



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) BR 10 2013 025849-0 A2



(22) Data de Depósito: 07/10/2013

(43) Data da Publicação: 25/08/2015
(RPI 2329)

(54) Título: MÉTODO DE ESTABILIZAÇÃO DE ARTIGO POLIMÉRICO E USO DE NANOPARTÍCULA COMPOSTA DE SULFETO METÁLICO

(51) Int.Cl.: C08L27/06; C08K3/00; B82Y30/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

(72) Inventor(es): DANÚBIA MARIA DA SILVA FREITAS, ELMO SILVANO DE ARAÚJO, KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO, PATRÍCIA LOPES BARROS DE ARAÚJO

(57) Resumo: MÉTODO DE ESTABILIZAÇÃO DE ARTIGO POLIMÉRICO E USO DE NANOPARTÍCULA COMPOSTA DE SULFETO METÁLICO. A presente invenção descreve um método de estabilização de artigo polimérico e o uso de nanopartículas compostas de sulfeto metálico, de modo que se lança mão de sulfetos de metais de transição, tais como cobre, níquel, zinco, cobalto, entre outros; e outros metais, como antimônio, chumbo, estanho, entre outros, como aditivo a ser incorporado em matrizes poliméricas, blends ou materiais poliméricos nanoestruturados, os quais serão processados por esterilização via radiação ionizante, com a finalidade de inativar micro-organismos e possibilitar posterior utilização pelo ser humano. Contudo, a radiação ionizante interage com a matriz polimérica ocasionando efeitos indesejáveis, como a cisão ou reticulação na cadeia principal. Tais efeitos contribuem para significativas mudanças nas propriedades de sistemas poliméricos, tais como as propriedades mecânicas, térmicas e óticas. Assim, a presente invenção sana a dita interferência por meio da estabilização radiolítica, sendo que a ação estabilizante (radiolítica e térmica) das nanopartículas de sulfeto metálico da presente invenção é de suma relevância para se reduzir significativamente os custos de artefatos poliméricos que precisam ser expostos ao processo de esterilização via radiação ionizante.

Relatório Descritivo de Patente de Invenção

MÉTODO DE ESTABILIZAÇÃO DE ARTIGO POLIMÉRICO E USO DE NANOPARTÍCULA COMPOSTA DE SULFETO METÁLICO

5 Campo da Invenção

A presente invenção descreve a utilização de nanopartículas de compostos inorgânicos na indústria de artefatos poliméricos. Especificamente, a presente invenção compreende a utilização de sulfetos de metais, tais como cobre, níquel, zinco, cobalto, antimônio, chumbo, estanho, entre outros, como
10 aditivo a ser incorporado em matrizes poliméricas, blendas ou materiais poliméricos nanoestruturados, aqui chamados de sistemas poliméricos, que serão processados posteriormente. Um desses processamentos é a esterilização via radiação ionizante de artefatos poliméricos para a inativação de micro-organismos e posterior utilização pelo ser humano. A utilização destes
15 materiais poliméricos esterilizados vai desde embalagens de alimentos e sangue, cânulas e cateteres até próteses de uso geral. A presente invenção se situa nos campos da indústria de polímeros e nanotecnologia.

Antecedentes da Invenção

20 O processo de esterilização via radiação gama de objetos em sistemas poliméricos, por exemplo, é uma alternativa eficaz na aniquilação de micro-organismos, além deste processo ocorrer em embalagens seladas que é de fundamental importância para que não ocorra a recontaminação de objetos como por exemplo artefatos médicos. Contudo a radiação ionizante interage
25 com a matriz polimérica ocasionando efeitos indesejáveis como a cisão ou reticulação na cadeia principal do polímero. Tais efeitos contribuem para significativas mudanças nas propriedades de sistemas poliméricos tais como as propriedades mecânicas, térmicas e óticas e mudanças desta natureza podem tornar o material pouco comercial e/ou funcional.

30 Industrialmente, os sistemas poliméricos recebem vários aditivos para facilitar sua processabilidade, o que torna esta indústria bastante receptiva à

introdução de novas substâncias capazes de otimizar a processabilidade de materiais plásticos em geral. Entretanto, os aditivos que são utilizados atualmente para a proteção dos polímeros durante o processamento são escassos e caros, fator este que eleva o custo final do produto.

