

# Estabilidade de Compostos de Borracha de EPDM e de Borracha Natural Perante Solução de Glutaraldeído

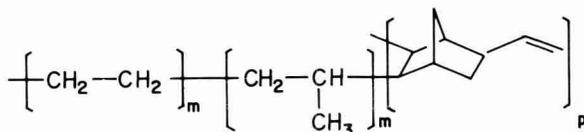
W.A. Gazotti Jr., M.A. Rodrigues e Marco-A. De Paoli\*

**Resumo** — Estudamos o comportamento de compostos vulcanizados de borracha de EPDM e de borracha natural perante o ataque por solução de glutaraldeído. Estes compostos são utilizados para confecção de artefatos usados em equipamentos de anestesia que são esterelizados frequentemente com a solução de glutaraldeído. A estabilidade destes materiais foi analisada através de ensaios mecânicos, análise termogravimétrica e perda de massa. Simularam-se 90 ciclos de esterilização, que corresponderiam a 6 meses de uso no mínimo.

**Palavras chaves:** elastômeros, degradação, esterilização, borracha.

## INTRODUÇÃO

A borracha de EPDM é obtida pela copolimerização de propileno e etileno em presença de 1-5% de dieno, o qual pode ser 1,4 hexadieno, dicitropentadieno ou etilideno norborneno. O produto fabricado atualmente no Brasil utiliza o etilideno norborneno, ver Figura 1. A principal propriedade do composto de borracha de EPDM é a resistência ao calor, oxigênio e ozônio, decorrente de sua estrutura não possui insaturações na cadeia principal.



**Fig. 1** – Estrutura das unidades repetitivas da borracha de EPDM.

Um composto de borracha de EPDM contém em sua formulação cargas, agente vulcanizante, corante, estabilizadores térmicos e fotoquímicos e aceleradores de vulcani-

zação. Recentemente, observamos que a borracha crua possui características que a tornam sensível a degradação fotoquímica (1). Além disso, a presença do etilideno norborneno provoca a regeneração do iniciador da fotodegradação auto-acelerando o processo (2). Este pode ser retardado com o uso de estabilizadores do tipo aminas ou fenóis impedidos estericamente (3). Por outro lado, observou-se também que a borracha de EPDM vulcanizada é mais susceptível à degradação do que a borracha crua (4) e que ocorre a migração da carga (alumina) para a superfície do corpo de prova durante o processo de degradação (5).

A borracha natural é um elastômero caracterizado como poli (cis-1,4-isopreno), com 100% de configuração cis, ver Figura 2. Devido a presença de uma insaturação a cada quatro átomos de carbono na cadeia a borracha natural possui pouca resistência ao calor e ozônio. O grupo metila no carbono insaturado faz com que a cisão de cadeias predomine sobre a reticulação no processo de degradação desta borracha, ao contrário do que ocorre com a maioria das borrachas sintéticas (6). A aplicação principal desta borracha ainda é a confecção de pneumáticos para transporte de carga pesada e, em menor escala, para instrumentos de uso cirúrgico.

**W.A. Gazotti Jr., M.A. Rodrigues e Marco-A. De Paoli:** Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas C.Postal 6154 —13081 —Campinas - SP (enviar correspondência para\*).

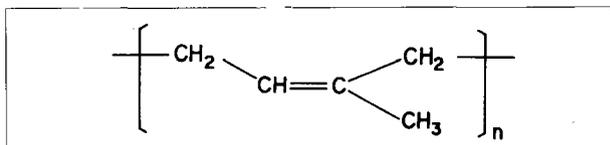


Fig. 2 – Estrutura da unidade repetitiva da borracha natural.

Entre os usos destes materiais está a confecção de artefatos usados em equipamentos de anestesia. Estes devem ser esterilizados periodicamente durante o seu uso em um hospital. A forma de esterilização mais prática e barata, tendo em vista a degradação térmica destas borrachas é em solução de glutaraldeído, (HCO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO). Torna-se necessário, então, verificar a estabilidade de compostos de EPDM e de borracha natural perante este processo de esterilização. Segundo alguns autores as propriedades mecânicas dos polímeros são alteradas antes que mudanças químicas possam ser detectadas por métodos espectroscópicos (7). Desta maneira, avaliamos a estabilidade dos compostos de borracha através da medida das suas propriedades mecânicas.

