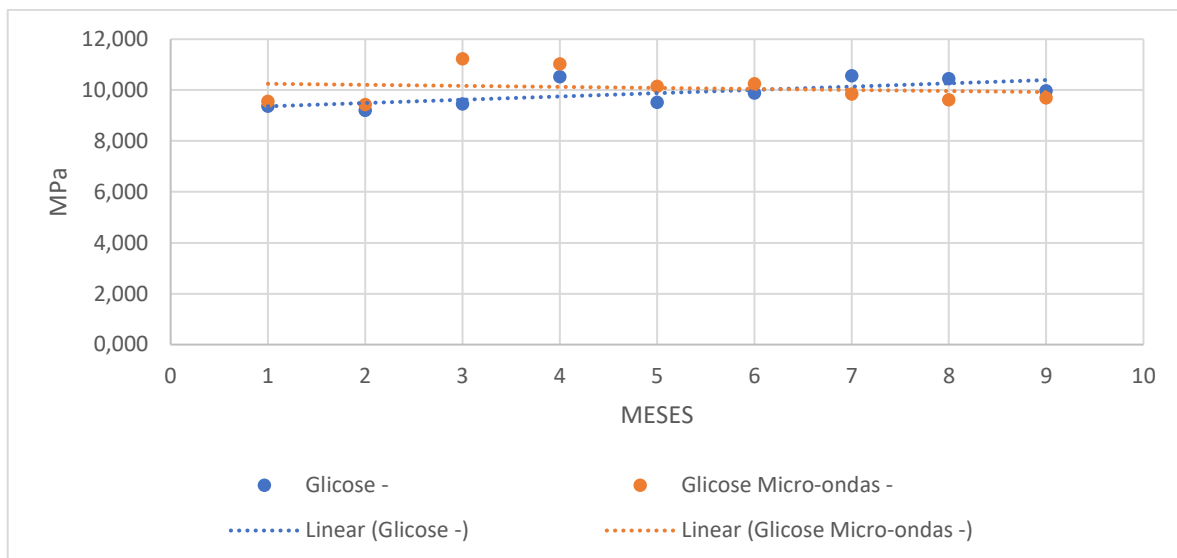


Figura 58. DMA do filme polimérico mergulhado em glicose 5%.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Av. Ipiranga, 6681 – Prédio 1 – Térreo
Porto Alegre – RS – Brasil
Fone: (51) 3320-3513
E-mail: propesq@pucrs.br
Site: www.pucrs.br