5 Os sulfetos metálicos, por sua vez, são facilmente encontrados comercialmente e podem ser sintetizados por várias rotas químicas que resultam em morfologia particulada em escala nanométrica. Os sulfetos metálicos são atualmente utilizados para várias aplicações. O sulfeto de cobre, por exemplo, pode ser utilizado como base para o processamento de
10 concentrados.

A busca na literatura patentária apontou alguns documentos relevantes que serão descritos a seguir.

O documento US8475879 sugere a utilização de nanopartículas em composições poliméricas para aumentar a resistência da composição contra
15 radiação ionizante. Entretanto, o documento US8475879 mostra apenas resultados com nanopartículas de diamante e óxido de zinco que são completamente distintas das nanopartículas utilizadas na presente invenção.

O documento US11990948 sugere a utilização de nanopartículas em composições poliméricas para aumentar a resistência da composição contra
20 radiação ionizante. Entretanto, o documento US11990948 mostra resultados com nanopartículas de diamante que são completamente distintas das nanopartículas utilizadas na presente invenção.

O documento PI0711476 revela uma composição estabilizadora, uma composição de polímero e um processo para produzir uma composição de
25 polímero estabilizada. As composições estabilizadoras são úteis para a estabilização de polímeros. Os métodos para a produção de composições de polímero estabilizadas envolvem a mistura entre si das composições estabilizadoras e dos polímeros, por exemplo, através de extrusão, pelletização, e/ou moldagem.

30 O documento PI9704125 revela um processo de estabilização radiolítica do policarbonato DUROLON. A estabilização à radiação ionizante do

polycarbonato DUROLON, em doses esterilizantes, é alcançada quando se incorpora ao sistema polimérico uma mistura de dois aditivos químicos, disponíveis comercialmente para outros fins, na concentração de 1% da massa total. Os aditivos A (desativador de estados excitados) e B (capturador de radicais livres), quando misturados na composição A (0,8%) B (0,2%) produzem efeito sinérgico no sistema polimérico, gerando proteção radiolítica molecular de 98%, reduzindo as cisões na cadeia principal de um fator de 16,7 para 0,4.

O documento US3535257 revela uma composição, que apresenta uma resistência à degradação oxidativa, na presença de cobre, compreendendo um polímero de uma olefina, de 0,1 a 5% em peso de sulfureto de zinco, 0,01 a 2% de um antioxidante fenólico que contenham mais do que um resíduo fenólico, e 0,01 a 2% de um composto contendo enxofre orgânico, tendo um peso molecular de pelo menos 250.

Portanto, até onde se pode verificar, há a necessidade de novas opções mais eficientes que atuem na estabilização de polímeros submetidos à processos de esterilização, visto que etapas de esterilização via aplicação radiação ionizante e/ou aquecimento produzem alterações indesejáveis nas propriedades dos sistemas poliméricos tornando o material pouco comercial e/ou funcional.

Do que se depreende da literatura pesquisada, não foram encontrados documentos antecipando ou sugerindo os ensinamentos da presente invenção, de forma que a solução aqui proposta possui novidade e atividade inventiva frente ao estado da técnica.

Sumário da Invenção

A presente invenção proporciona a utilização de nanopartículas de sais inorgânicos na indústria de artefatos poliméricos, referindo-se à utilização de sulfetos de metais de transição (como por exemplo cobre, níquel, zinco, cobalto, dentre outros) e outros metais (como por exemplo antimônio, chumbo, estanho, dentre outros) como aditivo a ser incorporado em matrizes

poliméricas, blendas ou materiais poliméricos nanoestruturados, aqui chamados de sistemas poliméricos, que serão submetidos posteriormente à radiação ionizante. A estabilização radiolítica é de fundamental importância para a comercialização destes artefatos.

5 Neste contexto, a ação estabilizante (radiolítica e térmica) das nanopartículas de sulfeto metálico da presente invenção é de suma relevância para se reduzir significativamente os custos de artefatos poliméricos que precisam ser expostos ao processo de esterilização via radiação ionizante, como: próteses, cânulas, cateteres, bolsas de sangue, bolsas de alimentos,
10 embalagens para exames biológicos, etc.