### PARTE EXPERIMENTAL

As amostras dos compostos elastoméricos utilizadas neste trabalho foram preparadas e vulcanizadas na forma de filmes a partir de formulações contendo Látex de borracha natural ou borracha de EPDM, cargas, corantes, estabilizantes e agentes de vulcanização. Estas foram cortadas na forma de corpos de prova segundo as normas ASTM D-412, previamente pesadas, subdivididas em grupos de 10 unidades e submetidas a diferentes números de ciclos de esterilização, ver Tabela 1. Um ciclo de esterilização completo consistiu de imersão por 10 horas na solução de glutaraldeído (CIDEX 14 — Johnson & Johnson), lavagem em água corrente por 10 minutos e secagem ao ar até eliminação total da água por inspeção visual. A solução esterilizante foi substituída a cada 14 dias, conforme especificação do fabricante.

A cada 15 ciclos de esterilização, as amostras foram pesadas em balança analítica de precisão ( $\pm 0,00005$  g) e submetidas a ensaios mecânicos e análise termogravimétrica. Os ensaios de tração e estiramento foram feitos em uma Máquina Universal de Ensaio marca EMIC modelo

TABELA 1—NUMERAÇÃO DOS GRUPOS DE 10 AMOSTRAS E O NÚMERO DE CICLOS DE ESTERILIZAÇÃO A QUE FORAM SUBMETIDOS

Grupo	Nº de Ciclos	Tempo de Imersão/h
1	0	0
2	15	150
3	30	300
4	45	450
5	60	600
6	75	750
7	90	900

MEM-2000 interfaceada a um Microcomputador da linha PC/XT. As análises termogravimétricas foram feitas em um Analisador Térmico DuPont modelo 9900, sob atmosfera de N<sub>2</sub> e com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

### RESULTADOS

Neste trabalho foram estudados corpos de prova de amostras de artefatos de borracha natural e de EPDM fornecidos pela Narcosul. Esses elastômeros são destinados à confecção de traquéias, bolsas e máscaras de aparelhos de anestesia. Esses objetos são rotineiramente esterilizados com solução de glutaraldeído. Com o intuito de investigar a durabilidade destes materiais e a ocorrência ou não de ataque químico pela solução esterilizante, realizou-se ensaios de envelhecimento químico fazendo-se uma simulação de 90 ciclos de uso e esterilização, correspondendo a no mínimo 6 meses de uso em um hospital.

Os dados mostrados na Tabela 2 mostram que o com-

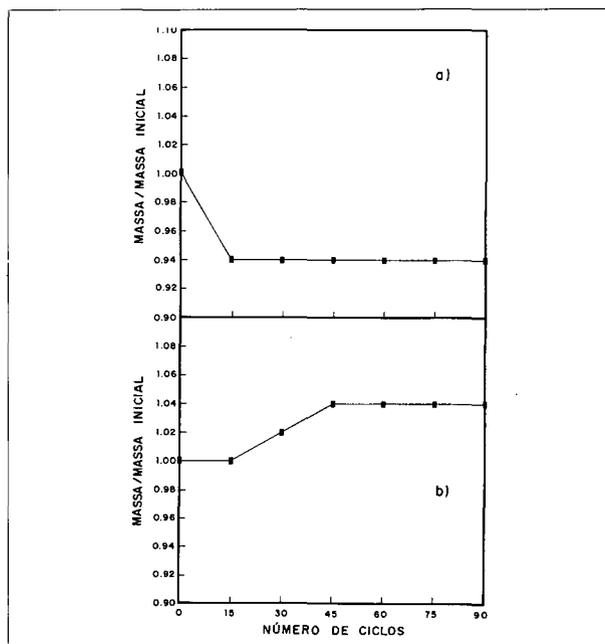


Fig. 3 – Variação relativa da massa dos corpos de prova (mm/mi) em função do número de ciclos; a) composto de borracha natural e b) composto de borracha de EPDM.

TABELA 2—VARIÇÃO RELATIVA DAS MASSAS DAS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS

Número de Ciclos	Massa/Massa Inicial	
	Látex	EPDM
0	1,00	1,00
15	0,94	1,00
30	0,94	1,02
45	0,94	1,04
60	0,94	1,04
75	0,94	1,04
90	0,94	1,04