Os sulfetos metálicos, ao serem aplicados como aditivo, proporcionarão:

- 1- Estabilidade a artefatos baseados em polímeros e expostos à radiação ionizante;
- 2- Preservação das propriedades mecânicas dos artefatos poliméricos
15 expostos à radiação ionizante;
- 3- Aplicação direta na indústria de artefatos médicos que precisam ser esterilizados via radiação ionizante; e
- 4- Estabilidade térmica de materiais poliméricos no momento do processamento (injeção e extrusão).

20 Portanto, é um objeto da presente invenção um método de estabilização de artigo polimérico compreendendo a adição ao artigo polimérico de nanopartícula composta de sulfeto metálico.

Em uma realização preferencial do método da presente invenção, o sulfeto metálico é composto de metal selecionado do grupo que consiste de
25 cobre, níquel, cobalto, antimônio, chumbo, estanho ou combinação dos mesmos.

Em uma realização preferencial do método da presente invenção, a concentração de nanopartícula composta de sulfeto metálico na composição do artigo polimérico é na faixa de 0,10 a 0,70% (m/m).

Em uma realização preferencial do método da presente invenção, o artigo polimérico é uma matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado.

5 Em uma realização preferencial do método da presente invenção, a matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado é composta de polímero selecionado do grupo que consiste de policloreto de vinila, polimetilmetacrilato ou combinação dos mesmos.

Em uma realização preferencial, o método é para estabilizar o artigo polimérico mediante aplicação de esterilização.

10 Em uma realização preferencial do método da presente invenção, a esterilização é realizada por radiação ionizante e/ou aquecimento.

É ainda um objeto da presente invenção, o uso de nanopartícula composta de sulfeto metálico como aditivo de artigo polimérico.

15 Em uma realização preferencial do uso da presente invenção, o sulfeto metálico é composto de metal selecionado do grupo que consiste de cobre, níquel, cobalto, antimônio, chumbo, estanho ou combinações dos mesmos.

20 Em uma realização preferencial do uso da presente invenção, o artigo polimérico é uma matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado composto de polímero selecionado do grupo que consiste de policloreto de vinila, polimetilmetacrilato ou combinação dos mesmos.

Estes e outros objetos da invenção serão imediatamente valorizados pelos versados na arte e pelas empresas com interesses no segmento, e serão descritos em detalhes suficientes para sua reprodução na descrição a seguir.

25 **Descrição Detalhada da Invenção**

A presente invenção se refere a um método de estabilização de artigo polimérico e ao uso de nanopartículas compostas de sulfeto metálico como aditivo de sistemas poliméricos. Especificamente, o artigo polimérico se trata de uma matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado, sendo que a dita matriz polimérica, blenda ou material polimérico

30

nanoestruturado é composta de polímero selecionado do grupo que consiste de policloreto de vinila ou polimetilmetacrilato ou combinação dos mesmos.

A síntese de sulfetos metálicos, que são o objeto da presente invenção, foi efetuada por meio da via da rota sonoquímica.

5 Os ditos sulfetos metálicos podem ser compostos por metais, como por exemplo cobre, níquel, cobalto, antimônio, chumbo, estanho, entre outros ou combinação dos mesmos.

A matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado pode ser composta por polímeros, como por exemplo PMMA (Polimetilmetacrilato),
10 PVC (Policloreto de vinila), entre outros ou combinação dos mesmos.

O método em questão objetiva estabilizar o mencionado artigo polimérico frente à aplicação de esterilização, sendo que a mesma pode ser realizada por meio de radiação ionizante, aquecimento ou outras técnicas de esterilização.

15 A presente invenção também fornece o uso de nanopartículas compostas de sulfeto metálico como aditivo de artigo polimérico, sendo que o dito sulfeto metálico é composto de metal selecionado do grupo que consiste de cobre, níquel, cobalto, antimônio, chumbo, estanho ou combinações dos mesmos.

20 Cada tipo de sulfeto metálico foi caracterizado por meio da Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier para análise de pureza. Por difração de raio-X para verificação da cristalinidade e Microscopia Eletrônica de Varredura para identificação do tamanho médio e forma das partículas obtidas.

25 Os sulfetos metálicos sintetizados se mostraram cristalinos com alto grau de pureza e como agregados cristalinos com o tamanho variando de 50 a 500 nm.

Filmes com matrizes poliméricas, utilizando solvente orgânico e pela técnica de derrame em placa de Petri forma composições com os sulfetos metálicos adicionados nas concentrações entre 0,1 e 0,7% (massa/massa).

30 Para testar a estabilidade contra aplicação de radiação ionizante, os filmes foram irradiados com radiação ionizante (raios gama) na dose de esterilização.

Os efeitos radiolíticos foram aferidos via análise da massa molar viscosimétrica (Mv) utilizando um banho termostático e viscosímetro tipo Ostwald.

Com os valores de Mv foram obtidos os índices de degradação ($ID = Mv_0/Mv - 1$, em que Mv0 é massa molar viscosimétrica antes da irradiação).

5 A proteção média obtida com a adição dos sulfetos metálicos nas matrizes poliméricas foi calculada em 79%. Ensaios mecânicos foram realizados para analisar a rigidez e a mobilidade das cadeias poliméricas após a adição dos sulfetos metálicos. As propriedades mecânicas de Módulo e Elasticidade e Alongamento na Ruptura dos sistemas poliméricos contendo os
10 sulfetos metálicos não apresentaram mudanças significativas após o processo de esterilização, o que difere dos sistemas sem aditivo que apresentam significantes mudanças nas suas propriedades mecânicas após a irradiação.

Ensaios térmicos também foram realizados pela Análise Termogravimétrica e indicou que a temperatura de máxima degradação térmica
15 de sistemas poliméricos é diminuída em até 50% com a adição de sulfetos metálicos na matriz polimérica. Este resultado é de fundamental importância para a indústria de polímeros, visto que necessitam utilizar um aumento de temperatura quando da injeção e moldagem de peças.

Assim, além da proteção radiolítica conferida pelos sulfetos metálicos no
20 momento da esterilização, também é observada proteção térmica de sistemas aditivados com sulfetos para etapas de processo em que peças são moldadas. Este resultado é uma consequência da ação das nanopartículas de sulfetos metálicos como agentes estabilizantes nas moléculas do polímero.

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma
25 das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

Exemplos – Realizações preferenciais

A síntese de sulfetos metálicos, que são o objeto da presente invenção,
30 foi efetuada por meio da via da rota sonoquímica. Para cada sulfeto sintetizado

foi utilizado o cloreto de um metal e tioacetamida como fonte de enxofre como reagentes.

Após a lavagem em etanol, seguido de propanona e água, precipitados de coloração característica de cada sulfeto foram obtidos. Os sulfetos metálicos foram então caracterizados por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier para análise de pureza. Por difração de raio-X para verificação da cristalinidade e Microscopia Eletrônica de Varredura para identificação do tamanho médio e morfologia das partículas obtidas no processo.

Como exemplo, o sulfeto de cobre II sintetizado se mostrou cristalino com morfologia hexagonal com alto grau de pureza e como agregados cristalinos com os tamanhos correspondendo à escala nano ou submicrométrica.

Os ensaios viscosimétricos, que fornecem a massa molar viscosimétrica média de materiais poliméricos, mostraram uma redução média de 70% na quantidade de cisões na cadeia principal com a adição de 0,1 a 0,7% (m/m) de nanopartículas de sulfeto de cobre II em matrizes poliméricas. O sulfeto age como um protetor, impedindo tais cisões. Ensaio mecânicos de tração mostraram que quando o polímero é exposto à radiação ionizante existem mudanças significativas na rigidez (módulo de elasticidade) e alongamento na ruptura. Tais modificações são menos evidentes nos sistemas com a adição dos sulfetos metálicos. Ensaio térmicos também foram realizados pela Análise Termogravimétrica e indicou diminuição da máxima degradação térmica de sistemas poliméricos.

Procedimento experimental dos ensaios mecânicos

A ação das nanopartículas de sulfeto nas propriedades mecânicas das matrizes poliméricas foi avaliada de acordo com a norma ASTM D-882 em uma máquina universal EMIC, linha DL, força máxima de 500 N.