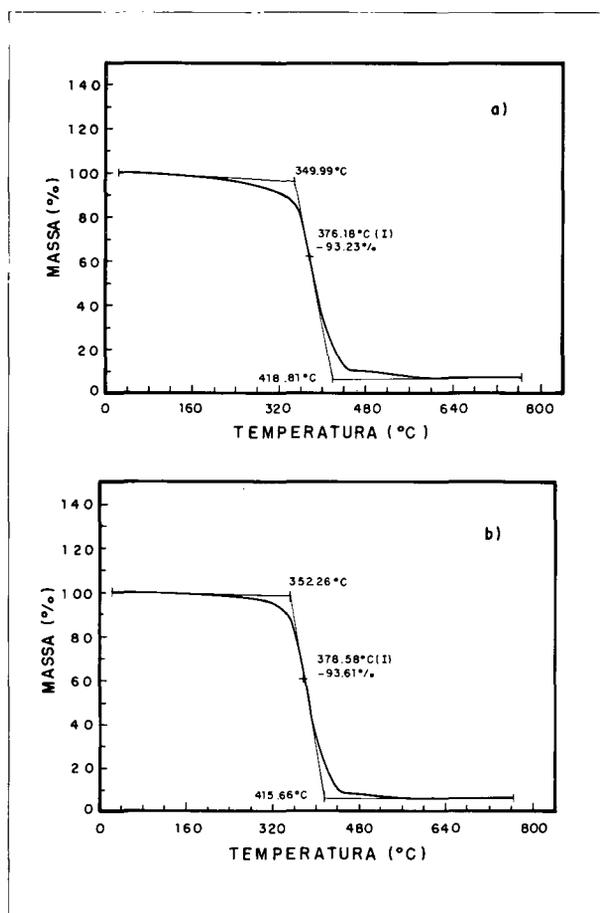
posto de borracha de EPDM sofre um aumento de massa (2 a 4%), a partir de 30 ciclos de esterilização. Isto pode ser devido a uma pequena absorção de água ou à reação de adição do glutaraldeído às insaturações remanescentes no polímero. Por outro lado, verifica-se, também por esta tabela, que as amostras de composto de borracha natural sofreram uma perda de massa, já nos primeiros 15 ciclos, da ordem de 6%. Simultaneamente a esta perda de massa, pôde-se observar a formação de precipitado no fundo do recipiente onde se processava a esterilização das amostras. A análise do precipitado por espectroscopia na região do infravermelho demonstrou a presença de um silicato metálico (silicato de zinco ou uma mistura de sílica e óxido de zinco). A partir de 30 ciclos, não houve a formação de precipitado nem perda de massa das amostras. A figura 3 representa a variação relativa de massa dos compostos de borracha de EPDM e de borracha natural em função do número de ciclos.

Através da comparação dos resultados das análises termogravimétricas de amostras não envelhecidas com amostras envelhecidas por até 90 ciclos, pode-se observar que tanto o composto de borracha natural como o composto de borracha de EPDM não sofrem alterações estruturais significativas, ver Figuras 4 e 5. Por outro lado, observa-se

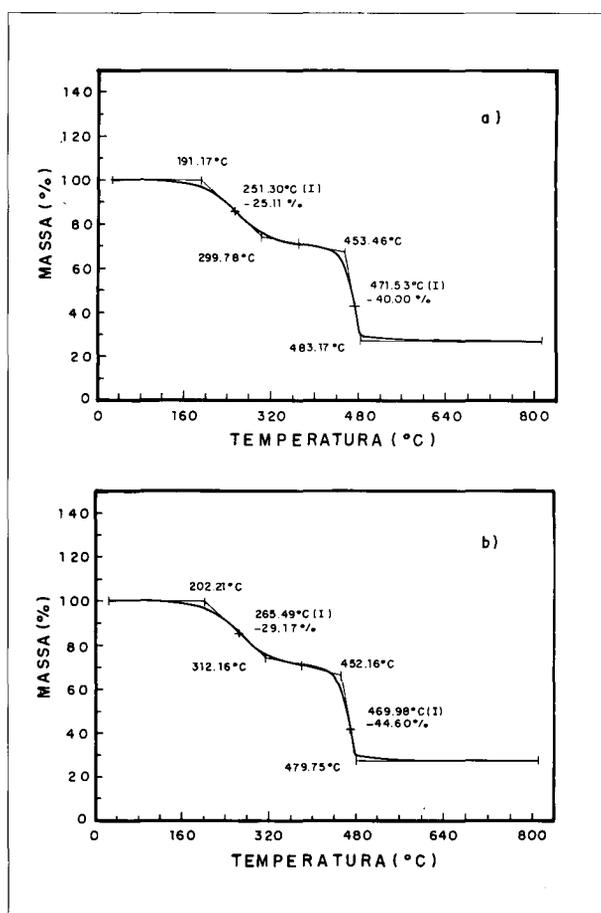
**TABELA 3—RESULTADOS ABSOLUTOS E RELATIVOS DE TENSÃO DE RUPTURA E ALONGAMENTO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS, PARA O COMPOSTO DE BORRACHA NATURAL**