As propriedades mecânicas investigadas foram: alongamento na ruptura (AR) e módulo de elasticidade (ME). Como resultado, vários polímeros foram testados e apresentaram comportamentos similares. A seguir, serão

apresentados os resultados para PMMA e PVC, como forma de exemplificar como os resultados foram obtidos.

Com relação aos sulfetos, serão apresentados os resultados para os sulfetos de cobre II, antimônio e chumbo II, para exemplificar os resultados, pois também testamos outras nanopartículas, conforme Tabela 1 abaixo.

É relevante apontar que os exemplos a seguir têm caráter ilustrativo, mas não objetiva restringir a presente invenção.

Tabela 1. Resultados mecânicos para o PMMA

	Dose (kGy)	Modulo de Elasticidade (Mpa)	Alongamento na ruptura (%)
PMMA	0	790,10 ±92,24	8,50±2,33
	25	595,83±61,08	7,30±1,66
PMMA/Sb	0	370,82±136,14	8,98±0,56
	25	314,22±50,93	8,25±1,38
PMMA/Cu	0	287,52±59,90	8,85±2,53
	25	397,10±82,24	6,90±1,42
PMMA/Pb	0	454,30±13,22	9,30±1,36
	25	420,53±13,54	9,15±1,41

Para o PMMA é possível observar que o polímero sem as nanocargas apresenta uma diminuição no ME de 25% e uma mudança pouco significativa em AR. Este resultado pode ser explicado pela ação da radiação na matriz que provoca a degradação do material.

Analisando a ação das nanopartículas no material não irradiado é possível observar uma diminuição na propriedade ME em todos os casos. Este resultado significa uma diminuição na rigidez do material o que caracteriza as nanocargas como um aditivo de ação plastificante. Este resultado é importante para aplicações que exijam um material mais flexível.

Por conseguinte, como consequência da diminuição do ME, observamos um leve aumento do AR, que força a ação plastificante das nanocargas.

Uma análise das misturas irradiadas mostra que a diminuição do ME é pouco significativa o que mostra a ação estabilizante das nanopartículas frente à radiação quando o material é esterilizado.

A Tabela 2, abaixo, expressa os resultados obtidos para o PVC são similares aos resultados obtidos para o PMMA, ou seja, ação plastificante nos sistemas não irradiado e ação estabilizante para os sistemas esterilizados com radiação gama. Destacamos a ação do Sb como plastificante e Pb como protetor radiolítico.

Tabela 2. Resultados mecânicos para o PVC

Amostras	Módulo de elasticidade (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
PVC (não irradiado)	548,22±33.51	11,92±1,33
PVC (25 kGy)	445,40±39.70	16,79±2,67
PVC/Sb (não irradiado)	394,28±35.70	53,5±5,99
PVC/Sb (25 kGy)	419,65±33.65	48,44±5,09
PVC/Pb (não irradiado)	539,26±31.50	10,45±2,99
PVC/Pb (25 kGy)	519,86±34.85	8,44±2,09
PVC/Cu (não irradiado)	364,95±27.84	17,79±0,56
PVC/Cu (25 kGy)	357,45±38.51	19,88±0,39

Procedimento experimental para os ensaios térmicos

10 A perda de massa das amostras foram medidas usando TGA-50 da marca Shimadzu com taxa de temperatura de 100C/min em atmosfera de nitrogênio (10 mL/min). Os resultados de DTG forma obtidos pela derivada, $d(m/m_0)/dT$, em que m é a massa da amostra na temperatura T e m_0 é a massa inicial da amostra.

15 Com os resultados de DTG obtivemos a temperatura de máxima degradação térmica (T_{mx}) e com o termograma obtivemos a temperatura com 50% de massa das amostras (T_{50}). A comparação dos valores de T_{mx} e T_{50} mostra a estabilidade à degradação térmica dos sistemas. Assim, os resultados estão expressos na Tabela 3 abaixo.

Tabela 3. Resultados térmicos para o PMMA

Temperatura	PMMA não irradiado (°C)	PMMA 25 kGy (°C)	PMMA/Sb não irradiado (°C)	PMMA/Sb 25 kGy (°C)	PMMA/Pb não irradiado (°C)	PMMA/Pb 25 kGy (°C)	PMMA/Cu não irradiado (°C)	PMMA/Cu 25 kGy (°C)
T ₅₀	356	299	319	318	328	325	320	318
T _{mx}	375	320	320	321	329	315	322	319

Os resultados da Tabela para os ensaios térmicos para o PMMA mostram que o material não irradiado sofre uma pequena diminuição nas T_{mx} e T₅₀ que significa uma pequena perda de estabilidade com a adição das nanocargas, contudo nos sistemas irradiados (esterilizados) podemos perceber maior degradação térmica do PMMA sem as nanocargas.

Modificações pouco significativas na degradação térmica dos sistemas com nanocargas foram registradas. Este resultado mostra a ação estabilizante das nanocargas também nas propriedades térmicas da matriz polimérica.

Resultados similares foram obtidos para a matriz do PVC, conforme pode ser observado na Tabela 4, a seguir, ou seja, as nanopartículas também agem como agente estabilizante nas propriedades térmicas do PVC. Percebe-se que as T_{mx} e T₅₀ do PVC sem nanopartículas sofrem maior degradação térmica quando esterilizados.

Tabela 4. Resultados para o PVC

Temperatura	PVC não irradiado (°C)	PVC 25 kGy (°C)	PVC/Sb não irradiado (°C)	PVC/Sb 25 kGy (°C)	PVC/Pb não irradiado (°C)	PVC/Pb 25 kGy (°C)	PVC/Cu não irradiado (°C)	PVC/Cu 25 kGy (°C)
T ₅₀	312	292	292	307	316	311	318	310
T _{mx}	279	276	276	300	310	309	320	316

Adicionalmente, os efeitos radiolíticos foram aferidos via análise da massa molar viscosimétrica (Mv) utilizando um banho termostático e viscosímetro tipo Ostwald, os quais foram utilizados para fazer a interpretação

dos índices de degradação. Dessa forma, os procedimentos e resultados da análise destacada serão descritos a seguir.

Irradiou-se os filmes poliméricos, com e sem nanopartículas, na dose de radiação gama (fonte de ^{60}Co , $E_\gamma \sim 1,25 \text{ MeV}$, taxa de dose de $6,13 \text{ kGy/h}$) de 25kGy. As irradiações das amostras foram realizadas em presença de ar ambiente e à temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$).

Filmes poliméricos foram preparados com várias concentrações de nanopartículas a fim de se conhecer qual é a concentração de melhor ação nos sistemas poliméricos. As concentrações variaram de uma matriz polimérica para outra. Tais concentrações serão exemplificadas para as matrizes de PVC e PMMA e apresentadas nos resultados abaixo. Salientamos que os resultados obtidos foram muito similares para todos os sistemas poliméricos testados.

Tendo em vista que a irradiação dos sistemas poliméricos provoca a degradação molecular induzida pela radiação gama foram investigados os efeitos radiolíticos na estrutura molecular das matrizes polimérica. Para este fim foi utilizada a técnica de viscosimetria. Realizou-se as medidas de viscosidade dos polímeros com e sem as nanopartículas, em solução com solventes apropriados, utilizando um viscosímetro de Ostwald em um banho termostático a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Calculou-se a viscosidade intrínseca das amostras a partir da viscosidade relativa, $\eta_{\text{rel}} \approx v/v_0 \approx t/t_0$, onde v e v_0 são as viscosidades cinemáticas na solução do polímero e do solvente, respectivamente, e t e t_0 são tempos de fluxo da solução e do solvente, respectivamente. Calculou-se também a viscosidade específica, $\eta_{\text{esp}} = \eta_{\text{rel}} - 1$, e viscosidade reduzida, $\eta_{\text{red}} = \eta_{\text{esp}} / C$, onde C é a concentração da solução ($0,6 \text{ g / dL}$). Determinou-se a viscosidade intrínseca $[\eta]$ a partir da equação de Solomon-Ciuta (Eq. 1):

$$[\eta] = (2^{1/2}/C) (\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}})^{1/2} \quad (1)$$

Em seguida, determinou-se a massa molar média viscosimétrica, M_v , a partir do correspondente $[\eta]$ valor através da equação de Mark-Houwink (Eq.2):

$$[\eta] = K Mv^a \quad (2)$$

onde K e *a* são constantes que dependem do sistema polímero-solvente-
5 temperatura e estão em tabelas específicas (Brandrup et Immergut, 1989).