Composto de Borracha Natural				
Nº de Ciclos	Tensão de Ruptura(MPa)	Alongamento (%)	Varição Relativa Tensão	Alongamento
0	186±26	761±38	1,0	1,0
15	169±17	703±46	0,91	0,92
30	180±30	736±36	0,97	0,97
45	181±25	736±35	0,97	0,97
60	164±33	717±55	0,88	0,94
75	137±16	678±22	0,74	0,89
90	147±27	682±51	0,79	0,90

que a curva de TGA do composto de borracha de EPDM apresenta duas inflexões centradas em  $\approx 250$  °C (25% de perda de massa) e  $\approx 470$  °C (40% de perda de massa). Já se observa o início de uma perda de massa por volta de 120°C. Isto indica que o composto de EPDM começa a se decompor termicamente a temperaturas inferiores a 120°C. No caso do composto de borracha natural observa-se somente uma inflexão na curva de TGA a  $\approx 380$  °C (94% de perda de massa). O início da perda de massa se localiza



**Fig. 4** – Análise Termogravimétrica do composto de borracha natural; a) amostra inicial e b) amostra submetida a 90 ciclos de esterilização.

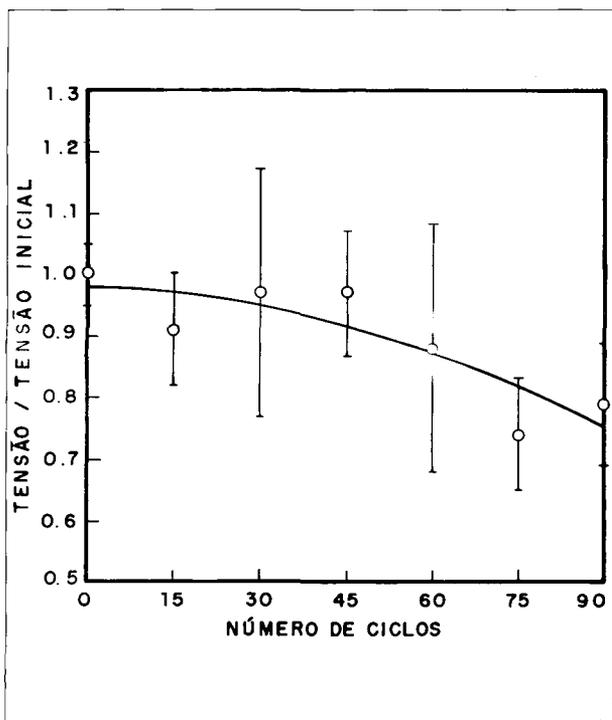


**Fig. 5** – Análise Termogravimétrica do composto de borracha de EPDM; a) amostra inicial e b) amostra submetida a 90 ciclos de esterilização.

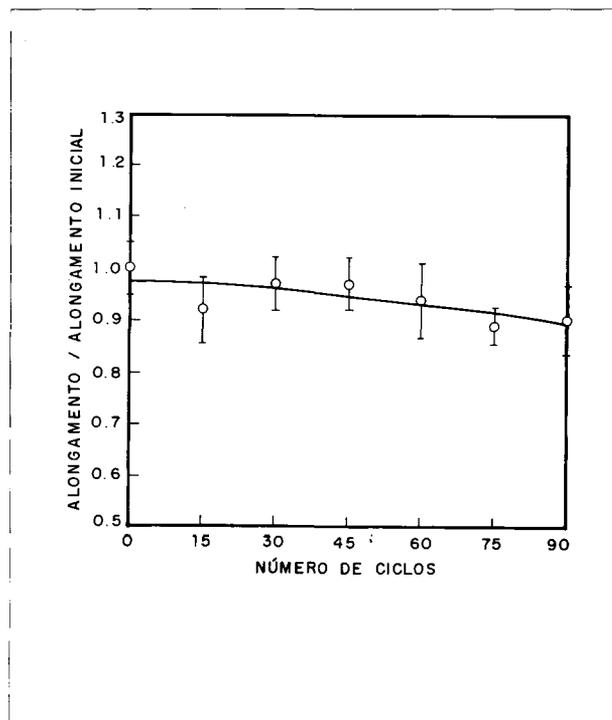
em  $\approx 160^\circ\text{C}$  indicando a temperatura onde começa a ocorrer a degradação térmica do composto de borracha natural.