O índice de degradação (ID) mede o número de eventos que ocorre por cadeia inicial após a interação da radiação gama e pode ser obtido a partir da Eq. 3:

$$10 \quad ID = (Mv_0/Mv) - 1 \quad (3)$$

onde Mv_0 e Mv são, respectivamente, as massas molares viscosimétricas do PVC/carga antes e depois da irradiação.

15 Por fim, determinou-se o grau de proteção (P%) que a nanopartícula confere à matriz polimérica a partir do ID usando a Eq. 4:

$$P(\%) = [(ID_P - ID_{P/carga}) / ID_{P/carga}] \times 100 \quad (4)$$

20 onde ID_P é o índice de degradação do polímero e $ID_{P/carga}$ é o índice de degradação do sistema Polímero/nanopartícula.

Para o PMMA sem nanopartículas Mv foi calculado e mostrou uma diminuição de 93886 ± 586 para 67876 ± 673 . Este resultado significa um índice de degradação de 0,386 resultante do efeito de cisão na cadeia principal do
25 polímero. Abaixo seguem as tabelas para os sistemas com as nanopartículas. Os resultados estão apresentados a seguir nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5. Resultados viscosimétricos para o PMMA/Sb

Concentração Sb ₂ S ₃ (m/m %)	Dose (kGy)	M _v (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,15	0	54386±3008	0,506	0
	25	26860±6728		
0,30	0	74365±80	0,097	75
	25	67779±98		
0,45	0	59533±3855	0,205	46
	25	49417±6284		
0,60	0	69099±3809	0,603	0
	25	43103±4475		

Tabela 6. Resultados viscosimétricos para o PMMA/Cu

Concentração do CuS (%m/m)	Dose (kGy)	M _v (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,15	0	89049±2336	0,327	15
	25	67074±4568		
0,30	0	68183±1417	0,193	50
	25	57131±6597		
0,45	0	50460±18192	0,220	42
	25	41374±5341		
0,60	0	59336±7921	0,265	31
	25	46893±1101		

5

Tabela 7. Resultados viscosimétricos para o PMMA/Pb

Concentração PbS (%m/m)	Dose (kGy)	M _v (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,15	0	62769±2607	0,253	34
	25	501060±5756		
0,30	0	56691±1868	0,015	96
	25	56629±5847		
0,45	0	66288±746	0,242	37
	25	53359±4688		
0,60	0	55869±2727	0,291	24
	25	43275±8105		

Os resultados das Tabelas 5, 6 e 7 mostram a excelente ação das nanopartículas na matriz do PMMA na concentração de 0,3% (m/m) para todos os sistemas. Já as Tabelas 8, 9 e 10 expressam que, quando exposto à radiação gama, o PVC diminuiu a sua massa molar viscosimétrica que passou de 638746 ± 139901 para 567321 ± 7670 , caracterizando o efeito de cisão na cadeia principal. Este resultado leva a um índice de degradação (ID) de 0,126. Ao submeter os filmes de PVC contendo as nanopartículas do sulfeto à irradiação, verificou-se o mesmo efeito de redução da massa molar dos sistemas PVC/Sb, PVC/Pb e PVC/Cu devido às cisões na cadeia principal. Contudo, para alguns sistemas estudados, o efeito de cisão foi minimizado pela ação das partículas no sistema.

Tabela 8. Resultados viscosimétricos para o sistema PVC/Sb

Concentração Sb ₂ S ₃ (%m/m)	Dose (kGy)	M _v (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,10	0	671792±83062	0,058	54
	25	634943±25999		
0,30	0	666303±49887	0,040	68
	25	640756±6125		
0,50	0	692315±55165	0,077	38
	25	642546±6717		
0,70	0	667898±7908	0,124	1,5
	25	594191±27585		

Tabela 9. Resultados viscosimétricos para o sistema PVC/Pb

Concentração PbS (m/m%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,10	0	699771±10877	0,136	0
	25	616047±66014		
0,30	0	717387±21468	0,038	70
	25	691138±27355		
0,50	0	722860±25935	0,017	86
	25	710744±47303		
0,70	0	695845±22259	0	100
	25	706194±353438		

Tabela 10. Resultados viscosimétricos para o sistema PVC/Cu

Concentração do CuS (m/m%)	Dose (kGy)	Mv (g/mol)	ID	Proteção (%)
0,15	0	81822±2044	0,143	-
	25	71578±2399		
0,30	0	78084±3022	0,090	29
	25	71618±3900		
0,45	0	75182±2867	0,020	84
	25	73719±2484		
0,60	0	82337±2097	0,045	64
	25	78824±1925		

5 Os resultados apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10 mostram que, nas concentrações de 0,30, 0,5 e 0,70% m/m, houve melhor proteção à matriz de PVC pelas nanopartículas de Sb₂S₃, CuS e PbS, respectivamente.

Os versados na arte valorizarão os conhecimentos aqui apresentados e poderão reproduzir a invenção nas modalidades apresentadas e em outras variantes, abrangidos no escopo das reivindicações anexas.

10

Reivindicações

MÉTODO DE ESTABILIZAÇÃO DE ARTIGO POLIMÉRICO E USO DE NANOPARTÍCULA COMPOSTA DE SULFETO METÁLICO

- 5 1. Método de estabilização de artigo polimérico, caracterizado por compreender a adição ao artigo polimérico de nanopartícula composta de sulfeto metálico.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo sulfeto metálico ser composto de metal selecionado do grupo que consiste de
10 cobre, níquel, cobalto, antimônio, chumbo, estanho ou combinação dos mesmos.
3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pela concentração de nanopartícula composta de sulfeto metálico na composição do artigo polimérico ser na faixa de 0,10 a 0,70% (m/m).
- 15 4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo artigo polimérico ser uma matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado.
5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pela matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado ser composta
20 de polímero selecionado do grupo que consiste de policloreto de vinila, polimetilmetacrilato ou combinação dos mesmos.
6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por ser para estabilizar o artigo polimérico mediante aplicação de esterilização.
- 25 7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pela esterilização ser realizada por radiação ionizante e/ou aquecimento.
8. Uso de nanopartícula composta de sulfeto metálico, caracterizado por ser como aditivo de artigo polimérico.
9. Uso, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo sulfeto
30 metálico ser composto de metal selecionado do grupo que consiste de cobre, níquel, cobalto, antimônio, chumbo, estanho ou combinações dos mesmos.

10. Uso, de acordo com a reivindicação 8 ou 9, caracterizado pelo artigo polimérico ser uma matriz polimérica, blenda ou material polimérico nanoestruturado composto de polímero selecionado do grupo que consiste de policloreto de vinila, polimetilmetacrilato ou combinação dos mesmos.

Resumo

MÉTODO DE ESTABILIZAÇÃO DE ARTIGO POLIMÉRICO E USO DE NANOPARTÍCULA COMPOSTA DE SULFETO METÁLICO

A presente invenção descreve um método de estabilização de artigo polimérico e o uso de nanopartículas compostas de sulfeto metálico, de modo que se lança mão de sulfetos de metais de transição, tais como cobre, níquel, zinco, cobalto, entre outros; e outros metais, como antimônio, chumbo, estanho, entre outros, como aditivo a ser incorporado em matrizes poliméricas, blendas ou materiais poliméricos nanoestruturados, os quais serão processados por esterilização via radiação ionizante, com a finalidade de inativar micro-organismos e possibilitar posterior utilização pelo ser humano. Contudo, a radiação ionizante interage com a matriz polimérica ocasionando efeitos indesejáveis, como a cisão ou reticulação na cadeia principal. Tais efeitos contribuem para significativas mudanças nas propriedades de sistemas poliméricos, tais como as propriedades mecânicas, térmicas e óticas. Assim, a presente invenção sana a dita interferência por meio da estabilização radiolítica, sendo que a ação estabilizante (radiolítica e térmica) das nanopartículas de sulfeto metálico da presente invenção é de suma relevância para se reduzir significativamente os custos de artefatos poliméricos que precisam ser expostos ao processo de esterilização via radiação ionizante.