A tabela 3 apresenta os valores absolutos e relativos de tensão de ruptura e alongamento para o composto de

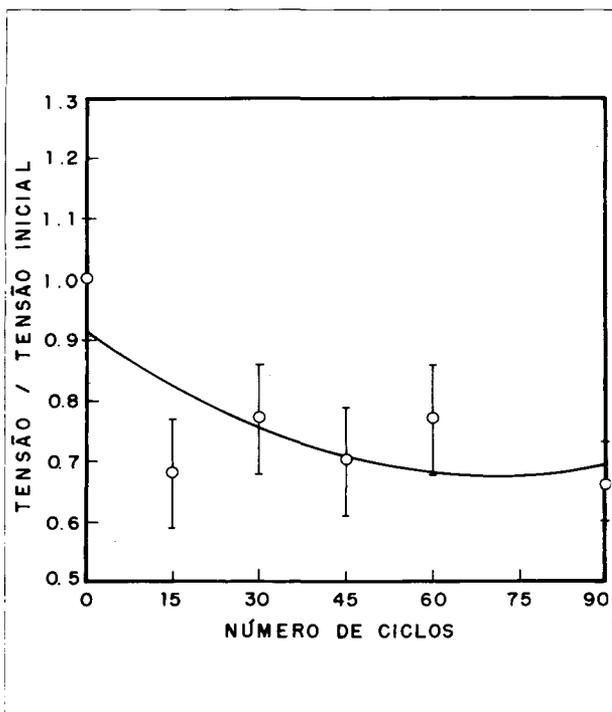
borracha natural. Por estes resultados, pode-se concluir que o composto de borracha natural perde, durante o envelhecimento, cerca de 20% nos valores de sua tensão de ruptura, principalmente após 60 ciclos de imersão. Os valo-



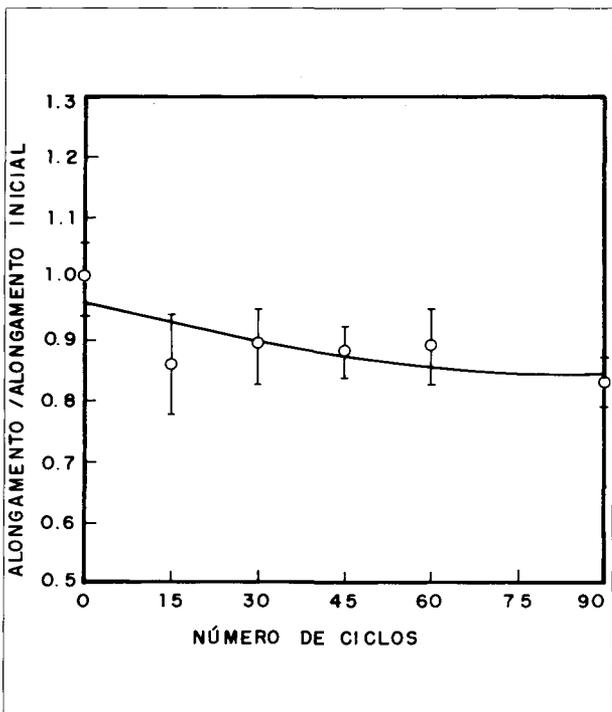
**Fig. 6** – Variação relativa da tensão de ruptura do composto de borracha natural em função do número de ciclos de esterilização



**Fig. 7** – Variação relativa do alongamento do composto de borracha natural em função do número de ciclos de esterilização



**Fig. 8** – Variação relativa de tensão de ruptura do composto de borracha de EPDM em função do número de ciclos de esterilização



**Fig. 9** – Variação relativa do alongamento do composto de borracha de EPDM em função do número de ciclos de esterilização

res de alongamento do composto de borracha natural decrescem, também durante o envelhecimento, aproximadamente 10%.

As figuras 6 e 7 representam as variações relativas de tensão de ruptura e alongamento do composto de borracha natural, respectivamente.

A tabela 4 apresenta os valores absolutos e relativos de tensão de ruptura e alongamento para o EPDM. Por estes resultados, pode-se concluir que o composto de borracha de EPDM perde, durante o envelhecimento, cerca de 30% nos valores de sua tensão de ruptura, principalmente após 15 ciclos de imersão. Os valores de alongamento do composto de borracha de EPDM decrescem, também durante o envelhecimento, aproximadamente 15%. As figuras 8 e 9 representam as variações relativas de tensão de ruptura e alongamento do EPDM, respectivamente.

**TABELA 4—RESULTADOS ABSOLUTOS E RELATIVOS DE TENSÃO DE RUPTURA E ALONGAMENTO EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE CICLOS, PARA O COMPOSTO DE BORRACHA DE EPDM**

EPDM				
Nº de Ciclos	Tensão de Ruptura(MPa)	Alongamento (%)	Variação Relativa	
			Tensão	Alongamento
0	44±5	516±30	1,0	1,0
15	30±4	444±40	0,68	0,86
30	34±6	460±30	0,77	0,89
45	31±4	452±20	0,70	0,88
60	34±4	460±29	0,77	0,89
90	29±3	427±21	0,66	0,83

## CONCLUSÃO

Para o elastômero preparado com o composto de borracha natural, após a simulação de 90 ciclos de esterilização, pudemos observar que:

1) nos primeiros 15 ciclos há uma perda de massa da ordem de 6%, decorrente do desprendimento de um sólido inorgânico (provavelmente uma mistura de sílica e óxido de zinco);

2) análises termogravimétricas não revelaram alterações químicas ocorridas durante o envelhecimento;

3) também por termogravimetria, revelou-se que este material não deve ser submetido a temperaturas superiores a 160°C;

4) os ensaios mecânicos revelaram que o composto de borracha natural perde, durante o envelhecimento cerca de 20% nos valores de sua tensão de ruptura e cerca de 10% nos valores de alongamento. Este decréscimo ocorre principalmente após a simulação de 60 ciclos de esterilização. No entanto, estes valores estão praticamente dentro do erro experimental.

Para o composto elastomérico preparado com borracha

de EPDM, após a simulação dos mesmos 90 ciclos de esterilização, pudemos observar que:

1) Entre 15 e 45 ciclos de esterilização, ocorre um acréscimo da ordem de 4% na sua massa, devido provavelmente a uma absorção de água ou reação com glutaraldeído.

2) análises termogravimétricas não revelaram alterações químicas ocorridas durante o envelhecimento;

3) também por termogravimetria, revelou-se que este material não deve ser exposto a temperaturas superiores a 120°C;

4) os ensaios mecânicos revelaram que o composto de borracha de EPDM perde, durante o envelhecimento cerca de 30% nos valores de sua tensão de ruptura e cerca de 15% nos valores de alongamento. Este decréscimo ocorre principalmente durante a simulação dos primeiros 15 ciclos de esterilização. Esta alteração é significativa em relação ao erro experimental.

## AGRADECIMENTOS

À Narcosul S.A. pelo financiamento do projeto e à Johnson & Johnson pela doação da solução de glutaraldeído.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – M.A. DE PAOLI e G. GEUSKENS, "The photo-oxidation of EPDM rubber: Part I — Kinetics of Oxygen consumption", *Polym. Degrad. & Stab.* 21 (1988) 277-283.
- 2 – E.R. DUEK, V.F. JULIANO, M. GUZZO, C. KASCHERES e M.-A. DE PAOLI, "The Photo-oxidation of EPDM rubber: Part II — The photo-initiation process", *Polym. Degrad. & Stab.* 28 (1990) 235-248.
- 3 – E.A.R. DUEK e M.-A. DE PAOLI, "The Photo-oxidation of EPDM rubber: Part III — Mechanistic Aspects and Stabilization", *Polym. Degrad. & Stab.* 30 (1990) 283-292.
- 4 – M. GUZZO e M.-A. DE PAOLI, "The Photo-oxidation of EPDM Rubber: Part IV - Degradation and Stabilization of Vulcanizates", *Polym. Degrad. & Stab.* no prelo.
- 5 – M. GUZZO e M.-A. DE PAOLI, "The Photo-oxidation of EPDM Rubber: Part V — Mechanical Properties Degradation of Vulcanized Filled Samples", *Polym. Degrad. & Stab.*, no prelo.
- 6 – M.A. RODRIGUES e M.-A. DE PAOLI, "The Chemical Effects of Photo-oxidation on Isoprene Rubber", *Eur. Polym. J.*, 21 (1985) 15.
- 7 – R. GIESSE and M.-A. DE PAOLI, "Surface and Bulk Oxidation of Low-Density Polyethylene under UV Irradiation", *Polym. Degrad. & Stab.* 21 (1988) 181.